

Nº 441.220

C13K; C13D

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
=====

A favor de:

GENERFIN, S.A., de nacionalidad Suiza, con domicilio en  
8, avenue de Frontenex 1207, GENEVE (Suiza)

por:

"Procedimiento para la obtención de azúcar invertido pu-  
rificado".-

-----:oOo:-----

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a la purifica-  
ción de zumo de fruta, en particular del zumo de uva, con  
el fin de obtener una solución acuosa purificada o un ja-  
rabe de azúcar invertido, así como el azúcar invertido se-  
co. El producto del presente procedimiento es susceptible  
de hallar una utilización que se extiende en el campo

alimenticio, farmacéutico, etc., como se describirá con detalle más adelante. Una utilización particular del jarabe de azucar invertido producido mediante el procedimiento según la invención es la chaptalización o adición  
5 de azucar al mosto antes de la fermentación.

Ya es muy conocido el efectuar la citada operación con el vino durante el proceso de la fermentación del mosto, Dicha operación consiste en una adición de azucar de caña o de remolacha (sucrosa) con objeto de aumentar el contenido de alcohol del vino, porque la sucrosa  
10 añadida es transformada por los microorganismos del mosto en alcohol, siendo el subproducto el CO<sub>2</sub>. La sucrosa se añade generalmente en forma seca (azucar cristalizado) o de jarabe.

La chaptalización o adición de azucar al mosto  
15 antes de la fermentación tal como se conoce desde hace mucho tiempo, si bien ha resultado hoy en día indispensable, presenta sin embargo serias desventajas. Ante todo, la sucrosa es una materia completamente extraña al mosto porque el mosto de la uva no contiene nada de sucrosa.  
20 Además, los países productores de vino que debe ser sometido a la operación de añadir azucar al mosto antes de la fermentación, deben destinar una parte de su cosecha o de importación de azucar a una utilización para la que el azucar proporciona poco o ningún provecho, estando el precio del vino sometido en dichos países a fuertes presiones  
25 resultando ya muy costoso el mantenimiento de las vides y viñas. Finalmente, el consumidor actual se opone cada vez más a la falsificación de los alimentos, es decir, a la

adición de substancias que el alimento no contiene normalmente.

Por tanto la invención tiene la finalidad de eliminar los referidos inconvenientes y de desarrollar un procedimiento para producir una materia que, por una parte, 5  
substituirá ventajosamente a la sucrosa durante la operación de añadir azucar al mosto antes de la fermentación y, por otra parte, es útil asimismo en otros campos, por ejemplo, en confitería, para la preparación de bebidas alcoholizadas o no y bebidas gasificadas o no, para preparar grageas y jarabes farmacéuticos y, de una manera general, en 10  
todos los casos en los que sea necesario azucar invertido.

Según la presente invención, se ha descubierto que el zumo de frutas, en particular el zumo de uva, da por 15  
un tratamiento especial, una solución y, luego, un jarabe de azucar invertido purificado cuyas propiedades lo hacen perfectamente apropiado como materia de adición especificada anteriormente.

El procedimiento según la invención para la obtención de azucar invertido en forma de solución acuosa o 20  
de jarabe purificado, a partir de zumo de fruta, en particular de zumo de uva, se caracteriza por las etapas siguientes:

(1) Se hace pasar el zumo clarificado por un intercambiador de iones catiónico. 25

(2) Se hace pasar la solución ácida que sale de la etapa (1) por un intercambiador de iones aniónico medianamente básico.

(3) A continuación se hace pasar la solución que

sale de la etapa (2) por un intercambiador de iones aniónico fuertemente básico.

5 (4) Finalmente se hace pasar la solución que sale de la etapa (3) por un intercambiador de iones catiónico y se recupera el tártaro de los eluados de la regeneración (o líquido que sale de la columna mientras se efectúa la regeneración). La solución que sale de la etapa final puede ser luego concentrada para formar un jarabe que tiene un contenido en azúcar deseado.

10 Antes de dar ejemplos concretos del procedimiento, conviene explicar las diferentes fases del mismo.

El zumo de fruta que sirve de material de partida para el procedimiento según la invención puede ser cualquier zumo de frutos fresco o reconstituído. Algunos  
15 ejemplos son: el zumo de uva, el zumo de manzana, de melocotón, de labaricoque, de pera, de cereza, de granada, etc. Como material de partida, se consideran igualmente los zumos reconstituídos, por ejemplo, los zumos de uvas secas, de higos, de algarrobas, de asfódelo, de higos chumbos, etc  
20 En general, pueden ser tratados mediante el procedimiento objeto de la presente invención todos los zumos que contienen azúcar invertido. Evidentemente, si el producto se destina a la operación de añadir azúcar al mosto antes de la fermentación, se toma como material de partida el zumo (o  
25 mosto) de uva.

Los mostos, así como otros determinados zumos frescos contienen siempre constituyentes sólidos que proceden de la piel y la carne de la fruta. En algunos casos es preferible clarificar el zumo por medio de la extracción

de dichos residuos, antes de someterlo al procedimiento de la invención.

A continuación se da, a título indicativo, la composición bruta de algunos zumos de frutas, en gramos por 100 gr.

Zumo	Azucar invertido	sucrosa	Acidez <sup>1)</sup>	Taninos	Subst <sup>2)</sup> Min.	Acid. amin.
manzana	8,35	1,60	0,65	0,07	0,41	0,40
pera	9,03	1,28	0,27	0,03	0,35	0,36
10 cereza	8,43	0,25	1,80	0,18	0,50	0,78
uva	14,96	0,0	0,77	0,08	0,48	0,69

1) Calculado como ácido málico.

2) K, Ca, Mg, Na, Fe, Al, Mn, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, CL, SiO<sub>2</sub>

Como se ve, todos estos zumos contienen, a excepción del azúcar invertido, cantidades apreciables de otras substancias, siendo la finalidad de la presente invención su extracción sin perjudicar al buen sabor, aspecto y aroma del zumo, mediante un procedimiento simple, pero eficaz.

Es interesante hacer constar que los métodos que utilizan condiciones rigurosas como, por ejemplo, la clarificación al carbón activo y al calor, no dan el resultado previsto y deseado.

La primera etapa del procedimiento comporta el paso del zumo clarificado, que sale de un filtro o de una centrifugadora, a una capa de una resina intercambiadora de ión catiónico. La finalidad de ésta operación es la retirada de iones metálicos como K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Al, etc. que son absorbidos por la resina. En cambio, la resina libera iones de hidrógeno.

La cantidad de resina intercambiadora de iones utilizada depende, naturalmente, de muchos factores, por ejemplo, el intervalo de regeneración, el contenido del zumo en cationes, la capacidad y rapidez de cambio de la resina empleada y de la conducción general del procedimiento, ya sea en forma continua o no. En general, se cuentan alrededor de 150 a 250 litros, de preferencia de 80 a 120 litros, de resina por 1000 litros de zumo a tratar.

Las resinas a utilizar se encuentran en el comercio. Por ejemplo, se pueden emplear las siguientes resinas: Bayer S 100, Montedison C 300, Duolite C 20, Permutit RS, Dowex 50, Rohm & Haas IR 252, etc.

Después del paso por la resina catiónica, el zumo sale evidentemente con un pH netamente ácido. Entonces, pasa en la siguiente etapa del procedimiento por una capa de intercambiadores de iones medianamente básicos macroporosos, por ejemplo, una de las resinas siguientes: Rohm & Haas IRA 93 ó 94, Bayer MP64, Montedison A 105, Diaprosim A 368, Azko A 20, Permutit MPH, Dowex MWA 1, etc. El objeto de esta operación es, ante todo, la neutralización del zumo ácido por intercambio de los aniones  $SO_3$ ,  $SO_4$ ,  $PO_4$ , Cl, de los ácidos tártrico, cítrico, málico etc. Después de este intercambio, los citados aniones son absorbidos por el intercambiador y se libera una cantidad equivalente de iones hidroxilo. Se ha constatado igualmente, de manera sorprendente, que al mismo tiempo el zumo se decolora parcialmente, siendo probablemente fijada sobre las resinas aniónicas una parte de los polifenoles. El PH del zumo que sale del lecho de dicho intercambiador es practicamente neu-

tro o muy escasamente básico.

La cantidad de resina intercambiadora a utilizar es sometida a los mismos factores anteriormente mencionados. En general, se calculan entre 100 y 250 litros de resina medianamente básica por 1000 L. de zumo a tratar.

Ahora sigue la tercera etapa del procedimiento que consiste en hacer pasar el zumo que sale del primer intercambiador de aniones a un segundo cambiador de aniones, pero que comprende resinas fuertemente básicas y de preferencia macroporosas. Tales resinas están igualmente comercializadas, por ejemplo, bajo las siguientes denominaciones: Rohm & Haas IRA 904, Bayer MP 500 y AMP 500, Montedison A 501 D y A 500 P, Duolite A 161, Verolit MPF, Dowex MSA I, etc. Después de ésta purificación que tiene por objeto extraer los ácidos débiles, los ácidos aminados de punto isoelectrico débilmente ácido, así como el resto de las materias colorantes y los taninos, el zumo sale más alcalino y totalmente decolorado.

Finalmente, en la cuarta etapa del procedimiento se hace pasar el zumo así clarificado a un lecho de resinas intercambiadoras de cationes del mismo tipo que las de la primera etapa, es decir, del primer paso intercambiador de iones. En esta etapa, las resinas retienen el resto de los cationes que no han sido retirados por el primer paso catiónico; sobre todo los metales pesados como el plomo. También se retienen los ácidos aminados básicos. Al mismo tiempo, es cambiado el exceso de iones hidroxilo, y el zumo que todavía está totalmente purificado, sale con un pH ligeramente ácido, entre 4 y 5, y en general entre 4, 3 y

4,5.

El volumen de las resinas intercambiadoras de iones que se necesita para esta etapa final es menor que la que se necesita en las etapas precedentes. En general se calcula que es de 50 a 100 litros de resina por cada  
5 1000 litros de zumo.

Las cantidades de resinas intercambiadoras que se han dado a título indicativo, se refieren al volumen necesario para tratar 1000 litros de zumo de fruta. Cuando por los intercambiadores ha pasado éste volumen de zumo,  
10 es necesario regenerar las resinas. Tanto la regeneración como las columnas de intercambio son perfectamente conocidas por los entendidos en la materia.

De los eluados de la regeneración de las resinas catiónicas, se recuperan las sales por concentración y secado, principalmente los cloruros de potasio, de calcio y  
15 de magnesio, que tienen una aplicación muy importante como fertilizantes agrícolas.

Los eluados de la regeneración de las resinas aniónicas, en el caso de zumo de uva, se les hace ácidos  
20 con una parte de los eluados de la regeneración cationica hasta darles una acidez de pH 5 aproximadamente, después se les añade cloruro de calcio en solución concentrada, para precipitar el tartrato de calcio que se separa por decantación, centrifugación o filtración. La sal obtenida es oscura  
25 y secada para ser utilizada en la fabricación de ácido tartrico y otros tartratos.

De las aguas madres de la cristalización del tartrato de calcio se puede obtener por concentración y secado

en el caso de regeneración por amoniaco, un agente fertilizante para la agricultura, rico en cloruros de amonio, de calcio y de potasio.

5            Todas estas actuaciones son muy importantes de cara a disminuir sensiblemente y a eliminar por completo la polución.

10            Con objeto de que el procedimiento tenga lugar en forma continua, se dobla cada columna de intercambio. Para ello se elige el volumen de resina de cada columna de manera que las cuatro columnas de la primera serie lleguen a la saturación en el mismo momento. Entonces se efectua la commutación a la segunda serie de columnas, para que durante este tiempo se someta a la primera serie a la regeneración. Los reactivos que se utilizan para efectuar la regeneración de las columnas se encuentran normalmente en el comercio, lo cual hace que el procedimiento de la invención resulte más ventajoso y económico. Los dos intercambiadores catiónicos en general son regenerados, ha+1ciendo pasar ácido clorhídrico o sulfúrico diluídos por las resinas. Los dos intercambiadores aniónicos se regeneran por mediación de amoniaco o de una solución de hidróxi-  
15            do de sodio.  
20            Para la regeneración, se deben prever aproximadamente, calculados por Kg. de azucar invertido anhidro contenido en el zumo tratado, de 100 a 120 g de NaOH o su equivalente en amoniáco, de 130 a 200 g de ácido clorhídrico a 32° Bé, 12 litros de agua débilmente desmineralizada (24° franceses).

Estas cifras se dan a título de ejemplo y corres

ponden al 20% aproximadamente, según la naturaleza del zumo a tratar y las propiedades del zumo purificado. De hecho, el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de tal manera que el zumo que sale está solo purificado parcialmente, y por ejemplo contiene todavía una parte de la acidez y/o color original. Por ejemplo, puede conten tarse con una regeneración parcial de algunos intercambiadores y economizar o recuperar la mayor parte del agua desmineralizada anteriormente aludida.

10                   En general, el procedimiento será llevado a cabo en las condiciones normales, es decir, a presión atmosférica y temperatura ambiente. Por consiguiente, normalmente no hay ninguna aportación de energía calorífica, lo que hace que el procedimiento resulte todavía más ventajoso.

15                   El zumo que sale de la última columna del intercambiador es de una excelente pureza. Es incoloro, perfectamente límpido y es inodoro. Se puede utilizar tal cual. Por necesidades de conservación y con el fin de reducir los gastos de transporte, en general se concentra hasta que tiene la consistencia de un jarabe. Este jarabe es perfectamente apto para realizar en los vinos la chaptalización u operación de añadir azúcar al mosto antes de la fermentación y para todos los demás usos convenientes para un jarabe de azúcar, por ejemplo para pastelería, confitería, para la fabricación de bebidas y para la alimentación en general. Está particularmente indicada su utilización en la operación de agregar azúcar al mosto antes de la fermentación porque de esta manera se evita la introducción de sustancias extrañas al vino. Además, se obtiene una economía de sucrosa

hecho de capital importancia para los países que producen este azúcar, y se pueden utilizar los zumos de uva de segunda calidad y los productos sobrantes que no se pueden transformar en vino.

5 Los siguientes ejemplos se dan a título ilustrativo y no limitan la invención:

Ejemplo 1

Se purifica por filtración un zumo de uva que contiene las sustancias siguientes:

10 Azúcares reductores (fructosa y glucosa): 200 g/l.

Acidez total: 4 g/l

Cenizas: 2,5 g/l

Potasio 1,4 g/l, calcio 0,4 g/l, magnesio 0,1 g/l  
15 sodio, hierro, cobre, aproximadamente 0,5 meq./l.

1.- Primera etapa

Se hace pasar el zumo por una columna de un diámetro de 1100 mm que contiene 1200 litros de resina catiónica Bayer S 100 con una altura de 1500 mm, aproximadamente  
20 a razón de 3000 l/h. El zumo sale de dicha columna con un pH de 1,7 a 1,8. El mismo contiene 3 g/l de ácido tartárico, 2,8 g/l de ácido málico, 0,2 g/l de ácido sulfúrico y 0,2 g/l de ácido clorhídrico.

2.- Segunda etapa

25 El zumo que sale de la columna catiónica 1 se hace pasar luego por la columna aniónica 1 (diámetro y altura de la capa de resina idénticos a la columna catiónica 1, resina utilizada Bayer MP64). A la salida de la columna "anión 1" se obtiene un zumo parcialmente decolorado

con un pH de 7,5 a 8.

3.- Tercera etapa

Dicho zumo se hace pasar por la columna "anión 2" de un diámetro 700mm, con una altura de la capa de resina 1500 mm (resina empleada: Bayer MP 500 A). El zumo sale de dicha columna totalmente decolorado con un pH de 10,2 a 10,3

4.- Cuarta etapa

El zumo sale de la columna "anión 2" se hace pasar finalmente por la columna "catión 2", con un diámetro de 700 mm y una altura de la capa de resina (Bayer S 100) de 1300 mm. El zumo sale con un pH de 4,3 a 4,5 y presenta las siguientes propiedades:

Acidez total:	0,05 g/l
Cenizas:	menos de 0,05 g/l: potasio y calcio: pequeñas cantidades, sodio < 0,05 g/l, plomo, cobre, hierro, etc: ausentes.
Color, olor:	ningunos
pH:	4,35
fructuosa:	85 g/l
glucosa:	85 g/l
Sabor:	azucarado

Dicho zumo es concentrado hasta que adquiere la consistencia de un jarabe espeso que no cambia de aspecto, no fermenta y permanece inalterable durante los meses siguientes. Es perfectamente apto para los usos alimenticios y particularmente para la operación de añadir azúcar al mosto antes de la fermentación.

5.- Quinta etapa

A los 1800 litros de eluados de la regeneración

de las resinas aniónicas, recuperadas a la salida de las columnas "anión 1" y "anión 2", se añaden 600 litros de eluados de la regeneración de las columnas catiónicas para obtener una acidez de pH 4,5. A continuación, a los 5 2400 litros así obtenidos se añaden, efectuando una mezcla íntima, 90 kg de una solución con un 50 % en peso de cloruro de calcio (45 kg). Después de 24 horas de cristalización y de decantación, se extrae el líquido supernatátil y se lavan y secan los cristales de tártaro, tal 10 como 72 kg de tartrato de calcio de buena calidad.

### Ejemplo 2

A.- Los diferentes intercambiadores de iones se tratan previamente o se regeneran, respectivamente, de la manera siguiente:

15 1.- Columna "catión 1": Por esta columna se hace pasar una corriente de agua de ciudad, de arriba a abajo, con un caudal de 1500 l/h y por medio de un hidroinyector se introduce en dicha corriente ácido clorhídrico en un 32 % con un caudal de 700 l/h. Esta operación dura 20 a 25 minutos. 20 La cantidad de ácido clorhídrico utilizado es de 240 l.

El ácido diluido que se encuentra en la columna es empujado por el agua a una velocidad de 2000 l/h durante 30 min. A continuación, se lava con el agua la columna a una velocidad de 8000 l/h hasta que el efluente sale 25 con un pH de 5,8 a 6. El tiempo necesario es de 1 hora a 1 hora 30min.

2.- Columna "anión 1": Por esta columna se hace pasar a razón de 2000 l/h una corriente de agua de villa que recibe, por mediación de un hidroinyector, lejía de sosa con

200 g NaOH/l con un caudal de 500 l/h. La cantidad de lejía utilizada es de 500 l y el tiempo necesario es de 1 h, a lo que sigue, durante 30 min, una aplicación del regenerante al agua en la columna, con un caudal de 2000 l/h.

5 A continuación, la columna se lava con el agua desmineralizada, con un caudal de 8000 l/h hasta un pH 8 del efluente catiónico.

3.- Columna "anión 2": Esta columna, cargada con 600 l de resina aniónica fuerte Bayer MP500A, se regenera como se ha explicado en el apartado 2 con 250 l de lejía de sosa a 200 g/l, con una velocidad de 250 l/h. Luego, se introduce agua durante 1 hora a la velocidad de 5000 l/h, durante 30min. Se lava con el agua desmineralizada, con una velocidad de 5000 l/h hasta un pH 8 del efluente.

15 4.- Columna "catión 2": Esta columna que contiene 500 l de resina catiónica Bayer S 100, es regenerada según el método descrito en el primer párrafo en las siguientes condiciones: 100 l HCl al 32 %, caudal 300 l/h (durante 20 min). presión al agua durante 30 min a 700 l/h, lavado final a un pH de 5,8 a 6.

20 Así las columnas quedan listas para la utilización.

B.- Se efectúan dos pruebas con el mismo zumo. Este zumo presenta una densidad de 1,055, una acidez total de 4,20 g/l, un contenido en cenizas de 2,40 g/l y un pH de 3,4.

25 El zumo se hace pasar de arriba a abajo por las cuatro columnas sucesivas a la velocidad de 3000 l/h. El líquido que sale de la columna "catión 2" se verifica cuidadosamente para permitir separar el agua que se encuentra

5 todavía en las columnas. Del zumo azucarado depurado se desecha el agua salida obtenida después de 1 h 30 min. El zumo que sale luego y el zumo incoloro se desmineraliza totalmente. Se obtiene 11000 l y cuando el pH de este efluente que era normalmente de 4,35 se eleva a 4,10, después de 3 h 40 min., se comprueba la saturación de la instalación y se impulsa el zumo en las columnas para el agua en una cuba separada, hasta que la densidad del efluente disminuye por debajo de 1,007. Este zumo "impulsado" se puede des-  
10 mineralizar en el curso de un próximo tratamiento.

Se ha hallado el balance siguiente:

Zumo utilizado: 14600 l para 170 g/l de azúcares: 2482 kg azúcares.

Zumo desmineralizado totalmente: 11000 l para 148 g/l de azucares: 1628 kg azúc.

15 Zumo desmineralizado parcialmente: 5700 l para g/l de azúcares: 775 kg azúcares

azúcares recuperados: 2403 kg.

pérdida en azúcar: solamente 3,2 %

N O T A  
=====

20 Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la obtención de azúcar invertido purificado en forma de solución acuosa o de jarabe purificados a partir de zumo de fruta, en particular de zumo de uva, c a r a c t e r i z a d o por comprender las etapas siguientes:  
25

(1) Hacer pasar el zumo clarificador por un intercambiador de iones catiónico.

(2) Hacer pasar a continuación la solución que sale de la etapa (1) por un intercambiador de iones anió-

co medianamente básico.

(3) Hacer pasar a continuación la solución que sale de la etapa (2) por un intercambiador de iones aniónico fuertemente básico.

5 (4) Hacer pasar finalmente la solución que sale de la etapa (3) por un intercambiador de iones catiónico y

(5) Recuperar el tártaro de los eluados de la regeneración.

10 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por efectuar las distintas operaciones a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

15 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por realizarlo en forma continua disponiendo dos series de columnas de intercambio en paralelo, de manera que mientras una de dichas series efectúa la purificación del zumo, la otra serie se somete a la regeneración.

20 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por recoger la fracción del efluente de la última columna que contiene el agua procedente del lavado de las columnas después de la regeneración y la fracción del efluente que contiene el zumo insuficientemente purificado, después de la saturación de las columnas, y por someter dichas dos fracciones a una nueva purificación en las etapas  
25 1 a 4.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por elegir la cantidad de intercambiadores de ion en cada una de las cuatro columnas, de tal modo que las cuatro columnas lleguen sensiblemente al mismo tiempo a la

saturación.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por utilizar resinas intercambiadoras como intercambiadores de iones.

5 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por concentrar el zumo que sale del procedimiento hasta que adquiere una consistencia de jarabe.

10 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por concentrar los eluados de la regeneración de las resinas catiónicas, separar las sales que contienen los cloruros de potasio, de calcio y de magnesio, y secarlas para utilizar como fertilizante.

15 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por mezclar los eluados de la regeneración de las resinas catiónicas con al menos una parte de los eluados de la regeneración de las resinas aniónicas hasta una acidez de 4,5 a 5, agregar después cloruro de calcio, de preferencia en forma de solución concentrada, para precipitar el tartrato de calcio que se separa y seca para utilizar en  
20 la fabricación del ácido tártrico y otros tartratos.

10.- Procedimiento para la obtención de azúcar invertido purificado

Esta memoria consta de diez y siete hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA,

P.A.

16 SET. 1975

