



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 216 965**

⑤① Int. Cl.7: **B27K 7/00**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00964369 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación: **26.09.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1216123**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

⑤④ Título: **Procedimiento para el tratamiento y la extracción de compuestos orgánicos del corcho mediante un fluido denso bajo presión.**

③⑩ Prioridad: **27.09.1999 FR 99 12003**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2004

⑦③ Titular/es:
**COMMISSARIAT à L'ENERGIE ATOMIQUE
31-33, rue de la Fédération, Boîte Postale 150
75752 Paris Cédex 15, FR
SABATE S.A.S.**

⑦② Inventor/es: **Lumia, Guy;
Perre, Christian y
Aracil, Jean-Marie**

⑦④ Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 216 965 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).

ES 2 216 965 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento y la extracción de compuestos orgánicos del corcho mediante un fluido denso bajo presión.

5 La presente invención trata de un procedimiento para el tratamiento, la extracción de compuestos orgánicos del corcho mediante un fluido denso bajo presión, concretamente mediante un fluido supercrítico.

10 El corcho es un material natural, impermeable y ligero, que proviene de la corteza de ciertas especies de encinas, como el alcornoque, que se encuentran, en su mayoría, en los países de la cuenca mediterránea, en Europa y el Magreb.

El corcho se emplea especialmente para la fabricación de tapones, que sirven para tapar recipientes, tales como botellas que contienen líquidos destinados a la alimentación, concretamente vino.

15 El tapón de corcho se emplea para tapar botellas de vino desde hace muchos años.

Cada año, aproximadamente quince mil millones de botellas se tapan de esta forma en todo el mundo.

20 El corcho es en efecto un producto natural que posee unas propiedades especialmente bien adaptadas para la conservación del vino en botellas. El corcho es elástico, flexible, compresible, presenta un elevado coeficiente de fricción, es impermeable a los líquidos, con una permeabilidad suficiente a los gases como para permitir el intercambio necesario para la maduración del producto en la botella.

25 Sin embargo, ocasionalmente, algunas alteraciones del olor y/o del sabor del líquido conservado, tal como el vino, vienen a comprometer la coherencia de la pareja natural formada por el corcho y el vino.

Estas alteraciones se agrupan bajo el término genérico “sabor a corcho”.

30 Se ha demostrado que la mayoría de las mismas son totalmente independientes del tapón de corcho y que se originan en el vino en sí, bien durante su preparación, bien durante su almacenamiento.

Sin embargo, el resto de las alteraciones provienen del tapón y se han realizado numerosos trabajos en todo el mundo para encontrar el origen del problema y resolverlo.

35 Se ha determinado así que los sabores a corcho se podían repartir globalmente en sabores a tapón “verdaderos”, en sabores a corcho, y finalmente en sabores enmohecidos.

El sabor a tapón “verdadero” es un sabor pútrido, que hace que el vino no pueda ser consumido. Este defecto se asocia con la mancha amarilla, es decir con el crecimiento de un hongo superior, la *Armillaria mellea*.

40 Las planchas de corcho que presentan una mancha amarilla se descartan generalmente tras la primera clasificación para la selección de las planchas de corcho.

La frecuencia de este defecto sería del orden de 1 por cada 10 000 a 1 por cada 100 000.

45 El sabor a corcho proviene del hecho de que el corcho no es inerte con respecto al vino. Aporta, en una proporción variable, componentes aromáticos, que pueden interactuar con el vino, bien de forma positiva, bien de forma negativa.

50 La presencia de sabores indeseables, más o menos acentuados, se asocia con la preparación del corcho, especialmente con la duración del almacenamiento en depósitos y a las condiciones de ebullición.

El respeto del Código Internacional de Prácticas Taponeras permite minimizar la frecuencia de aparición de estos sabores.

55 Se confunde a menudo el “sabor a corcho” con el sabor enmohecido. Los sabores enmohecidos son sabores de tipo hongo, sotobosque y enmohecido relacionados con la presencia de moléculas orgánicas, siendo las más frecuentemente citadas: el metil-isoborneol y sus derivados con un olor “enmohecido y alcanforado”, la geosmina con un olor “a tierra”, la metiltio-etil-piracina con un olor “enmohecido y sulfurado”, los alcoholes y las cetonas insaturadas en C₈ con un olor “a hongos” y sobre todo los cloroanisoles, más especialmente el 2,4,6-TCA (tricloroanisol) y el 2,3,4,6-TeCA (tetracloroanisol).

60 Estos cloroanisoles, que son muy olorosos y cuyo umbral de percepción en el agua se sitúa entre 0,03 y 4 ng/l, provienen de la metilación de los clorofenoles poco volátiles y poco olorosos. Esta reacción la llevan a cabo un gran número de hongos y se corresponde con una reacción de detoxificación de los clorofenoles.

Los precursores de tipo clorofenoles pueden poseer distintos orígenes y provenir de productos fitosanitarios, de

ES 2 216 965 T3

tratamientos insecticidas, de contaminaciones atmosféricas, de reacciones de degradación del corcho, que siguen, por ejemplo, a ciertas operaciones de lavado con hipoclorito.

5 Con objeto, sobre todo, de eliminar en la mayor medida posible los “sabores a corcho”, el corcho se somete a diversos tratamientos, concretamente a operaciones de limpieza.

Los tratamientos y operaciones de limpieza intervienen en distintos estadios de la fabricación o del mantenimiento de los objetos de corcho, tales como, por ejemplo, los tapones.

10 Un tratamiento consiste en la supresión de los microorganismos del corcho, responsables de la producción de metabolitos indeseables, durante los tratamientos en sí, tras el acabado.

15 Así, antes del acabado de los tapones, se efectúa un lavado con cloro, mediante cloruro de cal o hipoclorito, seguido de un lavado con ácido oxálico, de acuerdo con un procedimiento tradicional, o bien un lavado con peróxido (peróxido de hidrógeno o ácido paracético), o también con ácido sulfámico, o también un lavado con metabisulfito, empleando una solución de SO₂.

20 Tras el acabado de los tapones, se tratan, los tapones lavados o no, con una inyección de SO₂, óxido de etileno o radiación gamma.

El procedimiento más frecuente, para la eliminación de los compuestos volátiles responsables de los sabores, es el empleo de agua caliente o hirviendo, conocido con el nombre de “ebullición”.

25 Así, en el procedimiento F. BORDAS, de 1904, las piezas se colocan en un recinto que se calienta a 120°C durante 10 minutos, se hace a continuación el vacío, y se restablece la presión dejando entrar el vapor del agua.

El recinto se lleva a continuación a 130°C durante 10 minutos.

30 Este antiguo trabajo no ha sido respaldado por ningún dato preciso ni cifrado.

El procedimiento CHAMPCORK consiste en colocar las piezas en un recinto saturado con vapor de agua a 130°C y bajo una presión de 180 kPa durante 18-20 minutos. A continuación se restablece la presión atmosférica.

35 Todas las técnicas anteriormente descritas presentan numerosos inconvenientes, entre los cuales podemos citar:

- una escasa eficacia frente a los compuestos orgánicos responsables de los sabores indeseables;
- una eficacia incompleta frente a ciertos micro-organismos.

40 Además, la mayoría de las técnicas mencionadas emplean productos químicos que inducen riesgos, efectos nocivos, y molestias, tanto para el personal que las lleva a cabo como para el medio ambiente.

45 Así, los operadores están expuestos al riesgo de inhalación de sustancias nocivas, lo que conlleva la obligación de llevar una mascarilla, mientras que los efluentes generados por estos tratamientos contienen grandes cantidades de compuestos azufrados y/o clorados y deben ser sometidos a una larga y costosa depuración antes de ser desechados.

50 El documento de MIRANDA, Ana M. y col., “High-pressure extraction of cork with CO₂ and 1,4 dioxane”, *Process. Technol. Proc.* (1996), 12 (High Pressure Chemical Engineering), páginas 417 - 422, describe un procedimiento de tratamiento del corcho mediante mezclas a alta presión (170 bares) de CO₂ y dioxano, en un intervalo de temperaturas de 160°C a 180°C. Se realiza así la extracción de la suberina.

Las condiciones del procedimiento descritas por este documento, son totalmente incompatibles con un uso del corcho, tras el tratamiento, para la fabricación, concretamente, de tapones.

55 El documento US-A-5 364 475 trata de un procedimiento de saneamiento de la madera, en concreto de un procedimiento de extracción de compuestos de tipo pentaclorofenol (PCP) u otros compuestos orgánicos biocidas no iónicos, en el cual primero se recorta la madera en trozos de tamaño adecuado, y se somete a un tratamiento con un fluido en estado supercrítico, por ejemplo CO₂.

60 Se añade, preferiblemente, un agente modificante o cosolvente, seleccionado entre metanol, etanol o acetona, al fluido supercrítico en una proporción de 1 a 10% en peso, lo que permite incrementar el rendimiento de la extracción.

65 El procedimiento de este documento sólo se aplica al pentaclorofenol (excluyendo el tricloroanisol y el tetracloroanisol) y sólo permite extraer tasas compatibles con la potencial evolución de ciertas normas medio ambientales (Toxicity Characteristic Leaching Profile level) (del orden de 0,1 ppm).

La capa externa (“outer shell”) de los troncos tratados se menciona en esta patente sin precisar si se trata de corcho o incluso corteza porque la capa externa de la que se habla también puede estar constituida en parte de madera si el

ES 2 216 965 T3

procedimiento de impregnación ha conllevado una fuerte penetración del PCP en la materia. Tanto en español como en inglés la palabra corcho o cork corresponde a una definición muy precisa de un tipo de material y asimismo de la esencia. El alcornoque o (“cork oak”) (*Quercus suber* L. ¹) corresponde a una especie muy particular, que no se menciona en la patente americana citada.

5

Además, se indica que el producto tratado ha de ser dividido en partículas cuyo tamaño no puede exceder 1 a 5 mm de espesor, pero en la tabla 7 se muestra que, por encima de 0,25 mm, el rendimiento de la extracción disminuye muy rápidamente.

10 Esta etapa de triturado o troceado es extremadamente limitativa y hace que este procedimiento no se pueda llevar a cabo, en ningún caso, para tratar placas de corcho o tapones.

15 Asimismo, el documento DE-A-4 223 029 describe un procedimiento de extracción de aceite de alquitrán a partir de madera antigua o de desechos de madera, en el que la madera se tritura primero hasta un tamaño de 10 a 40 mm, y se pone en contacto a continuación con un fluido de extracción supercrítico, tal como CO₂ o un hidrocarburo alifático de 3 a 5 átomos de carbono, durante un tiempo suficiente como para disminuir la concentración en aceite de alquitrán hasta un umbral deseado.

20 Se puede añadir un cosolvente, tal como el etanol o el isopropanol, al fluido supercrítico, a razón de 2 a 5% en volumen con respecto al contenido en agua de la madera.

25 El documento WO-A-98/16288 trata de un procedimiento y una instalación de extracción de compuestos inorgánicos y/o eventualmente orgánicos contaminantes mediante un fluido supercrítico, como el CO₂, a partir de un material, como la madera.

Los compuestos orgánicos contaminantes extraídos son, sobre todo los policlorobifenilos, los clorofenoles y policlorofenoles (PCP), el lindano, los compuestos orgánicos poliaromáticos, los insecticidas, los fungicidas, y otros adyuvantes susceptibles de encontrarse en la madera.

30 Se puede añadir un cosolvente, como el agua, al fluido supercrítico en una proporción de 5 a 20% en peso.

Ninguno de los procedimientos anteriormente descritos hace uso de un fluido denso, bajo presión, se aplica al corcho, siendo el corcho un material extremadamente específico, cuyas propiedades son concretamente diferentes de las de la madera, principalmente en lo que se refiere a su elasticidad y a su densidad.

35

El documento Chemical abstracts, vol.91, n° 21, 19 de noviembre de 1979, resumen número 173 344 de GARCÍA DEL RIO, J.R. (Sem. Vitivinic (1979), 34(1. 712), 945/947,949), describe un procedimiento de desinfección del corcho en el que éste se pone en contacto con CO₂ a una presión nn que se especifica y con etileno.

40 Se puede añadir que la composición química del corcho es muy diferente de la de la madera sobre todo en cuanto a su composición en suberina, lignina y celulosa.

La composición química del corcho es, generalmente, la siguiente:

45 46% de suberina (principal constituyente del corcho). La gran compresibilidad y elasticidad del corcho se deben a la presencia de suberina en una cantidad importante.

25% de lignina (estructura de las paredes celulares)

50 12% de celulosa y otros polisacáridos. La celulosa del corcho se encuentra en su forma libre.

6% de taninos.

55 6% de ceras. Las ceras repelen el agua y contribuyen a la impermeabilidad del corcho.

5% de cenizas y otros compuestos.

Podremos, a este respecto, remitirnos a los siguientes documentos:

60 A. Guillemonat. Progrès récents dans l'étude de la constitution chimique du liège. Ann. Fac. Sc. de Marseille, 1960, 30, 43-54.

H. Pereira. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. Wood Sci. Technol., 1988, 22 (3), 211-218.

65

A título comparativo, la composición química de la madera seca es, generalmente, la siguiente:

ES 2 216 965 T3

60% de celulosa.

25% de lignina (estructura de las paredes celulares).

5 15% de otros compuestos.

Esta diferencia en su constitución es la que hace que el corcho sea un material específico y fundamentalmente diferente de la madera.

10 Del estudio realizado de las técnicas anteriores destaca la existencia de una necesidad, no satisfecha, de un procedimiento de tratamiento o de limpieza del corcho, con el fin de eliminar los compuestos orgánicos contaminantes del mismo, como los clorofenoles y los cloroanisoles especialmente responsables de sabores y olores indeseables.

15 Existe también la necesidad de un procedimiento de limpieza del corcho que permita la eliminación selectiva de dichos productos orgánicos contaminantes sin que se vean afectados otros compuestos orgánicos determinados, como la suberina, las ceras, la lignina y la celulosa, que confieren propiedades deseadas al corcho, incluso indispensables, especialmente con vistas a su uso para la fabricación de tapones.

20 Este procedimiento debe, además, y preferiblemente, asegurar simultáneamente la eliminación o la limitación de la presencia y de la proliferación de microorganismos, como bacterias y hongos, en el corcho.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento del corcho, que responda, entre otras cosas, al conjunto de necesidades y exigencias mencionadas arriba.

25 El objetivo de la presente invención también es proporcionar un procedimiento para el tratamiento del corcho, que no presente los defectos, desventajas, limitaciones, e inconvenientes de los procedimientos de las técnicas anteriores y que resuelva los problemas de los procedimientos de las técnicas anteriores.

30 Este objetivo y otros más se alcanzan, de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento de tratamiento del corcho o de un material a base de corcho, en el que se pone en contacto el corcho o dicho material a base de corcho con un fluido denso bajo presión a una temperatura entre 10 y 120°C y bajo una presión entre 10 y 600 bares.

35 El término "corcho" se refiere a los materiales constituidos de corcho excluyendo cualquier otro material, mientras que por material a base de corcho tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se entienden los materiales que comprenden una proporción generalmente mayoritaria de corcho, los materiales compuestos a base de corcho, etc.

Como veremos más adelante, el corcho o el material a base de corcho puede ser un material estructurado o no.

40 En las condiciones de temperatura y de presión del procedimiento de la invención, es posible limpiar y/o descontaminar el corcho o material a base de corcho con gran eficacia.

45 En otras palabras, gracias al procedimiento de la invención, es posible, extraer y/o eliminar la casi totalidad, incluso la totalidad, de los contaminantes o compuestos orgánicos indeseables, que se encuentran en el corcho o material a base de corcho, sin afectar a la cantidad, o al menos manteniendo un nivel aceptable, de compuestos presentes de forma natural en el corcho o el material a base de corcho, como las ceras, la suberina, la lignina y la celulosa.

Estos compuestos y su cantidad confieren sus propiedades necesarias e indispensables al corcho para la mayoría de sus usos, concretamente para la fabricación de tapones.

50 Las propiedades del corcho, ligadas a estos compuestos y a su cantidad, no son pues deterioradas por el tratamiento, por el procedimiento de la invención.

Estas propiedades son, especialmente, propiedades físicas, químicas y organolépticas.

55 El procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener un corcho o material a base de corcho tratado cuyas propiedades son excelentes, y equivalentes, incluso superiores, a las del corcho o material a base de corcho tratado mediante los procedimientos de las técnicas anteriores, sin sufrir sus inconvenientes.

60 Así, como ya lo hemos mencionado más arriba, el procedimiento descrito en el documento de MIRANDA y col., debido a las drásticas condiciones de temperatura y presión que implica, provoca un deterioro considerable de las propiedades del corcho, de forma que éstas son totalmente incompatibles con un uso del corcho para la fabricación de tapones tras este tratamiento. Por otro lado, el objetivo perseguido por ese documento es fundamentalmente diferente, ya que, al contrario que el procedimiento de acuerdo con la invención, pretende extraer la suberina del corcho, y no conservarla en el mismo con el fin de preservar sus propiedades.

65 Asimismo, el procedimiento descrito en ese documento no tiene como objetivo extraer o eliminar específicamente los compuestos orgánicos indeseables, cosa que sí constituye el objetivo esencial de la presente invención.

ES 2 216 965 T3

De acuerdo con la invención, el uso del fluido en estado denso bajo presión en las condiciones mencionadas arriba, permite reemplazar de forma ventajosa y/o mejorar los procedimientos clásicos de limpieza y/o descontaminación del corcho.

5 De acuerdo con la invención, el fluido en estado denso, bajo presión, se pone en contacto con el corcho o el material a base de corcho preferiblemente a una presión entre 100 y 300 bares y a una temperatura entre 40 y 80°C.

Preferiblemente también, dicho fluido denso, bajo presión, es un fluido en estado supercrítico, es decir que el fluido denso está a una presión y a una temperatura de forma que el fluido se encuentre en su estado supercrítico.

10 Así, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se hace uso, por ejemplo, de un compuesto gaseoso, en condiciones normales de temperatura y de presión, y se aumenta su peso específico aumentando su presión. Al modificar también la temperatura, nos vamos a situar así en el campo en que el fluido se encuentra en estado denso y bajo presión, preferiblemente, en su estado supercrítico. Este campo puede ser fácilmente determinado por los expertos en este campo de la técnica.

De acuerdo con la invención, se pueden variar de forma controlada las propiedades de extracción del fluido actuando sobre los parámetros de temperatura y presión, manteniéndose en el campo denso y bajo presión, preferiblemente, supercrítico del fluido en cuestión: así, el aumento de la presión y de la temperatura aumenta la capacidad de solubilización, mientras que la disminución de la presión disminuye la viscosidad y aumenta la difusividad.

20 Así, de acuerdo con la invención, se pueden efectuar ciclos de compresión/descompresión durante el tratamiento, preferiblemente muy rápidos con, por ejemplo, una amplitud de variación de la presión de 10 a 100 bares, e intervalos de tiempo de 10 segundos a algunos minutos, por ejemplo, 10 minutos, todo ello, por ejemplo, durante 1 a algunas horas, por ejemplo, 10 horas.

Se aumenta así la penetración del fluido solvente en el material, lo que tiene como consecuencia la mejora del rendimiento de la limpieza, así como el reblandecimiento a conciencia del corcho.

30 Las ventajas del procedimiento de la invención provienen, esencialmente, de las características específicas de los fluidos en estado denso bajo presión, concretamente en estado supercrítico, y del hecho de que, de forma sorprendente, esta técnica puede ser aplicada al corcho.

En efecto, no era en absoluto previsible, dadas las considerables diferencias existentes entre las propiedades de la madera, por un lado, y del corcho, por otro lado, que un procedimiento análogo para tratar la madera, pudiera aplicarse también al corcho o a los materiales a base de corcho.

40 La diferencia existente en cuanto a la constitución de la madera y del corcho, que ha sido ampliamente demostrada más arriba, hace que el corcho sea un material extremadamente específico, y que el uso de un fluido denso bajo presión para tratar el corcho no se pueda deducir en ningún caso a partir del uso de este mismo fluido para tratar la madera. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica a un tipo de corcho que proviene de una especie muy concreta de árbol (*Quercus suber L.*), que es sometido a sucesivos lavados con el fin de que su corteza se convierta en un material cuyas propiedades son totalmente diferentes de las cortezas de la madera de otras especies. Las aplicaciones que se derivan se efectúan en campos muy diferentes.

45 El fluido empleado se puede seleccionar, por ejemplo, entre el dióxido de carbono; el hexafluoruro de azufre, el óxido nitroso; el protóxido de nitrógeno; los alcanos ligeros con, por ejemplo, de uno a cinco átomos de carbono, como el metano, el etano, el propano, el butano, el isobutano, el pentano; los alquenos, como el etileno y el propileno; así como algunos líquidos orgánicos, como el metanol y el etanol; etc.

50 Se puede, por supuesto, emplear cualquier compuesto que pueda presentar un estado denso y bajo presión, concretamente, un estado supercrítico, y cuyo uso sea compatible con el corcho o los materiales a base de corcho.

55 Se prefiere el dióxido de carbono porque presenta la ventaja de un uso relativamente fácil: es barato, no es tóxico, no es inflamable y posee condiciones críticas fácilmente alcanzables (presión crítica: P_c 7,3 Mpa y temperatura crítica T_c de 31,1°C).

60 El CO_2 en estado denso bajo presión, líquido o supercrítico, solubiliza la mayoría de los compuestos orgánicos de peso molecular inferior o igual a 2 000 g/mol. Es pues un excelente disolvente en lo que se refiere a los compuestos orgánicos, llamados "indeseables", como, por ejemplo, el pentaclorofenol (PCP) y los tri y tetra-cloroanisoles (TCA y TeCA), existentes de forma natural en el corcho y/o provenientes de una contaminación accidental.

65 La inercia química relativa del CO_2 , en estado denso, lo hace particularmente apto para ser usado en un procedimiento que tiene como objetivo limpiar corcho o un material a base de corcho, especialmente cuando este corcho o material está destinado a la fabricación de piezas para un uso alimentario, como tapones de corcho.

Además, la baja viscosidad del CO_2 en estado denso, sus elevados coeficientes de difusión y su muy baja tensión interfacial permiten la limpieza de piezas de corcho complejas en cuanto a sus formas y a sus características físicas,

ES 2 216 965 T3

sobre todo cuando nos encontramos en presencia de fenómenos de adsorción, tanto en la superficie como en el interior de la pieza.

Además, entre las ventajas del uso de CO₂ como complemento o como sustituyente de los procedimientos usados clásicamente podemos citar:

- una eficacia de extracción casi perfecta en lo que se refiere a los compuestos orgánicos indeseables, gracias a unas características fisicoquímicas específicas;
- un volumen de efluente residual casi nulo, limitado estrictamente a la recuperación de los contaminantes extraídos (PCP y TCA entre otros) y al reciclaje del CO₂ en forma de gas depurado;
- un ahorro importante, por ejemplo, ya sea en términos de solvente, por la ausencia de tratamiento o de recuperación de efluentes, o por el uso de CO₂ poco oneroso;
- un respeto del medio ambiente, ya que el procedimiento no genera efluentes acuosos, o muy pocos;
- el poder solvente de la molécula es modificable y se puede variar en función de las condiciones de uso, es decir de la presión y la temperatura, permitiendo su adaptación a la naturaleza de los productos a extraer y/o a la aplicación que se busca.

Dicho de otra forma, las características de presión y temperatura permiten controlar un fluido cuyo poder solvente es modificable en términos de solubilización, especialmente de los compuestos contaminantes, indeseables, del corcho, y de cinética de extracción, especialmente en el interior de la matriz sólida y porosa que constituye el corcho.

La gran volatilidad del CO₂ en condiciones normales (de presión y temperatura) lo caracteriza como un disolvente seco, que no requiere una etapa de secado tras la limpieza. Además, el CO₂ no deja trazas residuales en la pieza tratada.

El tratamiento en una atmósfera de CO₂ permite evitar el riesgo de oxidación y mejorar el acabado de la superficie de la pieza final.

Preferiblemente, de acuerdo con la invención, se añade un compuesto, llamado "cosolvente", al fluido denso, bajo presión. La adición de este cosolvente a un fluido denso bajo presión, en el caso específico del tratamiento del corcho, no se ha descrito, ni sugerido en técnicas anteriores.

Se ha visto, sorprendentemente, de acuerdo con la invención, que la adición de un cosolvente al fluido denso, bajo presión, permite obtener la extracción total de los compuestos orgánicos contaminantes, dicho de otra forma, de los compuestos indeseables, a partir de corcho o de un material a base de corcho.

La adición del cosolvente garantiza una extracción selectiva de los compuestos orgánicos indeseables, manteniendo, como hemos mencionado más arriba, en niveles aceptables el contenido en compuestos presentes de forma natural en el corcho, como las ceras, la suberina, la lignina y la celulosa.

En otros términos, la adición de un cosolvente adecuado va a permitir orientar la selectividad de la extracción hacia los contaminantes y compuestos orgánicos indeseables que se desean eliminar y extraer.

Se ha visto además, de forma totalmente sorprendente, que la adición de un cosolvente conlleva, mediante una especie de efecto sinérgico, una disminución del crecimiento de microorganismos notablemente superior a la que se obtiene con el CO₂ sólo, pudiendo pasar esta disminución del crecimiento de microorganismos de un factor 100 a un factor 1 millón, cuando se añade el cosolvente.

De acuerdo con la invención, dicho cosolvente se selecciona, por ejemplo, entre el agua, las soluciones acuosas, los alcoholes, por ejemplo, los alcoholes alifáticos de 1 a 5 C, como el etanol, el metanol, el butanol, las cetonas, como la acetona, y las mezclas de los mismos.

Entre las soluciones acuosas podemos citar soluciones tampón, por ejemplo, fosfato y/o hidrógeno fosfato, etc., para estabilizar el pH del procedimiento; soluciones de antibióticos, tales como la penicilina, y/o de antifúngicos, para aumentar la eliminación de microorganismos; soluciones de antioxidantes, como el ácido ascórbico, para estabilizar el material, etc.

De acuerdo con la invención, dicho cosolvente se añade al fluido denso, bajo presión, a razón de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,02 a 1% en peso, y más preferiblemente de 0,02 a 0,1% en peso.

El cosolvente, si se trata de agua, puede estar presente ya, en parte, en el corcho, y sólo se añadirá entonces al fluido supercrítico la cantidad necesaria para alcanzar las concentraciones mencionadas más arriba.

Así, la invención trata asimismo de un procedimiento de extracción selectiva de compuestos orgánicos contaminantes a partir de corcho o de un material a base de corcho, en el que dicho material a base de corcho se trata poniéndolo

ES 2 216 965 T3

en contacto con un fluido denso bajo presión en las condiciones de temperatura y presión de acuerdo con la invención, añadiendo un cosolvente al fluido denso bajo presión.

5 Los compuestos orgánicos contaminantes anteriores, a los que se puede aplicar el procedimiento de la invención, son compuestos orgánicos susceptibles de encontrarse en el corcho, y que constituyen contaminantes o agentes polucionantes que han de ser eliminados para permitir el uso del corcho o del material a base de corcho sin inconvenientes.

10 Asimismo, se pueden extraer otros compuestos organoclorados, tales como el lindano, y compuestos orgánicos poliaromáticos (HPA) por el procedimiento de la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención también es aplicable a la extracción de compuestos orgánicos de tipo triazol, piretroides de síntesis, insecticidas y fungicidas presentes eventualmente en el corcho.

15 Nótese que en la descripción, con afán de simplificar, se ha empleado el término “compuestos orgánicos” en plural, aunque es evidente que el procedimiento de acuerdo con la invención puede atañer a un solo compuesto orgánico.

De acuerdo con la invención, dichos compuestos orgánicos contaminantes extraídos son esencial y preferiblemente los compuestos orgánicos responsables de los sabores y/o los olores indeseables.

20 Por sabor u olor “indeseable” se entiende, generalmente, un sabor o un olor que no se desea esté presente el corcho, en las condiciones concretas de su uso, como por ejemplo, cuando contacta con un líquido alimentario.

Un sabor u olor “indeseable” se puede definir generalmente como un sabor o un olor considerado como “desagradable” por la mayoría de los usuarios.

25 Estos compuestos responsables de los sabores y/u olores indeseables son, concretamente, (poli)clorofenoles y otros compuestos fenólicos y (poli)cloroanisoles y otros derivados del anisol, especialmente el pentaclorofenol (PCP), el tricloroanisol (TCA) y el tetracloroanisol (TeCA).

30 Los compuestos anteriormente mencionados están presentes en el corcho, bien de forma natural, bien de forma inducida.

La extracción, realizada en el procedimiento descrito en nuestra patente, se efectúa sobre productos orgánicos que no provienen de un tratamiento realizado de forma intencionada, como es el caso de la madera derribada (troncos, tablas...) para la conservación de las tablas y otros materiales a base de madera que sería conveniente descontaminar con el fin de reciclarlas.

35 El procedimiento de extracción de acuerdo con la invención, como ya se ha indicado más arriba, permite, de forma sorprendente, una eliminación total, selectiva, de los compuestos orgánicos responsables de los sabores y/u olores indeseables del corcho, manteniendo, al mismo tiempo, en un nivel adecuado la cantidad de una serie de compuestos, como ceras, suberina, taninos, lignina y celulosa, que confieren las cualidades físicas, químicas, organolépticas y mecánicas indispensables al corcho cuando éste se emplea, concretamente, para la fabricación de tapones.

45 La eliminación de los compuestos orgánicos indeseables y, concretamente, del TCA, sin eliminar simultáneamente las ceras, necesarias especialmente para el buen comportamiento mecánico del tapón de corcho, constituye un efecto sorprendente del procedimiento de acuerdo con la invención, y no se ha descrito, ni sugerido en técnicas anteriores.

50 El procedimiento responde así a una necesidad durante mucho tiempo insatisfecha, en este campo de la técnica y triunfa sobre un prejuicio ampliamente extendido entre los profesionales del corcho, por el cual sería imposible conseguir eliminar de forma selectiva compuestos indeseables sin que los compuestos beneficiosos se vieran afectados.

55 De acuerdo con la invención, en el ámbito del procedimiento de extracción, el fluido empleado es preferiblemente CO₂ y el cosolvente, seleccionado entre el agua y las soluciones acuosas, se añade al CO₂ bajo presión, a razón de 0,01 a 10% en peso.

De acuerdo con la invención, es posible obtener tanto un efecto de extracción selectiva de los contaminantes o agentes polucionantes como una disminución (“sinérgica”) del crecimiento de microorganismos con un contenido en cosolvente tan bajo como 0,01% en peso, por ejemplo de 0,02 a 1% en peso, preferiblemente de 0,02 a 0,2% en peso.

60 Los intervalos de temperatura y presión empleados a lo largo del procedimiento de extracción o de tratamiento pueden variar, con la condición de que el fluido permanezca siempre como fluido denso bajo presión, preferiblemente en un estado supercrítico, pudiendo asimismo, como se indicó más arriba, efectuar ciclos de compresión y descompresión.

65 Los intervalos de temperatura y presión están en función, concretamente, de la naturaleza del fluido empleado.

Estos intervalos de temperatura y presión ya han sido mencionados más arriba y se aplican, concretamente, al CO₂.

ES 2 216 965 T3

Se pueden mantener tales condiciones durante toda la duración del procedimiento, o bien solamente al principio del procedimiento de extracción o de tratamiento, en el que tales condiciones que corresponden a un gran peso específico y a una temperatura elevada -siendo el fenómeno preponderante la solubilización-, permiten extraer muy rápidamente los compuestos externos a la matriz.

5

De forma general, la duración del tratamiento o de la extracción (es decir, el tiempo durante el cual el corcho o material a base de corcho permanece en contacto con el fluido denso bajo presión) es de uno o algunos minutos, por ejemplo, 10 minutos, hasta una o algunas horas, por ejemplo, 10 horas, en función del caudal del fluido y de la cantidad de material a tratar.

10

Después de unos minutos, es decir, por ejemplo, tras 5 a 20 minutos, una vez sometidos los materiales a las condiciones de presión y de temperatura del procedimiento, la extracción se efectúa de forma muy rápida gracias a un poder de difusión muy importante.

15

Tras alcanzar el equilibrio, por ejemplo, de 30 a 60 minutos, se puede considerar que la extracción es total con un rendimiento cercano, por ejemplo, a 99,9%.

20

Los rendimientos de la extracción son en todos los casos, muy elevados, incluso para los compuestos clorados, para los que se alcanza un rendimiento superior al 85%, por ejemplo, un rendimiento del 98%.

La tasa de solvente empleada, es decir el peso de fluido denso - disolvente, preferiblemente supercrítico, usado con respecto al peso de corcho o material a base de corcho, es, en general, de 10 a 100 kg de fluido/kg de corcho o material a base de corcho.

25

De forma ventajosa, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, después de la extracción o tratamiento, el reciclaje del fluido, después de una o varias etapas de separación fisicoquímica que permiten separar el fluido de los extractos.

30

Clásicamente, las primeras etapas de separación consisten en la disminución del peso específico del fluido mediante una serie de distensiones y recalentamientos sucesivos con el fin de acercarse al estado gaseoso.

El poder solvente del fluido disminuye y se recupera así una parte de los extractos previamente solubilizados durante la etapa de extracción.

35

Así, el procedimiento de extracción o tratamiento del corcho, de acuerdo con la invención, permite separar físicamente al final del tratamiento, por una parte, corcho o material a base de corcho utilizable, que representa, de forma general, aproximadamente de 90% a 99% del producto inicial, y, por otra parte, productos indeseables, naturales o artificiales, orgánicos, que representan aproximadamente de menos de 1% a 10% del producto inicial cuya manipulación, tratamiento o eliminación se puede hacer de forma específica y, por lo tanto, controlar fácilmente, mientras que, de forma ventajosa, el gas o fluido se puede reciclar con el fin de realizar una nueva extracción o un nuevo tratamiento.

40

Por esto, el procedimiento de tratamiento o de extracción se puede realizar en circuito cerrado o en bucle, lo que significa, de forma ventajosa, que gracias a una carga inicial y constante de fluido, como el CO₂, se pueden eliminar, progresivamente, compuestos orgánicos indeseables del corcho o material a base de corcho.

45

De forma más precisa y tras el procedimiento de extracción propiamente dicho, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, de forma ventajosa, una o varias etapas, por ejemplo, hasta 3 etapas de separación fisicoquímica, en las que se disminuye el peso específico del fluido, por ejemplo mediante una serie de distensiones y recalentamientos sucesivos en número, preferiblemente, de 1 a 3, con el fin de acercarse al estado gaseoso.

50

Las condiciones existentes en estas etapas sucesivas serán, por ejemplo, las siguientes: 90 bares y 50°C, 70 bares y 40°C y 50 bares y 40°C.

55

Como el poder aislante del fluido disminuye, se recuperan así los extractos previamente solubilizados durante la etapa de extracción.

Estos extractos se presentan en forma de líquidos concentrados más o menos fluidos, y pueden ser tratados específicamente y, eventualmente, destruidos, si se trata de contaminantes.

60

El gas obtenido como resultado de la separación se recicla, preferiblemente, hacia la etapa de extracción, en la que es acondicionado de nuevo, con el fin de volver a darle las condiciones de temperatura y presión para que esté en un estado supercrítico; así se puede enfriar primero el gas a presión atmosférica, se almacena en forma de líquido, y se calienta y comprime antes de enviarlo al proceso de extracción propiamente dicho.

65

Antes de reciclarlo, el gas es preferiblemente purificado, por ejemplo, con carbón activado, con el fin de eliminar las trazas de productos orgánicos volátiles no separados durante la etapa anterior.

ES 2 216 965 T3

En efecto, la purificación forzada del gas es generalmente necesaria, so pena de disminuir mucho el rendimiento de la extracción.

De acuerdo con la invención, antes o después del tratamiento o la extracción con el fluido denso bajo presión, el corcho o el material a base de corcho se puede someter, además, a un tratamiento mecánico y/o químico.

Por tratamiento mecánico y/o químico, se entiende generalmente un tratamiento conocido, tal como ya se ha descrito aquí con anterioridad, en el ámbito del informe de las técnicas anteriores.

Este tratamiento es, preferiblemente, un tratamiento con agua caliente o hirviendo, comúnmente denominado tratamiento de "ebullición".

De acuerdo con la invención, el corcho o material a base de corcho se estructura antes o después de dicho tratamiento o de dicha extracción con el fluido denso bajo presión; o probablemente antes de dicho tratamiento mecánico y/o químico eventual, previo a dicho tratamiento o dicha extracción con el fluido denso bajo presión; o después de dicho tratamiento mecánico y/o químico eventual, que sigue a dicho tratamiento o dicha extracción con el fluido denso bajo presión.

En otras palabras, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la o las piezas que se van a limpiar, es decir la o las piezas brutas, antes o después de su embutido y antes o después del tratamiento mecánico y/o químico, preferiblemente de ebullición, son sometidas a un contacto con el fluido en estado denso, bajo presión.

Esta estructuración, conformación o embutido, tiene como objetivo transformar el corcho o el material a base de corcho, generalmente de corcho puro, en la forma deseada y conveniente para la utilización que se busca, se puede tratar de planchas, de tapones embutidos o moldeados, por ejemplo, tapones de materiales compuestos, de piezas de corcho que entran en la fabricación de objetos o de dispositivos de uso alimentario, por un lado, o no alimentario, por otro lado.

Más arriba se ha visto que el procedimiento de la invención es especialmente conveniente para la preparación de corcho o material a base de corcho cuyas cualidades son óptimas para la fabricación de un tapón.

Así, la invención trata también de un procedimiento de fabricación de tapones de corcho o de material a base de corcho, que comprende al menos una etapa de tratamiento o de extracción, tal como se ha descrito más arriba.

Esta etapa podrá ser incluida en cualquier punto del procedimiento de fabricación de tapones.

Por "sustancialmente exento", se entiende que la cantidad de estos compuestos es tal que el olor y/o el sabor indeseable originado por los compuestos no existe en el corcho o material a base de corcho de acuerdo con la invención.

Los tapones, de acuerdo con la invención, son especialmente convenientes para el taponado de recipientes, como botellas, barricas, barriles u otros, que contienen productos alimentarios, preferiblemente, líquidos, tales como productos vitícolas.

Por último, la invención trata de un procedimiento de desinfección y/o asepsia del corcho o material a base de corcho poniendo en contacto dicho material con CO₂ bajo presión, con agua o una solución acuosa añadida.

La invención se entenderá mejor al leer las siguiente descripción, que se ha hecho con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 representa, esquemáticamente, una visión lateral del corte de un ejemplo de instalación para hacer uso del procedimiento de la invención;

- la figura 2 es un gráfico que representa la eficacia de la limpieza E, en %, de piezas de corcho con un suplemento de PCP y TCA, hervidas (a la derecha) y no hervidas (a la izquierda), para distintas duraciones del tratamiento t (en horas) y distintas densidades de CO₂ dCO₂ (en g/l), las columnas con los trazos apretados se refieren al PCP (pentaclorofenol) y las columnas con los trazos más espaciados se refieren al TCA (2,4,6-tricloroanisol);

- la figura 3 recoge en forma de gráfico la evaluación del comportamiento mecánico de tapones "entubados" en planchas de corcho tratadas con CO₂, y no tratadas con CO₂ así como de piezas control, hervidas o no.

Se ha evaluado el comportamiento mecánico midiendo las presiones de compresión (PC) y las presiones de retorno (Pret).

- La figura 4 es un gráfico que expresa la variación logarítmica, variación (log), del crecimiento microbiano en función de la temperatura aplicada (T(°C)) cuando se trata con CO₂ sólo (curva de trazo discontinuo) o con CO₂ al que se le ha añadido agua (curva de trazo continuo).

ES 2 216 965 T3

La figura 1 representa, esquemáticamente, una visión lateral del corte de la instalación para hacer uso del procedimiento de acuerdo con la invención.

5 Es evidente que una figura tal sólo representa un ejemplo de realización de una instalación y que sólo se da a título ilustrativo y no limitativo.

En esta figura, se representan medios para poner en contacto el corcho o material a base de corcho en forma de un extractor o autoclave (1).

10 Un extractor así es capaz de soportar la presión de la que se hace uso en el procedimiento de la invención y está provisto también de medios para calentar y regular la temperatura en forma de una doble envoltura termostatada (2), en la que circula un fluido portador de calor adecuado (3), (4).

15 El volumen del extractor o autoclave es variable, y está en función, especialmente, de la cantidad de corcho que se va a tratar y puede ser fácilmente determinado por los expertos en la materia.

El extractor recibe las piezas de corcho o de material a base de corcho que se van a tratar (5), por ejemplo, en forma de placas, planchas, o tapones, y las piezas se colocan, preferiblemente, en uno o varios soportes o rejillas.

20 En la figura 1, la instalación comporta un solo extractor (1), es evidente que la instalación puede comportar varios extractores, por ejemplo, de 2 a 10, dispuestos, por ejemplo, en serie.

La instalación comprende también medios para traer un fluido, como el CO₂ en estado denso y bajo presión, por ejemplo en estado supercrítico.

25 Así, en la figura 1, el fluido, por ejemplo, CO₂, proveniente de una canalización (6) de reciclaje, y/o eventualmente de un depósito de almacenamiento y de puesta a punto, por ejemplo de CO₂ (7), penetra por medio de una válvula (8) en un depósito (9) de liquefacción provisto de medios para la regulación de la temperatura en forma de doble envoltura termostatada (10), en la que circula un fluido portador de calor adecuado (11,12).

30 Dicho fluido, como el CO₂, es así licuado y circula a través de un caudalímetro (13), a continuación es bombeado y comprimido por medio de una bomba (14), por ejemplo, una bomba de compresión con membrana o pistones o, por ejemplo, de un compresor hacia el extractor (1).

35 Antes de ser introducido en el extractor (1), por medio de una válvula (15), el fluido, por ejemplo, el CO₂ bombeado, se calienta en un intercambiador (16), llamado intercambiador "supercrítico", en el que se calienta para que se encuentre en las condiciones en que está en forma de fluido denso y bajo presión, concretamente, en forma de un fluido denso supercrítico.

40 Es decir, que el fluido se calienta, en este intercambiador, más allá de su temperatura crítica que es, por ejemplo, de 31,1°C, en el caso del CO₂.

En la figura 1 se han representado también medios de inyección de un cosolvente en forma de bomba (17) de alta presión alimentada por un depósito (18) de cosolvente, que permite el aporte progresivo de una cantidad conocida de cosolvente al fluido comprimido, por medio de una canalización (19) unida a la canalización de alimentación del fluido al extractor (1), por encima del intercambiador (16) y por debajo de la bomba (14) de compresión.

50 Es pues la mezcla formada por el fluido comprimido y el cosolvente la que se lleva a la temperatura de trabajo por medio del intercambiador (16).

De acuerdo con la invención, la mezcla de fluido y cosolvente impregna en el recinto del extractor (1) las piezas de corcho o de material a base de corcho a tratar (5), por ejemplo, placas de corcho o tapones ya embutidos, y extrae los compuestos químicos contaminantes indeseables.

55 Según el tamaño de las piezas a tratar, se tratarán simultáneamente una o más piezas.

Con la condición de que la solubilidad no sea demasiado elevada, por burbujeo, el fluido tal como el CO₂ se va a cargar más o menos en función del tiempo de contacto entre los dos cuerpos.

60 Así, a la entrada en el autoclave (1) de extracción, el fluido supercrítico será una solución homogénea de fluido, tal como el CO₂, y cosolvente.

También se puede mezclar previamente la carga de corcho con una proporción conocida de cosolvente, antes de la operación de extracción, es decir antes de introducir el fluido en el autoclave.

65 La corriente de fluido tal como el CO₂, en la que se solubilizan los compuestos extraídos del corcho se envía a continuación hacia unos medios de separación unidos a la parte superior del extractor o autoclave (1) y que compren-

ES 2 216 965 T3

den, por ejemplo, tres separadores (20, 21, 22) de tipo ciclón unidos en serie, cada uno precedido de una válvula de distensión automática (23, 24, 25).

5 En la figura 1 se han representado tres separadores (20, 21, 22) de tipo ciclón, pero es evidente que el número, el tipo y la sucesión de los separadores pueden variar.

La distensión a la que se somete el fluido se lleva a cabo a temperatura constante.

10 En cada uno de los separadores, se produce una separación o segregación, por una parte, de los compuestos orgánicos extraídos que se encuentran en forma de líquido y, por otra parte, de un gas, por ejemplo, CO₂.

15 Los compuestos extraídos del corcho se sustraen (26, 27, 28), por ejemplo, en la base de los separadores, y se recuperan, a continuación se someten eventualmente a nuevos procesos de separación, de extracción o de purificación, por ejemplo, por centrifugación, decantación o extracción líquido/líquido, o se destruyen.

20 El gas que resulta de la separación, tal como el CO₂ se depura, y se envía a los medios de reciclaje del fluido, que comprenden, esencialmente, una canalización (6) y un intercambiador "frío" (26) o licuefactor, por ejemplo, en forma de un recinto termostataado, para ser dirigido hacia la reserva líquida (9) a baja temperatura, mantenida por medio de un baño refrigerante que enfría y licúa el fluido (11, 12), tal como el CO₂.

Los medios (29) de depuración se han representado en la figura 1 mediante una columna de reflujo o una columna (29) de carbón activado situada sobre los medios de reciclaje del fluido.

25 Por último, la instalación comprende medios de regulación (no representados), especialmente de la presión, en las distintas secciones del procedimiento, que comprenden una cadena de regulación compuesta por captadores de presión, reguladores y válvulas de aguja reguladas neumáticamente.

30 A continuación se describe la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se dan a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplos

35 Se ha realizado el tratamiento o limpieza de muestras de corcho mediante el procedimiento de la invención, empleando una instalación análoga a la de la figura 1, siendo el fluido CO₂ denso, bajo presión.

Más precisamente, esta instalación comprende:

- 40 - una reserva de CO₂ en forma de una esfera de aproximadamente 300 kg; dicha esfera se encuentra disponible en el mercado;
- un licuefactor en forma de recinto de acero de aproximadamente 2 litros y ajustado a baja temperatura, por medio de un baño refrigerante;
- 45 - una bomba de compresión de 0 a 300 bares y de máximo caudal de 10 kg/h;
- una bomba de cosolvente de 0 a 300 bares para permitir el aporte progresivo de un cosolvente, tal como agua de 0,01 a 0,1% en peso, al CO₂ denso bajo presión;
- 50 - un intercambiador supercrítico en forma de doble envoltura termostatada;
- un extractor, en forma de autoclave con un volumen de 6 litros y una presión máxima de 300 bares dotado de una doble envoltura;
- 55 - tres separadores de tipo ciclón, dotados de válvulas de distensión automática.

Las piezas de corcho a tratar se colocan en el autoclave y se presentan en forma de planchas o placas con un tamaño de algunas decenas de centímetros.

Las piezas de corcho que se han de tratar comprenden dos lotes diferentes:

- 60 - un primer lote de piezas de corcho se ha sometido a una operación de ebullición, según las prácticas usuales admitidas para este tipo de material; a saber, una inmersión de 1 h 30 en agua a 100°C;
- 65 - un segundo lote de piezas de corcho no ha sido sometido a ebullición.

Los dos lotes han sido sometidos a un tratamiento para añadirles un suplemento de PCP (pentaclorofenol) y de TCA (tricloroanisol) en solución acuosa poniéndolos en remojo en un recipiente durante algunas horas, a saber, de 1 a 5 horas, mediante la acción de ultrasonidos para perfeccionar la impregnación de las piezas de corcho.

ES 2 216 965 T3

Se mide el contenido en PCP y TCA de las piezas de corcho, antes y después del tratamiento de estas piezas mediante el procedimiento de la invención.

Estas mediciones se efectúan por trituración de la muestra, extracción líquido-sólido, transformación en acetato para el PCP, purificación sobre cartucho y análisis por cromatografía en fase gaseosa y espectrometría de masas.

También se realizan pruebas mecánicas sobre tapones “entubados” en las piezas (planchas) de corcho tratadas, no tratadas, y hervidas y no hervidas. Estas pruebas son las siguientes:

- 10 - medición de la presión (PC) de compresión, que consiste en la medición de la presión que se debe ejercer para llevar un tapón de corcho de 24 mm de diámetro nominal hasta 16 mm, que es el diámetro de compresión de una taponadora;
- 15 - medición de la presión (Pret) de retorno que es la medición de la presión ejercida por el tapón de corcho, cuando vuelve de 16 mm, que es el diámetro de compresión de una taponadora, hasta 21 mm, que es el diámetro máximo del cuello de una botella.

Por último, se han realizado ensayos de cultivo de la flora microbiana: levaduras, hongos, gérmenes aerobios mesófilos, enterobacterias, coliformes, bacillus y anaerobios sulfito-reductores, mediante recuento en medios específicos de siembra y se han evaluado mediante la disminución del logaritmo del crecimiento de esta flora, tras el tratamiento con CO₂ en estado denso bajo presión, con y sin agua como cosolvente.

Los siguientes ejemplos 1 y 2 están más concretamente en relación con la eliminación de compuestos orgánicos a partir de muestras de corcho, a los que se ha añadido previamente un suplemento de los mismos hasta tasas muy superiores a las que se encuentran normalmente en las producciones de corcho destinadas a la fabricación de tapones.

Ejemplo 1

Se tratan, mediante el procedimiento de la invención, piezas (planchas) de corcho que representan una cantidad total de aproximadamente 400 g de producto.

Estas piezas no han recibido ningún tratamiento previo de ebullición.

La tasa inicial de PCP y TCA, tras ser analizada de acuerdo con el método definido más arriba, ha revelado ser de 75 ppb para cada uno de los productos contaminantes.

Las condiciones en las que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención son generalmente las siguientes:

- 40 - cosolvente: agua destilada a aproximadamente 0,2 %
- presiones de operación: 100 a 300 bares;
- 45 - temperatura: aproximadamente 50°C;
- duración del tratamiento: de 1 a 5 horas.

Al final del tratamiento, estas piezas de corcho se someten a un análisis del contenido residual en PCP y TCA.

Se realiza también una determinación del comportamiento mecánico de tapones “entubados” en estas planchas, mediante la medición de las presiones de compresión, “PC” y de retorno “Pret”, descritas más arriba.

Para esta última evaluación, se han efectuado también mediciones en tapones entubados en piezas (planchas) control no tratadas mediante el procedimiento de la invención, con el fin de comparar el comportamiento mecánico obtenido tras el tratamiento por el procedimiento de la invención, con el que se obtiene en ausencia de tratamiento mediante este procedimiento.

La figura 2 agrupa los resultados obtenidos en términos de eficacia de limpieza en %, que está definida por la relación entre las masas de contaminante (PCP o TCA) determinadas mediante el análisis en las piezas antes y después de la limpieza mediante el procedimiento de la invención y de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$65 \quad \text{Eficacia}\% = \left(1 - \frac{\text{masa de contaminante tras el tratamiento}}{\text{masa del contaminante antes del tratamiento}} \right) \times 100$$

En la figura 2, la eficacia de la limpieza se da para distintas duraciones del tratamiento y para cada uno de los contaminantes, PCP y TCA.

ES 2 216 965 T3

La figura 3 agrupa los resultados obtenidos en lo que se refiere a la evaluación del comportamiento mecánico (en N/cm²) de los tapones entubados en las piezas (planchas) de corcho tratadas o no tratadas, para cada una de las dos mediciones de presión de compresión "PC", y de presión de retorno "Pret".

5 Se utiliza como referencia un control que no ha sido tratado mediante el procedimiento de la invención.

Nos remitiremos a la Tabla 1 para los resultados de las pruebas en relación con el comportamiento mecánico de los tapones entubados en planchas de corcho tratadas y no tratadas mediante el procedimiento de la invención.

10 En la tabla se indican también las condiciones específicas del tratamiento de acuerdo con la invención, de las que se hace uso en este ejemplo.

Ejemplo 2

15 Se tratan, mediante el procedimiento de la invención, piezas (planchas) de corcho que representan una cantidad total de aproximadamente 400 g de producto.

20 A diferencia del ejemplo 1, estas piezas son previamente sometidas a un tratamiento de ebullición (inmersión durante 1 h 30 en agua cercana a 100°C).

La tasa inicial de PCP y TCA determinada por un análisis, de acuerdo con el método definido más arriba, ha revelado ser de 50 ppb para cada uno de los productos contaminantes.

25 Se efectúan sobre las piezas (planchas) de corcho las mismas mediciones que se efectuaron en el ejemplo 1.

Estas mediciones se realizan también sobre tapones de la pieza control no tratada mediante el procedimiento de la invención.

30 De la misma forma que para el ejemplo 1, los resultados relacionados con la eficacia de la limpieza se dan en la figura 2; mientras que los resultados relacionados con el comportamiento mecánico de los tapones entubados en las piezas (planchas) se dan en la figura 3 y se mencionan también en la Tabla 1.

TABLA 1

Planchas hervidas (B)			PC (N/cm ²)	Pret (N/cm ²)
120 bares, 60°C, 1h, 6,5 kg/h	Ensayo P1	Control B	26	1,8
		BP1	28	1,8
250 bares, 60°C, 5h, 10 kg/h	Ensayo P2	Control B	26	1,8
		BP2	30	1,8
Planchas no hervidas (AVB)			PC (N/cm ²)	Pret (N/cm ²)
120 bares, 60°C, 1h, 6,5 kg/h	Ensayo P1	Control AVB	29	1,6
		AVBP1	26	1,7
250 bares, 60°C, 5h, 10 kg/h	Ensayo P2	Control AVB	29	1,6
		AVBP2	27	1,9

*PC: Presión de compresión
Pret: Presión de retorno

ES 2 216 965 T3

El análisis de los resultados obtenidos en los ejemplos 1 y 2, en lo que se refiere a la eficacia de la limpieza (figura 2), muestra que se obtiene una eficacia muy cercana al 100% tras el tratamiento, de acuerdo con la invención, con CO₂ denso, bajo presión, tanto para la extracción de PCP, con una eficacia que va de 84 a 100%, como para la extracción de TCA que es del 100% en todos los casos.

5

En el ejemplo 1, en las muestras no hervidas, la eficacia se escalona entre 84 y 92% en lo que se refiere a la extracción de PCP, esto es un contenido residual de 12 a 6 ppb para un contenido inicial de 75 ppb.

10 La eficacia que se obtiene en la extracción de TCA es total e igual al 100%, lo que se corresponde con un contenido residual de TCA inferior al límite de detección del método de análisis usado.

15 En el ejemplo 2, sobre las muestras hervidas, la eficacia de la extracción de PCP se ha revelado ligeramente mejor y se escalona entre 94 y 100%, lo que se corresponde con un contenido residual de 3 ppb hasta un valor inferior al límite de detección del método de análisis de PCP y TCA y todo ello para una condiciones de tratamiento idénticas a las del ejemplo 1, pero con un contenido inicial menor de 50 ppb en PCP y TCA.

La eficacia de la extracción de TCA es total y del 100%.

20 En cuanto a los resultados obtenidos en lo que se refiere al comportamiento mecánico de los tapones entubados en las piezas (planchas) de corcho tratadas (figura 3), el conjunto de los resultados de los ejemplos 1 y 2 muestra un excelente comportamiento mecánico de las piezas de corcho tratadas con CO₂, de acuerdo con el procedimiento de la invención.

25 Se observa, al medir las presiones de compresión, una diferencia que no excede 5 N/cm² entre los tapones entubados en las piezas control no tratadas con CO₂, cuando se comparan con los que han sido entubados en las piezas limpiadas con CO₂.

30 Además, la variación que afecta al comportamiento mecánico es del mismo orden de magnitud para los tapones entubados en las piezas tratadas que la que se obtiene normalmente para los tapones entubados en las piezas control, tal y como lo demuestran los siguientes valores del comportamiento mecánico:

- tapones entubados en piezas control no tratadas con CO₂:

35

$$27,5 \pm 1,7 \text{ N/cm}^2 \text{ (para } n = 4\text{);}$$

- tapones entubados en piezas tratadas con CO₂ (ejemplos 1 y 2):

40

$$27,8 \pm 1,7 \text{ N/cm}^2 \text{ (para } n = 4\text{).}$$

Del mismo modo, no se observan variaciones significativas en los resultados obtenidos en la medición de las presiones de retorno Pret, en la que los valores obtenidos son:

45

1,7 ± 0,1 N/cm² (n = 4) para las piezas control;

1,8 ± 0,1 N/cm² (n = 4) para las piezas tratadas (ejemplos 1 y 2).

50 Se observa por último que la densidad del CO₂ no constituye un parámetro más preponderante que el tiempo de tratamiento o que el contenido inicial en compuestos orgánicos responsables del sabor indeseable (PCP y TCA).

Los resultados presentados más arriba muestran que las piezas de corcho tratadas mediante el procedimiento de la invención son totalmente aptas para ser embutidas y/o para servir para el taponado de productos vinícolas.

55 Ejemplo 3

Este ejemplo muestra la eficacia antimicrobiana del procedimiento de acuerdo con la invención cuando se añade agua, como solvente, al fluido denso bajo presión.

60

Se tratan también piezas de un sustrato similar al material descrito (corcho) con CO₂ denso bajo presión, al que se ha añadido agua, a razón de 0,02% en peso, a una presión de 300 bares y a una temperatura que va de 0 a 60°C.

Se determina el crecimiento de microorganismos siguiendo el método descrito más arriba.

65

Se tratan, en las mismas condiciones, piezas de sustrato (corcho) equivalentes, pero sin que se añada agua al fluido denso bajo presión y se determina, de nuevo, el crecimiento de microorganismos.

Los resultados obtenidos se agrupan en la figura 4, que indica la variación logarítmica del crecimiento microbiano

ES 2 216 965 T3

obtenida en función de la temperatura (en °C) aplicada durante el tratamiento.

La curva de trazo continuo es la curva relativa al tratamiento con CO₂ con agua añadida, mientras que la curva de trazo discontinuo es relativa al tratamiento con CO₂ sólo, sin agua añadida.

5 Se observa que el tratamiento realizado con la ayuda de CO₂ denso bajo presión induce una disminución al máximo del crecimiento microbiano en un factor 100, y esto solamente con una temperatura de tratamiento de 60°C.

10 Sin embargo, esta disminución alcanza un factor 1 millón para una temperatura de 40°C, cuando el CO₂ se asocia con agua.

Sin querer ligarlo a una teoría cualquiera, es probable que el agua, incluso en una proporción baja, en presencia de CO₂, produzca ácido carbónico y confiera un pH ácido a la mezcla.

15 La acción conjunta de la presión y la acidez produce entonces un efecto altamente negativo para la supervivencia de los microorganismos presentes.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 216 965 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento del corcho o de un material a base de corcho, en el que se pone en contacto el corcho o dicho material a base de corcho con un fluido denso bajo presión, a una temperatura entre 10 y 120°C y bajo una presión de 10 a 600 bares.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto se realiza a una temperatura entre 40 y 80°C y bajo una presión entre 100 y 300 bares.
- 10 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicho fluido denso bajo presión está en estado supercrítico.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3, en el que se efectúan ciclos de compresión/descompresión.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dichos ciclos de compresión/descompresión se realizan con una amplitud de variación de la presión de 10 a 100 bares e intervalos de tiempo de 10 segundos a algunos minutos, por ejemplo 10 minutos.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho fluido se selecciona entre dióxido de carbono; hexafluoruro de azufre; óxido nitroso; protóxido de nitrógeno; los alcanos ligeros con, por ejemplo, de 1 a 5 átomos de carbono, como el metano, el propano, el butano, el isobutano y el pentano; los alquenos, como el etileno y el propileno; y ciertos líquidos orgánicos, como el metanol y el etanol.
- 30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se añade un cosolvente al fluido denso bajo presión.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho cosolvente se selecciona entre agua; las soluciones acuosas; los alcoholes, por ejemplo, los alcoholes alifáticos de 1 a 5 átomos de carbono, como el etanol, el metanol, el butanol; las cetonas; y las mezclas de los mismos.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dichas soluciones acuosas son soluciones tampón, como soluciones tampón fosfato y/o hidrógeno fosfato; soluciones de antifúngicos y/o antibióticos, como la penicilina; soluciones de antioxidantes, como soluciones de ácido ascórbico.
- 45 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en el que dicho cosolvente se añade al fluido denso, bajo presión, a razón de 0,01 a 10% en peso.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho cosolvente se añade al fluido bajo presión, a razón de 0,02 a 1% en peso.
- 55 12. Procedimiento de extracción selectiva de los compuestos orgánicos contaminantes a partir de corcho o de un material a base de corcho, en el que dicho material se trata mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11.
- 60 13. Procedimiento de extracción selectiva según la reivindicación 12, en el que dichos compuestos orgánicos son compuestos responsables de sabores y/u olores indeseables.
- 65 14. Procedimiento de extracción según la reivindicación 13, en el que dichos compuestos orgánicos responsables de sabores y/u olores indeseables son (poli)clorofenoles y otros compuestos fenólicos; y (poli)cloroanisoles y otros derivados del anisol.
15. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dichos compuestos orgánicos son el pentaclorofenol (PCP), el tricloroanisol (TCA) y el tetracloroanisol (TeCA).
16. Procedimiento de extracción según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el fluido denso, bajo presión es el CO₂, y el cosolvente es agua o una solución acuosa.
17. Procedimiento de tratamiento o de extracción, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que, tras el tratamiento o la extracción mediante el fluido denso bajo presión, se separan el fluido y los extractos en una o varias etapas y el fluido en su forma gaseosa se recicla.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el corcho o dicho material a base de corcho se somete, antes o después de dicho tratamiento o dicha extracción, con el fluido denso bajo presión, además, a un tratamiento mecánico y/o químico, más concretamente a un tratamiento con agua caliente o hirviendo, comúnmente llamado "tratamiento de ebullición".

ES 2 216 965 T3

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que dicho corcho o dicho material a base de corcho se estructura antes o después de dicho tratamiento o de dicha extracción mediante el fluido denso bajo presión; o antes de dicho tratamiento mecánico y/o químico eventual, previo a dicho tratamiento o dicha extracción mediante el fluido denso bajo presión; o después de dicho tratamiento mecánico y/o químico eventual, que sigue a dicho tratamiento o dicha extracción mediante el fluido denso bajo presión.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que el corcho o dicho material a base de corcho se estructura en forma de tapones, planchas, placas.

21. Procedimiento de fabricación de tapones de corcho o de material a base de corcho, que comprende al menos una etapa de tratamiento o de extracción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

22. Procedimiento de desinfección o asepsia del corcho o de un material a base de corcho poniendo en contacto el corcho o dicho material a base de corcho con CO₂ denso bajo presión con agua o una solución acuosa añadida.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

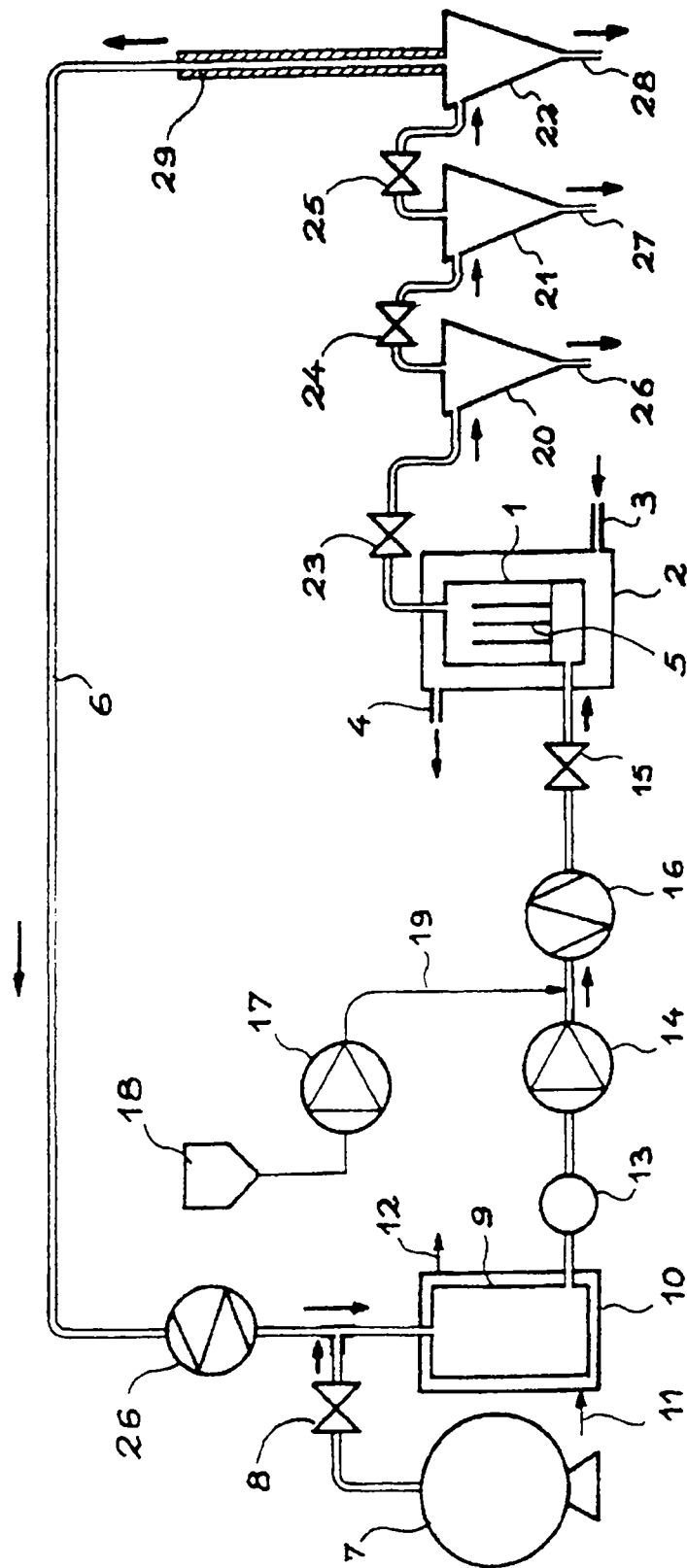


FIG.1

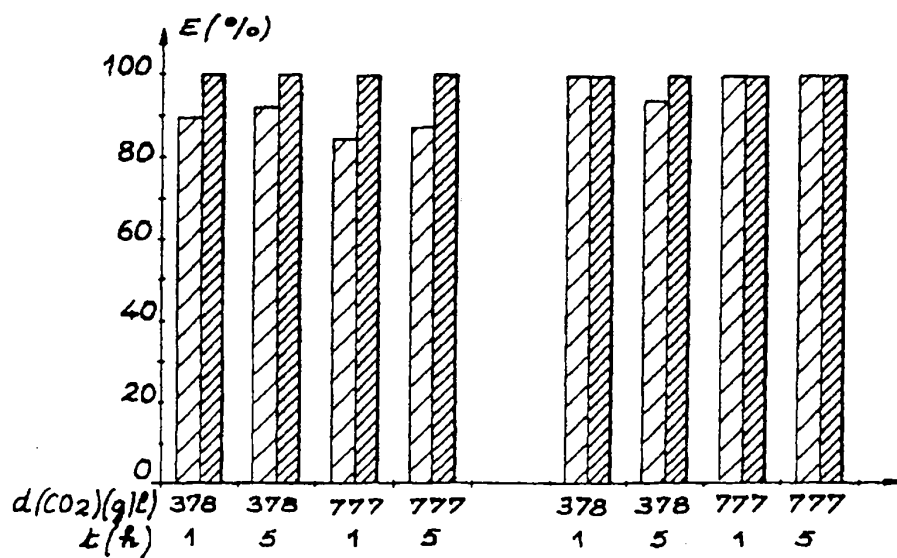


FIG. 2

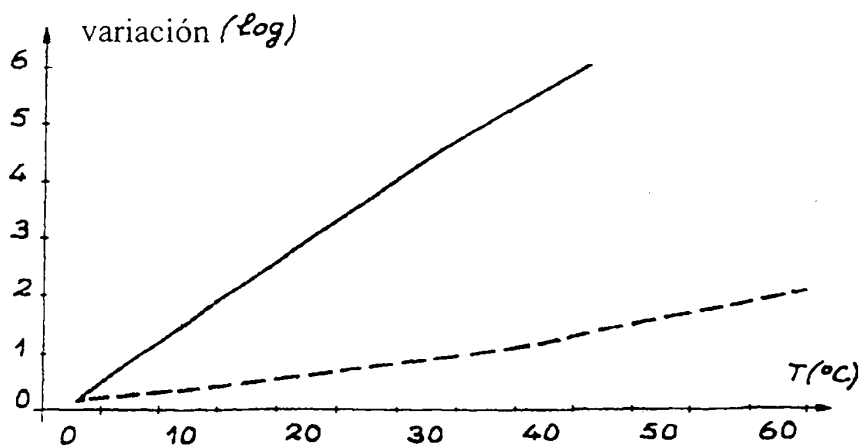


FIG. 4

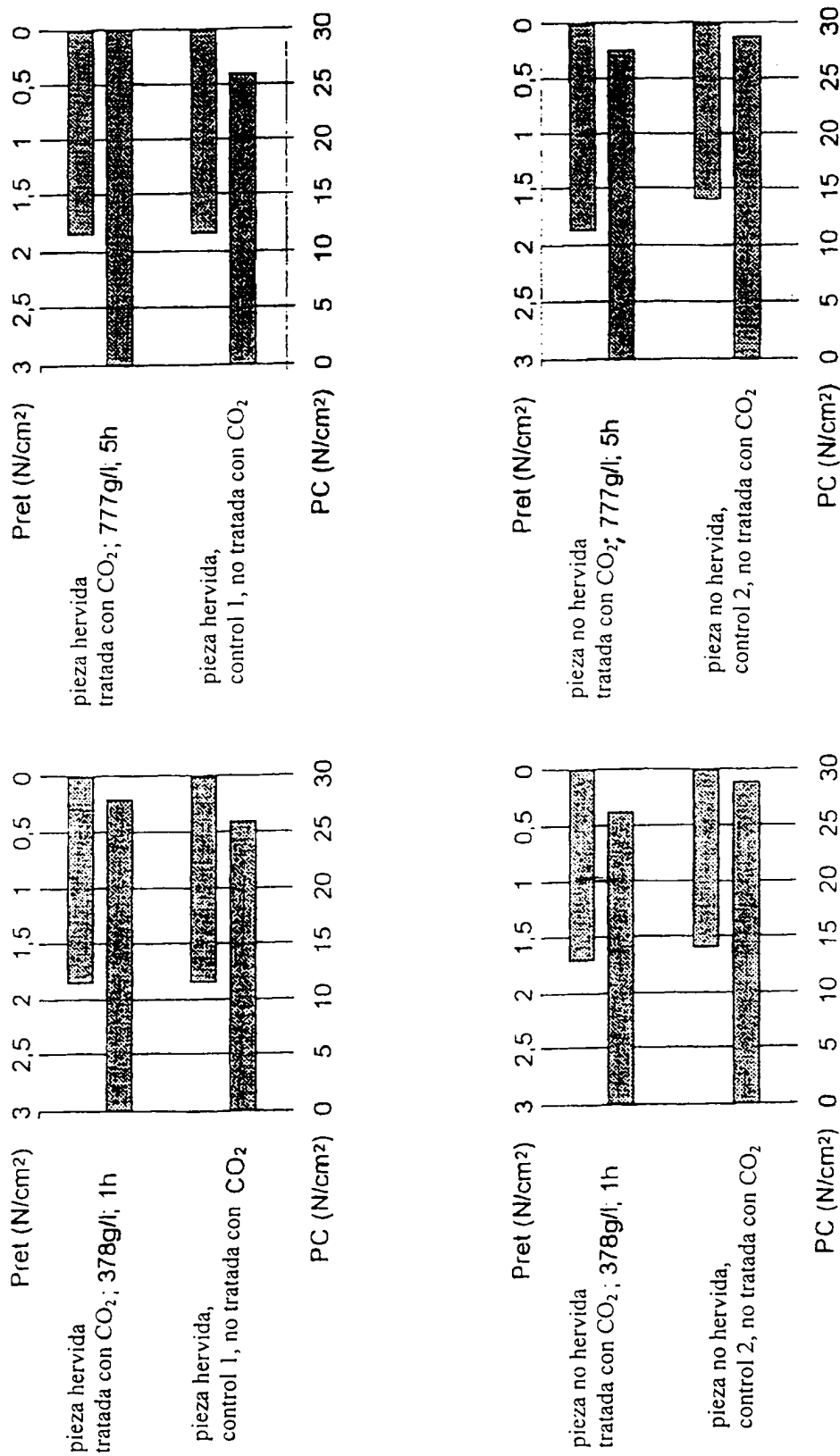


FIG. 3