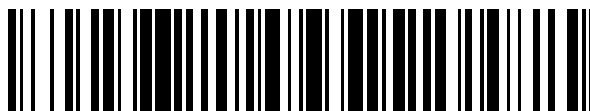


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 950**

51 Int. Cl.:

B01D 11/02 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)
A23L 27/10 (2006.01)
A23L 27/00 (2006.01)
A23L 33/10 (2006.01)
A23L 33/105 (2006.01)
A23P 10/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2012 PCT/US2012/034458**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12145631**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2012 E 12735672 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2699114**

54 Título: **Encapsulación de extracto en partículas porosas**

30 Prioridad:

22.04.2011 US 201161478261 P

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

28.09.2018

73 Titular/es:

**PEPSICO, INC. (100.0%)
700 Anderson Hill Road
Purchase, New York 10577, US**

72 Inventor/es:

**CLARK, ANTHONY JAMES;
FRENCH, JUSTIN ANDREW;
GEORGE, EAPEN;
GROVER, JULIE ANNE;
TIWARI, RASHMI y
YEP, GREGORY LEE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 683 950 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

Encapsulación de extracto en partículas porosas

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un aditivo alimentario que comprende un extracto depositado dentro de partículas de sílice porosas como se reivindica en la reivindicación 1, cuyo procedimiento comprende una etapa de extracción con fluido supercrítico. En particular, esta invención se refiere a un procedimiento en el que el extracto, particularmente un extracto fugaz, y a menudo un extracto ingerible, de un procedimiento de extracción con fluido supercrítico se recupera depositando el extracto dentro de los poros de una partícula de sílice porosa. En muchos casos, la partícula porosa resultante es adecuada para uso directo como un aditivo alimentario (como un aroma o aromatizante) o como un nutracéutico.

15 ANTECEDENTES

La extracción es una operación unitaria ampliamente utilizada para eliminar selectivamente un material de un sólido o líquido. La extracción de constituyentes de aroma y fragancia de productos naturales usando disolventes orgánicos es un ejemplo común.

La extracción con fluido supercrítico (EFS) es otro procedimiento de extracción que utiliza un fluido supercrítico para extraer selectivamente un material de un sólido o líquido. Un fluido supercrítico es un líquido o un gas en condiciones atmosféricas normales, pero existe como una sola fase fluida homogénea por encima de su temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) (conocida como la región de fluido supercrítico). Como se usa en el presente documento, la frase "fluido supercrítico" puede ser una sustancia pura o una mezcla de dos o más sustancias.

Los fluidos supercríticos tienen una capacidad significativa para disolver sustancias. La capacidad de un fluido supercrítico para disolver selectivamente una sustancia durante el procedimiento de extracción está influenciada por las condiciones específicas de presión y temperatura dentro de la región de fluido supercrítico a la que se realiza la extracción y por las propiedades físicas y químicas particulares del extractante objetivo. De hecho, es esta sensibilidad de dicha solubilidad a cambios modestos en la temperatura y la presión lo que ha aumentado el interés en la EFS como herramienta de separación.

Otro aspecto que ha aumentado el interés en la EFS es que, al seleccionar un disolvente supercrítico con una temperatura crítica (T_c) apropiada, el procedimiento de extracción se puede realizar a una temperatura relativamente baja, minimizando y posiblemente evitando la desnaturalización o descomposición de compuestos sensibles al calor y la pérdida de componentes volátiles. Como resultado, la extracción con fluido supercrítico es una técnica que ha ganado aceptación para la extracción de productos naturales, particularmente productos para uso como aditivos alimentarios o como nutracéuticos.

El procedimiento de EFS consta en general de dos etapas esenciales: la extracción del componente (el extracto) de una sustancia y la separación del extracto del fluido supercrítico.

En general, la sustancia para el procedimiento de extracción se coloca en un recipiente de extracción y se pone en contacto con un fluido supercrítico en una condición específica de presión y temperatura dentro de la región de fluido supercrítico. Para las sustancias sólidas, la extracción se realiza habitualmente de forma discontinua; para las sustancias líquidas, la extracción también puede ser discontinua, pero de forma alternativa puede ser continua.

Después de la extracción, el fluido supercrítico, que ahora contiene el material extraído de la sustancia (el extracto), se pasa a través de un separador y, al reducir la presión y/o cambiar la temperatura, la capacidad del fluido para retener el extracto en disolución se reduce y se produce una separación entre el fluido de extracción y el extracto. Por lo tanto, en muchos casos se lleva a cabo una expansión de todo el fluido utilizado para la extracción con el fin de separarlo en estado gaseoso del producto extraído, que normalmente permanece en estado líquido. Debido a la capacidad de eliminar sustancialmente todo el fluido de extracción del material extraído (el extracto), la EFS es a menudo una alternativa preferente a las extracciones líquidas que utilizan disolventes orgánicos, particularmente en aplicaciones para recuperar productos destinados al uso en un producto alimenticio o un producto nutracéutico.

La extracción con disolvente, incluida la extracción con fluido supercrítico, se ha utilizado para recuperar una variedad de constituyentes ingeribles, incluyendo fragancias, aromas, vitaminas, antioxidantes, cafeína, lípidos y similares de fuentes naturales como plantas y tejidos animales (materiales vegetales y materiales animales). Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los materiales vegetales y los materiales animales incluyen cualquier material que se produce o recupera, directa o indirectamente, de una fuente vegetal o animal. Dichos materiales vegetales incluirían como ejemplos no limitantes semillas, follaje, raíces, cortezas y frutos, tanto crudos como procesados de cualquier manera, así como materiales derivados de dichos materiales, tales como aceites de cocina y otros subproductos. De una manera similar, los materiales animales incluyen como ejemplos no limitantes tejidos, incluyendo órganos y componentes esqueléticos, tanto crudos como procesados de

- 5 cualquier manera, así como materiales derivados de dichos materiales, tales como aceites de cocina y otros subproductos. Problemas potenciales del uso de dichos procedimientos de extracción, incluyendo la extracción con fluido supercrítico, son el procesamiento posterior a la extracción necesario para recuperar el extracto y las complicaciones presentadas por el posterior almacenamiento y manipulación del extracto. Dicho procesamiento y posterior almacenamiento y manipulación a menudo pueden causar la degradación de los extractos después de la extracción, particularmente con respecto a aromas volátiles delicados y compuestos bioactivos.
- 10 De hecho, la recuperación y la estabilidad de almacenamiento de los extractos fugaces plantean un problema particular. Los extractos fugaces son extractos que es probable que se evaporen (debido a su alta volatilidad) o se deterioren (a menudo debido a su susceptibilidad a la oxidación o susceptibilidad incluso a pequeños cambios en la temperatura) en un período de tiempo más corto que el tiempo antes del cual se utilizará debido al tiempo empleado durante el envío o en el almacenamiento de inventario.
- 15 El procedimiento general de uso de la extracción supercrítica con dióxido de carbono en la industria de procesamiento de alimentos se ha descrito en 2002 por Raventos, *et al.* (M. Raventos, *et al.*, Application and Possibilities of Supercritical CO2 Extraction in Food Processing Industry: An Overview, Food Sci Tech Int. Vol. 8 (5) (2002) 269-284).
- 20 La patente de EE. UU. 4.198.432 describe el uso de la extracción con fluido supercrítico para extraer constituyentes de aroma y fragancia de especias naturales tales como pimienta negra, clavo, canela y vainilla.
- 25 La patente de EE. UU. 4.640.841 describe un procedimiento para extraer resinas de amargor potencial del lúpulo utilizando dióxido de carbono supercrítico, absorbiendo las resinas extraídas en un absorbente como la bentonita en un tanque y eliminando el absorbente saturado del tanque.
- 30 La patente de EE. UU. 5.961.835 describe un procedimiento en el que una sustancia que se va a separar se pone en contacto primero con un fluido supercrítico en un extractor, después de lo cual el fluido supercrítico que contiene los compuestos que sale del extractor se somete a nanofiltración para recuperar un flujo de permeado que contiene los compuestos ligeros y un flujo de retenido que contiene compuestos más pesados.
- 35 La patente de EE. UU. 6.506.304 describe un procedimiento para recuperar el fluido supercrítico de una mezcla que contiene el fluido supercrítico y un soluto (extracto) que incluye poner en contacto la mezcla con una membrana de tamiz molecular a una temperatura y una presión de una región crítica del fluido supercrítico y cerca de un punto crítico del fluido supercrítico de manera que se genera un permeado rico en el fluido supercrítico y un retenido que tiene una concentración enriquecida del soluto en el fluido supercrítico.
- 40 Sanganwar, Ganesh P. y Gupta, Ram B., "Dissolution-Rate enhancement of fenofibrate by adsorption onto silica using supercritical carbon dioxide," International Journal of Pharmaceutics, Vol. 360 (2008), pp. 213-218 describe el uso de la extracción supercrítica como una forma de cargar, es decir, adsorber, un fármaco poco soluble en agua, es decir, fenofibrato, sobre un portador de alta área superficial, es decir, sílice fundida no porosa. Al usar la extracción supercrítica como una forma de disolver el fármaco, se evita el problema causado por la contaminación del disolvente de extracción residual en el producto final.
- 45 El documento US 6.709.595 describe un procedimiento e instalación para establecer en estado adsorbido, en un soporte poroso, de los compuestos contenidos en un producto. El documento US 2007/0003492 describe una sílice porosa que soporta la sustancia. El documento WO 2005/110592 describe una partícula de óxido inorgánico mesoporosa cargada con una sustancia activa y revestida con polielectrolito multicapa. El documento EP 1 795 075 describe un procedimiento para la preparación de aditivos alimentarios.
- 50 El documento US 2004/0119179 describe un procedimiento para preparar partículas muy finas que contienen al menos un principio activo insertado en una molécula huésped y un dispositivo para implementar dicho procedimiento.
- 55 El documento US 2005/0274671 describe un procedimiento para preparar compuestos para la interacción de una sustancia activa apenas soluble en un medio acuoso con un soporte poroso.
- 60 El documento WO2004/006967 describe una composición extruida capaz de liberar un perfume o fragancia cuando está en contacto con agua.
- 60 El documento US 2.925.344 describe un concentrado de especias.
- El documento JP2002226445 describe un procedimiento para extraer sustancias de tipo capsaicinoide que comprende el tratamiento de extracción de cayena.
- 65 El documento JPH078202 describe un procedimiento para producir un extracto de especias.

Fujii *et al.* (Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 1996, 60, 12, 1945-1949) describen el efecto de las propiedades de adsorción de soluto en su separación del dióxido de carbono supercrítico con una membrana de sílice porosa delgada.

5 Finalmente, la solicitud de patente de EE. UU. pendiente con n.º de serie 12/723.100, titulada "Anti-Caking Agent for Flavored Products", presentada el 12 de marzo de 2010, describe el uso de partículas de sílice mesoporosas en un procedimiento para aromatizar productos alimenticios en el que se carga un aromatizante en los poros de las partículas de sílice.

10 La presente invención implica un procedimiento mejorado para preparar un aditivo alimentario, que comprende extractos depositados dentro de partículas de sílice porosas, particularmente extractos fugaces y especialmente extractos ingeribles producidos a partir de un procedimiento de extracción con fluido supercrítico como se reivindica en la reivindicación 1. El producto producido es adecuado para uso directo como aromatizante, un potenciador de aroma, un potenciador de sabor, fragancia, potenciador de fragancia u otro ingrediente funcional, o como un nutracéutico. El procedimiento también mejora la retención y la integridad del extracto. Este resultado es especialmente importante para extractos fugaces.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

20 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un aditivo alimentario que comprende un extracto, particularmente un extracto fugaz y especialmente un extracto ingerible, depositado dentro de partículas de sílice porosas, cuyo procedimiento comprende:

25 a. realizar una extracción con fluido supercrítico de un material vegetal o un material animal usando un fluido de extracción para proporcionar una mezcla del fluido de extracción y el extracto;

30 b. poner en contacto la mezcla del fluido de extracción y el extracto con un volumen contenido de partículas de sílice porosas adecuadas para el consumo humano, teniendo las partículas de sílice porosas poros de un tamaño que permite la difusión de la mezcla del fluido de extracción y el extracto en las partículas de sílice porosas;

c. reducir la presión o cambiar la presión y la temperatura del fluido de extracción para que el extracto se deposite dentro de los poros de las partículas de sílice porosas;

35 d. separar el fluido de extracción de las partículas de sílice porosas; y

e. proporcionar uno o más revestimientos en la superficie exterior de las partículas porosas.

El procedimiento encuentra una utilidad particular en la recuperación de extractos fugaces y extractos ingeribles.

40 El procedimiento encuentra una utilidad particular en la recuperación de extractos ingeribles.

La descripción también se refiere a las partículas porosas que contienen el extracto capturado dentro de los poros de las partículas como un producto de los diversos procedimientos.

45 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

50 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de la presente divulgación como se describe con más detalle a continuación.

La figura 2 es otro diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de la presente divulgación como se describe con más detalle a continuación.

55 La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento experimental de extracción con dióxido de carbono supercrítico usado en relación con los ejemplos de referencia 3 y 4.

La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento experimental de extracción de dióxido de carbono supercrítico usado en relación con el ejemplo de referencia 3.

60 La figura 5 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento experimental de extracción con dióxido de carbono supercrítico usado en relación con los ejemplos de referencia 3 y 4.

65 La figura 6 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento experimental de extracción con dióxido de carbono supercrítico usado en relación con los ejemplos de referencia 3 y 4.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5 El uso de la extracción con fluidos para recuperar constituyentes fugaces, incluidos constituyentes fugaces ingeribles tales como fragancias, aromas, potenciadores de aroma, potenciadores de fragancia, potenciadores de sabor, antioxidantes, vitaminas, bioactivos, ingredientes funcionales, nutracéuticos, fitoquímicos, saborizantes y colores naturales y similares de fuentes naturales como plantas, fuentes marinas y tejido animal se ha generalizado. Un extracto o constituyente ingerible es aquel que puede ser ingerido de forma segura por un animal, incluidos los seres humanos.

10 Los fluidos que se consideran inocuos con respecto al sabor, la salud y la composición química son particularmente adecuados para su uso como disolvente de extracción en relación con la presente invención. Una lista no exhaustiva de fluidos de extracción potenciales incluye dióxido de carbono, agua, etano, propano, óxido nitroso, etileno, trifluorometano y tetrafluoroetano. El dióxido de carbono es el fluido de elección dada su ausencia de toxicidad, bajo riesgo de explosión, gran disponibilidad a bajo costo y alta solvencia en su estado supercrítico.

15 La invención también contempla el uso de codisolventes compatibles (también denominados agentes de arrastre) tales como agua, etanol y propilenglicol, para aumentar la solubilidad del extracto deseado (por ejemplo, para potenciar la selectividad) en un fluido de extracción supercrítico. De nuevo, se deben usar codisolventes que se consideren inocuos en lo que respecta al sabor, la salud y la composición química.

20 Los fluidos supercríticos, en particular, opcionalmente en mezcla con los codisolventes o agentes de arrastre enumerados anteriormente, poseen en general la capacidad de extraer los componentes deseados de una variedad de sustancias, a menudo composiciones naturales tales como materiales vegetales, fuentes marinas y tejido animal, al tiempo que limitan o evitan cualquier cambio químico en el extracto como consecuencia de la extracción. Esto es particularmente ventajoso con respecto a extractos fugaces y extractos ingeribles.

25 El punto crítico del dióxido de carbono es 7,38 MPa a 304,7 °K (aproximadamente 31 °C). La información correspondiente con respecto al punto crítico de otros fluidos adecuados para uso en el procedimiento de extracción, cuando se lleva a cabo la extracción bajo condiciones de fluido supercrítico en relación con la presente invención, se puede determinar fácilmente a partir de la bibliografía científica. Como se ha mencionado, el dióxido de carbono es el fluido de elección y la EFS llevada a cabo con dióxido de carbono se realiza en general a una presión entre su P_c y 35 MPa y a una temperatura entre su T_c y 120 °C. Un procedimiento de extracción que utiliza extracción con fluido supercrítico a una presión superior a 10 MPa es típico.

35 En sus aspectos más amplios, la presente invención no está limitada por la naturaleza del propio procedimiento de extracción supercrítica. Más bien, el procedimiento de extracción supercrítica simplemente constituye el procedimiento mediante el cual se produce la mezcla de un fluido de extracción y el extracto. Como resultado, en sus aspectos más amplios, la presente invención no se limita a ningún aparato específico ni a ningún procedimiento específico para llevar a cabo la extracción con fluido supercrítico, que se puede llevar a cabo de cualquier manera conveniente y aceptable de forma discontinua o continua.

40 No obstante, el uso de la extracción supercrítica en combinación con los otros aspectos de procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso, ya que el procedimiento de extracción supercrítica presenta una integración única entre la separación inicial del extracto de su fuente natural y la posterior recuperación del extracto de los poros de las partículas de sílice porosas, como se describe con más detalle a continuación en el presente documento.

En el contexto de la extracción supercrítica, en particular, la patente de EE. UU. 7.648.635, por ejemplo, describe un procedimiento y un dispositivo relacionado para llevar a cabo una extracción con fluido supercrítico.

50 En un sistema discontinuo, la sustancia que se va a someter a extracción y el fluido de extracción supercrítico, se pueden simplemente agregar al extractor, es decir, a menudo un recipiente a alta presión, equipado opcionalmente con algún medio para agitar su contenido, y se deja que la mezcla alcance un nivel de equilibrio de material extraído (extracto) en el fluido de extracción supercrítico. Para sustancias sólidas, el material se convierte en general en una forma extraíble mediante trituración, molienda, descamación u otra técnica conveniente de reducción de tamaño. A continuación, el fluido de extracción que lleva el extracto se separa de la sustancia residual que se ha sometido a la extracción. En un procedimiento de extracción continua, el fluido de extracción se puede pasar poniéndolo en contacto con la sustancia líquida que se está tratando en contracorriente o en corriente paralela.

60 Como comprenderán los expertos en la técnica, si la presión, temperatura y tiempo de residencia para llevar a cabo una extracción con fluido supercrítico de cualquier sustancia específica no se conoce, se puede determinar fácilmente mediante experimentación rutinaria. Al igual que con la presión y la temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento de extracción, si tampoco se conoce la proporción de tratamiento entre el fluido de extracción y la sustancia que se está tratando, también se puede determinar mediante experimentación rutinaria.

65 Como apreciarán los expertos en la técnica, a menudo es preferente llevar a cabo la extracción con fluido supercrítico a temperaturas más bajas como una forma de minimizar cualquier pérdida o degradación de extractos

fugaces, incluyendo extractos potencialmente sensibles al calor. Como resultado, se pueden realizar muchas extracciones entre 30 °C y 100 °C y, a menudo, entre 40 °C y 60 °C.

5 De nuevo, en sus aspectos más amplios, la presente invención no se limita a ningún procedimiento específico para llevar a cabo la extracción con fluido supercrítico inicial, que se puede llevar a cabo de cualquier manera conveniente y aceptable de forma discontinua o continua.

10 Después de la extracción con fluido supercrítico inicial, la mezcla del fluido de extracción y el extracto, tal como un extracto fugaz y particularmente un extracto ingerible, se pone finalmente en contacto con partículas de sílice porosas que son adecuadas para el consumo humano, es decir, son adecuadas para la ingestión. Típicamente, las partículas de sílice porosas se retienen en un volumen o recipiente cerrado, tal como un tanque u otro recipiente que puede acomodar la condición (por ejemplo, la temperatura y presión específicas) del fluido que lleva el extracto. En una extracción con fluido supercrítico, la mezcla del fluido de extracción y el extracto estará típicamente a una presión superior a la atmosférica, es decir, a una presión elevada.

15 Habitualmente, las partículas de sílice (dióxido de silicio) porosas son partículas uniformemente porosas que tienen un diámetro de poro sustancialmente uniforme. Estas partículas son adecuadas para la ingestión por animales, particularmente seres humanos.

20 Una clase de partículas de sílice porosas adecuadas puede tener una mesoestructura hexagonal altamente ordenada de poros de tamaño consistente que tienen un diámetro sustancialmente uniforme. El orden de alto nivel de la mesoestructura de los poros es aparente cuando se ven partículas mesoporosas en microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los expertos en la técnica comprenderán que estas no son más que una de las clases de partículas de sílice porosas que se pueden usar en la práctica del procedimiento de la presente invención y que la invención no está limitada solo a partículas de sílice porosas que satisfagan estas características.

25 Como reconocen los expertos en la técnica, las partículas de sílice (dióxido de silicio) porosas que tienen un diámetro de poro sustancialmente uniforme se pueden preparar mediante una variedad de técnicas y la presente invención no depende del uso de ningún procedimiento específico.

30 Por ejemplo, se puede formar una clase de partículas de sílice porosas adecuadas mediante una reacción de condensación catalizada por ácido, que incluye un agente plantilla, típicamente un agente tensioactivo. En un procedimiento adecuado, en particular, una solución ácida, por ejemplo de ácido mineral, de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y etanol se mezcla con una solución de plantilla que contiene etanol, agua y un agente plantilla, tal como un tensioactivo anfifílico, y la mezcla mezclada se calienta mientras se agita. Un ejemplo de un tensioactivo anfifílico adecuado es un copolímero de tres bloques no iónico compuesto por una cadena hidrófoba central de polioxipropileno flanqueada por dos cadenas hidrófilas de polioxietileno. Los tensioactivos anfifílicos adecuados a veces se denominan poloxámeros y están disponibles bajo el nombre comercial Pluronic. La estructura molecular de Pluronic es, en general, $EO_nPO_mEO_n$, con EO representando unidades monoméricas de óxido de etileno, PO representando unidades monoméricas de óxido de propileno, n representando el número promedio de unidades monoméricas de EO y m representando el número promedio de unidades monoméricas de PO. Para Pluronic P104, por ejemplo, n = 27 y m = 61 y el peso molecular (MW) promedio es 5900 g/mol. Para Pluronic F127, por ejemplo, n = 65,2 y m = 200,4 y el peso molecular (MW) promedio es 12600 g/mol.

45 A medida que la mezcla del TEOS y el agente plantilla se agita y se calienta, el tensioactivo forma micelas altamente ordenadas que, tras la eliminación del tensioactivo en una etapa final, finalmente dejan atrás la estructura porosa dentro de la matriz de dióxido de silicio. En un enfoque, después de agitar y calentar, la mezcla TEOS/tensioactivo se aerosoliza en un horno a alta temperatura (en un modo de realización, a una temperatura superior a 250 °C) para producir un polvo. El polvo se calcina luego en un horno a temperatura muy alta (en un modo de realización, a una temperatura superior a 600 °C) hasta que la matriz de polímero se forma completamente y se elimina el tensioactivo y cualquier disolvente restante, dejando un polvo que comprende partículas de dióxido de silicio discretas aproximadamente esféricas con una estructura porosa interna altamente ordenada.

50 Las partículas de sílice aproximadamente esféricas, uniformemente porosas, representan una clase particularmente útil de partículas de sílice porosas para usar en el contexto de preparar un aditivo alimentario de acuerdo con la presente invención. La integridad de dichas partículas aproximadamente esféricas las hace especialmente adecuadas para las altas presiones y los grandes cambios de presión que se producen en el procesamiento que se lleva a cabo en una extracción supercrítica.

60 Las partículas de sílice porosas para uso en la presente invención se pueden separar / clasificar de acuerdo con su diámetro exterior. Las partículas que varían en tamaños de partículas entre 3 y 50 micras de diámetro, habitualmente entre 3 y 20 micras y a menudo entre 3 y 5 micras de diámetro y que tienen tamaños de poros inferiores a 500 nanómetros, habitualmente inferiores a 100 nanómetros, se pueden obtener y son especialmente útiles en la presente invención, especialmente partículas que tienen una forma sustancialmente esférica. Las partículas particularmente adecuadas son aquellas con tamaños de poros altamente ordenados y sustancialmente uniformes que varían entre 1 nanómetro y 100 nanómetros, tales como entre 1 y 50 nanómetros, a menudo entre 2 y

25 nanómetros y habitualmente entre aproximadamente 2 nanómetros y 12 nanómetros. La porosidad de las partículas adecuadas tendrá típicamente un área superficial (área superficial BET) de al menos 200 m²/g, más a menudo al menos 300 m²/g, habitualmente al menos 500 m²/g, a menudo al menos 600 m²/g y particularmente útiles son las partículas con un área superficial porosa de al menos 1000 m²/g y hasta 1400 m²/g y más. En los siguientes ejemplos de referencia 3 y 4 se usó un sustrato de sílice mesoporoso con plantilla en el que el análisis de muestras seleccionadas al azar exhibía un área superficial BET dentro del intervalo de 230 a 430 m²/g.

Las partículas de sílice mesoporosas con un diámetro de poro sustancialmente uniforme de aproximadamente 3 nanómetros se pueden producir usando el procesamiento descrito específicamente anteriormente y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente plantilla. Las partículas mesoporosas con un diámetro de poro sustancialmente uniforme de aproximadamente 10,5 nanómetros se pueden producir usando un agente plantilla que comprende Pluronic P104 con polipropilenglicol añadido al núcleo de la micela. En un modo de realización preferente, en la síntesis se añaden aproximadamente 0,18 gramos de agente de hinchamiento de polipropilenglicol (PPG) por cada gramo de P104. Se pueden usar diferentes agentes plantilla para producir partículas con otros tamaños de poro sustancialmente uniformes.

Para más detalles con respecto a la preparación de materiales de sílice porosos potencialmente adecuados para su uso como partículas porosas ingeribles en relación con la presente invención, véanse las patentes de EE. UU. n.º 5.858.457; 6.334.988; 6.387.453 (RE 41.612); 6.638.885; 7.338.982 y 7.405.315 y la solicitud de patente de EE. UU. pendiente con n.º de serie 12/723.100, publicada como solicitud de patente de EE. UU. n.º 2011-0223297. No obstante, como se mencionó anteriormente, la presente invención no se limita a estos procedimientos, sino que puede aprovechar cualquier procedimiento que sea adecuado para producir partículas de sílice porosas con una porosidad sustancialmente uniforme y especialmente partículas sustancialmente esféricas.

En cualquier caso, las partículas de sílice porosas ingeribles tienen poros de tamaño suficiente para permitir la fácil difusión de la mezcla de fluido de extracción y extracto a través de su volumen. De esta forma, los poros de las partículas de sílice porosas se llenan con una mezcla del fluido de extracción y el extracto.

Con el fin de depositar y retener el extracto en las partículas de sílice porosas ingeribles, se modifican la temperatura y/o la presión de la mezcla del fluido de extracción supercrítico y el extracto. Cuando el procedimiento de extracción emplea un procedimiento de extracción con fluido supercrítico, la mezcla de extracción recuperada de la extracción estará a una presión elevada, aunque a menudo con un valor subcrítico. Típicamente, las propiedades, es decir, temperatura y presión, de la mezcla del fluido de extracción y el extracto se controlan de modo que la mezcla permanezca en estado líquido al menos hasta que la mezcla entre en contacto con las partículas de sílice porosas e impregne la porosidad de las partículas. Finalmente, la presión del fluido de extracción se reduce, o tanto la temperatura como la presión del fluido de extracción se alteran para facilitar la deposición del extracto dentro de los poros de las partículas de sílice porosas ingeribles y la separación de las partículas de parte y preferentemente todo el fluido de extracción.

En un procedimiento de extracción con fluido supercrítico, el cambio en las propiedades del fluido de extracción provoca o facilita que el extracto se separe, por ejemplo, precipite, del fluido y se deposite dentro de los poros de las partículas de sílice porosas.

La separación de fases entre el fluido de extracción o disolvente de extracción y el extracto, también conocido a menudo como soluto, puede ocurrir después de que el fluido que contiene el extracto haya impregnado los poros de las partículas de sílice porosas y así ocurre dentro del volumen contenido de las partículas porosas en el recipiente a presión (es decir, dentro del volumen contenido del propio recipiente de recuperación). En particular, al cambiar una condición del fluido de extracción, su poder de solvatación se reduce debido al cambio en las propiedades (por ejemplo, un cambio de estado causado por un cambio en la presión y/o temperatura) para que el extracto se deposite en y a través de los poros de las partículas porosas ingeribles. Cuando se recupera el fluido de extracción de un procedimiento de extracción con fluido supercrítico, la separación se realiza preferentemente reduciendo la presión del fluido de extracción a una condición en la que el fluido de extracción se convierte, al menos en parte, a un estado gaseoso. La temperatura también se puede alterar adicionalmente, por ejemplo, reducir o aumentar para ayudar a la deposición del extracto dentro de los poros de las partículas porosas ingeribles. Otras combinaciones más de un cambio de temperatura y una reducción de presión se pueden usar en aspectos de la presente invención para provocar o facilitar la separación deseada, por ejemplo, una separación de fases, entre el disolvente de extracción recuperado de una extracción con fluido supercrítico y el extracto.

Cuando se obtiene la mezcla de fluido de extracción y extracto del procedimiento de extracción con fluido supercrítico, el gas producido a partir del disolvente de extracción recuperado de la extracción con fluido supercrítico, ahora liberado de parte sino de todo el extracto, se puede descargar del volumen contenido del recipiente de separación (el recipiente de recuperación) y, después de cualquier ajuste de temperatura en un intercambiador de calor y un aumento de presión en una bomba o compresor, se puede hacer recircular hasta el extractor en su estado supercrítico para su uso posterior en la extracción.

Las partículas de sílice porosas ahora cargadas con el extracto se eliminan por separado del volumen contenido del recipiente de separación (recipiente de recuperación) y se recuperan como el producto deseado, es decir, partículas que contienen el extracto depositado. Las partículas de sílice que contienen el extracto a menudo son directamente adecuadas para el consumo humano.

5 La presente invención contempla proporcionar una o más barreras o revestimientos en la superficie exterior de las partículas de sílice porosas después de la captura del extracto dentro de los poros. Dichas barreras o revestimientos podrían incluir barreras de difusión, barreras que se funden cuando se colocan en un ambiente cálido y barreras que se disuelven en un entorno acuoso o de pH específico. Las barreras de fusión pueden incluir, entre otras cosas, 10 ceras o lípidos comestibles. Las barreras de difusión y disolución pueden incluir proteínas gelificadas, hidrocoloides, carbohidratos, almidones y polisacáridos, entre otros. La posterior liberación o extracción del extracto de los poros de las partículas se ve influenciada por el suministro de conjuntos de partículas con barreras preparadas a partir de diferentes materiales, de diferentes espesores, de diferentes velocidades de difusión o disolución, o una combinación de estos. Dichos recubrimientos de barrera se pueden aplicar mediante técnicas conocidas, tales como 15 pulverización, dispersión o cribado.

La aplicación de dichas barreras o revestimientos puede ayudar a estabilizar y preservar la integridad de los extractos fugaces capturados dentro de los poros de las partículas de sílice porosas.

20 La figura 1 ilustra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de la presente divulgación.

Un material natural, tal como una especia natural (por ejemplo, vainilla, canela, clavo, pimienta negra y similares) o un material vegetal (tal como cáscaras de naranja) se introduce en el recipiente de extracción 10 a través de la 25 entrada 1. El material natural se puede alimentar de forma discontinua o continua dependiendo de los detalles específicos del recipiente de extracción 10 y del material. Un extractante, tal como CO₂ seco en un estado supercrítico, se introduce por separado en el recipiente de extracción 10 a través de la entrada 2. De nuevo, dependiendo de los detalles específicos del recipiente de extracción 10, el CO₂ supercrítico se puede añadir para el procesamiento discontinuo o continuo. En el recipiente de extracción 10 se crea una mezcla del fluido de extracción y un extracto (causado por la extracción selectiva del extracto (tal como un extracto fugaz y posiblemente ingerible 30 tal como constituyentes de aroma y fragancia) del material natural) y se elimina a través de la salida 3. El material natural gastado, es decir, el material natural que tiene un contenido reducido de los constituyentes de aroma y fragancia se elimina del recipiente de extracción 10 en la salida 4.

En algunas circunstancias, puede ser deseable incluir agua u otro codisolvente polar en el fluido de extracción para 35 alterar la polaridad del fluido de extracción y, en consecuencia, modificar el espectro de los extractos recuperados del material natural que se está tratando y posiblemente influir en la deposición de extractos dentro de las partículas porosas de acuerdo con la presente invención. Al incluir un codisolvente más polar con el fluido de extracción principal, debería ser posible potenciar la extracción de extractos polares (por ejemplo, hidrófilos), incluyendo constituyentes de aroma y fragancia polares y también puede afectar a la forma en que estos extractos se depositan 40 en y a través de los poros de las partículas porosas. De forma fortuita, determinados materiales vegetales y animales que se pueden procesar de acuerdo con la presente invención contienen inherentemente humedad residual. Al someter a estos materiales a un procedimiento de extracción, y en particular a una extracción supercrítica, de manera que estos materiales puedan retener su humedad inherente durante la extracción, debería ser posible capitalizar la humedad inherente del material para facilitar una mayor recuperación de los extractos 45 polares deseables durante la extracción y dentro de las partículas porosas. Este aspecto de la invención se ilustra a continuación en el presente documento en relación con la extracción de constituyentes de naranja en el ejemplo de referencia 4.

La mezcla del fluido de extracción y un extracto en el conducto 3 se pasa luego al volumen contenido del recipiente 50 20, donde la mezcla que contiene el extracto impregna los poros de las partículas de sílice uniformemente porosas que se mantienen en inventario en el recipiente 20, y permite depositar finalmente el extracto en y a través de los poros de las partículas de sílice porosas. Las partículas de sílice porosas se pueden introducir en el recipiente 20 a través de la entrada 5. La propiedad de la mezcla del fluido de extracción y el extracto se altera dentro del recipiente 20 de manera que provoca o facilita que el extracto se deposite en y a través de los poros de las partículas de sílice 55 porosas. A continuación, las partículas de sílice porosas que contienen el extracto se retiran del recipiente 20 por la salida 6 por separado del fluido de extracción gastado recuperado en la salida 7.

La figura 2 ilustra otro diagrama de flujo esquemático de otro modo de realización más de la presente divulgación. 60 En la figura 2, una fuente de fluido de extracción, tal como CO₂ líquido, se obtiene del tanque de almacenamiento 10 y se enfría en el enfriador 20, se bombea a una presión supercrítica superior a aproximadamente 1000 psi (6,9 MPa) en la bomba 30 y se introduce en el recipiente de extracción supercrítica 40 a través de la entrada 9. El recipiente de extracción supercrítica 40 se ha suministrado previamente con un material natural, tal como cáscaras de naranja 11 a partir de las cuales se recuperará un extracto deseado. De forma alternativa, el recipiente de extracción supercrítica 40 se podría cargar con un líquido no polar que contiene un extracto deseado, tal como un aceite que 65 contiene componentes de aroma, tal como un aceite de cocina usado. El recipiente de extracción supercrítica 40 está equipado con un calentador 45 para permitir mantener el contenido del recipiente a una temperatura adecuada.

Dentro del recipiente 40, el fluido de extracción supercrítica CO₂ y el material natural se ponen en contacto de manera que provoquen la extracción selectiva deseada de diversos constituyentes del material natural, incluyendo el extracto o extractos finalmente deseados, en el fluido / disolvente de extracción.

5 Bajo el control de la válvula de presión directa 50, la presión de la mezcla del fluido de extracción y los constituyentes extraídos se reduce parcialmente para causar o facilitar que una primera fracción de los constituyentes extraídos se separe de la mezcla restante del fluido de extracción y los constituyentes extraídos. Por ejemplo, una reducción de la presión de más de 1000 psi (6,9 MPa) a aproximadamente 700 psi (4,8 MPa) puede ser adecuada para esta primera etapa. Esta primera fracción de constituyentes extraídos se recupera por separado de la mezcla en el separador 60, que también está equipado con un calentador 61 para permitir mantener el contenido del separador 60 a una temperatura adecuada. La primera fracción de constituyentes extraídos se recupera así en el recipiente 62. Bajo el control de la válvula de presión directa 51, la presión de la mezcla del fluido de extracción y los constituyentes extraídos restantes se reduce adicionalmente, por ejemplo, hasta aproximadamente 350 psi (2,4 MPa), esta vez en presencia de partículas porosas de una sílice uniformemente porosa para provocar o facilitar que el extracto deseado se deposite dentro y a través de los poros de la sílice porosa en el infusor 70, que también está equipado con un calentador 71 para permitir mantener el contenido del infusor 70 a una temperatura adecuada. La sílice porosa que contiene el extracto deseado se recupera así en el recipiente 72. El fluido de extracción CO₂ ahora gaseoso se descarga a través de la válvula 52 y el conducto 53.

20 Se obtienen varias ventajas haciendo que el extracto se deposite directamente desde el fluido de extracción en los poros de las partículas de sílice porosas. La deposición directa de los compuestos en las partículas de sílice porosas permite eliminar cualquier necesidad de etapas de recuperación y procesamiento intermedias, que en el caso de un extracto fugaz, tal como fragancias altamente volátiles o esencias de aroma, tales como compuestos térmicamente inestables o térmicamente sensibles, tales como compuestos fácilmente oxidados y similares en particular, potencian la recuperación y calidad global del extracto aislado y recuperado. Además, se puede adaptar la propiedad de la partícula de sílice porosa de manera que maximice la recuperación del extracto deseado y optimice su uso posterior, tal como su uso como una fuente de fragancia, tal como su uso como un aditivo alimentario, tal como su uso como un aromatizante, tal como su uso como un potenciador de aroma, tal como su uso como un potenciador de sabor, o su uso como otro ingrediente funcional, tal como un nutracéutico.

30 Como se ha mencionado anteriormente, al recubrir posteriormente las partículas porosas con el extracto capturado, la estabilidad y la integridad del extracto fugaz capturado se pueden conservar incluso más tiempo.

35 Para obtener los mejores resultados, el extracto, ya sea solo o junto con un fluido o disolvente portador adicional (incluyendo el fluido de extracción), debe presentar humectación o humectación parcial de la superficie de las partículas de sílice porosas para facilitar la mezcla del fluido de extracción y el extracto que impregna la porosidad de las partículas de sílice porosas. Un extracto o una mezcla que contiene el extracto presenta el comportamiento de humectación deseado cuando, al aplicar una gota del extracto o mezcla sobre una superficie horizontal plana hecha del mismo material que forma la partícula porosa, la gota presenta un ángulo de contacto de menos de 90°. No obstante, la presente invención no se limita únicamente a la captura de extractos y mezclas de extractos que presentan comportamiento de humectación, ya que los fluidos de extracción recuperados de procedimientos de extracción con fluido supercrítico introducen incluso extractos no humectantes en los poros de las partículas de sílice porosas y el cambio de estado (por ejemplo, de líquido a gas) de estos fluidos de extracción hace que el extracto se deposite directamente en el interior de los poros de las partículas.

45 Las partículas cargadas con extracto recubierto se pueden usar luego en una amplia variedad de productos alimenticios, incluyendo bebidas, y con productos nutracéuticos, limitados solo por cualquier restricción en el uso del extracto en sí. Las ventajas de la presente invención incluyen una estabilidad mejorada del material extraído en el producto final, particularmente mejorando la retención de las propiedades funcionales de un extracto fugaz; una vida útil mejorada del producto final (protección del material extraído frente a la degradación o volatilización); una facilidad de incorporación mejorada del material extraído en un producto final y productos mejorados para opciones de alimentos y bebidas más saludables y propuestas de salud y bienestar.

55 La divulgación también se refiere a las partículas porosas que contienen el extracto capturado dentro de los poros de las partículas como un producto de los diversos modos de realización de los procedimientos.

EJEMPLOS

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

60 El aroma a "patatas fritas" se extrae a través de un procedimiento de extracción supercrítica con CO₂ del aceite de una freidora usado para freír patatas fritas y/o de las patatas fritas. A continuación, la mezcla de CO₂ y aroma ingerible a "patatas fritas" se dirige a un recipiente que contiene una sílice uniformemente porosa. Como consecuencia del contacto entre la mezcla de CO₂ y el aroma ingerible a "patatas fritas" y la sílice porosa, los poros de la sílice porosa se llenan con la mezcla de CO₂ líquido y el extracto de aroma ingerible. Entonces, la presión del CO₂ líquido se reduce, o tanto la temperatura como la presión del fluido se alteran, a valores que provocan que el

extracto de aroma se separe y deposite dentro de los poros de la sílice. Esta sílice porosa ingerible que contiene el aroma a "patatas fritas" se agrega a la sal para formar un aderezo y se aplica tópicamente a las patatas fritas bajas en grasa o a las patatas horneadas, proporcionando una experiencia sensorial más similar a la de una patata frita.

5 EJEMPLO DE REFERENCIA 2

Las naranjas se procesan a través de un procedimiento de extracción con CO₂ supercrítico de manera que se extraigan los compuestos ingeribles responsables del aroma y los fitoquímicos. A continuación, la mezcla de CO₂ y estos extractos ingeribles se dirige a un recipiente que contiene una sílice uniformemente porosa. Como consecuencia del contacto entre la mezcla de CO₂ y el extracto ingerible y la sílice porosa, los poros de la sílice porosa se llenan con la mezcla del CO₂ líquido y el extracto de aroma / fitoquímico. Entonces, la presión del CO₂ se reduce, o tanto la temperatura como la presión del fluido de extracción se alteran, a valores que provocan que el extracto de aroma / fitoquímico se separe y deposite dentro de los poros de la sílice. Esta sílice que contiene el aroma a naranja y fitoquímicos se agrega a la harina de avena instantánea para potenciar el aroma y la experiencia saludable.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

En este ejemplo se realizó una extracción con fluido CO₂ supercrítico (EFS) de las patatas fritas Lay's Classic y el extracto resultante se recogió en tres separadores dispuestos secuencialmente y en una trampa fría final mediante el siguiente protocolo.

Las patatas fritas (el grosor promedio de una patata sin romper era de 0,13 cm) se trituraron usando un mortero y una maja, luego las partículas molidas de patatas fritas se tamizaron entre 0,24 y 0,14 cm. A continuación, se colocaron 60 gramos de las patatas fritas molidas en una cesta de muestras. La cesta de muestras se colocó en un recipiente de extracción supercrítica de 500 cc que contenía un disco sinterizado de 60 micras a la entrada y a la salida del recipiente. Las patatas fritas molidas se pusieron en contacto (extrajeron) con fluido supercrítico (CO₂) a 4000 psi (aproximadamente 27,6 MPa) y 35 °C a un caudal de 0,02 kg de CO₂/min. El extracto resultante se pasó entonces a través de una serie de separadores, en los que la presión se redujo en cada uno para provocar que el extracto se separara del CO₂. La presión reducida en el primer separador fue de 3000 psi (aproximadamente 20,7 MPa). La presión reducida en el segundo separador fue de 2000 psi (aproximadamente 13,8 MPa). La presión reducida en el tercer separador fue de 1000 psi (aproximadamente 6,9 MPa). Se colocó una trampa fría en el respiradero para recoger cualquier compuesto de sabor volátil restante. La disposición del aparato para cada prueba se ilustra esquemáticamente en las figuras 3 a 6.

En las diversas pruebas, se colocaron aproximadamente 0,3 gramos de un sustrato (sílice mesoporosa) en una de tres ubicaciones diferentes en la configuración de EFS. Se realizaron cuatro experimentos como se describe a continuación:

- 1) Sin sustrato
- 2) Sustrato colocado en línea entre el separador 2 y el separador 3;
- 3) Sustrato en la base del separador 3, y
- 4) Sustrato en la trampa fría

La muestra de la trampa fría que no contiene el sustrato se recogió mediante un lavado con hexano.

Se seleccionaron cuatro compuestos clave de aroma en los extractos recuperados para medir en términos de la cantidad recogida adecuada para indicar las proporciones relativas de cada uno. Los cuatro compuestos fueron metional, fenilacetaldéido, dimetil-etil-pirazina y t,t-2,4-decadienal. El metional y el fenilacetaldéido son ambos aldehídos de Strecker que surgen de una reacción de Maillard durante el procedimiento de fritura. La dimetil-etil-pirazina se puede clasificar como una pirazina resultante de la reacción de Maillard durante el procedimiento de fritura. El compuesto t,t-2,4-decadienal es el resultado de la oxidación del aceite.

Las tablas 1 a 4 a continuación en el presente documento muestran las cantidades relativas de estos cuatro compuestos clave de aroma (1) metional; (2) fenilacetaldéido; (3) dimetil-etil-pirazina; y (4) t,t-2,4-decadienal que se recogieron en cada ubicación durante la recuperación del extracto en cada uno de los 4 experimentos. Los datos se midieron mediante GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas) en la que se siguió un procedimiento SPME (microextracción en fase sólida) para todas las muestras, con la excepción de las muestras de la trampa fría sin sustrato recogidas mediante lavados con hexano, que siguieron un procedimiento de inyección líquida.

Tabla 1

65

ES 2 683 950 T3

Cantidades de 4 compuestos clave de aroma recogidos mediante EFS (sin sustrato)				
	Metional (ppm)	Fenilacetaldéhidó (ppm)	Dimetil-etil-pirazina (ppm)	2,4-Decadienal (ppm)
SEPARADOR 1	0,0065	0,0461	0,0046	1,7627
SEPARADOR 2	0,0118	0,0072	0,0010	0,1223
SEPARADOR 3	0,0096	0,1589	0,0095	3,8578
TRAMPA FRÍA	0,003	0,017	0,006	0,192
Total	0,0307	0,2291	0,0214	5,9347

Tabla 2

Cantidades de 4 compuestos clave de aroma recogidos mediante EFS con un sustrato en la ubicación S2/S3				
	Metional (ppm)	Fenilacetaldéhidó (ppm)	Dimetil-etil-pirazina (ppm)	2,4-Decadienal (ppm)
SEPARADOR 1	0,0015	0,0012	0,0007	0,1735
SEPARADOR 2	0,0040	0,0017	0,0007	0,0329
SUSTRATO EN S2+S3	0,0340	0,0165	0,0103	0,0171
SEPARADOR 3	0,0056	0,0143	0,0238	6,9380
TRAMPA FRÍA	0,0033	0,0065	0,0065	0,2539
Total	0,0483	0,0401	0,0420	7,4155

5

Tabla 3

Cantidades de 4 compuestos clave de aroma recogidos mediante EFS con un sustrato en la ubicación S3				
	Metional (ppm)	Fenilacetaldéhidó (ppm)	Dimetil-etil-pirazina (ppm)	2,4-Decadienal (ppm)
SEPARADOR 1	0,0020	0,0022	0,0009	0,0567
SEPARADOR 2	0,0033	0,0027	0,0010	0,0240
SUSTRATO EN SEPARADOR 3	0,0310	0,0161	0,0018	0,0481
TRAMPA FRÍA	0,0115	0,0327	0,0165	0,5502
Total	0,0477	0,0537	0,0202	0,6790

Tabla 4

Cantidades de 4 compuestos clave de aroma recolectados mediante EFS con un sustrato en la ubicación de la trampa fría				
	Metional (ppm)	Fenilacetaldéhidó (ppm)	Dimetil-etil-pirazina (ppm)	2,4-Decadienal (ppm)
SEPARADOR 1	ND	ND	ND	ND
SEPARADOR 2	0,0036	0,0019	0,0008	0,0219
SEPARADOR 3	0,0012	0,0011	0,0019	0,7488
SUSTRATO EN	0,0683	0,0466	0,0098	0,4441

Cantidades de 4 compuestos clave de aroma recolectados mediante EFS con un sustrato en la ubicación de la trampa fría				
	Metional (ppm)	Fenilacetaldéhidó (ppm)	Dimetil-etil- pirazina (ppm)	2,4-Decadienal (ppm)
TRAMPA FRÍA				
Total	0,0732	0,0496	0,0125	1,2149

En las patatas fritas Lay's Classic, estos cuatro compuestos clave de aroma (1) metional; (2) fenilacetaldéhidó; (3) dimetil-etil-pirazina; y (4) t,t-2,4-decadienal están típicamente presentes en las siguientes cantidades relativas, respectivamente: (1) 5,00, (2) 2,90, (3) 0,15 y (4) 0,10.

5 A partir de un análisis de los datos, se puede demostrar que las proporciones relativas de estos cuatro compuestos clave de aroma se mantienen mejor en los extractos recuperados de los sustratos que en los extractos recogidos sin el sustrato. Por ejemplo, el extracto recuperado en el sustrato tendía a tener un nivel más bajo del producto de oxidación de aceite, t,t-2,4-decadienal, en comparación con los extractos recuperados sin el sustrato. Como resultado, los extractos recuperados en los sustratos tendieron a estar más cerca de la composición de aroma de las patatas fritas Lay's Classic.

15 EJEMPLO DE REFERENCIA 4

En este ejemplo se realizó una extracción con fluido CO₂ supercrítico (EFS) de cáscara de naranja (serie de pruebas A) y naranja (serie de pruebas B) y el extracto resultante se procesó a través de tres separadores dispuestos secuencialmente y una trampa fría final mediante el siguiente protocolo.

20 Naranjas de la variedad Hamlin se procesaron de la siguiente manera para producir material sometido a extracción supercrítica con dióxido de carbono. En una serie de experimentos (serie de pruebas A), la cáscara de diez naranjas se lavó con agua desionizada, se cortó en rodajas, se congeló con nitrógeno líquido, se trituró en nitrógeno líquido en una mezcladora de acero inoxidable y se almacenó a -80 °C hasta su uso. Este material de cáscara de naranja se identificará como "cáscara de naranja licuada". En una segunda serie de experimentos (serie de pruebas B), se lavaron diez naranjas con agua desionizada, se retiró la cáscara a mano (junto con la mayor parte del albedo blanco que se pudo retirar), la fruta se separó en gajos individuales de los cuales se retiraron todas las semillas grandes, cada gajo se cortó por la mitad, las mitades se congelaron en nitrógeno líquido, se trituraron en nitrógeno líquido en un mezclador de acero inoxidable y se almacenaron a -80 °C hasta su uso. Este material de naranja se identificará como "naranja entera licuada".

30 Cien gramos de cáscara de naranja licuada (serie de pruebas A) o de naranja entera licuada (serie de pruebas B) se colocaron entonces en una cesta de muestras en la serie de pruebas respectiva. La cesta de muestras se colocó en un recipiente de extracción supercrítica de 500 cc que contenía un disco sinterizado de 60 micras a la entrada y a la salida del recipiente. Los materiales de naranja respectivos se pusieron en contacto (extrajeron) con fluido supercrítico (CO₂) a 4000 psi (aproximadamente 27,6 MPa) y 35 °C a un caudal de 0,02 kg de CO₂/min. El extracto resultante se pasó entonces a través de una serie de separadores, en los que la presión se redujo en cada uno para provocar finalmente que el extracto se separara del CO₂. La presión reducida en el primer separador fue de 3000 psi (aproximadamente 20,7 MPa). La presión reducida en el segundo separador fue de 2000 psi (aproximadamente 13,8 MPa). La presión reducida en el tercer separador fue de 1000 psi (aproximadamente 6,9 MPa). Se colocó una trampa fría en el respiradero para recoger cualquier compuesto de sabor volátil restante. La disposición del aparato para cada prueba se ilustra esquemáticamente en las figuras 3, 5 y 6.

En las diversas pruebas, se colocaron aproximadamente 0,3 gramos de un sustrato (sílice mesoporosa) en una de dos ubicaciones diferentes en la configuración de EFS. Se realizaron tres experimentos en cada una de las series de prueba A y en la serie de pruebas B como se detalla a continuación:

- 45 1) Sin sustrato
- 2) Sustrato en la base del separador 3, y
- 50 3) Sustrato en la trampa fría

En particular, en la serie de pruebas A, se colocaron 0,32 g y 0,34 g de sustrato en la base del separador 3 y en la trampa fría, respectivamente; en la serie de pruebas B, se colocaron 0,32 g y 0,26 g de sustrato en la base del separador 3 y en la trampa fría, respectivamente.

55 Las muestras de la trampa fría se recogieron mediante un lavado con hexano.

Se seleccionaron diez compuestos clave de aroma en los extractos recuperados para medir en términos de la cantidad recogida adecuada para indicar las proporciones relativas de cada uno. Los diez compuestos fueron valenceno, geranial, carvona, terpinen-4-ol, linalool, limoneno, p-cimeno, octanal, butirato de etilo y acetaldehído.

La tabla 5 muestra las cantidades globales de componentes de aroma (tanto con limoneno como sin limoneno) recuperados en la serie de pruebas A y la tabla 6 muestra las cantidades totales de componentes de aroma (tanto con limoneno como sin limoneno) recuperados en la serie de pruebas B.

Tabla 5

Serie de pruebas A: Aroma total		
	Aroma total (ppm) con limoneno	Aroma total (ppm) sin limoneno
Separador 3 sin sustrato	83,63	2,780
Separador 3 con sustrato	12,02	0,2009
Trampa fría sin sustrato	1483,65	101,94
Trampa fría con sustrato	51,59	2,147

Tabla 6

Serie de pruebas B: Aroma total		
	Aroma total (ppm) con limoneno	Aroma total (ppm) sin limoneno
Separador 3 sin sustrato	0,2141	0,0068
Separador 3 con sustrato	0,1857	0,1285
Trampa fría sin sustrato	0,1303	0,0611
Trampa fría con sustrato	1,629	0,2113

La tabla 7 muestra los resultados de la serie de pruebas A con sustrato y la tabla 8 muestra los resultados de la serie de pruebas B con sustrato que proporciona las cantidades relativas de los diez compuestos clave de aroma que se recogieron en cada una de las dos ubicaciones enumeradas durante la recuperación del extracto. Los datos se midieron mediante GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas) en la que se siguió un procedimiento SPME (microextracción en fase sólida) para las muestras recogidas en la base del separador 3; en el caso de la muestra de la trampa fría, se usó un lavado en hexano para obtener las muestras y las muestras se analizaron usando una técnica de inyección directa de líquido.

Tabla 7

Serie de pruebas A: Cantidades de 10 compuestos clave de aroma				
Componente de aroma	Separador 3 sin sustrato	Separador 3 con sustrato	Trampa fría sin sustrato	Trampa fría con sustrato
Valenceno	0,5775	0,03112	55,037	0,9163
Geranial	0,5465	0,01611	18,14	0,07790
Carvona	0,0567	0,002500	1,585	0,01911
Terpinen-4-ol	0,0231	0,003662	0,6720	0,04119
Linalool	1,159	0,08092	21,105	0,49290
Limoneno	80,85	11,82	1381,6	49,381
p-Cimeno	0	0,00683	0,07941	0,01702
Octanal	0,4153	0,05921	5,3229	0,58102
Butirato de etilo	0,00023	0,00026	0	0,001375
Acetaldehído	0,00141	0,00033	0	0,000515

Tabla 8

Serie de pruebas B: Cantidades de 10 compuestos clave de aroma				
Componente de aroma	Separador 3 sin sustrato	Separador 3 con sustrato	Trampa fría sin sustrato	Trampa fría con sustrato
Valenceno	0,00160	0	0,03960	0,011345
Geranial	0,000147	0	0	9,694E-5
Carvona	0	0	0	0,000303
Terpinen-4-ol	0	0	0	0,000182
Linalool	0	7,9543E-05	0	0,001927
Limoneno	0,20725	0,05716	0,06918	1,418
p-Cimeno	0,00343	0,00166	0	0,01573
Octanal	0,000803	0,11280	0,01993	0,01235
Butirato de etilo	0,000594	0,012693	0,00162	0,16906
Acetaldehído	0,000252	0,001263	0	0,000320

5 En su mayor parte, el aroma extraído estaba dominado por el compuesto no polar limoneno. En la serie de pruebas A, aparte del limoneno, los principales componentes de aroma extraídos fueron linalool, octanal y geranial. En la serie de pruebas B, aparte del limoneno, los principales componentes de aroma extraídos fueron butirato de etilo, valenceno y octanal.

10 Para comparación, la distribución de estos diez componentes de aroma en zumo de naranja 100% Valencia se muestra en la tabla 9.

Tabla 9

Cantidad de 10 compuestos clave de aroma en zumo de naranja Valencia	
Componente de aroma	Zumo 100% Valencia
	(ppm)
Valenceno	5,19
Geranial	0,03
Carvona	0,07
Terpinen-4-ol	0,34
Linalool	1,6
Limoneno	171,45
p-Cimeno	0,01
Octanal	0,641
Butirato de etilo	0,032
Acetaldehído	9,0

15 Como se muestra, los componentes clave de aroma de naranja se aislaron con éxito con los sustratos porosos usando extracción con fluido supercrítico.

20 A partir de un análisis de los datos en las tablas anteriores, se puede determinar que la proporción de los diversos componentes de aroma que se recogieron con las partículas porosas fueron diferentes con y sin el uso de partículas porosas en la recogida de los aromas extraídos.

Se debe entender que el uso de un artículo indefinido o definido en singular (por ejemplo, "un", "uno", "el", "la", etc.) en la presente divulgación y en las siguientes reivindicaciones sigue el enfoque tradicional en patentes de significado

"en al menos uno" a menos que, en un caso particular, quede claro por el contexto que el término está destinado en ese caso particular a significar específicamente uno y solo uno. Del mismo modo, el término "que comprende" es de final abierto, sin excluir elementos, características, componentes, etc. adicionales.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento para preparar un aditivo alimentario que comprende un extracto depositado dentro de partículas de sílice porosas, cuyo procedimiento comprende:
- 10 a. realizar una extracción con fluido supercrítico de un material vegetal o un material animal usando un fluido de extracción para proporcionar una mezcla del fluido de extracción y el extracto;
- 15 b. poner en contacto la mezcla del fluido de extracción y el extracto con un volumen contenido de partículas de sílice porosas adecuadas para el consumo humano, teniendo las partículas de sílice porosas poros de un tamaño que permite la difusión del extracto en las partículas de sílice porosas;
- 20 c. reducir la presión o cambiar la presión y la temperatura del fluido de extracción para que el extracto se deposite dentro de los poros de las partículas de sílice porosas;
- 25 d. separar el fluido de extracción de las partículas de sílice porosas; y
- 30 e. proporcionar uno o más revestimientos en la superficie exterior de las partículas porosas.
- 35 **2.** El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además añadir el aditivo alimentario a un producto alimenticio.
- 3.** El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el producto alimenticio es una bebida.
- 40 **4.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:
- 45 a. la mezcla se proporciona a una presión elevada a partir de la extracción con fluido supercrítico;
- 50 b. la mezcla del fluido de extracción y el extracto se pone en contacto con el volumen contenido de partículas de sílice porosas a la presión elevada;
- c. la presión de la mezcla se reduce para que el extracto se deposite dentro de los poros de las partículas de sílice porosas separadas del fluido de extracción gaseoso.
- 5.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el extracto es un extracto fugaz.
- 6.** El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el extracto fugaz es además un extracto ingerible.
- 7.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la partícula de sílice porosa tiene un diámetro entre 3 y 20 micras y una porosidad sustancialmente uniforme.
- 8.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el extracto se selecciona del grupo que consiste en fragancias, aromas, potenciadores de aroma, potenciadores de fragancia, potenciadores de sabor, antioxidantes, vitaminas, bioactivos, ingredientes funcionales, nutracéuticos, fitoquímicos, saborizantes y colores naturales.
- 9.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el fluido de extracción es dióxido de carbono.
- 10.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el uno o más revestimientos comprenden una barrera de difusión, una barrera que se funde cuando se coloca en un ambiente cálido, y/o una barrera que se disuelve en un entorno acuoso o de pH específico.

Fig. 1

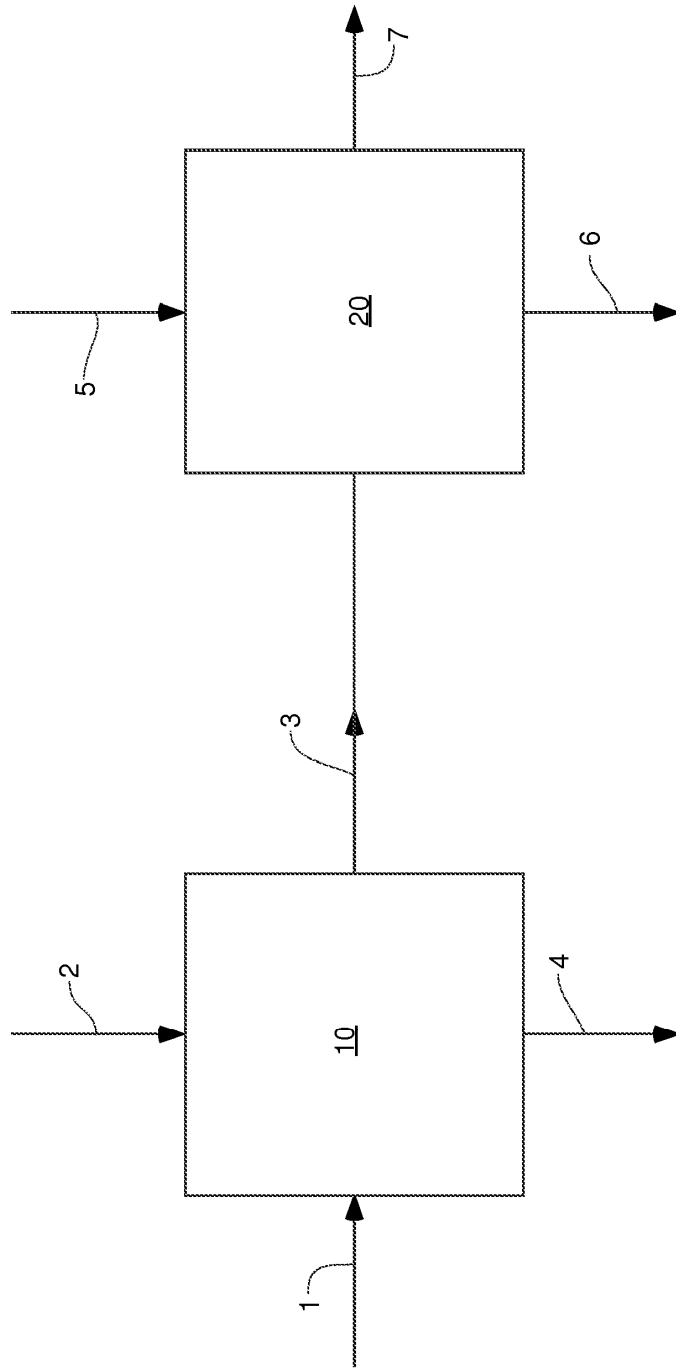


Fig. 2

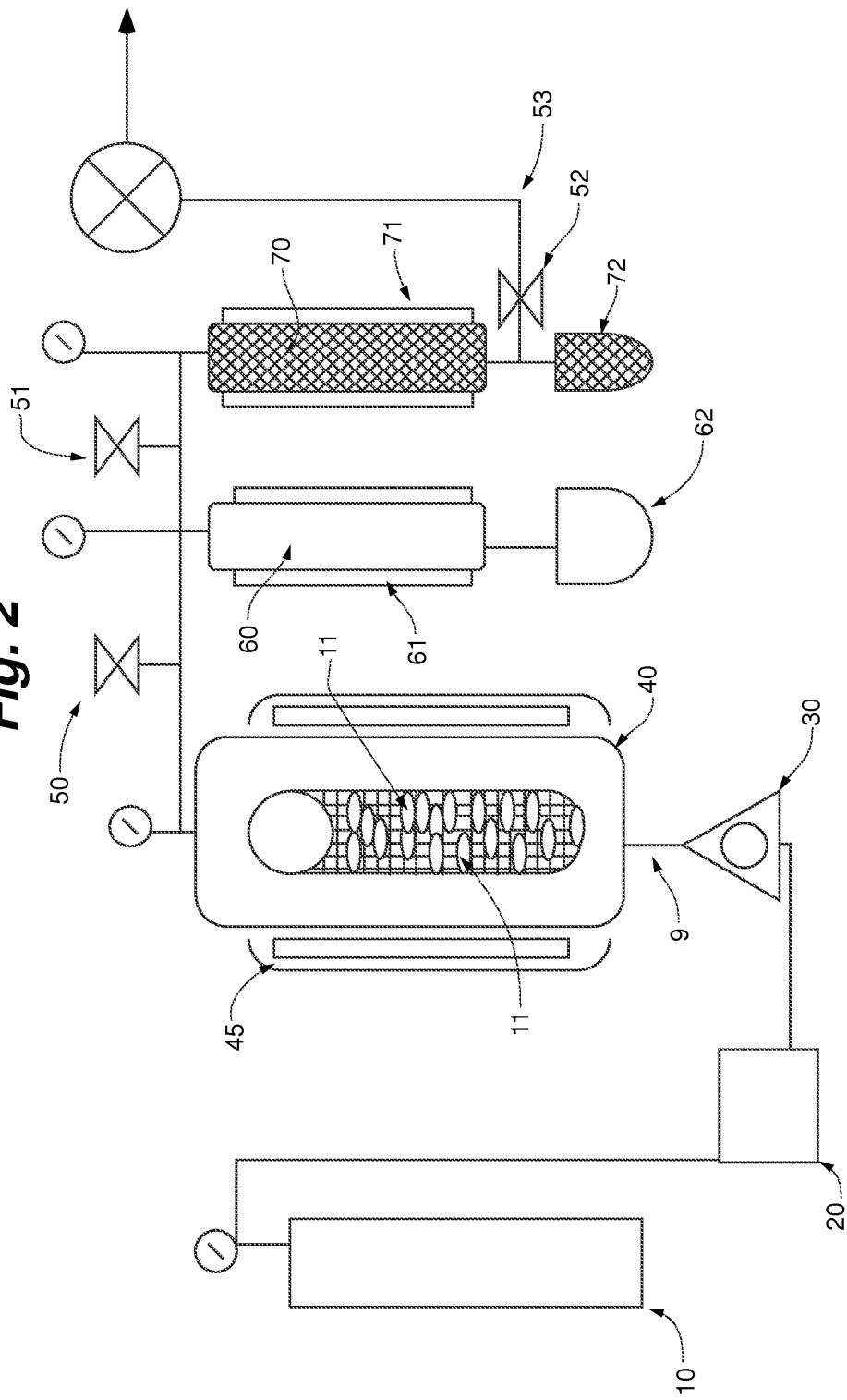
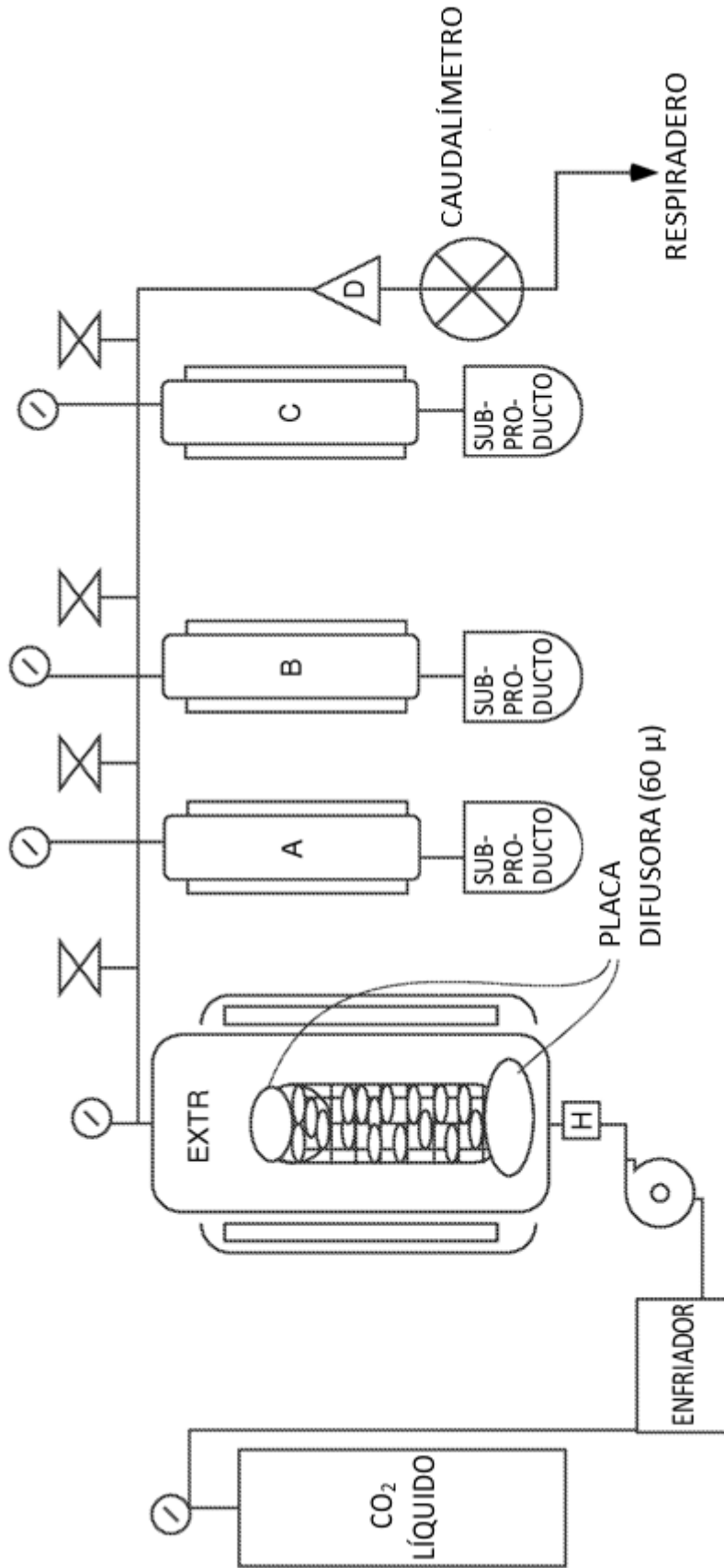


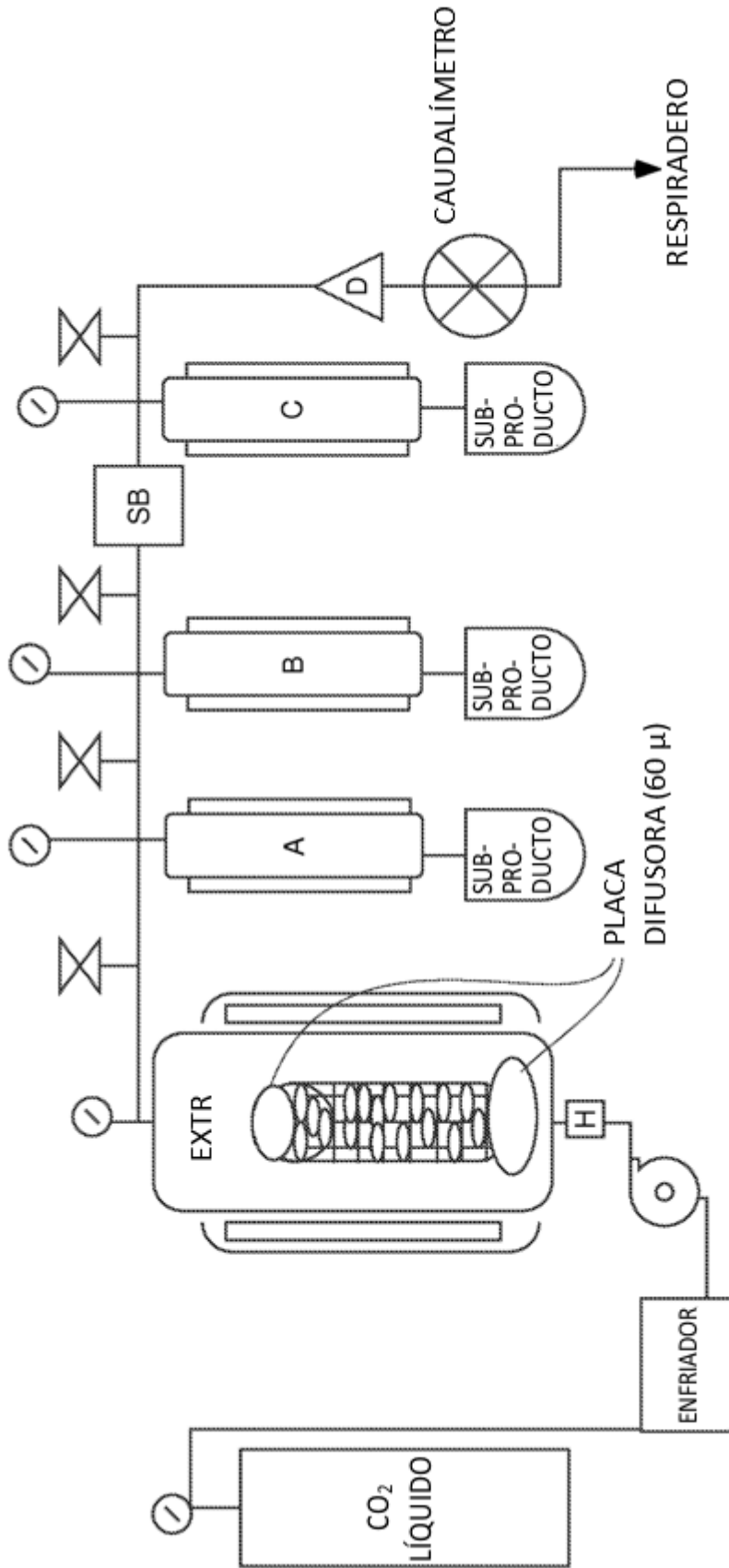
Fig. 3



- A = SEPARADOR 1 (CALENTADO)
- B = SEPARADOR 2 (CALENTADO)
- C = SEPARADOR 3 (CALENTADO)
- D = TRAMPA FRÍA
- H = PRE-CALENTADOR

EXTR = RECIPIENTE DE EXTRACCIÓN
CON MEDIOS TRITURADOS

Fig. 4

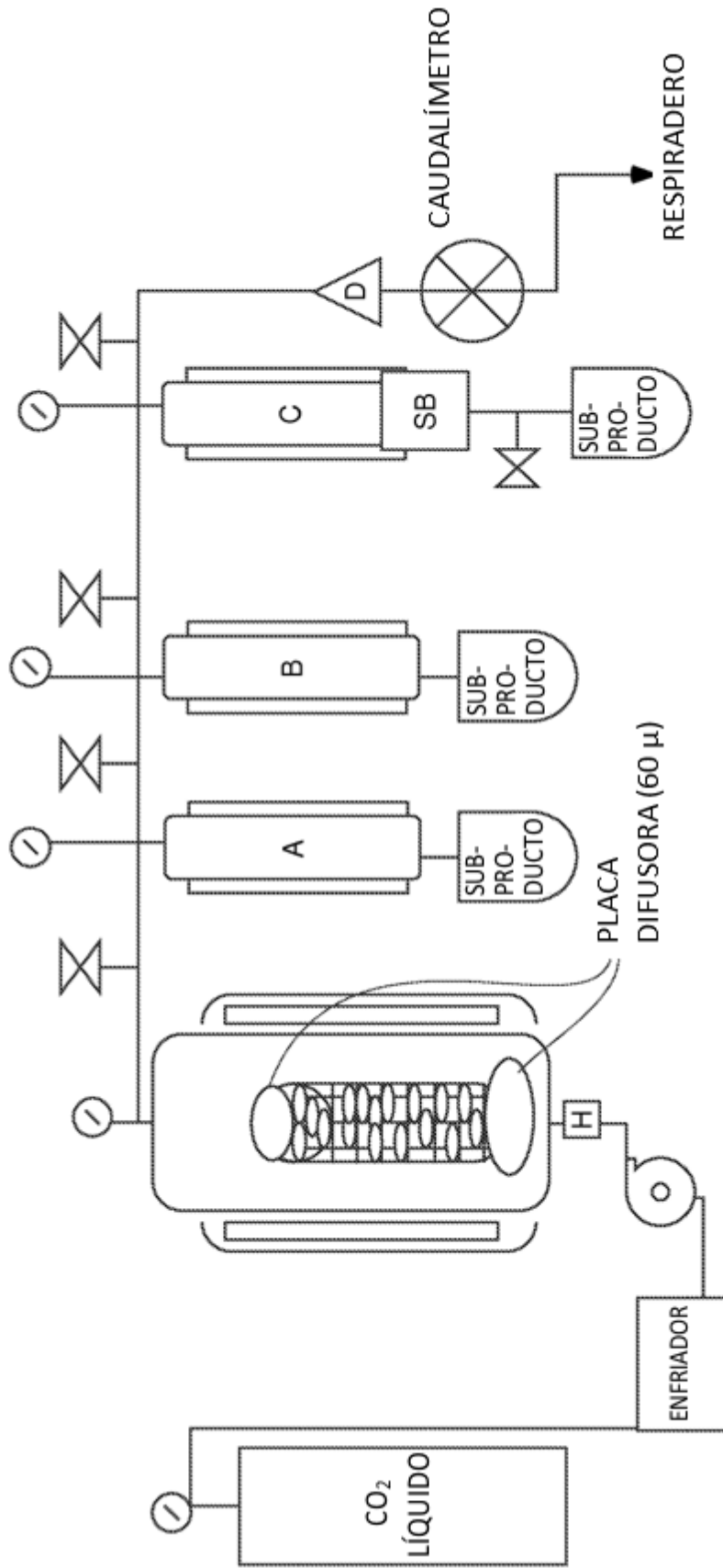


A = SEPARADOR 1 (CALENTADO)
 B = SEPARADOR 2 (CALENTADO)
 C = SEPARADOR 3 (CALENTADO)
 D = TRAMPA FRÍA
 H = PRE-CALENTADOR

EXTR = RECIPIENTE DE EXTRACCIÓN
 CON MEDIOS TRITURADOS

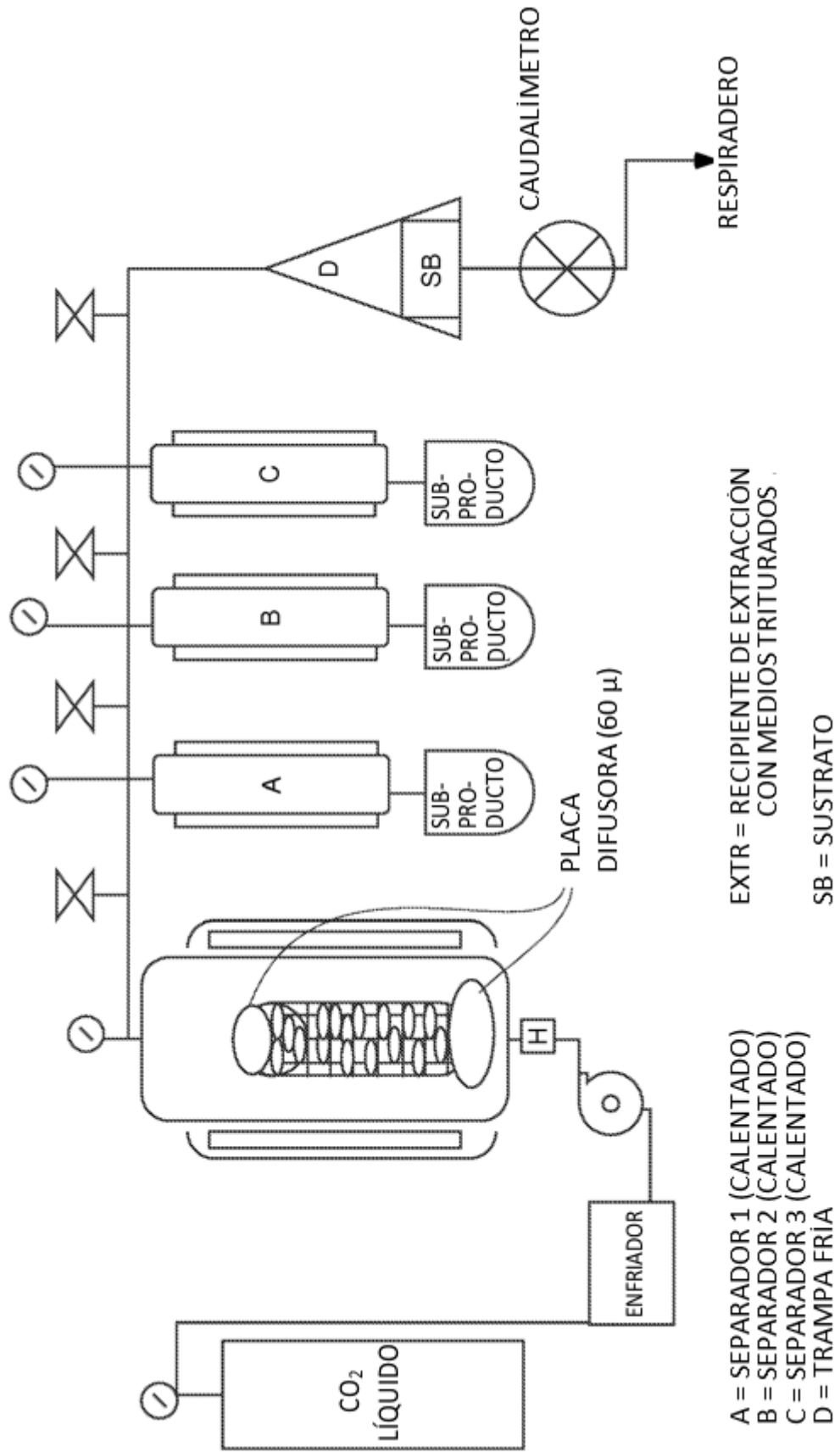
SB = SUSTRATO

Fig. 5



- A = SEPARADOR 1 (CALENTADO)
- B = SEPARADOR 2 (CALENTADO)
- C = SEPARADOR 3 (CALENTADO)
- D = TRAMPA FRÍA
- H = PRE-CALENTADOR
- EXTR = RECIPIENTE DE EXTRACCIÓN
CON MEDIOS TRITURADOS
- SB = SUSTRATO

Fig. 6



A = SEPARADOR 1 (CALENTADO)
 B = SEPARADOR 2 (CALENTADO)
 C = SEPARADOR 3 (CALENTADO)
 D = TRAMPA FRÍA

EXTR = RECIPIENTE DE EXTRACCIÓN
 CON MEDIOS TRITURADOS
 SB = SUSTRATO