

444.103

Pat. No. 8010

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

por un "PROCEDIMIENTO PARA LA DESCAFEINACION DE EXTRACTOS ACUOSOS DE MATERIAS VEGETALES" a favor de la firma suiza SOCIETE DES PRODUITS NESTLE, S.A. residente en VEVEY(Suiza).

- 0 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la descafeinación de materias vegetales.

- Desde hace tiempo ha existido una demanda para bebidas descafeinadas tales como café y té. Sin embargo, principalmente las técnicas de descafeinación previamente utilizadas han implicado el empleo de disolventes orgánicos tales como tricloroetileno o cloroformo para tratar el propio material vegetal o un extracto acuoso de éste, con la separación subsiguiente de disolvente orgánico cargado de cafeína, para permitir la ulterior elaboración de
- 5.
- 10.

la bebida.

- Estas técnicas de descafeinación a base de disolvente tienen varias desventajas obvias. Los disolventes orgánicos y su tratamiento posterior para permitir el reuso, constituyen una carga operativa considerable. Los disolventes son con frecuencia tóxicos y, por consiguiente, requieren la cuidadosa separación del producto de bebida final. Los disolventes son frecuentemente muy volátiles requiriendo por tanto el cuidadoso mantenimiento de la instalación, así como una amplia ventilación con el fin de garantizar la seguridad de los trabajadores. Adicionalmente, varios disolventes orgánicos solubilizan indiscriminadamente muchos constituyentes de la bebida. Así pues, su solución resultante puede requerir un tratamiento adicional para aislar y permitir la reincorporación de los solubles deseables en el producto de bebida.
- 5.
- 10.
- 15.

- En vista de estos y muchos otros problemas que han surgido con el empleo de disolventes orgánicos para la descafeinación, es comprensible que se hayan desarrollado una multitud de técnicas complejas para minimizar sus inconvenientes. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 2 151 582 ejemplifica intentos para evitar el empleo de disolventes orgánicos. Esta patente describe varios empleos de adsorbentes carbónicos para descafeinar extracto de café. Debido a la elevada afinidad del carbón para los constituyentes del café es impracticable, no obstante, la subsiguiente regeneración de los carbones. Por consiguiente, estas técnicas han demostrado ser excesivamente costosas para la comercialización y se han abandonado.
- 20.
- 25.

- De conformidad con el procedimiento de la patente estadounidense nº 3 108 876 pueden utilizarse resinas de intercambio iónico para descafeinar un concentrado de café. Sin embargo, tal como ilustra la patente, las resinas de intercambio iónico separan también importantes constituyentes no cafeínicos y hacen descender drásticamente el pH del concentrado. Por consiguiente, el tratamiento del concentrado descafeinado con agentes neutralizantes se indica que es necesario para elevar su pH hasta un valor normal y reestablecer su contenido mineral.
- 5.
- 10.

- Las patentes precedentes ejemplifican el estado del arte con respecto a la descafeinación sin disolvente de materias vegetales tales como té y café. Así pues, si bien se ha consumido un considerable esfuerzo en estos procedimientos alternativos, la descafeinación a escala comercial permanece dependiente de extracciones a base de disolvente de cafeína.
- 15.

- De conformidad con el presente invento, se proporciona un procedimiento para la descafeinación de extractos acuosos de materias vegetales que comprende:
- 20.

- a) poner en contacto el extracto con una resina polimérica hidrofóbica con un momento dipolar inferior a alrededor de 2,0 debye, con lo que los solubles cafeínicos y no cafeínicos son adsorbidos por la resina;
- 25.
- b) separar la resina y el extracto descafeinado;
- c) lixiviar la resina y los solubles cafeínicos y no cafeínicos adherentes con agua para separar la cafeína;

- d) eluir la resina libre de cafeína con una solución de lavado constituida por agua y disolvente orgánico para separar los solubles no cafeínicos;
 - e) separar dicho disolvente de dicha resina mediante lavado con agua; y
 - f) poner en contacto la resina lavada con extracto acuoso de material vegetal para readsorber la cafeína.
- 5.

Las resinas utilizadas en el presente procedimiento son altamente específicas en adsorcividad y no separan cantidades sustanciales de la mayor parte de los componentes vegetales que se encuentran en estado natural. Sin embargo, tal como se ha indicado, la cafeína no es el único compuesto soluble adsorbido y separado por las presentes resinas. Evidentemente, una inesperada y beneficiosa ventaja del presente invento, radica en el descubrimiento de que, coincidiendo con la separación de la cafeína, pueden adsorberse simultáneamente otros componentes. Estos componentes, que se liberan luego de las resinas, pueden devolverse a continuación a la bebida, en caso que se desee. Sin embargo, a su vez puede practicarse la selectividad, permitiendo de este modo una flexibilidad única en la adaptación del sabor de la bebida a varios sabores deseados.

10.

15.

20.

El ácido clorogénico (o clorogenatos) es el más importante de estos componentes adicionales. Este constituyente, que se halla presente generalmente en, por ejemplo, el café en una cantidad de hasta el 12% en peso de sólidos, constituye su mayor componente de ácido no volátil simple. De conformidad con el presente procedimiento,

25.

- la concentración total de ácido clorogénico o clorogenato en el extracto de café puede reducirse según una cantidad de hasta alrededor del 80%, usualmente de alrededor del 25% al 50%, mediante la adsorción simultánea con la cafeína.
5. Una reducción similar puede llevarse a cabo en otros extractos de materias vegetales como es el té. Esta reducción en cantidad total es de mayor importancia por cuanto constituye una separación del ácido de bebida que se encuentra en estado natural, lo cual hasta ahora sólo ha sido factible, mediante tratamiento especializado. Así pues, el procedimiento de este invento puede proporcionar una bebida de acidez sustancialmente disminuída y ofrecer un sabor más suave, lo que desde hace tiempo ha sido buscado por el arte.
- 10.
15. Las resinas poliméricas utilizadas en el procedimiento del presente invento - en contraste con las resinas de intercambio iónico - están esencialmente desprovistas de substituyentes iónicos o ionizables y, por consiguiente, sólo exhiben polaridades limitadas. Esta característica es importante, tanto mas por cuanto estas
20. resinas hidrofóbicas - o sea neutrales y no polares - proporcionan un lugar atractivo para la adsorción de moléculas tales como cafeína y ácido clorogénico. Los puntos de adsorción intrapoliméricos particularmente deseables,
25. incluyen los proporcionados por grupos funcionales y/o configuraciones pi-electrón extendidas - por ejemplo, radicales fenílicos y similares de tipo bencénico - que son de baja polaridad. Por consiguiente, las presentes resinas deben exhibir un momento dipolar inferior a alrededor

de 2,0 debyes, de preferencia inferior a alrededor de 0,5.

- Se ha descubierto adicionalmente que las características físicas de las resinas son importantes. Estas resinas deben ser sólidas y permanecer insolubles bajo
5. las condiciones de la descafeinación y regeneración subsiguiente. También es deseable que sean duras de modo que no pueda producirse deformación - con la modificación resultante del área superficial, porosidad, etc. - y alterarse sus propiedades absorcivas.
10. Así pues, las resinas tienen normalmente un tamaño de partícula medio comprendido entre alrededor de 840 y alrededor de 250 micras, para asegurar el contacto íntimo entre los constituyentes del material vegetal y la propia resina. Adicionalmente, las resinas deben exhibir
15. un área superficial suficiente para facilitar la eficaz descafeinación. Por consiguiente, las resinas proporcionan, deseablemente, un área superficial comprendida entre alrededor de 100 y alrededor de 1000 metros cuadrados por gramo y, de preferencia, entre 300 y 800 metros cuadrados por gramo.
20. Por otra parte, las resinas utilizadas en el procedimiento de este invento deben exhibir, de preferencia, un volumen de porosidad total comprendida entre alrededor del 40% y 60%. Además, esta porosidad se distribuye deseablemente en poros con un diámetro medio comprendido entre
25. alrededor de 50 y 300 angstroms y, de preferencia, entre alrededor de 90 y 300 angstroms, ya que puede resultar cierto insabor cuando se utilizan resinas de diámetros de poro inferiores.

Por último, las resinas están de preferencia en forma humectada o hidratada incidente con la utilización de conformidad con el presente invento. Para resinas más polares - o sea, aquellas que se aproximan a 2,0 debyes -

5. este estado es de fácil obtención, meramente poniendo en contacto la resina con una fuente de agua que puede incluir un extracto acuoso del material vegetal que ha de descafeinarse. Sin embargo, las resinas menos polares - o sea, aquellas de alrededor de 0,5 debyes o menos -

10. no se hidratan tan fácilmente. Por consiguiente, estas resinas pueden remojarse primero en un disolvente acuoso-luble tal como acetona, etanol o metanol, después de lo cual se sustituyen con condiciones acuosas las resinas para mejores resultados durante el uso.

15. Debido a que las resinas se mantienen deseablemente en forma hidratada durante todo el procedimiento de descafeinación y regeneración del presente invento, no deben exponerse innecesariamente al aire o a disolventes que eliminen su agua de hidratación. Sin embargo, en caso
20. de que se sequen las resinas, éstas pueden humectarse de nuevo para el uso, por ejemplo como ya se ha descrito anteriormente.

25. Las resinas particulares útiles dentro del ámbito del presente invento, incluyen las resinas de éster acrílico denominadas XAD-7 y XAD-8 y expedidas con la marca "Amberlite" por la compañía Rohm and Hass de Filadelfia, Pensilvania. Asimismo útiles y preferidas son las resinas "Amberlite" de poliestiren-divinil-benceno, XAD-2 y XAD-4, que se encuentran en el comercio a partir de la misma fuente.

Cada una de las resinas precedentes se identifica y describe más ampliamente en una serie de boletines técnicos publicados por la Compañía Rohn and Haas, en particular:

5. "Summary Bulletin Amberlite Polymeric Adsorbents" identificado con la designación, IE-172 y con fecha de Julio de 1971. Este folleto proporciona descripciones de cada una de las presentes resinas XAD-2, XAD-4, XAD-7 y XAD-8.
10. "Amberlite XAD-2" identificado con la designación IE-89-65 y provisto de la anotación "Revisado en Julio de 1971".
"Preliminary Technical Notes Amberlite XAD-4" identificado con la designación IE-69-159, y que comporta la anotación "Revisado en Julio de 1971".
15. "Preliminary Technical Notes Amberlite XAD-7" identificado con la designación IE-204 y con fecha de mayo de 1972.
20. "Decolorization of Kraft Pulp Bleaching Effluents Using Amberlite XAD-8 Polymeric Adsorbent" identificado con la designación IE-75 y con fecha de abril de 1972.
25. De conformidad con el procedimiento del presente invento se prepara primero, de forma convencional, un extracto (usualmente acuoso) de un material vegetal que contiene cafeína. Por ejemplo, un extracto de café puede contener de alrededor del 10% al 50% en peso de solubles y, de preferencia contiene de alrededor del 15% al 25% de solubles de café. Luego el extracto puede someterse a

- una etapa en donde se separan los volátiles. Por ejemplo puede utilizarse vapor para extraer los volátiles de aroma de café del extracto en una operación en contracorriente que permite la separación del extracto desvolatilizado y desaromatizado de los volátiles de aroma de café retenidos, para permitir devolver los volátiles al extracto de café en una etapa de elaboración subsiguiente. Otros extractos, tales como de té, se extraen también de preferencia y tienen concentraciones de solubles similares.
- 5.
10. Sin embargo, la separación de los volátiles del extracto acuoso no es obligatoria. Es posible, por ejemplo, destilar por evaporación los volátiles de aroma de café del café tostado y molido original, antes de la extracción acuosa. Asimismo, el destilado de vapor se devuelve, de preferencia, al extracto descafeinado en una etapa de elaboración posterior.
- 15.
20. Resulta aún factible transponer las etapas iniciales usuales y separar los volátiles después de la descafeinación. Así pues, por ejemplo, cuando se descafeinan granos verdes de café con agua puede tratarse la solución acuosa resultante con las resinas para adsorber cafeína. A continuación se tuestan los granos y se extractan para producir una solución acuosa exenta de cafeína que puede extraerse durante, por lo menos, alguna de las etapas subsiguientes utilizadas en la elaboración ulterior de un producto de café instantáneo sólido.
- 25.
- Evidentemente, se conocen y llevan a la práctica muchos métodos para la recuperación de los volátiles de aroma de café y cualquiera de éstos pueden utilizarse en

el presente invento. No es necesaria la separación de los volátiles; sin embargo se prefiere la separación en una etapa conveniente inicial ya que de otro modo puede producirse durante la descafeinación y/o tratamiento subsiguiente la pérdida de estos volátiles, conduciendo así a una bebida eventual con sabor y aroma considerablemente reducidos.

5.

La descafeinación, de preferencia de un extracto de material vegetal acuoso exento de volátiles, puede llevarse a cabo de forma sencilla, con la exposición del extracto a la resina. En la mayoría de los casos este contacto debe producirse en columnas apropiadas, tanques u otros lechos que contengan las resinas en forma de partículas.

10.

15.

A los expertos en el arte ordinarios les resultarán fácilmente evidentes numerosos sistemas de aparatos y condiciones de elaboración para poner en contacto la resina y el extracto acuoso. En una modalidad preferida pueden utilizarse en el sistema de descafeinación una pluralidad de lechos de resina. Por consiguiente, cuando el extracto de bebida pasa por cualquiera de estos lechos o series de lechos pueden reactivarse o regenerarse otros lechos utilizados mediante la separación de estos de constituyentes de café absorbidos y atrapados. De este modo se hace posible un procedimiento continuo.

20.

25.

La velocidad de flujo del extracto y volumen de resina debe ajustarse para permitir el contacto íntimo durante, por lo menos, 5 minutos, de preferencia entre alrededor de 20 y alrededor de 60 minutos entre ambos.

Para una pequeña cantidad de extracto y para resina fresca no se requieren períodos prolongados. Sin embargo, un procedimiento comercial normal requerirá generalmente varios lechos de resina separados, por ejemplo, por lo menos alrededor de 5 a 15, para la eficaz descafeinación.

5.

La disponibilidad de una pluralidad de lechos en un procedimiento dentro del ámbito del presente invento permite una más eficaz utilización de las resinas.

10.

Así pues, disponiendo varios de los lechos en contracorriente de modo que el extracto establezca contacto con resinas consecutivamente menos agotadas, es posible la máxima separación de cafeína. Cuando el primer lecho de la serie se agota por completo puede eludirse y comenzar su regeneración. Además, un lecho regenerado puede conectarse simultáneamente como el último lecho del esquema circulatorio, asegurando con ello la eficaz y completa descafeinación, relativamente uniforme.

15.

20.

Sin embargo, en este sistema a contracorriente gran parte de la resina se encuentra en un estado parcialmente agotada y es de menor actividad. Por consiguiente, pueden ser deseables para la máxima descafeinación tiempos de contacto totales más prolongados. Así pues, se prefiere hasta alrededor de 5 horas de contacto de extracto - resina. También es posible ejercer control sobre las cantidades totales, y relaciones entre las cantidades, de los constituyentes inicialmente separados del extracto por las resinas. Estos constituyentes están constituidos en gran parte por cafeína y ácido clorogénico y son variables las afinidades de las diferentes re-

25.

- sinas y las resinas en diferentes grados de agotamiento para estos constituyentes. Así pues, la selección de cantidades de resina y de composiciones particulares de resina puede llevarse a cabo de modo que se obtengan las concentraciones deseadas de estos constituyentes en el extracto después del tratamiento.
- 5.

- Cuando se utilizan diferentes resinas o resinas con diferentes grados de agotamiento, es ventajoso utilizar contenedores, o lechos, independientes, para cada una. Estos contenedores, o lechos, pueden luego conectarse en paralelo, o de preferencia en serie, para el contacto del extracto. Cuando se utilizan mezclas de resinas diferentes para el control de la composición de extracto de producto, las resinas separadas pueden disponerse en contenedores individuales pueden mezclarse en cada contenedor para formar lechos compuestos.
- 10.
- 15.

- En la producción subsiguiente de extractos secos de bebida a partir de extracto descafeinado, es deseable que el extracto tenga una concentración total de sólidos en la etapa de secado comprendida entre alrededor del 40% y alrededor del 50% en peso. Por consiguiente, es con frecuencia necesario concentrar la bebida a partir de su extracción original y concentración descafeinada. Esta concentración puede llevarse a cabo siguiendo cualquier medio bien conocido en el arte. Así pues, por ejemplo, puede utilizarse la concentración por congelación, evaporación en vacío o cualquier otra técnica convencional. Esta concentración puede también llevarse a cabo en una etapa de claboración inicial o sea, preparatoria a
- 20.
- 25.

la descafeinación. Sin embargo, la concentración aumenta la viscosidad de los extractos, por lo que se prefiere llevarse a cabo al final, antes de la etapa de secado.

- El concentrado puede secarse siguiendo cualquier método conveniente. Así pues, puede utilizarse, por ejemplo, el secado por pulverización, sin embargo, es preferible congelar el concentrado y secar el congelado. Esta última técnica proporciona un producto superior ya que evita los efectos perjudiciales que pueden provocar la temperatura superior sobre el sabor de los solubles de bebida.
- 5.
- 10.

- Según se ha indicado anteriormente, es adicionalmente deseable reincorporar los volátiles de aroma y sabor originalmente separados al producto seco. Por consiguiente, puede adicionarse una solución de estos volátiles al producto seco o, alternativamente, los volátiles pueden devolverse a una etapa de elaboración intermedia a la descafeinación y secado, de preferencia al extracto concentrado.
- 15.

- Según se ha indicado anteriormente, se deja normalmente que las resinas permanezcan en contacto con el extracto hasta que se ha reducido sustancialmente su actividad de descafeinación mediante la saturación con solubles adsorbidos. A continuación se separa la resina agotada para el tratamiento regenerativo. En este momento se substituye también la resina agotada por nueva resina o ya regenerada en donde, según se prefiere, existe un procedimiento de descafeinación operativo continuo.
- 20.
- 25.

Después de agotada la resina, y antes de su

regeneración, ha resultado ser particularmente deseable un tratamiento opcional. En éste se lava la resina con agua para desplazar el extracto retenido en el lecho. Este lavado recupera los solubles inadsorbidos en esta fracción de extracto. Además, en ciertos casos el lecho de resina actúa como un filtro y puede obturarse parcialmente con partículas no disueltas de materiales vegetales. Con el lavado de la resina -de preferencia en una dirección inversa a la del flujo del extracto durante la descafeinación- se separan fácilmente estas partículas.

Este lavado, o de preferencia contralavado, se lleva a cabo normalmente utilizando agua a una temperatura comprendida entre alrededor de 0° y 30°C, para minimizar la separación coincidente de solubles adsorbidos. El agua que contiene solubles y/o sólidos puede adicionarse luego al extracto inicial o descafeinado, utilizado para extraer material vegetal o recuperarse de otro modo para evitar pérdidas.

La primera etapa de la presente técnica de regeneración comprende lixiviar la cafeína de la resina agotada separada. Esta etapa se lleva a cabo poniendo en contacto la resina con agua para solubilizar la cafeína y separando luego la solución acuosa de cafeína. Normalmente se utilizará suficiente agua para separar todo o esencialmente toda la cafeína adsorbida en la resina. De este modo el tratamiento subsiguiente de la resina para separar los solubles no cafeínicos permite recuperar un aislado exento de cafeína.

Sin embargo, en ciertos casos no es necesario

separar toda la cafeina en esta operación de lavado con agua. La preferencia local puede solicitar productos que estén solo parcialmente descafeinados. Así pues, en donde los solubles separados de la resina mediante etapas subsiguientes deben reciclarse al extracto descafeinado, estos solubles pueden incluir cierta cantidad de cafeina sin disminuir las ventajas que proporciona el presente invento.

10. En una modalidad preferida de esta etapa de lixiviación se calienta el agua previamente para aumentar su capacidad de disolver la cafeina. Sin embargo, determinados solubles vegetales no cafeínicos retenidos también por la resina son sensibles al calor y debido a que es deseable efectuar su retorno al extracto descafeinado, el agua no debe hallarse a una temperatura tan elevada que produzca la degradación de su sabor. Por consiguiente se ha determinado que, para resultados óptimos, el agua debe tener una temperatura comprendida entre alrededor de 65° y 85°C.

20. Otra modalidad preferida de lixiviación implica reducir la cantidad de agua utilizada para solubilizar la cafeina. Más concretamente, se ha descubierto que la cafeina puede separarse del agua que ha establecido ya contacto con la resina, permitiendo así que el reciclo de agua lave adicionalmente la resina. Además, esta técnica de reciclado permite una recirculación de circuito esencialmente cerrado y, por consiguiente, minimiza el gasto y dificultad de desechar grandes cantidades de agua contaminada con cafeina. Así pues, en una modalidad pre-

25.

ferida del presente invento, la solución acuosa que contiene cafeína se somete a una etapa de separación con la que se separa de ésta esencialmente toda la cafeína y luego se hace recircular la solución de lavado para formar resina agotada.

5.

Esta separación de cafeína de su solución acuosa se efectúa, de forma más apropiada, con un sistema de membrana de osmosis inversa. Se encuentran disponibles membranas permeables al agua, tales como de acetato de celulosa, preferentemente con una sensibilidad que exhiban un factor de rechazo de cloruro sódico comprendido entre alrededor del 80 y 98 % y cuando se utilizan de conformidad con el presente procedimiento para la separación de la cafeína, este sistema de membrana efectúa la separación esencialmente completa de la cafeína.

10.

15.

Por consiguiente, éstas representan una modalidad preferida del presente invento por cuanto desempeñan la función de aislar un sub-producto de cafeína y permiten, adicionalmente, una reducción sustancial de las cantidades de agua de lavado necesaria para separar la cafeína de la resina agotada.

20.

Sin embargo, los solubles así lixiviados de la resina no son exclusivamente cafeína. Se separan también en esta etapa algunos otros solubles -principalmente ácido clorogénico- aún cuando es sustancialmente selectivo frente a la separación de cafeína. Para reducir la pérdida de solubles no cafeínicos durante la presente secuencia de elaboración puede, por consiguiente, ser beneficioso recuperar estos solubles.

25.

- Puede desearse por tanto el aislamiento de los diversos constituyentes lixiviados. Por consiguiente, a título de ejemplo, los solubles pueden separarse de la solución de lavado y someterse a una técnica separatoria convencional, representativamente electrodiálisis, extracción por disolvente o sublimación fraccionada. De modo análogo puede utilizarse una resina de intercambio aniónico para el intercambio de, por ejemplo, de ácido clorogénico, cuyo constituyente se obtiene luego por separado mediante reacidificación de la resina. De este modo el presente invento permite recuperar aislados de cafeína y ácido clorogénico,
- 5.
 - 10.

- Sin embargo, se prefiere normalmente que una parte, por lo menos, de los solubles no cafeínicos lixiviados se devuelva al extracto de café del presente procedimiento en una etapa subsiguiente a la descafeinación. Esto es particularmente efectivo para el ácido clorogénico, que corresponde a una porción sustancial -por ejemplo alrededor del 2 al 6 % en peso en café- del total de soluble, en donde se lixivian con cafeína cantidades sustanciales de este material. El ácido clorogénico, por ser ácido, ejerce un efecto considerable sobre el sabor de la bebida final y puede utilizarse libremente para ajustar la bebida a composiciones regionalmente aceptables. Por consiguiente, cuando se desea un sabor suave, se incorporará poco o ninguno en la bebida y en donde se prefiere una bebida más fuerte se reincorpora la mayor parte o toda la cantidad de estos solubles.
- 15.
 - 20.
 - 25.

- Una vez que se ha llevado a cabo la etapa de lavado del presente invento se eluye la resina con una solución de lavado que contiene un disolvente orgánico. Esta solución completa la separación de los solubles adsorbidos. Los disolventes orgánicos se eligen, por lo general, entre los alcoholes, aldehidos y cetonas en donde son altamente solubles los materiales vegetales no cafeínicos. Estos tienen, normalmente, pesos moleculares inferiores a alrededor de 100. Ejemplos particularmente preferidos de éstos son el propanol y el etanol. Esta solución es también particularmente acuosa, debido a la dilución con el agua de lixiviación retenida por la resina, y, de preferencia, al agua adicional incluida con el fin de minimizar las necesidades de disolvente y facilitar la recuperación de los solubles eluidos. Por consiguiente, este eluato acuoso-orgánico mixto contiene, normalmente, alrededor de, por lo menos, el 20% en peso de disolvente orgánico, de preferencia alrededor del 40 al 80%.
5. Tal como en el caso de la etapa de lixiviación antes descrita, es deseable un lavado a elevada temperatura para elevar al máximo el coeficiente de solubilidad para los solubles vegetales. Sin embargo, cuando estos materiales vegetales no cafeínicos se solubilizan y se mantienen a continuación en un lavado de temperatura relativamente elevada durante cualquier período de tiempo sustancial, puede producirse una importante degradación del sabor.
10. Tal como en el caso de la etapa de lixiviación antes descrita, es deseable un lavado a elevada temperatura para elevar al máximo el coeficiente de solubilidad para los solubles vegetales. Sin embargo, cuando estos materiales vegetales no cafeínicos se solubilizan y se mantienen a continuación en un lavado de temperatura relativamente elevada durante cualquier período de tiempo sustancial, puede producirse una importante degradación del sabor.
15. Tal como en el caso de la etapa de lixiviación antes descrita, es deseable un lavado a elevada temperatura para elevar al máximo el coeficiente de solubilidad para los solubles vegetales. Sin embargo, cuando estos materiales vegetales no cafeínicos se solubilizan y se mantienen a continuación en un lavado de temperatura relativamente elevada durante cualquier período de tiempo sustancial, puede producirse una importante degradación del sabor.
20. Tal como en el caso de la etapa de lixiviación antes descrita, es deseable un lavado a elevada temperatura para elevar al máximo el coeficiente de solubilidad para los solubles vegetales. Sin embargo, cuando estos materiales vegetales no cafeínicos se solubilizan y se mantienen a continuación en un lavado de temperatura relativamente elevada durante cualquier período de tiempo sustancial, puede producirse una importante degradación del sabor.
25. Tal como en el caso de la etapa de lixiviación antes descrita, es deseable un lavado a elevada temperatura para elevar al máximo el coeficiente de solubilidad para los solubles vegetales. Sin embargo, cuando estos materiales vegetales no cafeínicos se solubilizan y se mantienen a continuación en un lavado de temperatura relativamente elevada durante cualquier período de tiempo sustancial, puede producirse una importante degradación del sabor.

Por consiguiente esta etapa del presente in -

vento se lleva a cabo, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre alrededor de 10 a 40°C. Debido a que los solubles separados de la resina según esta etapa son valiosos, éstos se devuelven, deseablemente, al extracto descafeinado o se recuperan de otro modo.

5.

El agua, una vez utilizada y cargada con solubles no cafeínicos, se trata deseablemente para recuperar estos solubles. La separación de estos solubles vegetales de la solución de lavado puede llevarse a cabo a través de medios generalmente conocidos en el arte.

10.

Sin embargo, se ha descubierto un medio de tratamiento particularmente eficaz con el que no solo es posible separar los solubles, sino formar adicionalmente una solución de lavado reconstituida -esencialmente exenta de solubles valiosos de material vegetal- que puede volverse a utilizar para regenerar resina de forma cíclica, tal como la anteriormente descrita con respecto a la lixiviación de cafeína a partir de resina agotada.

15.

Esta modalidad preferida del presente invento

20.

comprende someter solución que contiene solubles no cafeínicos a extracción con vapor a una temperatura suficientemente elevada para volatilizar su constituyente de disolvente orgánico. Luego se separa el vapor gaseoso y la fase de disolvente orgánico de la solución acuosa restante de solubles de material vegetal y a continuación

25.

se condensa esta fase para reconstituir una solución de agua y disolvente orgánico. Además, una vez que se ha extraído el disolvente orgánico de la solución regenerativa original, puede devolverse la solución acuosa res -

tante constituida por solubles de material vegetal al extracto descafeinado para reducir pérdidas. Al propio tiempo, la fase condensada de disolvente orgánico y agua puede si se desea, diluirse a su relación de agua-disolvente original y reciclarse luego adicionalmente para separar los sólidos de material vegetal de la resina exenta de cafeina.

5.

Después que se ha separado todo su material vegetal adherente original, la resina debe someterse a un tercer lavado o enjuagado, para separar cualquier disolvente orgánico adherente. Esto se lleva a cabo para evitar la contaminación del extracto de material vegetal con el que se pondrá en contacto para la subsiguiente descafeinación. Este lavado, o desplazamiento de disolvente orgánico de la resina regenerada, se lleva a cabo, asimismo, mediante contacto con agua. De la forma más sencilla el contacto se lleva a cabo con agua en forma de vapor a una temperatura lo suficientemente elevada para vaporizar el disolvente orgánico que queda en la resina.

10.

15.

20.

Sin embargo, en una modalidad preferida, el lavado de la resina regenerada se lleva a cabo con agua a, esencialmente, la temperatura del ambiente de alrededor de 10 a 40°C. Esta temperatura se prefiere para evitar calentar indebidamente la resina, por cuanto que ello haría necesario enfriar la resina antes de utilizarse para la descafeinación de extractos adicionales de material vegetal para evitar la degradación del sabor de dicho extracto.

25.

- Adicionalmente el agua puede reciclarse en un sistema cerrado. Esto minimiza las cantidades de agua requeridas de conformidad con el presente procedimiento y simplifica la separación y la preservación del disolvente orgánico del lavado. Así pues, una solución líquida de lavado conteniendo disolvente orgánico separado puede someterse a extracción con vapor para permitir de nuevo la separación del disolvente orgánico en forma de fase gaseosa de igual modo que se ha indicado anteriormente. Además, una vez se ha condensado esta fase gaseosa de disolvente orgánico y agua, puede adicionarse a la solución eluyente previamente descrita para minimizar la pérdida de disolvente orgánico en el presente procedimiento.
5. La anterior etapa de lavado asegura que la resina adopte forma hidratada con la que exhibe la máxima actividad de adsorción. Por consiguiente, la resina puede utilizarse para la ulterior descafeinación de extracto acuoso de material vegetal.
10. Los ejemplos que siguen son únicamente ilustrativos del presente invento. A menos que se indique de otro modo los porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

- Para la descafeinación de un extracto de café acuoso se utiliza una resina de estireno-divinil-benceno expedida por la Rohm & Haas Company con la marca "AMBER-LITE XAD-4" y con las características físicas siguientes:
25. Momento dipolar inherente = 0,3 debye
Volumen de porosidad = 50 a 55% (cc de

poros/cc de lecho en seco)

Area superficial = 750 m²/g

Densidad en húme-

do efectiva = 1,02 g/cc

5. Diámetro medio de

los poros = 50 Å

Densidad esque -

letal = 1,08 g/cc

Tamaño medio de

10. particula no-

minal = 300 - 840 micras.

Se hace pasar lentamente el extracto, a una temperatura de 22°C, a través de un lecho de resina. Con la reducción de la actividad de la resina en un 10% de su actividad inicial, se separa la resina de contacto con el extracto y se vuelve a lavar con un volumen de agua de lecho para separar los sólidos de café atrapados. Luego la resina está en condiciones de regenerarse.

20. Se hace pasar por la resina agua a 70°C, de forma cíclica, hasta que se ha separado esencialmente toda la cafeína. Cuando sale el agua cargada con cafeína del volumen de resina, se hace pasar a través de un sistema de osmosis inversa que contiene una membrana de acetato de celulosa con un factor de rechazo de cloruro sódico del 94 %. Este sistema separa la cafeína del medio de recirculación.

25. Después que se ha separado toda la cafeína de la resina, la resina -que contiene todavía solubles de café- se somete a un segundo lavado, utilizando una so-

- lución de agua al 40% y propanol al 60%. Esta solución se hace pasar de nuevo repetidamente a través de la resina en forma cíclica. Sin embargo, cuando la solución sale del lecho, y antes de la recirculación, se extrae la
5. solución con vapor a una temperatura de 120°C para se -
parar de ésta todo el propanol. Luego se concentra me -
diante deshidratación en vacío la solución acuosa resul -
tante que contiene solubles y, al alcanzar una concen -
tración de sólidos del 10%, se devuelve al extracto des -
cafeinado. Entretanto se condensa la fase gaseosa de
10. vapor y propanol para reconstituir una solución de pro -
panol y agua y se recicla de nuevo para eluir la resina.

- Después que se ha separado de la resina todo el material vegetal se lava con una corriente cíclica de
15. agua para separar el propanol retenido. Dentro del ciclo, la solución que contiene propanol se somete de nuevo a extracción con vapor a 120°C. El condensado de esta operación de extracción se incorpora a la solución de lixiviación de la etapa anterior mientras que el agua extrac -
20. tada se recicla a la resina hasta que se ha separado de la resina todo el propanol.

- La resina queda ahora desprovista de solubles de café adsorbidos y se le ha devuelto su forma más ac -
25. tiva. A continuación se hace pasar el extracto lentamente a través de ésta para efectuar la descafeinación, empezando así la repetición de la porción precedente de este ejemplo.

EJEMPLO 2

Se hacen pasar a una velocidad de 5 cc/minuto,

- bajo condiciones ambientales 350 cc de extracto de café acuoso extractado con vapor, que tiene una concentración de sólidos de 18%, aproximadamente, a través de una columna de alimentación por gravedad que contiene 100 cc de resina Amberlite XAD-2 empaquetada, inicialmente sumergida en agua.
- 5.

La XAD-2 (una resina de estireno-divinil-benceno) tiene las características siguientes :

- | | | | |
|-----|--------------------------------------|---|--|
| | Momento dipolar inherente | = | 0,3 debye |
| 10. | Volumen de porosidad | = | 40 a 45% (cc de poros/
cc de lecho en seco) |
| | Area superficial | = | 330 m ² /g |
| | Densidad en húmedo efectiva | = | 1,02 g/cc |
| | Diámetro medio de los poros | = | 90 $\frac{1}{2}$ |
| 15. | Densidad esqueletal | = | 1,07 g/cc |
| | Tamaño medio de partícula
nominal | = | 300 - 840 micras. |

- Se descarta el líquido inicial que sale de la columna ya que representa el agua originalmente utilizada para prehumedecer y preservar la resina. El extracto que se recoge a continuación de la columna refleja una suave disminución de la efectividad de la adsorción de la resina. Así pues, los primeros 100 cc del extracto exhiben un grado del 95 % de descafeinación; los segundos 100 cc al 70 % y los terceros 100 cc alrededor del 50 %.
- 20.
- 25.
- El contenido de ácido clorogénico del producto muestra una disminución similar de la eficacia de la resina los primeros 100 cc exhiben una disminución del 35% del contenido de extracto; los segundos el 20 % y los ter -

ceros el 6 %.

5. Las substancias aromáticas previamente extraídas se devuelven al extracto descafeinado que se diluye luego con agua caliente hasta la consistencia normal de bebida (alrededor de 1,1 % de sólidos). La comprobación del sabor de la bebida revela un sabor notablemente suave, limpio y menos ácido sin perjuicio de las notas aromáticas y volátiles.

10. Luego se vuelve a lavar la columna con 200 cc de agua fría para desplazar los sólidos de café retenidos y se alimenta la porción restante (aproximadamente 50 cc) del extracto original. La resina se encuentra ahora apta para la regeneración.

15. En primer lugar se hace pasar por la columna de resina agua a 65°C hasta que el efluente está esencialmente exento de cafeína. Luego se hace pasar por la columna una solución acuosa al 55% de propanol a 18°C hasta que se han separados todos los solubles adsorbidos por la resina restante. Luego se lava la resina con agua a 30°C
20. para llevar a cabo su rehidratación y permitir su nuevo empleo. El análisis subsiguiente muestra la regeneración esencialmente completa de la resina hasta la actividad exhibida antes de la descafeinación.

EJEMPLO 3

25. En un cubilete con 225 cc de extracto de café acuoso desaromatizado dotado de una concentración de sólidos del 18 % en peso, se introducen 225 cc de resina de Amberlite XAD-7, preacondicionada mediante remojo en agua. La resina XAD-7 tiene las características físi-

cas siguientes:

- | | | | |
|-----|-----------------------------------|---|--|
| | Momento dipolar inherente | = | 1,8 debye |
| | Volumen de porosidad | = | 50 a 55% (cc de poros/cc de lecho en seco) |
| 5. | Area superficial | = | 450 m ² /g |
| | Densidad en húmedo efectiva | = | 1,05 g/cc |
| | Diámetro medio de los poros | = | 80 Å |
| | Densidad esquelatal | = | 1,24 g/cc |
| 10. | Tamaño medio de partícula nominal | = | 300 - 840 micras. |

- Se agita lentamente la mezcla durante una hora bajo condiciones ambientales y luego se decanta la solución de café. El análisis de la solución separada presenta el 90 % de descafeinación y 76 % de separación de ácido clorogénico.

- La resina después de nuevo lavado y regeneración en la forma expuesta en el ejemplo 2, exhibe la recuperación esencialmente completa de su actividad inicial.

EJEMPLO 4

- Se repite el procedimiento de descafeinación del ejemplo 3 substituyendo una cantidad igual de resina Amberlite XAD-8. Esta resina tiene las características físicas siguientes :

	Momento dipolar inherente	=	1,8 debye
	Volumen de porosidad	=	50 a 54% (cc de poros/cc de lecho en seco)
25.	Area superficial (en seco)	=	140 m ² /g

- Densidad en húmedo efectiva = 1,05 g/cc
Diámetro medio de los poros
(en seco) = 250 Å
Densidad esquelética (en seco) = 1,23 g/cc
5. Tamaño medio de partícula
nominal = 250 - 840 micras.

El análisis de la solución de café separada muestra el 75 % de descafeinación y separación del 60 % de ácido clorogénico.

10. La resina, después de nuevo lavado y regeneración, en la forma expuesta en el ejemplo 2, exhibe la recuperación esencialmente completa de su actividad inicial.

EJEMPLO 5

15. En un cubilete con 100 cc de extracto de té acuoso provisto de un contenido de sólidos del 15 % en peso, se introducen 100 cc de resina Amberlite XAD-2 hidratada. La solución de té se obtiene mezclando con cantidades apropiadas de agua y un extracto de té en polvo
20. comercial. Se agita la mezcla resultante de forma lenta en el cubilete durante treinta minutos bajo condiciones ambientales y luego se decanta la solución de té. El análisis de la solución separada muestra más del 90 % de descafeinación y la resina exhibe la recuperación
25. esencialmente completa de su actividad inicial después de regeneración en la forma descrita en el ejemplo 2.

EJEMPLO 6

Se somete a descafeinación con agua una batería de ocho extractores, conteniendo cada uno cargas de

- 450 kg de granos verdes de café. Los granos en los extractores individuales se encuentran en estado declinante de contenido de cafeína -los granos que establecen contacto en primer lugar con el medio de extracción son los que
5. tienen el contenido inferior de cafeína- en virtud de la previa extracción en el sistema. Cuando el contenido de cafeína de una carga se ha reducido hasta alrededor del 2% de su contenido original se separa el extractor que contiene la carga de la batería y se añade al extremo
10. corriente abajo de la batería otro extractor -que contiene una carga de nuevos granos verdes de café- con el fin de mantener en todo momento ocho extractores en funcionamiento.

15. La extracción de los granos verdes se lleva a cabo utilizando un medio acuoso calentado hasta unos 93°C. Este medio circula en ciclo cerrado a través de la batería y separa cafeína y ciertos solubles adicionales de café de los granos verdes. La velocidad de flujo del medio es de unos 12 litros por minuto .

20. Independientemente de la batería, pero dentro del ciclo cerrado del medio de extracción se encuentra una zona de contacto con resina para separar la cafeína del medio de extracción. Esta zona comprende múltiples columnas paralelas cada una empaquetada con resina Amberlite
25. XAD-2 humedecida. El número de columnas corriente arriba de resina fresca se regula de modo que resulte la descafeinación sustancialmente completa del medio de extracción sin demorar su velocidad de flujo. Adicionalmente se lavan de nuevo columnas de resina, de forma periódica, y

se regeneran tal como se ha descrito en el ejemplo 1 y luego se sustituyen por las columnas de resina agotada dentro de la batería corriente arriba para mantener la eficacia de la descafeinación.

5. El medio de extracción, después de pasar a través de la zona de contacto con la resina, queda sustancialmente exento de cafeína. El medio se recicla a la batería de extracción en donde separa cafeína adicional de las cargas de granos verdes de café. Sin embargo, debido a que el medio se ha descafeinado selectivamente por las resinas, conserva la mayor parte de los otros solubles de café inicialmente co-extraídos de los granos. Por consiguiente, el medio alcanza un equilibrio parcial con los granos, por lo que solo los constituyentes separados mediante resina, como es la cafeína, son susceptibles de extracción a través del medio de extracción que contiene solubles.
- 10.
- 15.

- Después que se ha separado de la batería extractora cada carga descafeinada de granos verdes de café se seca y se trata de conformidad con la práctica habitual para obtener un producto tostado y molido susceptible de utilizarse en la producción de un producto de café soluble. Sin embargo, significativamente, el extracto resultante no requiere el tratamiento normal para separar la cafeína debido a que el propio café tostado y molido está exento de cafeína. Así pues, el producto eventual está incorporado de forma relativamente completa en comparación con productos que en un momento a otro han requerido la exposición a hidrocarburos clo -
- 20.
- 25.

rados u otras técnicas de descafeinación que producen la degradación o pérdida del sabor del café.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. serial nº 539.535 del 8 de enero de 1975.

10. 1.- Un procedimiento para la descafeinación de extractos acuosos de materias vegetales caracterizado porque comprende :

15. a) poner en contacto el extracto con una resina polimérica hidrofóbica con un momento dipolar inferior a alrededor de 2,0 debye, con lo que los solubles cafeínicos y no cafeínicos son adsorbidos por la resina;

b) separar la resina y el extracto descafeinado;

20. c) lixiviar la resina y los solubles cafeínicos y no cafeínicos adherentes con agua para separar la cafeína,

d) eluir la resina libre de cafeína con una solución de lavado constituida por agua y disolvente orgánico para separar los solubles no cafeínicos;

e) separar dicho disolvente de dicha resina mediante lavado con agua y

25. f) poner en contacto la resina lavada con extracto acuoso de material vegetal para readsorber la cafeína.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el material vege-

tal se elige del grupo constituido por té y café.

5. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la resina es una resina de estireno-divinilbenceno o una resina acrílica.

10. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se separan los volátiles de aroma y sabor del extracto antes de entrar en contacto con la resina y porque dichos volátiles se recombinan con el extracto después de dicho contacto.

15. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina presenta un momento dipolar inferior a unos 0,5 debye.

6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agua de lixiviación de la etapa c) se encuentra a una temperatura de 65°C a 85°C.

20. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se separa el disolvente orgánico del eluato utilizado en la etapa d) para separar los solubles de la resina y porque se recupera la solución acuosa resultante que contiene solubles.

25. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque los solubles recuperados se reciclan al extracto descafeinado separado en la etapa b).

- 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución acuosa de lavado comprende del 40 al 80 % en peso del disolvente orgánico.
5. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente orgánico es un disolvente alcohólico, aldehídrico cetónico que tiene un peso molecular inferior a 100, aproximadamente.
10. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de separar la resina y el extracto descafeinado, pero antes de lixiviar dicha resina, se lava con agua dicha resina en una dirección inversa al flujo del extracto para separar los sólidos atrapados.
15. 12.- Un procedimiento para la descafeinación de extractos acuosos de materias vegetales.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 20.

Madrid, a 7 de enero de 1976.

P.a.

JAIMÉ ISEBNI

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA