

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 173**

51 Int. Cl.:

C12H 1/044 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2006** **E 06005030 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 1790714**

54 Título: **Confinamiento molecular altamente selectivo para la prevención y la eliminación de contaminación en alimentos y bebidas**

30 Prioridad:

28.11.2005 US 287964

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

17.01.2018

73 Titular/es:

**G3 ENTERPRISES (100.0%)
502 E. WHITMORE AVENUE
MODESTO CA 95358, US**

72 Inventor/es:

CUNNINGHAM, JOHN

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 650 173 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

Confinamiento molecular altamente selectivo para la prevención y la eliminación de contaminación en alimentos y bebidas.

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos para remediar los productos alimenticios y las bebidas contaminados con compuestos contaminantes que introducen sabores u olores no deseados en estos alimentos y bebidas. En particular, la invención se refiere al vino y a la contaminación del vino con 2,4,6-tricloroanisol (TCA), que también se conoce como "contaminación del corcho" ("*cork taint*"). El TCA imparte un olor a rancio/mohoso al vino y es una molécula producida por una reacción metabólica de organismos de tipo moho con cloro y compuestos clorados. La contaminación por TCA en el vino se asocia normalmente con el corcho; sin embargo, otros medios relacionados con la producción y el almacenamiento del vino también pueden conducir a la formación de TCA. Aunque se considera que el umbral de detección humano para el TCA es superior a 5 nanogramos por litro (partes por trillón) de vino, este puede ser capaz de suprimir el carácter positivo de aroma a fruta en algunos vinos a niveles tan reducidos como dos nanogramos por litro. Se estima que el perjuicio global para la industria vitivinícola debido a la contaminación con TCA es de un total de 10 mil millones de dólares estadounidenses en todo el mundo.

20

La industria de alimentos y bebidas, especialmente las bodegas vitivinícolas, tiene la necesidad de un procedimiento efectivo y eficaz para prevenir la incorporación de compuestos contaminantes en los productos durante los procesos de fabricación, envasado, almacenamiento y distribución. También sería beneficiosa una tecnología que permitiera a los consumidores finales remediar los alimentos y las bebidas inmediatamente antes de su consumo. Se han propuesto una serie de soluciones para prevenir que los productos se contaminen y para el remedio de los productos ya contaminados. Estas soluciones han tenido una aceptación limitada, principalmente debido a las cantidades de material de tratamiento requeridas, a sus costes y a su tendencia a cambiar los perfiles de sabor de los productos que se están protegiendo o remediando. Por ejemplo, las tecnologías capaces de eliminar TCA de productos contaminados también pueden eliminar diferentes compuestos deseados.

30

Las tecnologías que utilizan zeolita se encuentran entre las herramientas aplicadas para eliminar selectivamente moléculas de diversas matrices. La patente US nº 5.308.631 divulga un procedimiento para la eliminación de etanol de la cerveza utilizando un material de zeolita. Aunque existen numerosas referencias con respecto a la adsorción de compuestos aromáticos halogenados por zeolitas, una búsqueda en la literatura indicó que no existen ejemplos de adsorción con zeolita de anisoles policlorados tales como el TCA. El documento JP01005481 divulga un proceso para eliminar ingredientes que provocan un olor a sobreenviejado de licores utilizando zeolitas Y.

35

Recientemente, Andersson *et al.* (J Appl. Polym. Sci. 95: 583-595, 2005) dispusieron una mezcla hidrófila registrada de zeolitas en películas de polietileno de baja densidad para su utilización en el envasado de alimentos. La zeolita se utiliza en esta aplicación para atrapar los productos de degradación de la película polimérica evitando que se lixivien en el producto alimenticio. En el trabajo de Andersson *et al.*, la película de envasado era el origen de los compuestos que producen los sabores no deseados en alimentos. El propósito de la zeolita en la tecnología de Anderson consistía en retener estos compuestos en la película con el fin de minimizar los efectos de los sabores no deseados. El objetivo último de este trabajo era evitar que el material de envasado influyera en el perfil de aroma. Este estaba orientado a la adsorción de una gran cantidad de compuestos de degradación en vez de dirigirse al objetivo concreto descrito en nuestro enfoque novedoso.

40

De forma similar, Trouilhet, patente US nº 5.750.611, describe la utilización de tamices moleculares para minimizar los olores y los sabores asociados con películas termoplásticas. De nuevo, esta tecnología se enfoca en retener de forma no selectiva los olores y los sabores que se crean debido al polímero mismo o productos de descomposición resultantes de aditivos mezclados deliberadamente en el polímero. Estas referencias no describen un proceso en el que se evite selectivamente que los olores y los sabores penetren en el producto alimenticio, sino que más bien describe una tecnología en la que se adsorbe una infinidad no descrita de moléculas de olor y sabor.

50

Es de interés para la presente invención un tratamiento de remedio descrito por Swan, patente US nº 6.610.342, que utiliza polímeros sintéticos alifáticos para eliminar sabores y olores no deseados de alimentos y bebidas. Esta tecnología requiere una cantidad comparativamente grande de polímero sintético para eliminar una cantidad relativamente pequeña de contaminantes. El tratamiento de Swan propone la utilización de aproximadamente 150 gramos de polímero para tratar un litro de bebida. Un ejemplo dado de esta tecnología describe la utilización de aproximadamente 63 gramos de un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) para reducir niveles de TCA de 87,5 a 6,4 partes por trillón en 0,75 litros de vino. El vino se filtró a través de un lecho compuesto por UHMWPE a un caudal de 5 ml/min. El tiempo de filtración total para los 0,75 litros fue, en consecuencia, de 2,5 horas. Esto se traduce en una velocidad de eliminación de TCA promedio de aproximadamente 0,54 nanogramos

60

65

(ng) por minuto y una capacidad de 1,3 ng de TCA eliminados por gramo de material de tratamiento. La tecnología novedosa descrita en el presente documento tiene capacidades de eliminación de contaminantes que son varias órdenes de magnitud superiores que el polímero UHMWPE de Swan. Además, la tecnología adsorbente descrita en el presente documento elimina estas cantidades comparativamente grandes de contaminantes en segundos en lugar de en minutos o en horas. Además, el documento US2002/0022075 A1 divulga la utilización de polietileno de alta densidad para la eliminación de TCA de una bebida.

Otro procedimiento utilizado para eliminar contaminantes del vino emplea leche o una combinación de leche y crema láctea conocida como "mitad y mitad". La aplicación de esta técnica ha sido aprobada por las autoridades reguladoras en el pasado a una tasa de utilización de 2 litros de leche o de "mitad y mitad" por cada 1000 litros de vino. Se ha indicado que este procedimiento es capaz de eliminar TCA sin modificar significativamente el perfil fenólico del vino, pero no se ha proporcionado información cuantitativa con respecto al perfil de aroma. Se comenta que la "mitad y mitad" da mejores resultados en la eliminación del TCA debido a su contenido superior en grasa. La utilización de leche a esta tasa está aprobada por el gobierno federal (27 CFR 24.246 Materials authorized for treatment of wine and juice) para la clarificación de tipos específicos de vino. Se ha propuesto una tasa de utilización para la eliminación de contaminantes de 10 litros de leche o de "mitad y mitad" por cada 100 litros de vino.

No se ha informado específicamente de la capacidad, la selectividad y la velocidad de la "mitad y mitad" para la eliminación de TCA en estos estudios y la eficacia de este procedimiento no está clara. No obstante, la adición de productos lácteos al vino y su eliminación subsiguiente puede ser relativamente cara. Además, la utilización de productos lácteos también podría suscitar cuestiones con respecto a su aceptabilidad para el consumo por parte de individuos con alergias a productos lácteos.

Aunque la industria del vino ha realizado proyectos para minimizar el potencial de contaminación por TCA, el problema persiste. En consecuencia, existe aún la necesidad de procedimientos que permitan una eliminación rápida, selectiva y económica de TCA de una forma en la que no se eliminen otros componentes deseados o se modifiquen de cualquier otra manera los perfiles de sabor y aroma del producto contaminado.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere al descubrimiento de que los tamices moleculares de zeolita-Y (faujasita) son capaces de eliminar selectivamente TCA de soluciones que incluyen productos alimenticios líquidos y bebidas (en conjunto, en adelante en el presente documento, "productos de bebida"). En particular, la invención se refiere a la utilización de tamices moleculares de faujasita para la eliminación de TCA del vino y al descubrimiento de que el TCA puede eliminarse de esta forma del vino sin influir significativamente de forma negativa sobre los componentes de sabor y aroma deseados del vino.

Aunque la invención se refiere en particular al vino durante su fabricación y almacenamiento, los procedimientos de la invención también pueden utilizarse para remediar de forma rápida y selectiva materiales brutos utilizados para fabricar los productos de bebida, los productos intermedios creados durante la fabricación y los productos finales. Adicionalmente, esta tecnología es beneficiosa para la incorporación directa en materiales de envasado y recipientes de envasado.

Una faujasita particularmente preferida para su utilización según la invención es una que tiene una relación de sílice a alúmina (Si/Al) superior a 5, siendo particularmente útiles según la invención relaciones de Si/Al de 10 y superiores. Pueden utilizarse para este ajuste según la invención faujasitas con cationes de compensación seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metales alcalinos (tales como sodio), elementos de tierras raras y compuestos orgánicos, siendo las H⁺-faujasitas y las Na⁺-faujasitas particularmente preferidas.

Las faujasitas pueden utilizarse en diversas concentraciones determinadas empíricamente en base al nivel de contaminación con TCA del producto de bebida y a la composición del producto de bebida mismo. En general, se ha descubierto que son útiles concentraciones de 0,001 a 1 gramos por litro, siendo en general suficientes concentraciones que varían de 0,02 a 0,1 gramos por litro de H⁺-faujasitas y Na⁺-faujasitas para eliminar el TCA presente en el vino a concentraciones de aproximadamente 500 ng/l.

El TCA puede eliminarse de bebidas mediante las etapas de mezclado del tamiz molecular con la bebida, incubación del tamiz con la bebida y separación posterior del tamiz molecular de la bebida. Según un procedimiento de este tipo, la bebida se hace pasar a través de un lecho que comprende el tamiz molecular. En el momento en el que el tamiz molecular se satura con el TCA, este puede regenerarse utilizando diversos medios conocidos en la técnica y reutilizarse posteriormente para la purificación de alimentos y bebidas.

Según un aspecto adicional de la invención, las faujasitas pueden incorporarse en dispositivos de cierre o de depósito como agente profiláctico contra una nueva contaminación, así como para la remediar la contaminación ocasionada previamente. En particular, las faujasitas pueden incorporarse en un dispositivo de cierre tal como un corcho para eliminar el TCA presente en el dispositivo de cierre o, si no, en el recipiente de la bebida.

La invención también proporciona dispositivos tales como bolsitas o varillas de inmersión ("dipsticks") para remediar la contaminación por TCA en una bebida que comprenden zeolita-Y (faujasita) que tiene una relación de Si/Al superior a 5 en una cantidad eficaz para remediar la contaminación por TCA en dicha bebida. El dispositivo puede comprender una bolsita o una varilla para inmersión o puede incorporarse en el envase de un producto de bebida.

Los procedimientos de la invención utilizan el tamiz molecular como una barrera para el contaminante o como producto de remedio directo para el producto de bebida. La invención también aborda la eliminación de contaminantes de alimentos líquidos y bebidas en las etapas de producción, la prevención de la contaminación durante la distribución del producto de bebida y proporciona procedimientos para eliminar compuestos contaminantes de los productos inmediatamente antes de su consumo. Esto último es especialmente importante para consumidores que han adquirido vinos caros solo para descubrir que el vino estaba contaminado.

15 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de barras que compara los perfiles de aroma de un control no tratado con un Cabernet Sauvignon tratado con H⁺-faujasita: uno, una muestra de control no tratado; el segundo, una muestra tratada con H⁺-faujasita; y

la figura 2 es un gráfico bidimensional que representa concentraciones de TCA en vinos contaminados a lo largo de diversos tiempos de contacto y cantidades de H⁺-faujasita; y

la figura 3 es un gráfico tridimensional que representa concentraciones de TCA frente a relaciones de Si/Al de H⁺-faujasita y concentraciones de adsorbente; y

la figura 4 es un gráfico tridimensional que representa concentraciones de hexanoato de etilo frente a relaciones de Si/Al de H⁺-faujasita y concentraciones de adsorbente; y

la figura 5 es un diagrama de barras que representa concentraciones de molécula de aroma en una muestra de control de French Colombard no tratada y una muestra de French Colombard tratada con H⁺-faujasita optimizada matemáticamente.

35 Descripción detallada de la invención

La invención proporciona la utilización de tamices moleculares de faujasita para la eliminación selectiva de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) de compuestos de bebida. Las zeolitas son una clase de tamices moleculares que tienen una estructura cristalina compuesta por aluminosilicatos. Los tamices moleculares de faujasita de la invención tienen tamaños de poro inferiores a 2 nm y son capaces de adsorber preferentemente una o más moléculas de una mezcla utilizando diferencias en diversas propiedades de las moléculas. Por ejemplo, pueden separarse moléculas de diferentes tamaños utilizando un tamiz molecular que tiene tamaños de poro demasiado pequeños como para permitir el acceso de las moléculas deseadas de una mezcla, pero lo suficientemente grandes como para que penetren las moléculas no deseadas. Existen otras propiedades tales como la hidrofobicidad y el catión de compensación de carga relacionadas con las cargas físicas y eléctricas, y pueden explotarse para producir una separación fisicoquímica.

Los tamices moleculares cristalinos con poros construidos por 8, 10 o 12 átomos de oxígeno se denominan materiales de poro pequeño, medio y grande, respectivamente. Se ha demostrado que son exitosos los procedimientos de la invención que utilizan tamices moleculares de poro grande que poseen tendencias hidrófobas. Con el fin de capturar las moléculas contaminantes tales como el TCA, se ha descubierto que son necesarios para su adsorción materiales de poro grande (los materiales de poro medio tienen tamaños de poro que no permiten una adsorción eficaz rápida). Se ha descubierto también que los tamices moleculares deben ser relativamente hidrófobos con el fin de atraer selectivamente el TCA comparativamente insoluble en agua. Además, se prefieren faujasitas caracterizadas por relaciones de Si/Al superiores a 10.

Los adsorbentes de la invención pueden utilizarse en una diversidad de formas. Por ejemplo, pueden mezclarse directamente concentraciones reducidas del adsorbente selectivo con un producto de bebida contaminado y subsiguientemente separarlo por filtración antes del envasado. En otra configuración, el líquido contaminado podría llevarse a través de un lecho fijo de adsorbente selectivo antes del envasado. Una ventaja particular de las zeolitas es que pueden regenerarse para eliminar el TCA adsorbido y después reutilizarse. Los expertos reconocen, por lo tanto, que podría llevarse a cabo un proceso semicontinuo en el que se utilicen lechos activos para eliminar el TCA de una bebida mientras se regeneran otros lechos. Los lechos regenerados pueden recircularse para su utilización después del agotamiento del lecho activo "en línea".

En el caso en el que el producto de bebida también contenga sólidos, esta tecnología podría emplear la utilización de bolsitas o "varillas" que contengan el adsorbente. La bolsita o la varilla podría insertarse en la

mezcla contaminada de líquido y sólidos y dejarla en contacto con el producto durante un tiempo suficiente como para eliminar las moléculas perjudiciales. Una vez se han adsorbido las moléculas contaminantes, la bolsita o la varilla, sencillamente, se retirarían. En todos los casos, el producto de bebida contaminado antes del envasado sería adecuado para su procesamiento posterior con cambios mínimos en sus perfiles de olor y sabor deseados.

Se han propuesto una serie de soluciones para evitar que los productos se contaminen después de su envasado. Muchas de estas tecnologías se enfocan en compuestos contaminantes que se originan a partir de los mismos materiales de envasado. El objetivo son, generalmente, productos de degradación de moléculas dispuestas a propósito en el material de envasado para obtener algunos beneficios percibidos, tales como el secuestro de oxígeno. Los procedimientos de la invención pueden utilizarse para prevenir la introducción en el producto acabado tanto de compuestos contaminantes que se encuentran dentro de materiales de envasado como de moléculas contaminantes medioambientales omnipresentes. Además, se estudian materiales que también pueden diseñarse para que actúen como componente de envasado de remedio que elimine contaminantes de alimentos y bebidas que estaban presentes antes de la etapa de envasado o que se introducen durante la misma. Estos adsorbentes pueden añadirse a corchos para vino de corteza natural, corchos para vino aglomerados, de material compuesto y sintéticos, envoltorios de tapones de rosca, películas de envasado, recubrimientos, bolsitas y similares.

Finalmente, los procedimientos y dispositivos de la invención pueden utilizarse para remediar productos de bebida en el lugar de consumo del producto. Un cliente minorista, por ejemplo, podría remediar una botella de vino contaminada sumergiendo un dispositivo que contenga el tamiz molecular en el líquido y moviéndolo de forma giratoria durante un periodo de tiempo especificado. También se estudia otra configuración de este tipo de dispositivos de remedio que podría ser un filtro que contenga un inserto desechable que fije el tamiz molecular. Los clientes minoristas o los restaurantes podrían sencillamente verter el vino contaminado a través del filtro obteniendo como resultado un producto remediado.

Ejemplo 1

Según este ejemplo, se analizaron diversas zeolitas normalmente disponibles para determinar la eliminación selectiva de TCA de vino. Estas zeolitas incluían zeolita Y (FAU), beta (BEA) y ZSM-5 (MFI). Con el fin de determinar la eficacia del adsorbente, se realizó un análisis utilizando vinos tintos y blancos disponibles comercialmente contaminados con concentraciones de TCA que variaban de aproximadamente 10 a más de 400 partes por trillón. El tratamiento se realizó añadiendo directamente los diversos polvos de zeolita al vino contaminado y realizando un mezclado, dejando que el vino entrara en contacto con los polvos durante una cantidad de tiempo prescrita (de segundos a horas), filtrando el vino para eliminar la zeolita y analizando el vino para determinar la concentración de TCA. Estas concentraciones se determinaron utilizando o bien un panel sensorial entrenado para detectar y juzgar la intensidad del olor a TCA o un procedimiento de microextracción en fase sólida (SPME) mediante cromatografía de gases - espectrofotómetro (CG-EM). La tabla 1 proporciona una indicación cualitativa de la eficacia de eliminación de los tres tipos de zeolita junto con relaciones de sílice a alúmina (Si/Al) y cationes de compensación de carga.

Tabla 1

Estructura de zeolita	Relación de Si/Al	Catión	Eliminación de TCA del vino
BETA	300	H ⁺	Mala
BETA	150	H ⁺	Mala
FAU	5,1	H ⁺	Buena
FAU	20	Na ⁺	Buena/Excelente
FAU	80	H ⁺	Excelente
FAU	30	H ⁺	Buena
FAU	60	H ⁺	Buena/Excelente
FAU/MFI	Desconocida	Na ⁺	Mala/Buena
MFI	Desconocida	Na ⁺	Ninguna
MFI	280	NH ₄ ⁺	Ninguna

Las zeolitas faujasitas fueron las que dieron mejor resultado en esta aplicación, la BEA obtuvo, a distancia, un segundo lugar y la MFI no mostró ninguna eficacia. Inesperadamente, los tamices moleculares de faujasita dieron un buen resultado en comparación con los tamices de BEA que tenían un tamaño de abertura de poro similar y una relación de Si/Al superior.

En conclusión, las zeolitas que tenían una estructura de faujasita consiguieron eliminar de forma rápida el TCA del vino. Además, el rendimiento de la faujasita parece ser dependiente de la cantidad de sílice con respecto a la alúmina en su estructura. Específicamente, los adsorbentes de faujasita que contenían relaciones de Si/Al superiores adsorbieron más TCA del vino por unidad de adsorbente aplicado.

Ejemplo 2

Según este ejemplo, se realizó un análisis cualitativo de eliminación de TCA utilizando diversas faujasitas y una ZSM-5. Específicamente, se utilizó un panel sensorial entrenado y cualificado para identificar la intensidad relativa del olor a TCA en el vino para llevar a cabo un análisis cualitativo inicial. Las muestras para tratamiento y evaluación se realizaron utilizando un vino French Colombard no sorbatado al que se había añadido TCA en concentraciones que variaban de cero a 280 nanogramos por litro. Se añadieron los diversos adsorbentes en concentraciones que variaban de cero a 0,08 miligramos por gramo de vino a los respectivos frascos para análisis sensorial y se mezclaron mediante agitación.

El experimento se diseñó para evaluar la eficacia de los diversos adsorbentes en la eliminación del olor a TCA de las muestras de vino y para determinar si el adsorbente modificaba de forma apreciable el aroma de las muestras de vino. Para lograr este objetivo, algunas de las muestras que no contenían contaminación por TCA se trataron con el adsorbente y varias de las muestras a las que se había añadido TCA no recibieron adsorbente. A los miembros del panel se les proporcionó un vino de control al que no se había añadido TCA ni se había tratado con adsorbente, como referencia.

Se instruyó a los miembros del panel para clasificar las muestras por su intensidad de olor a TCA y la reducción de aroma (absorción de aroma ("scalping")). El vino de control se utilizó para proporcionar un nivel de aroma de referencia para los miembros del panel a fin de permitir una evaluación (clasificación) de la cantidad de reducción de aroma por absorción de aroma que tenía lugar en muestras de vino tratado.

En el panel sensorial para este ensayo consistía en cinco miembros. Para contar con el valor de intensidad de TCA o de absorción de aroma de un miembro, se precisó que por lo menos dos de los cinco miembros registraran una respuesta. Si dos o más miembros registraban una respuesta, las respuestas se promediaban y se registraban. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2**Estudio cualitativo de eliminación de TCA: vino**

Estructura del adsorbente	Cation de compensación	Relación de sílice/aluminio	Nivel de adsorbente (mg/g de vino)	Concentración de TCA (ng/l de vino)	Clasificación sensorial dirigida a TCA (Panel; escala 0-7)	Contaminación/eliminación de aroma por absorción de aroma promedio ¹	
						Clasificación sensorial de TCA (0: nada de TCA, 7: TCA máximo)	Eliminación de aroma por absorción de aroma (0: sin eliminación por absorción de aroma, 7: sin aroma)
FAU	H ⁺	80	0,08	0	0	0,00	0,00
FAU	H ⁺	80	0,04	62,5	2	0,00	0,00
FAU	H ⁺	80	0,08	250	4	0,00	0,00
FAU	H ⁺	30	0,04	62,5	2	1,40	0,00
MFI	NH ₄	280	0,08	0	0	0,00	0,00
MFI	NH ₄	280	0,04	62,5	2	2,80	0,00
MFI	NH ₄	280	0,08	250	4	3,80	0,00
ninguna	-	-	0	62,5	2	0,40	0,00
ninguna	-	-	0	62,5	2	4,00	0,00
ninguna	-	-	0	250	4	4,80	0,00
ninguna	-	-	0	250	4	5,20	0,00

¹ Promedio de 5 miembros del panel sensorial. Criterio mínimo de respuesta de 2 miembros requerido antes de promediar la respuesta.

Los resultados mostrados en la tabla 2 demuestran que el adsorbente de faujasita que tenía una relación de sílice/alúmina de 80 dio un buen resultado con respecto a la eliminación de TCA sin eliminación de aroma por absorción de aroma. No se detectó aroma a TCA por parte del panel de las muestras de 62,5 ni de 250 ng/l tratadas con esta zeolita. Además, no se detectó eliminación de aroma por absorción de aroma en ninguna de las muestras.

Ejemplo 3

Según este ejemplo, se estudió el cambio cuantitativo en el perfil de aroma de un vino tratado con H⁺-faujasita. Se eligió para este trabajo un Cabernet Sauvignon y se determinó un perfil de aroma de referencia de cuarenta y ocho moléculas de aroma (mostradas en la tabla 3), encontradas habitualmente en vino y consideradas importantes por parte de una serie de fabricantes de vino, utilizando procedimientos analíticos cuantitativos. En el vino no tratado, cuarenta y una de las cuarenta y ocho moléculas de aroma se encontraban en concentraciones detectables en el vino no tratado.

Tabla 3**Moléculas de aroma evaluadas**

3-metilpentanol	eugenol	vainillina	butanoato de etilo
alcohol furfúrico	isoeugenol	acetovainillona	succinato de etilo
1-octen-3-ol	vainillato de metilo	decanoato de etilo	metionol
maltol	laurato de etilo	linalool	octanoato de etilo
4-etilfenol	siringaldehído	cis-3-hexenol	hexanoato de etilo
metilguayacol	palmitato de etilo	trans-3-hexenol	Acetato de isoamilo
geraniol	fenilacetaldehído	furfural	hexanol
4-etilguayacol	5-metilfurfural	etilvalina	triptofol
cis-lactona del roble	b-damascenona	acetato de fenetilo	lactato de etilo
2-aminoacetofenona	guayacol	acetato de fenetilo	lactato de etilo
trans-lactona del roble	vainillato de etilo	acetato de hexilo	2-feniletanol
siringol	heptanol	alcohol bencílico	alcohol isoamílico

Se extrajo una parte alícuota de un litro del Cabernet Sauvignon de referencia y se preparó añadiendo 0,1 gramos de H⁺-faujasita en polvo que tenía una relación de Si/Al de 80. La muestra se mezcló después completamente y el polvo se dejó sedimentar. Una vez sedimentado, el vino tratado se filtró a través de una almohadilla de fibra de vidrio para eliminar la zeolita. De cada muestra de un litro filtrada se extrajeron 100 mililitros y se enviaron al laboratorio para la cuantificación del aroma. La figura 1 presenta los resultados de los perfiles de aroma de las muestras de vino tratado con zeolita y sin tratar. Como puede observarse, los perfiles de aroma de las dos muestras son bastantes similares. Estos datos apoyan los resultados cualitativos con respecto a la carencia de eliminación de aroma por absorción de aroma encontrada en el ejemplo 2. De estas cuarenta y una moléculas de aroma encontradas en el vino de referencia, solo tres (octanoato de etilo, decanoato de etilo y cis-lactona de roble) pueden haberse reducido en una cantidad organolépticamente significativa.

Ejemplo 4

Según este ejemplo, se midieron cuantitativamente la capacidad de una H⁺-faujasita para eliminar TCA de vino y la velocidad de dicha eliminación. Una mezcla de un vino French Colombard sin contaminar no sorbatado se dividió en partes iguales en una mitad que servía como referencia y a la otra mitad se añadió TCA a una concentración de 500 ng por litro (partes por trillón). Cada botella se agitó y se dejó asentar durante 24 horas antes de continuar con el experimento.

Se evaluaron cinco niveles de faujasita en polvo (0,0, 0,25, 0,50, 0,75 y 1,00 gramos por litro de vino) para determinar su capacidad de eliminación de TCA. Cada tratamiento consistía en disponer 75 ml del vino contaminado con 500 ng de TCA por litro en una botella de vidrio de 40 x 80 mm que contenía la cantidad apropiada de polvo adsorbente.

Para determinar la velocidad de adsorción de TCA, se analizaron partes alícuotas de cada vino tratado para determinar el TCA utilizando CGEM/SPME después de tiempos de contacto de vino/adsorbente de 0, 1, 5 y 25 horas. Para el tiempo de contacto de 0 horas, las muestras se filtraron inmediatamente a través de una almohadilla de filtro de fibra de vidrio para eliminar la zeolita en polvo. El filtrado se dispuso inmediatamente en un vial de espacio de cabeza de 30 ml de CG/EM, sellado herméticamente con una tapa de diafragma y se invirtió cuatro veces. Todos los tratamientos, incluidos la muestra sin adsorbente, se filtraron y se prepararon de esta forma. Después de preparar todos los viales de espacio de cabeza para la muestra de tiempo 0, los viales se dispusieron rápidamente en el automuestreador de CG/EM para realizar el análisis de TCA mediante técnica de SPME.

La secuencia vino seguida por las muestras de 1, 5 y 25 horas. Los resultados de este análisis se representan en la figura 1 e indican que la eliminación de TCA tuvo lugar muy rápidamente después de la aplicación de los polvos de zeolita. Los resultados indican que un promedio de más del 97% del TCA se eliminó inmediatamente. Después de esta eliminación rápida inmediata, la velocidad de eliminación de TCA pareció disminuir

gradualmente y aproximarse a una asíntota a lo largo del periodo de tratamiento de 25 horas. La velocidad de eliminación de TCA y la cantidad eliminada fueron sustancialmente superiores a las velocidades y las cantidades eliminadas utilizando tecnologías de remedio competitivas. Incluso la cantidad de tratamiento más reducida de 0,25 gramos de faujasita por litro eliminó más de 310 nanogramos de TCA por litro de vino.

Ejemplo 5

Según este ejemplo, se llevó a cabo un ensayo para cuantificar la capacidad de eliminación de TCA del vino de varios adsorbentes sin afectar a los aromas deseados del vino. Como en el ejemplo 3, se seleccionaron para el análisis cuarenta y ocho moléculas de aroma (mostradas en la tabla 4) que se encuentran habitualmente en el vino y que se consideran importantes por parte de una serie de fabricantes de vino.

Se utilizaron para esta investigación adsorbentes de faujasita que tenían relaciones de Si/Al que variaban de 5,1 a 80 con concentraciones de adsorbentes que variaban de 0,01 a 0,10 gramos por litro de vino. Las muestras se prepararon del mismo modo que en el ejemplo anterior, manteniendo el tiempo de contacto y la concentración de adición de TCA constantes a 24 horas y 20,4 ng/l, respectivamente. Los análisis para determinar concentraciones de TCA y de moléculas de aroma se realizaron utilizando procedimientos de CG/EM, obteniéndose los resultados de TCA mostrados en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

Adsorbente	Relación de Si/Al	Adsorbente (g de adsorbente/l de vino)	TCA (ng/l)
Ninguno	N/A	0	20,40
	80	0,01	1,86
		0,03	1,67
		0,06	3,58
		0,10	1,77
	60	0,01	4,93
		0,03	3,97
		0,06	4,01
H ⁺ -FAU		0,10	1,80
	30	0,01	5,68
		0,03	5,16
		0,06	4,52
		0,10	4,94
	5,1	0,01	14,90
		0,03	12,12
		0,06	10,51
		0,10	8,97

Un análisis de estos resultados muestra que las zeolitas faujasita que tenían relaciones de Si/Al superiores a 5 dieron mejores resultados en la eliminación del TCA del vino. Los resultados también mostraron que la medida de la eliminación de TCA estaba muy poco influenciada por las concentraciones de adsorbente, siempre que la faujasita tuviera una relación de Si/Al de 20 o superior (figura 3).

De los 48 compuestos considerados importantes en el aroma del vino, se detectaron 30 en el French Colombard utilizado en este estudio. De estos 30, seis (6) parecieron reducir su concentración debido a la adición del adsorbente (véase la tabla 5).

Tabla 5

		Compuesto de aroma (ppb (nanogramo/ml))						
	Relación de Si/Al	Adsorbente (g de adsorbente/l de vino)	hexanoato de etilo	octanoato de etilo	acetato de hexilo	acetato de fenetilo	decanoato de etilo	b-damascenona
Ninguno	N/A	0	1061	822	340	241	24,43	4,03
	80	0,01	1017	77	297	261	7,23	1,90
		0,03	870	64	249	221	4,81	1,07
		0,06	766	44	166	201	3,97	0,91
		0,10	607	49	159	156	3,71	1,60
	60	0,01	1046	165	328	275	8,86	1,61
		0,03	918	109	276	235	8,21	1,21
		0,06	920	132	263	214	7,44	1,10
H ⁺ FAU		0,10	998	122	243	217	4,51	0,88
	30	0,01	1071	228	349	253	10,99	1,84
		0,03	1044	184	292	210	11,28	1,46
		0,06	943	163	258	198	8,83	1,18
		0,10	890	173	242	172	9,61	1,82
	5,1	0,01	1086	622	325	235	16,45	3,67
		0,03	1095	501	360	252	18,30	3,73
		0,06	1144	413	360	253	11,66	1,97
		0,10	1120	359	324	224	13,02	2,07

- De estos seis compuestos, las concentraciones de los ésteres etílicos parecieron reducirse al máximo. La eliminación de hexanoato de etilo (un compuesto que se ha descrito que tiene un olor fresco afrutado a pino) se representa en la figura 4 y se ilustra cómo se redujo de forma distinta un compuesto de aroma deseado con respecto a la concentración de faujasita y la relación de Si/Al en comparación con la medida de la reducción de TCA. Significativamente, esta diferencia en la respuesta de eliminación del compuesto de aroma frente al TCA permite al experto en la materia maximizar la eliminación del TCA minimizando simultáneamente la eliminación de una molécula de aroma deseada. Los expertos en la materia serán capaces de comparar, de esta forma, el gráfico de remedio del TCA (figura 3) y la respuesta de eliminación de hexanoato de etilo (figura 4) para determinar las cantidades de adsorbente y las relaciones de Si/Al necesarias para optimizar la retención de compuestos de aroma deseados y la eliminación de componentes de sabor/aroma no deseados.
- Utilizando la información del ejemplo 5, este ejemplo demuestra un enfoque de modelo matemático para minimizar la eliminación de moléculas de aroma agradables maximizando simultáneamente la eliminación de TCA por medio de una caracterización conveniente para respuestas múltiples. Utilizando JMP versión 5.1.1 (un paquete estadístico comercial creado por SAS Institute Inc., 100 SAS Campus Drive, Cary, NC 2751302414), la reducción de cada uno de los aromas y de TCA se consideró una respuesta controlada potencialmente por los factores de relación de Si/Al y de concentración de faujasita. Las funciones de conveniencia del aroma se establecieron como dianas de la concentración de aroma original del vino, o se configuraron como "cuanto mayor, mejor (HTB)" cuando fuera apropiado. La función de conveniencia de TCA se configuró como "cuanto menor, mejor (LTB)". Se crearon gráficas del perfil de predicción para todos los datos de aroma y de TCA junto con sus funciones de conveniencia asociadas y la conveniencia general se maximizó. Una relación de Si/Al de aproximadamente 11 y una cantidad de adsorbente de 0,02 gramos por litro se predijo como "óptima" en la conveniencia general maximizada. Además, se predijo una reducción teórica de TCA de 20,4 a menos de 2,5 ng/l (es decir, >87% de eliminación de TCA) mientras que el perfil de aroma se conservaba sustancialmente. Como puede observarse en la tabla 6, el modelo de conveniencia general maximizado dio como resultado una retención teórica buena de las seis concentraciones de moléculas sensibles al adsorbente.

Tabla 6

Molécula de aroma deseada	Control no tratado	Tratado con H ⁺ -faujasita
	todos los valores en µg/l de vino	
hexanoato de etilo	1061	1087
octanoato de etilo	822	460
acetato de hexilo	340	341
acetato de fenetilo	241	244
decanoato de etilo	24,43	15
b-damascenona	4,03	2,95

- 5 Claramente, el uso combinado de diferencias de adsorción en zeolita entre moléculas y esta técnica multivariada pueden minimizar el efecto negativo del tratamiento de reducción de TCA sobre los aromas deseables. La capacidad para mantener el perfil de aroma original del producto se ilustra adicionalmente en la figura 5, en la que las 30 concentraciones de moléculas de aroma que pueden detectarse en el estudio del French Colombard se representan para el control no tratado y el vino tratado con faujasita optimizado de forma multivariada.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para eliminar 2,4,6 tricloroanisol (TCA) de una bebida que comprende poner en contacto dicha bebida con un tamiz molecular que es una zeolita-Y (faujasita) que presenta una relación de Si/Al de por lo menos 5.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular presenta una relación de Si/Al superior a 10.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la bebida es vino.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita-Y se utiliza a una concentración de 0,001 a 1 gramos por litro.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de mezclar el tamiz molecular con la bebida durante un periodo especificado comprendido entre segundos y horas y separar a continuación el tamiz molecular de la bebida.
- 20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la bebida se hace pasar a través de un lecho que comprende el tamiz molecular.
- 25 7. Dispositivo para remediar la contaminación por TCA en una bebida que comprende un tamiz molecular que es una zeolita Y (faujasita) que presenta una relación de Si/Al de por lo menos 5 en una cantidad eficaz para remediar la contaminación por TCA en dicha bebida, caracterizado por que el dispositivo es una bolsita.
- 30 8. Dispositivo para remediar la contaminación por TCA en una bebida que comprende un tamiz molecular que es una zeolita Y (faujasita) que presenta una relación de Si/Al de por lo menos 5 en una cantidad eficaz para remediar la contaminación por TCA en dicha bebida, caracterizado por que el dispositivo es una varilla de inmersión.
- 35 9. Dispositivo para remediar la contaminación por TCA en una bebida que comprende un tamiz molecular que es una zeolita Y (faujasita) que presenta una relación de Si/Al de por lo menos 5 en una cantidad eficaz para remediar la contaminación por TCA en dicha bebida, caracterizado por que el dispositivo es un dispositivo de embudo a través del que se vierte una bebida antes de su consumo.
- 40 10. Dispositivo para remediar la contaminación por TCA en una bebida que comprende un tamiz molecular que es una zeolita Y (faujasita) que presenta una relación de Si/Al de por lo menos 5 en una cantidad eficaz para remediar la contaminación por TCA en dicha bebida, caracterizado por que el dispositivo es un dispositivo de cierre que puede eliminar el TCA presente en un recipiente de bebida.
- 45 11. Dispositivo de cierre según la reivindicación 10 que comprende dicho tamiz molecular y un corcho natural, aglomerado, compuesto o sintético.
12. Dispositivo de cierre según la reivindicación 10 que comprende dicho tamiz molecular y un revestimiento de tapón de rosca.

Cabernet Sauvignon tratado con faujasita
Perfil de AROMA

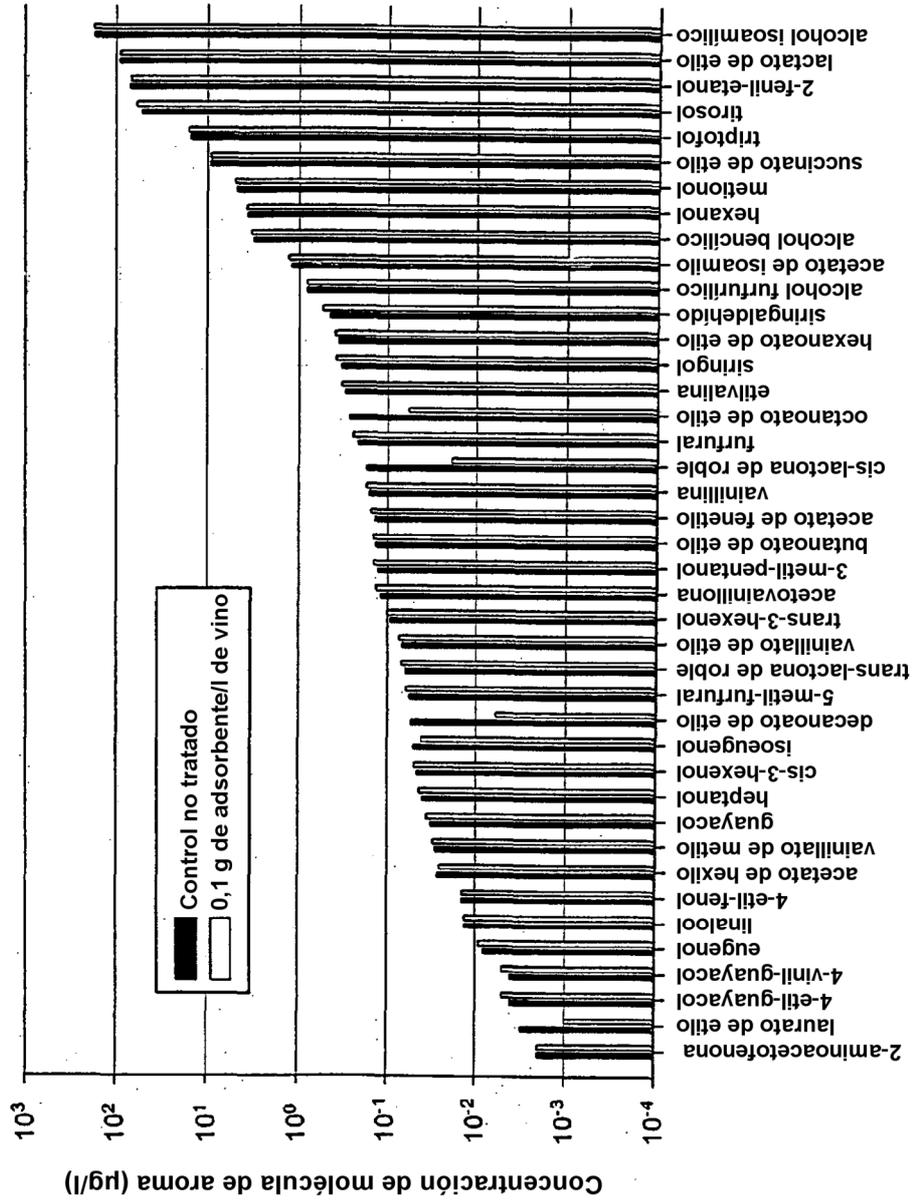


Figura 1

Ensayo cuantitativo de adsorción de TCA en vino
Concentración de TCA frente al tiempo y cantidad de H+-faujasita

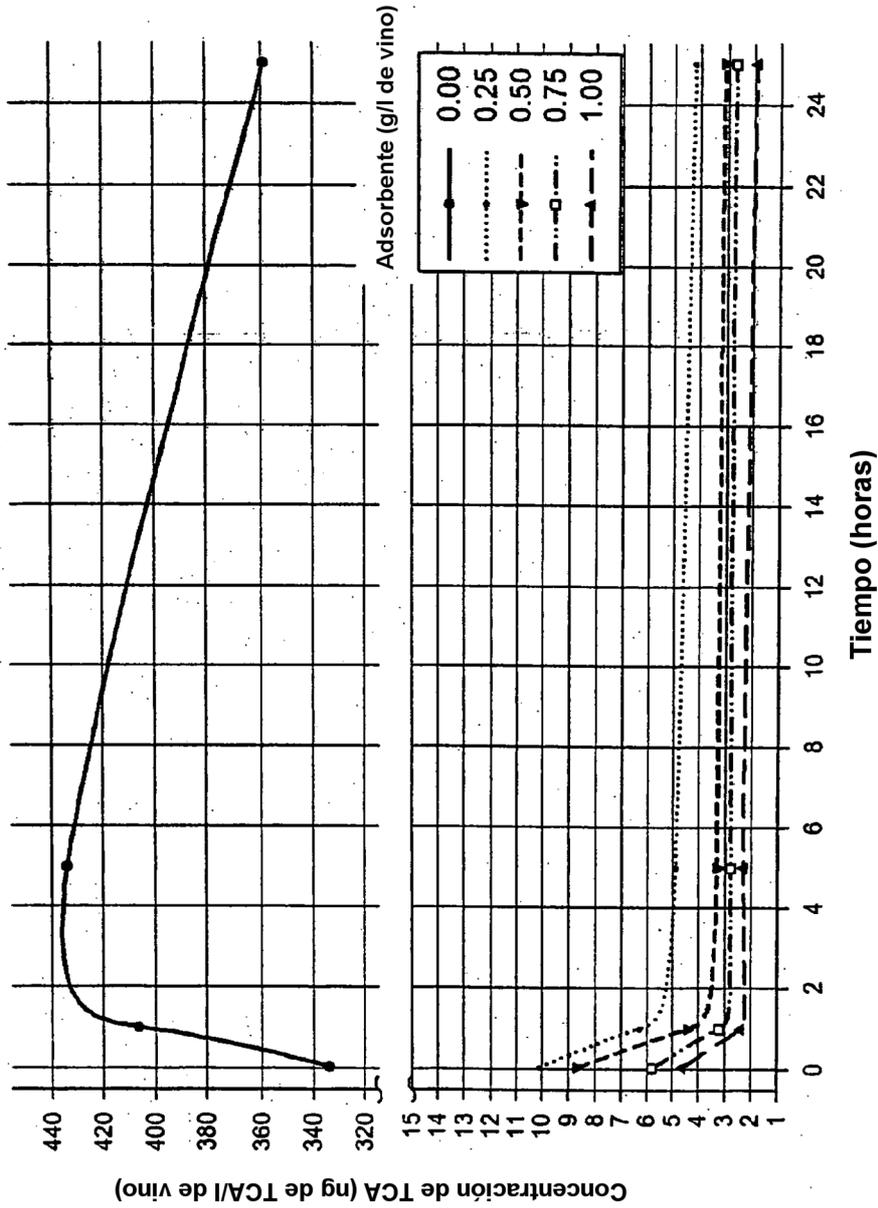


Figura 2

Adsorción de TCA

Cantidad de adsorbente frente a relación de Si/Al

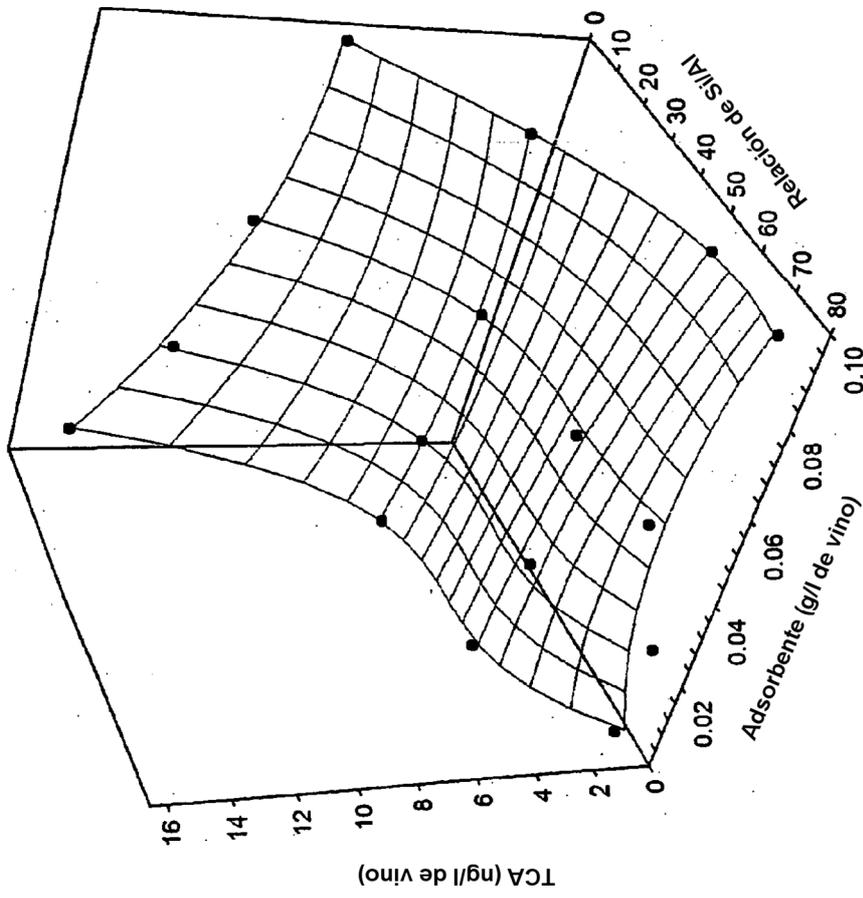


Figura 3

Eliminación de TCA - Eliminación de aroma por absorción de aroma

Hexanoato de etilo frente a cantidad de adsorbente y relación de Si/Al

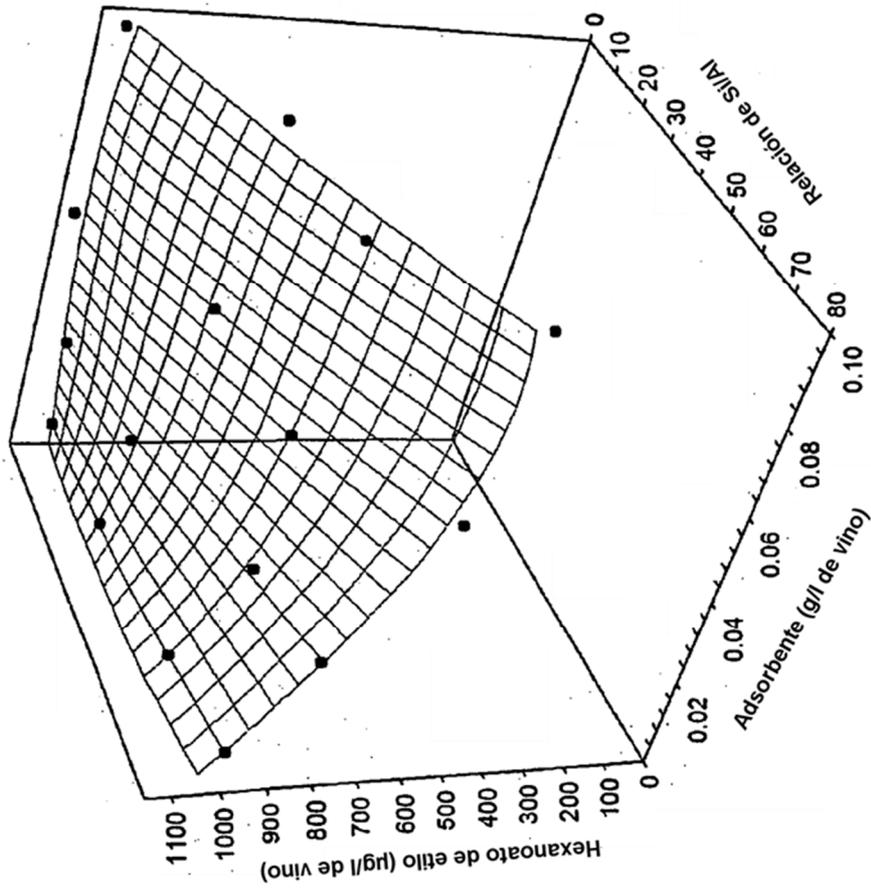


Figura 4

**French Colombard tratado con faujasita
Perfil de AROMA**

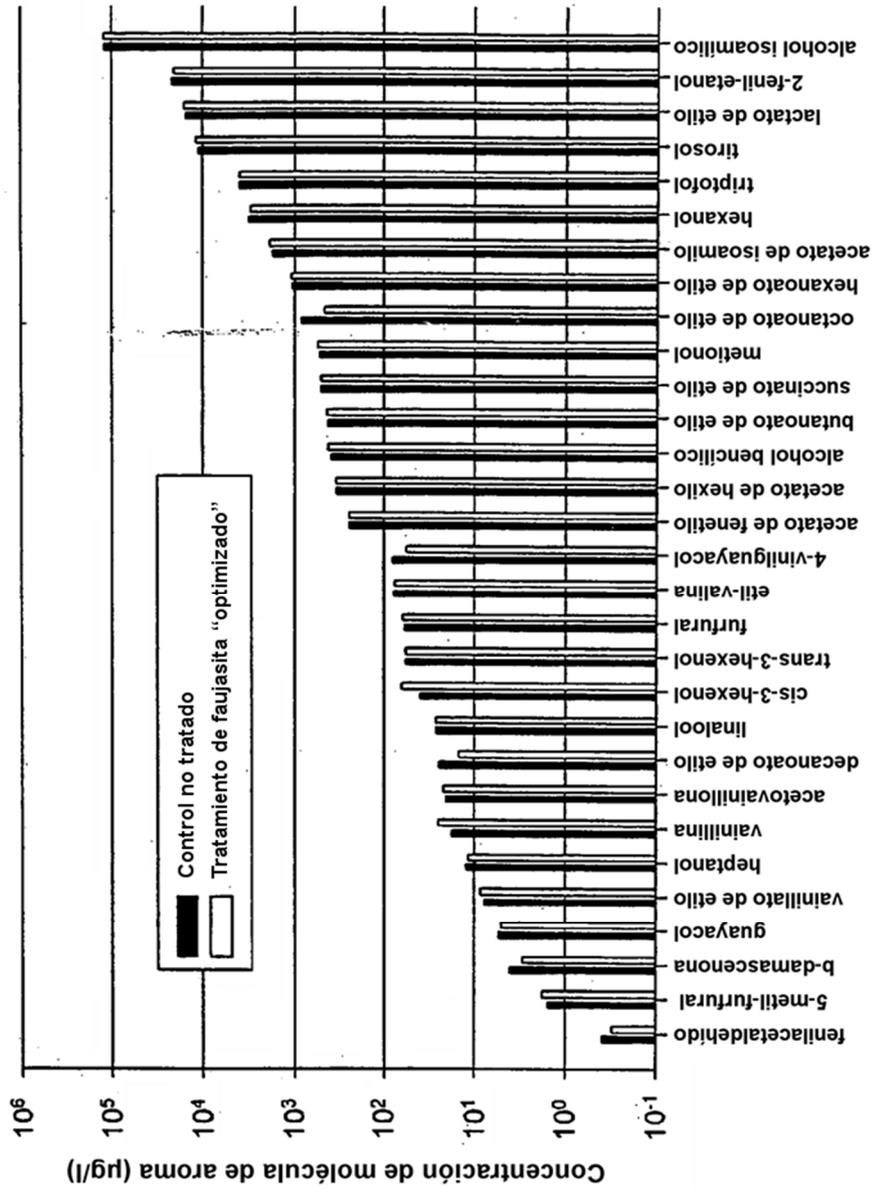


Figura 5