

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 087**

51 Int. Cl.:

**A23J 1/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2013** **E 13726123 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2844076**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de proteínas vegetales**

30 Prioridad:

**02.05.2012 EP 12166488**

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

**04.08.2016**

73 Titular/es:

**LICHNER, OSKAR (50.0%)**  
**Im Brauhausgarten 13**  
**63505 Langenselbold, DE y**  
**LEHMANN, THOMAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LICHNER, OSKAR y**  
**LEHMANN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 579 087 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 la obtención de proteínas vegetales

5 La invención se refiere a un procedimiento para la concentración, la obtención o la eliminación de proteínas vegetales de un líquido acuoso y al uso de gas hidrógeno o una mezcla de gases que contiene gas hidrógeno en un procedimiento para la obtención de proteínas vegetales de un líquido, para la purificación de un líquido o la reducción de proteínas vegetales en un líquido.

10 La patata contiene proteínas con una composición de aminoácidos muy equilibrada que es muy similar a la composición de la proteína del huevo de gallina. El agua del fruto de la patata, que se produce en grandes cantidades durante la obtención de almidón, contiene aproximadamente del 0,5 al 2,5 % en peso de proteínas. Hay un gran interés por obtener y hacer aprovechables proteínas de tales líquidos.

15 La separación y el aislamiento de proteínas del agua del fruto de la patata sin cambios negativos, aunque solo sea en parte, o desnaturalización revisten dificultad. El agua fresca del fruto de la patata es una mezcla compleja de proteínas, restos de almidón, minerales, glicoalcaloides tóxicos y compuestos de fenol monoméricos y poliméricos, altamente reactivos. La oxidación al aire de estos compuestos de fenol causa un rápido cambio de color del agua del fruto de la patata, cambia a un color entre marrón y negro. Durante este proceso de oxidación, las proteínas pueden continuar reaccionando, reticular y formar subproductos no deseados.

20 Son comunes los procedimientos que logran una separación de las proteínas mediante una precipitación después de la coagulación. La coagulación se realiza gracias al calor y/o desplazamiento del valor del pH. Tal procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento DE102006050620 A1. En estos procedimientos solo pueden obtenerse proteínas desnaturalizadas, que son poco adecuadas en cuanto a la fisiología de la nutrición y, por lo tanto, no son adecuadas para la aplicación en tecnología de los alimentos y aplicaciones farmacéuticas. Además, los posibles reactivos auxiliares eventualmente empleados, tales como ácidos orgánicos o sales, tienen que volver a retirarse. Las proteínas obtenidas de esta manera pierden, debido a la desnaturalización que esto conlleva, sus valiosas propiedades funcionales, tales como solubilidad, capacidad de emulsionarse, formación de espuma, capacidad de unir el agua y gelificar térmicamente. Son maneras más cuidadosas para obtener el producto los procedimientos de membrana (ultrafiltración), que se caracterizan por un alto grado de eficacia y técnicamente ya se emplean para otros fines. Sin embargo, estos procedimientos son muy complejos.

30 Otro procedimiento para la obtención de proteínas del agua del fruto de las patata se describe en el documento DE660992 C1. Con ayuda de un gas tal como dióxido de carbono se genera espuma en la que la proteína está acumulada y puede separarse con la espuma. Tal procedimiento se describe en el documento DE960239 C1 para la concentración y el aislamiento de las sustancias con actividad superficial, entre ellas también las proteínas. Los procedimientos con una concentración de compuestos con actividad superficial disueltos en una espuma se conocen por las expresiones separación de burbujas, análisis de separación de burbujas o en inglés *adsorptive bubble separation*.

35 La proteína de patata obtenida, en todos los procedimientos mencionados, contiene generalmente un contenido intolerable de glicoalcaloides que descarta su uso en el ámbito alimentario.

Por lo tanto, se desea desarrollar un procedimiento que permita la obtención de proteínas nativas sin sustancias acompañantes tóxicas.

40 El alto contenido de constituyentes orgánicos en aguas residuales del procesamiento de plantas y partes de plantas, especialmente de la producción de almidón de patata, representa un problema. El manejo de residuos que se practicaba antiguamente a través de la vía del uso en la alimentación animal o la irrigación en áreas agrícolas ya no es aceptable. Por lo tanto, se buscan maneras para la reducción de la carga orgánica en el agua residual y de las cantidades de agua residual en el procesamiento de la patata y otros procedimientos.

45 Por lo tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento alternativo para la obtención de proteínas nativas puras, no desnaturalizadas, de líquidos que contienen proteínas vegetales, en particular de las aguas de procedimientos y aguas residuales del procesamiento de productos vegetales. Un objetivo adicional consiste en proporcionar un procedimiento alternativo para la reducción de la parte de constituyentes orgánicos en un agua residual o agua de procesamientos de procesamientos que procesan vegetales.

El objetivo se logra mediante un procedimiento con las características descritas en la reivindicación 1.

50 El procedimiento sirve para la concentración, la obtención o la eliminación de proteínas vegetales de un líquido acuoso que contiene proteínas vegetales disueltas o emulsionadas. En el procedimiento se generan burbujas de gas en el líquido mediante la generación electroquímica de gas o con ayuda de gas hidrógeno o una mezcla de gases que contiene gas hidrógeno. En el procedimiento preferido se crea una espuma que contiene proteínas vegetales disueltas. Las proteínas vegetales se concentran en la espuma. La espuma se usa para obtener proteínas vegetales no desnaturalizadas, solubles. En general, para obtener proteínas vegetales o un producto con proteínas vegetales o para la purificación del líquido, la espuma se separa del líquido con un dispositivo adecuado y se evacúa, por

ejemplo, mediante la descarga de espuma o extracción de espuma. De manera ventajosa se usa un dispositivo con un tubo, una estructura tubular o un cuerpo hueco con una abertura de entrada y una abertura de salida en la que la espuma puede ascender. El dispositivo por ejemplo es una célula de electrólisis o un compartimento de electrodos de una célula de electrólisis, que está conectada a un conducto, un canal, un tubo o estructura tubular o presenta una región en la que la espuma puede ascender. El tubo o las estructuras análogas se dimensionan, ventajosamente, de tal manera que su diámetro es de tres veces a un décimo del diámetro de la célula de electrólisis. La formación de espuma y la descarga de espuma (separación de espuma del líquido en el dispositivo) conducen a una reducción de proteínas vegetales en el líquido que se encuentra en el depósito o en el recipiente donde se genera la espuma. Una descarga de espuma (separación de espuma) puede realizarse a través de un rebosadero. La reducción de proteína en el líquido también se emplea para una purificación del líquido. Un tratamiento de espuma de un líquido comprende formación de espuma y descarga de espuma.

En el marco de la presente invención, por la expresión "proteína vegetal" se entiende cualquier proteína que sea de origen vegetal, es decir, que está contenida en plantas, partes de las plantas u otros productos vegetales. Los productos vegetales son, por ejemplo, fruta, frutos, bayas, frutos secos, pepitas de planta, semillas, tubérculos, raíces. Los líquidos con proteínas vegetales disueltas se forman, por ejemplo, en el procesamiento productos vegetales que contienen almidón, por ejemplo cereales y patatas. Los líquidos con proteínas vegetales disueltas se forman en particular en el procesamiento de plantas agrícolas o sus productos vegetales. Las plantas agrícolas o sus productos vegetales son por ejemplo, maíz, arroz, cebada, trigo, centeno, avena, mijo, soja, tapioca, tupinambo, patatas y batatas, espárrago, salsifí, betabel, yuca, mandioca, tania, canna, ñame, maranta, taro, farro, rape, pepino, melones, calabaza, frutos secos, cacahuates, semillas de girasol, caña de azúcar, remolacha azucarera, zanahoria, *Daucus*, col, colirrábano, manzanas o uvas.

En el marco de la presente invención, por el término "proteína" se entiende cualquier molécula que comprende al menos diez aminoácidos. Por lo tanto, en el marco de la presente invención el término "proteína" también comprende péptidos, oligopéptidos y polipéptidos.

Los líquidos con proteínas vegetales disueltas en particular son agua de fruto de la planta, por ejemplo, agua del fruto de la patata. Por la expresión "agua del fruto de la planta" se entiende a este respecto cualquier líquido que contiene material vegetal disuelto o sustancias vegetales disueltas. La expresión "agua del fruto de la planta" comprende agua de procesamiento del procesamiento de plantas, partes de las plantas o productos vegetales. El agua del fruto de la planta puede obtenerse del material residual de plantas agrícolas o de producción o de sus productos vegetales, por ejemplo, cáscaras de plantas o restos vegetales, especialmente cáscaras de patata. El agua del fruto de la planta puede obtenerse al presionar, extraer o lavar el material vegetal, en particular plantas, partes de plantas o productos vegetales cortados o triturados. Como disolvente, agente de extracción o líquido de lavado se emplea preferentemente agua. El agua puede contener coadyuvantes u otros disolventes. Sin embargo, en el marco de la presente invención puede usarse cualquier disolvente que el experto en la técnica conozca como adecuado para la finalidad de acuerdo con la invención. Además, el agua del fruto de la planta puede prepararse mediante cualquier procedimiento que el experto en la técnica conozca como adecuado.

Los líquidos empleados contienen por ejemplo del 0,01 al 10 % en peso de proteínas, en particular del 0,1 al 5 % en peso de proteínas o del 0,1 al 3 % en peso de proteínas. En el procedimiento se pueden usar líquidos con un bajo contenido de proteína. Es típico el uso de líquidos con un contenido de proteína en el intervalo del 0,5 al 3 % en peso de proteínas o proteína.

En algunos casos puede ser ventajosa una dilución del líquido. Por ejemplo, el líquido se diluye con agua 1:5 o 1:10. Una dilución del líquido empleado puede conducir a una mejora de la pureza del producto del tratamiento de espuma.

El líquido, en particular el agua del fruto de la planta, por ejemplo, el agua del fruto de la patata, puede contener un estabilizante. Por ejemplo, un estabilizante puede agregarse al agua del fruto de la patata para evitar cambios químicos tales como reacciones de degradación durante el almacenamiento. El uso de gas hidrógeno o mezclas de gases que contienen gas hidrógeno es particularmente ventajoso en procedimientos con concentración de proteínas vegetales disueltas de medios acuosos, en particular de soluciones que contienen proteínas.

Se llama separación de burbujas por adsorción a un procedimiento donde en al menos un paso se emplea una formación de espuma en un líquido acuoso que contiene sustancias con actividad superficial disueltas, tales como proteínas, para producir una espuma enriquecida con estas sustancias.

El tratamiento, la separación y el tratamiento de la espuma pueden realizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención como en los procedimientos convencionales para la separación de burbujas por adsorción. La espuma para una separación de burbujas por adsorción se forma por ejemplo al suministrar un gas en el líquido. Pueden formarse burbujas finas mediante la saturación del líquido con el gas bajo presión y posterior relajación, es decir mediante la despresurización. En general, la espuma formada se separa, descarga o evacúa. La separación de burbujas por adsorción puede realizarse en un procedimiento discontinuo o continuamente. La separación de burbujas por adsorción puede servir para la reducción de las proteínas vegetales disueltas contenidas en un líquido, para una concentración de las proteínas vegetales o para la obtención de proteínas vegetales. De manera ventajosa,

se deja que la espuma ascienda en un tubo. Se forma una columna de espuma que tiene una influencia en la distribución de las proteínas vegetales y puede tener un efecto de separación entre proteínas vegetales diferentes. Dado que las burbujas de gas en la columna de espuma tienen efecto de adsorción, también se habla de separación de burbujas por adsorción. Los procedimientos de separación de burbujas por adsorción se describen por ejemplo en los documentos DE327976 C1, DE660992 C1 y DE960239 C1, que se incorporan por referencia. El tratamiento, la separación y el tratamiento de la espuma en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden realizarse como en los procedimientos convencionales para la separación de burbujas por adsorción.

El uso de gas hidrógeno o mezclas de gases que contienen gas hidrógeno facilita la separación de producto y permite una obtención del producto más cuidadosa. Pueden producirse, con gas hidrógeno, burbujas de gas muy pequeñas, especialmente con una generación catódica de hidrógeno que conduce a una concentración más efectiva de proteínas vegetales en la espuma formada. Los resultados conseguidos hasta ahora sugieren que las burbujas de gas de hidrógeno presentan propiedades de adsorción favorables en la interfase entre líquido y gas. Pero también una separación más cuidadosa de proteínas vegetales hacen destacar al gas hidrógeno y a las mezclas de gases que contienen gas hidrógeno como gas formador de espuma en procedimientos de formación de espuma para la concentración o la obtención de proteínas vegetales como la separación de burbujas por adsorción. Las condiciones reductoras durante la formación de espuma con gas hidrógeno protegen el producto que se va a obtener y las sustancias en el líquido contra daño por el oxígeno atmosférico. Esto es particularmente ventajoso para el agua del fruto de la patata que contiene sustancias con grupos fenólicos sensibles a la oxidación (por ejemplo, polifenoles), cuyos productos de oxidación dificultan un tratamiento del líquido y causan un oscurecimiento del líquido. Por lo tanto, el producto obtenido por la separación de burbujas por adsorción con gas hidrógeno contiene menos impurezas de productos de degradación o descomposición oxidativa. Las proteínas sensibles se pueden obtener sin daños. El uso de gas hidrógeno o mezclas de gases que contienen gas hidrógeno en la formación de espuma para la concentración y la separación de proteínas vegetales por lo tanto es particularmente ventajoso para la obtención de proteínas nativas. En general, las proteínas obtenidas retienen la capacidad de disolverse en agua.

El uso de gas hidrógeno para la formación de espuma puede combinarse con uno o más gases diferentes, simultánea o secuencialmente. Por ejemplo, los gases nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono pueden usarse además del hidrógeno. Además, pueden usarse gases inertes o gases reactivos. Por ejemplo, la formación de espuma puede empezar con gas hidrógeno y puede continuarse con otro gas.

Los productos líquidos con proteína vegetal que se obtienen en el procedimiento con formación de espuma se pueden concentrar adicionalmente por el tratamiento de espuma adicional (único o múltiple) (separación de burbujas por adsorción.)

Los procedimientos con una formación de espuma por gases o mezclas de gases generados electroquímicamente en el líquido son ventajosos, en particular gas hidrógeno generado electroquímicamente o mezclas de gases generadas electroquímicamente que contienen gas hidrógeno. Las burbujas de gas generadas electroquímicamente (electrolíticamente) en el líquido son diferentes de las burbujas de gas producidas convencionalmente en la separación de burbujas por adsorción. Las burbujas de gas generadas electrolíticamente son, en general, mucho más pequeñas que con un suministro de gas y conducen a una consistencia de espuma favorable para una concentración y separación de proteínas vegetales disueltas. En principio, una generación catódica de hidrógeno y una generación anódica de oxígeno pueden utilizarse para la generación de burbujas de gas. Sin embargo, el gas hidrógeno y el gas oxígeno difieren en el comportamiento de adsorción. De manera sorprendente, se ha encontrado que se obtienen espumas con un bajo contenido de glicoalcaloides cuando las burbujas de gas hidrógeno se generan electrolíticamente en la obtención de proteínas del agua del fruto de la patata. Por lo tanto, el gas hidrógeno puede utilizarse en líquidos con impurezas tóxicas orgánicas para una obtención de productos de proteínas vegetales con contenido reducido de sustancias acompañantes tóxicas. Además, el gas hidrógeno protege contra reacciones oxidativas, como ya se mencionó. La espuma con gas hidrógeno conduce a una mejor calidad del producto en la obtención de proteínas vegetales. La generación catódica de hidrógeno se prefiere para la formación de espuma, especialmente en una célula electroquímica dividida.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención o la eliminación de proteínas vegetales de un líquido acuoso, caracterizado porque se generan electroquímicamente burbujas de gas de gas hidrógeno o una mezcla de gases que contiene gas hidrógeno en el líquido y se forma una espuma que contiene proteínas vegetales disueltas, donde la espuma o una parte de la espuma se separa del líquido y se obtiene un producto o producto intermedio con proteínas vegetales que presenta un bajo contenido de sustancias acompañantes tóxicas. El procedimiento es particularmente ventajoso con agua del fruto de la patata como líquido o con un líquido que contienen proteínas de la patata. Aquí se obtiene un producto o producto intermedio con proteínas vegetales que presenta un contenido bajo de glicoalcaloides o menos de 100 ppm de glicoalcaloides, preferentemente menos de 50 ppm de glicoalcaloides, más preferentemente menos de 10 ppm de glicoalcaloides (1 ppm es un gramo por 10<sup>6</sup> gramos).

El procedimiento para la obtención o eliminación de proteínas vegetales de un líquido acuoso se lleva a cabo sin precipitación de proteínas vegetales. En la variante del procedimiento con generación de burbujas de gas electroquímica en el líquido no se trata por tanto de una electroflotación, ya que la electroflotación siempre sirve para la separación de partículas.

La célula electroquímica (célula de electrólisis) puede ser una célula dividida o no dividida. Preferentemente, la célula electroquímica presenta al menos un tubo o una estructura tubular en la que puede ascender la espuma formada. El tubo o la estructura tubular generalmente está dispuesto de manera vertical en la célula electroquímica o conectado a la célula electroquímica. Por lo general, es ventajosa una célula electroquímica que comprende una parte hueca o una estructura hueca o está conectada a una parte hueca con una abertura superior e inferior, en donde puede ascender la espuma formada.

El tubo o la estructura tubular en la que puede ascender la espuma formada tiene por ejemplo una longitud de al menos 0,5 m, ventajosamente al menos 1 m, más ventajosamente al menos 2 m. El extremo superior del tubo o de la estructura tubular se forma por ejemplo como rebosadero. La longitud del tubo o de la estructura tubular tiene una influencia en la consistencia y composición de la espuma que se desborda. Del rebosadero pueden recolectarse fracciones de muestra (muestras de espuma) para una obtención de proteína vegetal fraccionada. La espuma descargada del rebosadero se procesa adicionalmente para la obtención de proteína vegetal. En general, en un primer paso la espuma se rompe. Por ejemplo, la espuma que se desborda se suministra a un quebrador de espuma (dispositivo para destruir espuma) o a un recipiente de recogida. La espuma se traspa a un líquido que tiene un contenido de proteína mayor que el líquido inicialmente empleado. Este producto líquido (solución de proteína) puede tratarse adicionalmente para la obtención de proteínas vegetales contenidas o para obtener un concentrado de proteínas vegetales. Los procedimientos adecuados para tratar tales soluciones de proteínas se conocen por el experto.

Generalmente se forman burbujas muy pequeñas de gas de hidrógeno durante la generación electrolítica de hidrógeno en el líquido a tratar. Las burbujas de gas formadas, por lo general, tienen un diámetro menor de 50  $\mu\text{m}$ . Pueden prepararse de una manera sencilla burbujas de gas con un diámetro 30  $\mu\text{m}$ , en particular de menos de 25  $\mu\text{m}$ . Las burbujas de gas generadas electroquímicamente con preferencia en el líquido a tratar, preferentemente tienen un diámetro en el intervalo de 1 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de 1 a 30  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de 5 a 25  $\mu\text{m}$ . Las burbujas de gas pequeñas son muy ventajosas. Mejoran, entre otras cosas, la concentración de proteína en la espuma.

Por lo general, para la generación electroquímica de gas hidrógeno se pueden usar como cátodo electrodos con materiales de electrodos que son adecuados para una generación catódica de hidrógeno. Contienen por ejemplo platino, níquel, hierro, iridio, rutenio, paladio o materiales que contienen carbono conductivos. Los materiales catódicos son por ejemplo platino, carbono vítreo (*glassy carbon*), grafito, diamante conductivo, en particular diamante dopado con boro (BDD) o materiales que contienen carbono conductivos, en particular nanotubos de carbono y negro de humo. Los cátodos de platino son por ejemplo electrodos de titanio revestidos con platino. Por ejemplo, el grafito se usa en forma de estructuras planas llanas (por ejemplo, placas), una capa de grafito plana microestructurada, cuerpos de moldeo o partículas como electrodo. Un electrodo de partículas de grafito es por ejemplo un lecho de partículas de grafito. El diámetro de partícula de un lecho de partículas de grafito se encuentra por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 5 mm. El electrodo en partículas puede utilizarse como un electrodo de lecho fijo o de lecho fluidizado. Los materiales catódicos que contienen carbono tales como el grafito, diamante conductivo y electrodos de carbono también han resultado ser ventajosos.

El electrolito, en particular el catolito (electrolito en el compartimento de cátodo), preferentemente tiene un valor de pH en el intervalo de 4 a 9, más preferentemente de 4 a 8,8, más preferentemente de 4 a 8,5, incluso más preferentemente de 4,5 a 8,2, de forma particularmente preferente de 4,5 a 8,0 y con la mayor preferencia de 4,8 a 6,5. Los líquidos que contienen proteínas vegetales pueden utilizarse por lo general directamente como electrolito. El líquido utilizado, por ejemplo, agua del fruto de la patata, generalmente tiene un valor de pH en el intervalo de pH 4 a pH 7. El valor de pH del líquido puede ajustarse al valor deseado.

El valor de pH del electrolito, en particular del catolito, puede mantenerse constante o puede cambiarse durante la electrólisis. En muchos casos, el valor de pH permanece constante en el funcionamiento discontinuo y una célula no dividida. Un gradiente de pH durante la separación de burbujas por adsorción puede realizarse de una forma elegante empleando el desplazamiento de pH durante la electrólisis en una célula dividida en el funcionamiento discontinuo, ya que el catolito se vuelve más alcalino durante la electrólisis.

La cantidad de gas, la cantidad de burbujas de gas y el caudal del gas pueden ajustarse al cambiar la densidad de la corriente en el cátodo.

De manera ventajosa se usan una o más células de electrólisis divididas que se hacen funcionar de manera discontinua (funcionamiento discontinuo) o de manera continua (funcionamiento continuo). La célula de electrólisis dividida puede ser en particular una célula de flujo.

La electrólisis generalmente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 40 °C, preferentemente en el intervalo de 10 °C a 30 °C, en particular en el intervalo de 15 °C a 30 °C o en el intervalo de 15 °C a 25 °C. Por ejemplo, la electrólisis se lleva a cabo a temperatura ambiente.

De manera ventajosa, la célula de electrólisis se dimensiona de tal manera que la altura de la célula de electrólisis excede el ancho o diámetro de la célula de electrólisis muchas veces. De manera ventajosa se usan electrodos cuya

relación altura a ancho (para electrodos planos) o relación altura a diámetro (para electrodos cilíndricos) es mayor de 1. Es particularmente ventajosa una relación altura a ancho o relación altura a diámetro de los electrodos de al menos 10. Tal dimensionado de los electrodos crea un camino más largo de burbujas de gas a lo largo del cátodo.

5 En el caso de una célula de electrólisis dividida de funcionamiento continuo, el compartimento del cátodo y compartimento del ánodo generalmente se alimentan con electrolito de recipientes mediante bombas. La operación con un flujo circular entre el recipiente y el compartimento del electrodo es una ventaja. En general, los líquidos tales como el agua del fruto de la planta, en particular el agua del fruto de la patata, se usan como catolito. Tales líquidos, en particular después del tratamiento de espuma y la reducción de proteínas en el compartimento del cátodo, se usan preferentemente como anolito. Puede ser ventajoso utilizar otros líquidos como anolito, dependiendo de la  
10 reacción de ánodo elegida.

Por ejemplo, la reacción de cátodo se lleva a cabo a una densidad de corriente de 5 a 15 mA/cm<sup>2</sup>. En el funcionamiento discontinuo, el tiempo de electrólisis es de 2 a 3 horas por ejemplo.

15 Una alternativa a una generación anódica de oxígeno u oxidación anódica de materias orgánicas es una oxidación anódica de hidrógeno como reacción de ánodo. Una combinación de generación catódica de hidrógeno para la producción de espuma con una oxidación anódica de hidrógeno ofrece ventajas en vista del consumo de energía. Preferentemente se usa una célula dividida. Particularmente ventajosos para la oxidación anódica de hidrógeno son los electrodos de difusión de gas. Por ejemplo, un electrodo de difusión de gas adecuado se fabrica al prensar negro de humo platinizado y politetrafluoroetileno con una membrana de intercambio de cationes, donde se genera por  
20 ejemplo un revestimiento de 40-50 µm de grosor en la membrana de intercambio de cationes. Tales electrodos de difusión de gas y la realización de una oxidación anódica de hidrógeno se describen en el documento EP0800853 A2, los cuales se incorporados por referencia. Mediante el acoplamiento de la generación catódica de hidrógeno para una formación de espuma con una oxidación anódica de hidrógeno puede reducirse el consumo de energía de manera significativa. Por lo tanto, otro objeto de la invención es un procedimiento en el que para una formación de espuma en un líquido con proteínas vegetales, por ejemplo, agua de procesamiento o aguas residuales, en una  
25 célula electroquímica, preferentemente una célula dividida, se genera gas hidrógeno en el cátodo y el hidrógeno se oxida en el ánodo como una contrarreacción.

De manera ventajosa, el gas hidrógeno producido electroquímicamente se usa para el tratamiento de un líquido dentro o fuera de la célula de electrólisis, donde la generación catódica de burbujas de gas hidrógeno generalmente sucede en el líquido a tratar bajo formación de espuma. Por ejemplo, el gas hidrógeno generado electroquímicamente en primer lugar puede retirarse de la célula de electrólisis y puede alimentarse en forma de  
30 burbujas de gas finas de nuevo a la célula de electrólisis al compartimento del cátodo o a un recipiente externo con líquido a tratar (para una separación de burbujas por adsorción fuera de la célula de electrólisis.) La alimentación o la devolución del gas hidrógeno puede llevarse a cabo mientras la electrólisis está en operación o apagada. Para alimentación o la devolución de gas hidrógeno se usan por ejemplo generadores de burbujas de gas. Generalmente, cualquier dispositivo que el experto en la técnica considere adecuado puede utilizarse como generador de burbujas de gas. Son generadores de burbujas de gas adecuados por ejemplo fritas de metal o vidrio, los cuales liberan burbujas de gas, inyectores, que pueden dirigirse contra una placa deflectora o inyectores que trabajan según el principio de Venturi. Los inyectores también pueden combinarse con un mezclador estático que disipa el flujo de gas del inyector en pequeñas burbujas de gas y las distribuye lo más homogéneamente posible. Ventajosamente puede servir una despresurización para la generación de burbujas de gas. Con uso de despresurización, el gas hidrógeno  
40 no necesita recircular.

Frente a una devolución o reutilización de gas hidrógeno, en particular de gas hidrógeno generado electrolíticamente, para el tratamiento de espuma (separación de burbujas por adsorción) de un líquido con proteínas vegetales disueltas dentro o fuera de una célula electroquímica se prefiere el uso de gas hidrógeno  
45 producido para una oxidación anódica de hidrógeno, ya que la generación electrolítica de burbujas de gas es superior a otros procedimientos para la generación de burbujas de gas en la separación de burbujas por adsorción.

El gas hidrógeno puede generarse mediante electrólisis de manera continua (por ejemplo, galvanostáticamente o potencioestáticamente) o de manera discontinua en el procedimiento con formación de espuma para la concentración, la obtención o la eliminación de proteínas vegetales disueltas o emulsionadas en un líquido. Por ejemplo, el gas hidrógeno se genera en impulsos, preferentemente en el líquido. En tal operación de impulsos, la corriente de electrólisis se enciende y se apaga repetidamente por un cierto tiempo. Tales impulsos de corriente pueden ser de duración constante o variables en la duración. De manera ventajosa, la secuencia de impulsos de corriente se produce por medio de un aparato de control o una unidad de control. El aparato de control puede ser, por ejemplo, un generador de impulsos o un aparato programable. La longitud de un impulso de corriente puede determinarse a  
50 través de un equipo de regulación o un control de sensor. Por ejemplo, la corriente de electrólisis puede interrumpirse cuando la formación de espuma llega a un cierto tamaño o el líquido obtiene cierta propiedad. Tales variables de regulación son por ejemplo la altura de una columna de espuma en un tubo, propiedades ópticas tales como transparencia o conductividad del líquido. La regulación de la corriente electrolítica puede llevarse a cabo con la ayuda de sensores ópticos (por ejemplo, fotocélula, fotodiodo, fototransistor, fotorresistor) o sensores eléctricos  
60 (sensores de conductividad, de capacitancia) u otros sensores adecuados.

En el procedimiento con formación de espuma para la concentración, la obtención o la eliminación de proteínas vegetales disueltas o emulsionadas en un líquido, la intensidad de corriente o la densidad de corriente puede cambiarse durante la generación de gas hidrógeno electrolítica. En una electrólisis continua, la intensidad de la corriente se puede aumentar, disminuir o variar. La densidad de la corriente puede regularse durante la electrólisis. La regulación puede ser como se describió para la operación por impulsos. La variación de la intensidad de la corriente puede combinarse con una operación por impulsos. Por ejemplo, la densidad de la corriente de los impulsos de corriente se puede variar, por ejemplo, una secuencia de impulsos de intensidad de corriente constante con altura variable de impulso a impulso o una secuencia de impulsos de intensidad de corriente variable con altura constante de impulso a impulso o una secuencia de impulsos de intensidad de corriente variable con altura variable de impulso a impulso.

Los electrodos pueden ensuciarse o cubrirse con depósitos durante la electrólisis. Por lo tanto, puede ser ventajoso cambiar la polaridad de los electrodos una o múltiples veces durante la electrólisis. Para una operación de electrólisis con inversión de la polaridad de los electrodos es ventajosa una célula de electrólisis dotada de electrodos adecuados o una estructura simétrica (mismos electrodos) de la célula de electrólisis. Por ejemplo, una célula de electrólisis dividida o no dividida para una generación catódica de hidrógeno y una generación anódica de oxígeno con oxidación anódica de materias orgánicas se puede dotar de electrodos de platino para poder invertir la polaridad.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la concentración, la obtención o la eliminación de proteínas vegetales de un líquido acuoso caracterizado porque el gas hidrógeno se produce electrolíticamente y se lleva a cabo la electrólisis de manera continua o discontinua, con una intensidad de corriente constante o variable, de forma controlada, regulada o controlada por programa, por impulsos, con impulsos de corriente o con inversión de la polaridad de los electrodos.

En una obtención de proteínas, por ejemplo, de agua del fruto de la patata, se elimina del 80 al 90 % de las proteínas del líquido empleado. De manera sorprendente, las proteínas o el producto extraído del agua del fruto de la planta, en particular del agua del fruto de la patata contienen muy bajas cantidades de glicoalcaloides. En este aspecto, el procedimiento es superior a los procedimientos conocidos. Las proteínas aisladas son solubles. Esto hace a los productos obtenidos mediante la espuma de gas hidrógeno muy adecuados para aplicaciones en el campo alimentario.

La reducción de proteínas vegetales en un líquido mediante formación de espuma, en particular con espuma generada electroquímicamente, puede utilizarse para purificar líquidos de procedimientos donde los productos vegetales se procesan.

En un procedimiento para la purificación de líquidos con constituyentes orgánicos y proteínas vegetales, tales como agua de procesamiento, agua residual o agua del fruto de la planta, ventajosamente el contenido de constituyentes orgánicos en el líquido se reduce mediante tratamiento de espuma y el líquido reducido así se suministra a una purificación adicional. La purificación adicional del líquido reducido en proteínas se lleva a cabo, por ejemplo, mediante oxidación anódica. De manera ventajosa, el líquido reducido en proteínas mediante tratamiento de espuma se usa como electrolito, en particular como anolito, en una célula de electrólisis. Una obtención de proteínas vegetales mediante generación de espuma por generación catódica de hidrógeno de un líquido con proteínas vegetales (tratamiento de espuma catódico) y una purificación mediante oxidación anódica de constituyentes orgánicos de un líquido, por ejemplo, líquido reducido en proteína de una separación de burbujas por adsorción o de tratamiento de espuma, pueden llevarse a cabo ventajosamente en una célula de electrólisis dividida o menos preferentemente en paralelo en una célula de electrólisis no dividida. Otro objeto de la invención es un procedimiento en donde se combinan un tratamiento de espuma catódico de un líquido y una purificación de otro líquido (por ejemplo, un líquido reducido) por medio de una oxidación electroquímica directa o indirecta. Una oxidación electroquímica directa es una oxidación anódica. Una oxidación electroquímica indirecta es una oxidación mediante un oxidante que se forma en el ánodo, por ejemplo, un mediador redox. El uso de un mediador redox requiere una célula de electrólisis dividida. Ventajosamente, el ánodo es un electrodo con diamante conductivo, por ejemplo un electrodo revestido con BDD.

Mediante el tratamiento de espuma catódico (separación de burbujas por adsorción) y la oxidación anódica posterior o paralela, el valor de CSB y BSD de un líquido que contiene proteínas vegetales puede reducirse de manera importante (CSB significa Demanda de Oxígeno Química, BSB demanda de oxígeno biológica.)

Una célula dividida generalmente se usa para el procedimiento de purificación (procedimiento combinado). Preferentemente, una membrana de intercambio iónico separa los compartimentos de electrodos. Un electrodo adecuado para la generación de hidrógeno se usa como cátodo. Se prefiere como ánodo un electrodo de un material de electrodos con una sobretensión de oxígeno alta, por ejemplo un material de electrodos que contiene SnO<sub>2</sub>, platino liso como un espejo o diamante conductivo tal como BDD. Se prefiere como ánodo un electrodo hecho de un sustrato conductivo (Nb, Ti; metal resistente a la corrosión o aleación de metal; sustratos de metal) en forma de metal expandido y revestido con diamante dopado con boro. El procedimiento usa por ejemplo una célula de flujo. En este caso, el líquido, por ejemplo, agua fresca del fruto de la patata, se suministra al compartimento del cátodo (como catolito) y el líquido reducido (catolito utilizado), al compartimento del ánodo. Esto puede hacerse

respectivamente por medio de una bomba de un depósito. Un uso de una célula dividida con membrana de intercambio iónico y una disposición de los electrodos de "hueco cero" (*zero-gap*) (electrodos directamente dispuestos a ambos lados de la membrana de intercambio iónico, por ejemplo electrodos de rejilla) es muy ventajoso.

- 5 Por ejemplo, una placa de grafito sirve como cátodo y un electrodo revestido con diamante conductivo (por ejemplo, BDD, diamante dopado con boro) como el ánodo. De manera ventajosa, un tubo se dispone herméticamente sobre el compartimento de cátodo (por ejemplo, 0,3 m, 0,5 m, 1 m o 2 m de largo), en donde la espuma formada puede ascender. En un procedimiento para reducir los constituyentes orgánicos en un líquido (procedimiento para purificar un líquido), donde el líquido se trata catódica y anódicamente, la velocidad de la bomba para el catolito es por ejemplo 5 ml/min y para el anolito 1 l/min. En el recipiente de circulación con, por ejemplo, agua del fruto de la patata o agua del fruto de la patata reducida catódicamente como anolito, generalmente se obtiene pronto un valor de pH de menos de 3. Aquí, la materia orgánica precipita y la solución se aclara. En un procedimiento con tratamiento catódico y anódico de un líquido tal como agua del fruto de la patata, en el funcionamiento de flujo continuo, los caudales de los electrolitos se ajustan ventajosamente de tal manera que el tiempo de permanencia del anolito en el compartimento del ánodo es menor que el tiempo de permanencia del catolito en el compartimento de cátodo. Es particularmente ventajoso un tiempo de permanencia del anolito en el compartimento del ánodo de cinco a diez veces, preferentemente diez veces menor que el tiempo de permanencia del catolito en el compartimento del cátodo.

## Ejemplos

### 1. Obtención de proteínas con célula de electrólisis en funcionamiento discontinuo

- 20 La célula de electrólisis contiene una pila de electrodos de electrodos de rejilla, colocados unos sobre otros, de cátodo y ánodo, aislados entre sí por rejillas de plástico como separadores (distancia  $d = 1$  mm). Los cátodos se componen de mallas de acero inoxidable, los ánodos de electrodos de metal expandido de niobio, revestidos con diamante dopado con boro. El recipiente de la célula de electrólisis es, en este caso más simple, un vaso de precipitados con un volumen de 2,5 litros. El área efectiva de un solo electrodo es  $120 \text{ cm}^2$ . En la pila de electrodos están incorporados dos ánodos con tres cátodos, alternando. La superficie completa del cátodo es  $360 \text{ cm}^2$ .

- 25 Se carga un volumen de 1,8 litros de agua del fruto de la patata y se agita moderadamente con un agitador magnético. La electrólisis discontinua se llevó a cabo a una temperatura inicial de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  y una temperatura final de  $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$  después de 10 horas de operación. La corriente ascendió de forma constante a 3,6 A y la tensión de célula media a 1,7 V. El valor de pH se ajustó a pH 5 y se mantuvo constante. Para el tratamiento, la espuma de proteína que se formó en la superficie del líquido se recogió y secó en el rotavapor bajo vacío parcial. Se obtuvieron 4,5 g de un polvo de amarillo pálido a amarillo-blanco que, según la determinación de nitrógeno según Kjeldahl está compuesto sobre todo de proteína.

### 2. Electrólisis con inversión de la polaridad de los electrodos

- 35 Se usa una célula de electrólisis sencilla, que está compuesta de un vaso de precipitados de laboratorio (volumen graduado: 800 ml, altura: 14 cm, diámetro: 11 cm) como recipiente de electrólisis y de dos electrodos de metal de titanio expandido platinizado (altura: 6 cm, ancho: 10 cm) como cátodo y ánodo.

En este ejemplo, la distancia de migración de las burbujas a través de la solución se determina solamente por la altura de electrodo. La altura de la espuma formada sobre el líquido es 3,5 cm.

- 40 El agua del fruto de la patata con un contenido del 1,2 por ciento en peso (% p/p) de proteína (calculado de la determinación de nitrógeno según Kjeldahl) se usa como electrolito. Esta solución se bombea lentamente con una bomba peristáltica desde un depósito (volumen: 5 litros) al vaso de precipitados y con la misma bomba se aspira para que el nivel del líquido se ajuste en 1 cm sobre los electrodos.

- 45 Los electrodos se conectan a una fuente regulable de corriente continua. La electrólisis se lleva a cabo a una intensidad de corriente constante de 0,9 A. La tensión de borne inicial (tensión de célula) es 1,5 V. Con estos ajustes es necesario un tiempo total teórico de ensayo de 83 horas.

El pH se ajustó a pH=5 y se mantuvo constante.

- 50 Después de 20 horas de operación, la tensión de borne aumentó 250 %. La razón es un bloqueo incipiente de los electrodos (formación de capa de cubierta en los electrodos.) Como una contramedida, los electrodos se invirtieron ahora durante 2 minutos con un intervalo de 0,5 horas. Después de 3 horas, la tensión de borne había caído a 130 % del valor inicial y permaneció constante durante el tiempo de operación residual. Después de un tiempo de operación de 50 horas, el rectificador se desconectó de los electrodos y se determinó el peso de la espuma recogida y se realizó una determinación de nitrógeno según Kjeldahl de forma adecuada. El electrolito se analizó antes y al final de la electrólisis con una determinación de nitrógeno según Kjeldahl.

- 55 En este experimento se encontró un factor de concentración de 6,5 (relación de contenido de proteínas en la espuma y contenido de proteínas del líquido original), lo que significa que la proteína se ha concentrado seis veces y

media en la espuma. De los exámenes de las soluciones resultó que 60 % de la proteína del líquido inicialmente empleado se recuperó en la espuma.

### 3. Célula de electrólisis con canal para espuma ascendente

5 La célula de electrólisis consiste esencialmente en un conducto (altura: 100 cm; área base: 0,12 cm ancho, 5,5 cm profundidad). En este conducto se insertan electrodos de titanio de metal expandido, que se fijaron en un bastidor a una distancia de 2 cm. El ánodo de metal expandido está revestido con una mezcla de óxidos de metales nobles. El cátodo no está revestido. El área del electrodo es 275 cm<sup>2</sup> respectivamente. Después de cargar la célula de electrólisis con el líquido, permanece un canal libre de aproximadamente 0,5 m de longitud en donde la espuma puede ascender. El entremezclado del electrolito se logra al bombear con una bomba peristáltica el electrolito de la 10 región superior del líquido de la célula de electrólisis y al devolver el mismo a la región inferior.

Durante la operación, la espuma asciende, dependiendo de su consistencia, a modo de columna aproximadamente de 3 a 10 cm sobre el borde de la carcasa de la célula (extremo superior del conducto) hasta que la espuma se rompe en la parte superior. La espuma que cae es recibida en una canaleta, se recoge y se seca a 25-30 °C al vacío.

15 3,4 litros de agua del fruto de la patata se llenan en la célula de electrólisis. Los electrodos se conectan a un rectificador. Fluye una corriente de electrólisis constante de 2,2 A. A partir de esto se calcula una densidad de corriente  $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ . Después de un tiempo de electrólisis de 4,7 horas, 1,17 g de un polvo se aislaron de la espuma recogida, como se describió anteriormente, por secado al vacío y se determinó un contenido de proteína del 88 % (mediante determinación de nitrógeno según Kjeldahl).

### 4. Separación de burbujas por adsorción con gas hidrógeno en una célula dividida

20 Se usa una célula de electrólisis cerrada, la cual se divide mediante una membrana de intercambio de cationes en un compartimento catódico y uno anódico, y está equipada con electrodos de platino. El compartimento anódico se llena con ácido acético diluido. El compartimento catódico está conectado a una salida inferior de un recipiente de almacenamiento llenado con agua del fruto de la patata de pH 5. Un tubo se extiende desde la parte superior de la 25 célula de electrólisis y está dispuesto de tal forma que la espuma transportada en su interior cae en un recipiente de recogida desde arriba. En un circuito de bomba con bomba peristáltica se bombea desde el recipiente de almacenamiento solución y se alimenta a la parte inferior de la célula. Las burbujas de gas se mueven, medido por la altura de los electrodos, a través del líquido (columna de líquido sobre los electrodos) una distancia relativamente larga y también la columna de espuma formada está alargada en comparación con los ejemplos anteriores. La 30 relación de longitudes de longitud de electrodo/columna de líquido/columna de espuma es aproximadamente 1: 3,3: 5.

A los electrodos de platino idénticos se aplica una densidad de corriente de 7,7 mA/cm<sup>2</sup>.

35 La espuma que surge del extremo superior del tubo se recoge y analiza como se describió anteriormente. La sustancia seca obtenida de la espuma tiene un contenido de proteínas de 92 % (mediante determinación de nitrógeno según Kjeldahl).

### **Ejemplo comparativo**

40 Una probeta con pie (altura: 1 m, diámetro: 8 cm) se llena con 2,5 litros de agua del fruto de la patata. El aire se esparce a través de una fritada de porosidad D3 en la parte inferior del depósito. Esto resulta en una columna de líquido con una altura de 50 cm y una columna de espuma de 50 cm. El gas se suministra a un caudal de gas  $v = 30 \text{ ml/min}$ . En contraste con los resultados de los experimentos previos, la espuma contuvo burbujas muy grandes y tuvo sobre todo una globalmente densidad muy baja. Es difícil de manipular adicionalmente en condiciones técnicas en un procedimiento de producción. El contenido de materia seca es muy bajo. La espuma tuvo un factor de concentración de proteínas de 1,3.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la concentración, la obtención o la eliminación de proteínas vegetales a partir de un líquido acuoso, **caracterizado porque** se generan burbujas de gas, de gas hidrógeno o una mezcla de gases que contiene gas hidrógeno o se generan burbujas de gas electroquímicamente en el líquido y, por ello, se forma una espuma que contiene proteínas vegetales disueltas y la espuma se separa del líquido.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las burbujas de gas se generan electroquímicamente en el líquido en una célula de electrólisis no dividida o dividida.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las burbujas de gas se generan en al menos un electrodo que contiene platino, iridio, rutenio, iridio y rutenio, grafito, material de carbono conductivo o diamante conductivo.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se obtiene un producto líquido o producto intermedio de la espuma separada del líquido, que contiene un mayor contenido de proteínas vegetales que el líquido inicialmente usado.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se usa un dispositivo que presenta al menos un tubo, una estructura tubular, un cuerpo hueco con una abertura de entrada y una abertura de salida o una región en la que la espuma formada puede ascender, siendo el dispositivo una célula de electrólisis o un dispositivo con un equipo para la generación de burbujas de gas.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** del líquido se genera un líquido reducido en proteínas vegetales, que se somete a una oxidación electroquímica directa o indirecta.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en una célula de electrólisis dividida se generan, catódicamente, las burbujas de gas en el líquido para eliminar proteínas vegetales y, anódicamente, un líquido reducido en proteínas vegetales o un líquido que contiene sustancias orgánicas se somete a una oxidación electroquímica directa o indirecta.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el líquido empleado es un agua de procesamiento o agua residual del procesamiento de plantas, partes de las plantas o productos vegetales o el líquido empleado es agua del fruto de la planta o agua del fruto de la patata.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las burbujas de gas se generan electroquímicamente en el líquido en una célula de electrólisis no dividida o dividida, generándose gas hidrógeno catódicamente y gas oxígeno anódicamente o generándose gas hidrógeno catódicamente y oxidándose gas hidrógeno anódicamente.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el líquido presenta un valor de pH en el intervalo de pH 4 a pH 7 al principio de la generación de burbujas de gas y el valor de pH del líquido se mantiene constante o se modifica.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las burbujas de gas se generan electroquímicamente por electrólisis y la electrólisis se hace funcionar continua o discontinuamente, por impulsos o con al menos una inversión de la polaridad de los electrodos.
12. Uso de gas hidrógeno o una mezcla de gases que contiene gas hidrógeno para producir espuma en un líquido que contiene proteínas vegetales en un procedimiento para la obtención de proteínas vegetales del líquido, para la purificación del líquido o para la reducción de proteínas vegetales en el líquido mediante un tratamiento de espuma.
- 40 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el gas hidrógeno o la mezcla de gases que contiene gas hidrógeno se genera electroquímicamente en el líquido.
14. Uso como de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** el líquido es un agua del fruto de la planta o agua del fruto de la patata.