

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 454**

51 Int. Cl.:

B01D 61/02 (2006.01)

C11B 9/02 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

B01D 71/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2013 PCT/EP2013/055833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167307**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2013 E 13711664 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2846900**

54 Título: **Procedimientos basados en membranas para fraccionar de manera selectiva aceites esenciales**

30 Prioridad:

07.05.2012 EP 12166953

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

08.02.2021

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WU, XIAOPING;
BOAM, ANDREW y
MENICONI, ANDREA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 804 454 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos basados en membranas para fraccionar de manera selectiva aceites esenciales

La presente descripción se refiere, en general, a un procedimiento para: (1) reducción de impurezas, es decir, de componentes naturales no deseados como ceras y materiales sintéticos no deseados como productos agroquímicos y otros contaminantes medioambientales o (2) fraccionamiento de componentes naturales presentes en un aceite esencial usando al menos una membrana de nanofiltración selectiva.

Los aceites esenciales se producen a partir de materiales vegetales por tres vías principales, destilación, extracción con un disolvente hidrófobo adecuado y extracción mediante presión (trituration física) dependiendo de la localización del aceite en el material vegetal y de las propiedades inherentes del aceite. En todos los casos, la técnica de producción genera una solución que contiene una mezcla de compuestos. En muchos casos, el aceite esencial debe eliminarse de una segunda fase acuosa que esté presente como resultado del procedimiento de producción. Además, los componentes valiosos del aceite con frecuencia deben separarse más de los materiales no deseados presentes en el aceite producido para generar el producto final deseado.

Los aceites esenciales, incluidos los aceites cítricos, contienen una gran variedad de especies químicas de alto valor, muchas de las cuales presentan propiedades organolépticas valiosas que se usan en la industria de alimentos y bebidas y en la industria de sabores y fragancias, por ejemplo. En muchas aplicaciones, la eliminación de ciertas impurezas naturales y sintéticas es una parte clave de procesamiento del aceite esencial bruto. Las impurezas naturales incluyen componentes que forman material de «cera» sólido después de un periodo prolongado de reposo o cuando se enfría el aceite, incluyen, entre otros, hidrocarburos o ésteres de alto peso molecular, cumarinas, esteroides, flavonoides, etc. Además, puede haber impurezas sintéticas en el aceite bruto e incluyen, entre otros, compuestos orgánicos extraídos de materiales de envasado (por ejemplo, ftalatos) y compuestos agroquímicos (por ejemplo, insecticidas, fungicidas, etc.).

Uno de los principales pasos en el procesamiento de muchos aceites esenciales es eliminar la «cera» (véase Industrial Engineering and Chemistry Research 47 (2008), 9573-9580). El estado actual de la técnica para eliminar «cera» es un procedimiento conocido como winterización. La winterización es un procedimiento conocido por los expertos en la materia que implica refrigerar el aceite a baja temperatura, generalmente de -10 °C a -40 °C, permitiendo que se formen cristales de cera y que crezcan a medida que descienda la temperatura y después depositándose los cristales de cera por la gravedad. Debido a la pequeña velocidad de formación de la cera y la pequeña diferencia de densidad entre la cera sólida y el aceite bruto, este procedimiento puede tardar en completarse varias semanas y puede llevarse a cabo en varias etapas (operándose las diferentes etapas opcionalmente a diferentes temperaturas). También puede centrifugarse el producto de la winterización para eliminar la cera residual. La naturaleza de este procedimiento de múltiples pasos, junto con las bajas temperaturas implicadas y el espacio de tiempo prolongado del procedimiento hacen que este procedimiento requiera mucha energía y sea tedioso de llevar a cabo.

Una tarea tediosa más en el procesamiento de muchos aceites esenciales es la reducción de las impurezas presentes en el aceite esencial. Como las impurezas constituyen una gran variedad de especies químicas no pueden reducirse con una sola operación, así el estado actual de la técnica para eliminar las impurezas sintéticas es a través de una serie de operaciones unitarias independientes que incluyen el uso de adsorbentes o el lavado del aceite con varias soluciones químicas acuosas. Los adsorbentes adecuados son conocidos por los expertos en la materia e incluyen tierra de diatomeas, carbonos activados, sílices y perlas de resina. Sin embargo, la eficacia de estos adsorbentes en la reducción de las impurezas sintéticas es limitada y pueden reducir el rendimiento de componentes valiosos. Los compuestos químicos acuosos solo lavan especies objetivo en el aceite bruto que puedan ionizarse formando sales con componentes en la solución acuosa (por ejemplo, véanse, la Patente Europea EP0656932 y la Patente de EE. UU. US2007237844A1), estas sales son insolubles en el aceite esencial bruto y la forma de sal de la impureza se elimina a la solución acuosa de lavado - reduciéndose, así, la concentración de la impureza en el aceite esencial bruto. Sin embargo, esta propuesta solo es eficaz para compuestos de impureza que puedan ionizarse o que puedan extraerse en una fase acuosa.

Se ha indicado el uso de membranas para concentrar los componentes valiosos de los aceites esenciales de un sistema acuoso o de un sistema de disolvente orgánico. Por ejemplo, Peev et al. (Chemical Engineering Research and Design, 89 (2011), 2236-2243) describen el uso de membranas de nanofiltración con disolvente orgánico para la concentración de un extracto de ácido rosmarínico de toronjil. Tylkowski et al. (Journal of Membrane Science 348 (2010), 124-130) indican el uso de membranas de nanofiltración con disolvente orgánico para concentrar un extracto acuoso etanólico de propóleo. En esta descripción se utiliza el hecho de que los ácidos grasos libres se disuelven más fácilmente en etanol que los triglicéridos para producir un extracto de etanol enriquecido en ácidos grasos libres. Después, se usa una membrana para la separación de los ácidos grasos libres del extracto etanólico.

Los procedimientos descritos anteriormente están diseñados para purificar extractos vegetales que comprendan solo algunos componentes de un aceite esencial, pero no el aceite esencial completo. Dichos extractos vegetales no pueden compararse con las materias primas que comprendan el aceite esencial completo, es decir, todos los componentes del aceite esencial.

Carlson et al. (Journal of Supercritical Fluids 34 (2005), 143-147) describen la aplicación de membranas de ósmosis inversa para separar dióxido de carbono supercrítico de limoneno. Sarmento et al. (Journal of Membrane Science 237 (2004), 71-76) también indican el uso de membranas de ósmosis inversa para concentrar aceites esenciales de dióxido de carbono supercrítico. Los informes descritos demuestran la capacidad de las membranas para retener y concentrar los aceites esenciales de una matriz disolvente.

Dupuy et al. (Journal of Membrane Science 378 (2011), 203- 213, y Flavour and Fragrance Journal 26 (2011), 192-203) también indican la aplicación de membranas en la forma de agentes de contacto de membrana para proporcionar extracción sin emulsión de los componentes de los aceites esenciales de la esencia de limón en soluciones acuosas etanólicas. En este procedimiento, la calidad de la separación está gobernada por el disolvente de extracción acuoso etanólico y no por las propiedades de la membrana. La membrana estabiliza la interfase entre la esencia de limón y la solución acuosa etanólica.

También se conoce la recuperación de los compuestos de aroma del aceite esencial a partir de matrices sólidas y líquidas usando tecnología de membrana. Puede aplicarse pervaporación para recuperar los compuestos de aroma en condiciones suaves (por ejemplo, Figoli et al. (Desalination 199 (2006) 111-112 y Desalination, 193 (2005), 160-165).

Han et al. han aplicado membranas de microfiltración a la separación de mezclas de aceite esencial y agua (Zhongguo Zhongyao Zazhi 36(1) (2011), 41-44). La separación genera un permeado acuoso y se concentra el aceite esencial como una segunda fase en el retenido. Sakamoto et al. (Food Science and Technology Research, 9(1) (2003), 11-16) describen una separación similar de una mezcla de agua y aceite esencial en dos fases usando membranas de ultrafiltración y de microfiltración cerámicas para generar un permeado acuoso y un retenido que contiene una segunda fase del aceite esencial.

En la Patente Europea EP2205710 a Givaudan se describe un procedimiento basado en membranas para desparafinar esencias cítricas. En el procedimiento descrito en la patente se utilizan membranas de ultrafiltración o de microfiltración para eliminar los compuestos cerosos de las esencias cítricas, de modo que no se generen ceras sólidas adicionales cuando se dejen reposar a 4 °C durante 48 horas. La esencia cítrica se enfría a aproximadamente 10 °C previamente a la filtración para mejorar la facilidad con que se pueden filtrar los compuestos cerosos.

Los aceites esenciales abarcan una gran variedad de aceites naturales que no son lípidos procedentes de materia vegetal, por ejemplo, esencias cítricas, esencia de romero, esencia de pasto limón, esencia de lavada, esencia de eucalipto, etc. Dada la diversidad de materias primas, los aceites esenciales brutos contienen los componentes no deseados de los aceites esenciales (por ejemplo, hidrocarburos terpénicos, aldehídos, alcoholes, ésteres, etc.), así como diversas impurezas no deseadas - por ejemplo, compuestos cerosos (con frecuencia asociados a la cutícula de la materia prima), residuos agroquímicos (del cultivo de la materia prima). Estos materiales no deseados con frecuencia son complejos o son tediosos de separar de los compuestos deseados y con frecuencia se requieren procedimientos que consumen mucha energía, de múltiples pasos, para generar los productos deseados. Además, los compuestos más valiosos en el aceite esencial son, con frecuencia, térmicamente sensibles y es un reto significativo aislar estos compuestos con alto rendimiento sin incurrir en daño térmico.

Queda, así, la necesidad en la técnica de un procedimiento más eficaz para eliminar impurezas o fraccionar los compuestos de un aceite esencial como una esencia cítrica.

El problema de la presente invención fue, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para refinar aceites esenciales que no presentara las desventajas de los procedimientos de la técnica anterior analizados anteriormente o que presentara dichas desventajas solo en un grado reducido.

Un problema especial de la presente invención fue proporcionar un procedimiento con el que se pudiera conseguir el efecto combinado de uno, dos, tres o más de los pasos de procesamiento convencional aplicado a los aceites esenciales (por ejemplo, desparafinado, eliminación del color (adsorción), fraccionamiento, eliminación de compuestos agroquímicos) en un solo procedimiento. El procedimiento descrito, por lo tanto, simplificaría o aceleraría la producción de un aceite esencial y mejoraría potencialmente el rendimiento y la calidad del aceite.

Otro problema fue proporcionar un procedimiento flexible que permitiera eliminar impurezas de un aceite esencial o que se usara para fraccionar al menos un componente del aceite, dando como resultado la formación de una solución enriquecida de producto de concentración de al menos un componente natural. Esto puede llevar a la producción de nuevos productos.

Un problema especial de la presente invención fue proporcionar un procedimiento para purificar aceites esenciales de una manera más económica a partir de cera e impurezas sintéticas, si bien evitando tanto como fuera posible los efectos negativos sobre el perfil de sabor o fragancia del producto de aceite esencial.

Son problemas especiales adicionales:

- Asegurar capacidades suficientemente altas (caudales).
 - Separar sustancias de sabor o fragancia de impurezas sintéticas que presenten un peso molecular en la misma dimensión, es decir, de 130 Da a 300 Da.
- 5
- Ahorrar pasos del procedimiento en comparación con los procedimientos de la técnica anterior.
 - Ahorrar energía (trabajando a temperatura normal)
 - Tener un procedimiento estable sin ensuciamiento de membranas.

Otros problemas no descritos anteriormente de manera explícita serán evidentes para un experto en la técnica a la vista de la descripción, de las reivindicaciones, de los ejemplos y de los dibujos de la presente solicitud.

10 Los problemas de la presente invención se resuelven mediante un procedimiento según la reivindicación 1 de la presente invención. Las reivindicaciones preferidas son reivindicaciones dependientes o se describen con detalle en la descripción, en los ejemplos y en las figuras posteriores.

15 En particular, la presente descripción se refiere a un procedimiento para: (1) reducción de las impurezas, es decir, los componentes naturales no deseables como ceras y materiales sintéticos no deseables como compuestos agroquímicos y otros contaminantes medioambientales o (2) fraccionamiento de los componentes naturales presentes en un aceite esencial que comprende poner en contacto el aceite esencial con al menos una membrana de nanofiltración selectiva, en donde se forma un retenido que comprende al menos un compuesto del aceite esencial y se forma un permeado que comprende al menos un compuesto del aceite esencial de manera que la composición del retenido y el permeado sean diferentes.

20 Esta solución no era evidente a la vista de la técnica anterior citada, en particular a la vista de Givaudan (Patente Europea EP2205710) que recomienda el uso de membranas de ultrafiltración (límite de peso molecular de 2000 Da a 2 000 000 Da) o microfiltración (diámetro de poro de 0,2 micrómetros y mayores). Obviamente, Givaudan creía que aplicar nanofiltración afectaría de manera adversa al perfil de sabor o fragancia del producto de aceite esencial (los compuestos organolépticos valiosos tienen típicamente un peso molecular de 130 Da a 300 Da). Los autores de la
25 presente invención, sin embargo, podían demostrar que este no era el caso.

Otro efecto inesperado de la presente invención fue que las membranas de nanofiltración presentan propiedades mucho mejores de desparafinado en comparación con las membranas de ultrafiltración o de microfiltración. El ensayo para desparafinado con éxito aplicado por Givaudan (reposando durante 48 horas a 4 °C) es demasiado suave para definir un desparafinado exitoso. El desparafinado de una esencia cítrica con el procedimiento de la invención, frente
30 a una membrana de ultrafiltración de Givaudan, cuando se aplica a un ensayo más riguroso de desparafinado a -20 °C muestra que a -20 °C una solución de un procedimiento de ultrafiltración es turbia, si bien las soluciones producidas según la invención son transparentes.

Otra ventaja inesperada de la presente invención fue que podía realizarse suficiente flujo, hasta al menos 5 l.m⁻².h⁻¹. Esto es beneficioso para un procedimiento económico.

35 No es necesario enfriamiento o «winterización» para la presente invención. Tampoco es necesario enfriar la solución de aceite esencial a 10 °C o menos. El procedimiento de la invención se puede operar a temperatura normal, lo que ahorra tiempo y energía.

40 Al contrario que el estado de los procedimientos de la técnica, el procedimiento de la invención permite ahorrar pasos del procedimiento y aunque las impurezas sintéticas tengan un peso molecular <500 Da, permite desparafinar y eliminar impurezas sintéticas de manera simultánea. Esta es otra ventaja importante e inesperada.

Se entenderá que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada siguiente son solo un ejemplo y son solo aclaratorias y no restringen la descripción, como se reivindica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema de un sistema de nanofiltración en línea, como se usa en el ejemplo 1.

45 En la figura 2 se muestran los resultados de absorbancia UV a 432 nm para medir la intensidad del color de muestras de alimentación, permeado y retenido de la filtración de esencia de naranja *single-fold* con membrana PuraMem™ S380.

50 En la figura 3 se muestran valores de la absorbancia UV a 432 nm para medir la intensidad del color de las muestras de alimentación, permeado y retenido de la filtración de esencia de naranja *five-fold* con membrana PuraMem™ S380.

En la figura 4 se muestran valores de la absorbancia UV a 720 nm para medir el contenido de cera de las muestras de alimentación, permeado y retenido de la filtración de esencia de naranja *five-fold* con membrana PuraMem™ S380.

5 La figura 5 es un diagrama esquemático de un sistema de filtración tangencial METcell que contiene cuatro celdas de filtración tangenciales.

En la figura 6 se muestra un balance en masa de ejemplo de fraccionamiento de esencia de naranja *single-fold* sobre la base de 100 kilos de esencia de naranja en la alimentación.

DESCRIPCIÓN

10 Se describen aspectos particulares de la invención con más detalle a continuación. Los términos y las definiciones usados en la presente solicitud y como se aclaran en la presente memoria representan el significado en la presente descripción.

Las formas del singular «un», «una» y «el o la» incluyen la referencia en plural a menos que el contexto dicte lo contrario.

15 El término «aproximadamente» significa que son casi iguales que el número o el valor referidos. Como se usa en la presente memoria, el término «aproximadamente», en general, incluye $\pm 30\%$, preferiblemente $\pm 20\%$, particularmente preferido $\pm 10\%$ y especialmente preferido $\pm 5\%$ de una cantidad, una frecuencia o un valor especificados.

20 El término «aceite esencial» como se usa en esta descripción significa aceites hidrófobos procedentes de materia vegetal, con un contenido menor que el 40 % en peso, preferiblemente menor que el 30 % en peso, particularmente preferido menor que el 20 % en peso, muy particularmente preferido menor que el 10 % en peso, especialmente preferido menor que el 5 % en peso, muy especialmente preferido menor que el 1 % en peso y lo más preferido el 0 % en peso de lípidos o aceites lipídicos. Los lípidos son compuestos a base de ácidos grasos y derivados de ácidos grasos. Los aceites lipídicos se definen como aceites a base de ácidos grasos y derivados de ácidos grasos (como aceites glicéridos), si bien muchos aceites esenciales tienen una base de hidrocarburos terpénicos. Los ejemplos de aceites esenciales incluyen esencias cítricas, esencias de menta, esencia de madera de cedro, esencia de eucalipto, 25 esencia de clavo, etc. Los ejemplos de aceites lipídicos vegetales incluyen aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de maíz, etc. En algunas realizaciones, el término «aceite esencial» también abarca mezclas de más de un «aceite esencial».

30 Con más detalle, un aceite esencial es un líquido hidrófobo concentrado que contiene compuestos aromáticos volátiles extraídos de las plantas. Los aceites esenciales están constituidos principalmente por terpenos y en menores cantidades alcoholes, aldehídos, ésteres, fenoles y otros compuestos que imparten olores o sabores particulares. Normalmente se obtienen de plantas, hojas, flores, raíces, bulbos, capullos, ramitas, rizomas, duramen, corteza, resina, semillas y frutos. Los aceites esenciales se encuentran normalmente en glándulas secretoras o células especiales en las plantas. Las sustancias aromáticas se forman y se almacenan en ciertos órganos de la planta como subproducto o debido a su metabolismo. Cada aceite esencial contiene su propio modelo de entidades químicas que 35 es absolutamente único para ese aceite específico.

40 Se conocen diferentes técnicas para obtener aceites esenciales a partir de plantas. Los aceites esenciales como se usan para materia prima en la presente invención se producen por destilación, extracción mediante presión o extracción con disolvente con disolventes supercríticos. Los aceites esenciales se usan en perfumería, aromaterapia, cosmética, incienso, medicina, productos para la limpieza de hogar y para dar sabor a alimentos y bebidas. Son productos básicos valiosos en las industrias de fragancias y alimentos. No deben confundirse con ácidos grasos esenciales o con extractos de plantas preparados con disolventes más polares que comprenden solo los componentes más polares del aceite esencial.

En una primera realización preferida de la invención los aceites esenciales son aceites según ISO 9235, es decir, son productos obtenidos a partir de un material bruto natural de origen vegetal:

- 45
- por destilación con vapor;
 - o por procedimientos mecánicos a partir del epicarpio de frutos cítricos
 - o por destilación seca

después de la separación de la fase acuosa, si hay, por procedimientos físicos.

50 En una segunda realización preferida de la presente invención, los aceites esenciales abarcan los aceites esenciales según la primera realización preferida y también aceites esenciales que pueden obtenerse por extracción mecánica mediante presión de materiales vegetales distintos de los frutos cítricos.

En una tercera realización preferida de la presente invención, los aceites esenciales abarcan los aceites esenciales de las realizaciones preferidas primera y segunda y también los aceites esenciales que se obtienen por extracción del material vegetal con disolventes supercríticos, preferiblemente CO₂ supercrítico.

5 En la tercera realización preferida de la presente invención se obtienen productos brutos después de la extracción del material vegetal con el disolvente. En muchos casos, estos extractos se denominan «concreto» y muchos contienen cantidades significativas de ceras, resinas y otros materiales vegetales lipófilos.

En general, los aceites esenciales brutos o el aceite esencial prepurificado obtenido por los procedimientos descritos anteriormente pueden usarse como materia prima para el procedimiento de la presente invención.

10 El término «ácido(s) graso(s)» incluye, por ejemplo, hidrocarburos de cadena corta y de cadena larga, saturados e insaturados (por ejemplo, monoinsaturados y poliinsaturados) que comprenden un grupo ácido carboxílico. Los derivados de ácidos grasos incluyen ésteres de ácidos grasos, glicéridos, fosfoésteres, etc.

15 El término «fraccionamiento» como se usa en esta descripción significa que la concentración de una especie determinada en solución es diferente en las soluciones de retenido y permeado generadas por aplicación del procedimiento descrito en la presente memoria. Un experto en la técnica comprenderá que esto significa que una determinada especie puede «fraccionarse» en las soluciones de permeado o retenido y, además, que el «fraccionamiento» como se define aquí puede incorporar enriquecimiento, agotamiento, eliminación completa y captura completa de una especie en cualquiera de las soluciones de retenido o permeado.

20 El término «nanofiltración» como se usa en esta descripción significa una membrana sintética que proporciona un límite de peso molecular nominal de 150 g·mol⁻¹ a 1500 g·mol⁻¹, donde límite de peso molecular nominal significa el peso molecular al que la membrana proporciona un rechazo del 90 % de una serie de oligómeros de poliestireno (por ejemplo, Mp nominal de patrones de polímero de poliestireno de 1000 (referencia PL2012-3010) y Mp nominal 580 (referencia PL2012-2010) de Agilent Technologies) según el método descrito en See Toh et al., (Journal of Membrane Science, 291(1-2) (2007), 120-125). Las membranas de nanofiltración difieren de las membranas de ultrafiltración (límite de peso molecular de 2000 Da a 2 000 000 Da) y las membranas de microfiltración (diámetro de poro de 0,2 micrómetros y mayor).

25 El término «impureza natural» como se usa en esta descripción significa cualquier especie química que se encuentre naturalmente en la materia prima, pero que no sea una especie deseada en la forma final del aceite esencial. Los ejemplos típicos pueden incluir ceras (ya que pueden llevar a enturbiamientos no deseables en el producto oleoso), compuestos coloreados (que pueden no ser deseados si el aceite se tiene que mezclar en un producto de diferente color), esteroides y vitaminas.

30 El término «rechazo» se define por la ecuación (1), donde C_{Pi} es la concentración de la especie i en la solución de permeado, siendo «permeado» el líquido que ha pasado a través de la membrana y C_{Ri} es la concentración de la especie i en la solución de retenido, siendo el «retenido» el líquido que no ha pasado por la membrana. Un experto en la técnica entenderá que un rechazo del 0 % implica que la membrana no ofrece separación de la especie i, y un rechazo de 100 % implica que la especie i es retenida completamente. Un experto en la técnica reconocerá además que siempre que el rechazo de la especie A no iguale al rechazo de la especie B entonces las especies pueden fraccionarse, como se define en la presente memoria.

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Ri}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

35 El término «impureza sintética» como se usa en esta descripción significa cualquier especie química que no se encuentre naturalmente en la materia prima de la que se produce el aceite esencial. Un experto en la técnica entenderá que las impurezas sintéticas pueden incorporar tanto compuestos creados por el hombre como compuestos naturales que se aplican como compuestos agroquímicos o que están presentes como contaminantes medioambientales.

40 El término «ceras» como se usa en esta descripción significa especies que se encuentran naturalmente en el aceite esencial que pueden impartir enturbiamiento al producto oleoso a temperaturas por debajo de 20 °C. Los compuestos de cera típicos encontrados en los aceites esenciales incluyen hidrocarburos alifáticos de cadena larga (típicamente C14 o mayores), alcoholes de cadena larga (típicamente C14 o mayores) y cetonas, aldehídos, ácidos, dioles, etc., relacionados y cumarinas, esteroides, flavonoides.

Aceites esenciales

45 El término aceite esencial ya se ha definido en los párrafos 38 a 46 anteriores. En los siguientes párrafos, se proporcionan más detalles acerca de los aceites esenciales y su uso.

Un aceite esencial según la presente descripción procede de una materia vegetal. En algunas realizaciones de la presente descripción, el aceite esencial puede comprender una mezcla de más de un aceite esencial. El aceite esencial

puede proceder de diversas partes de la planta, incluyendo, como ejemplo no limitante, bayas, semillas, corteza, madera, rizomas, hojas, resina, flores, cáscara y raíces.

5 Los aceites esenciales preferidos proceden del género *Citrus*. Se prefieren, en particular, los aceites esenciales seleccionados de aceites procedentes de naranja dulce, naranja, limón, lima, toronja, bergamota, limero, pomelo, cidra, mandarina, tangerina, naranja amarga, rangpur, lima persa, clementina, yuzu, lima kaffir, ugli.

10 Los aceites esenciales incluyen, como ejemplo no limitante, esencia de pimienta de Jamaica, esencia de enebro, esencia de comino, esencia de corteza de canela, aceite de alcanfor, esencia de palisandro, esencia de jengibre, esencia de albahaca, esencia de eucalipto, esencia de limoncillo, esencia de yerbabuena, esencia de romero, esencia de menta verde, esencia de árbol del té, esencia de incienso, esencia de camomila, esencia de clavo, esencia de jazmín, esencia de espliego, esencia de rosas, esencia de ylang, esencia de bergamota, esencia de toronja, esencia de limón, esencia de lima, esencia de naranja y esencia de valeriana.

15 Los aceites esenciales son una fuente rica de una gran variedad de compuestos naturales que han encontrado numerosas aplicaciones. Bakkali et al. (Food and Chemical Toxicology 46 (2008) 446-475) revisan los muchos usos de los aceites esenciales - estos incluyen aplicaciones bactericidas, viricidas, fungicidas, antiparasitarias, insecticidas, medicinales, cosméticas y de sabor o fragancia. Por ejemplo, muchos componentes de los aceites esenciales alteran la composición de la pared celular de patógenos bacterianos o fúngicos comunes que pueden ser letales para el microorganismo o hacerse mucho más fácil la función de otros compuestos antimicrobianos. Un ejemplo más de los beneficios de los aceites esenciales incluye sus aptitudes antioxidantes y prooxidantes, que pueden ayudar a proteger a las células, pero también a eliminar las células dañadas por potenciación de la apoptosis.

20 Una serie de aceites esenciales también contienen compuestos con potentes actividades farmacéuticas. Estas incluyen artemisinina, que es un compuesto antipalúdico procedente de *Artemisia annua*, hiperforina, que es un fármaco antidepresivo procedente de *Hypericum perforatum*, así como varios esteroides («Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds», ed. J. L. Martinez (2008) ISBN 978-0-8493-7089-2).

25 Otros aceites esenciales presentan principalmente su uso como fuentes de compuestos para aplicaciones de sabor o fragancia. Estos son principalmente las esencias cítricas como las esencias de naranja, la esencia de limón, la esencia de lima, la esencia de bergamota, etc., pero también se usan en estas aplicaciones las esencias como la esencia de espliego y la esencia de rosas.

Membrana

30 Las membranas selectivas adecuadas para uso según la presente descripción incluyen membranas poliméricas y cerámicas y membranas mixtas poliméricas o inorgánicas.

35 Al menos una membrana selectiva usada en el procedimiento de la presente invención puede formarse a partir de cualquier material polimérico o cerámico que proporcione una capa de separación capaz de fraccionar el contenido de aceite esencial o de separar el contenido de aceite esencial deseado de al menos una impureza natural o sintética presente en el aceite esencial. Por ejemplo, al menos puede formarse una membrana selectiva o estar comprendida dicha membrana selectiva de un material elegido de materiales poliméricos adecuados para fabricar membranas de nanofiltración, incluidos preferiblemente polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, poliamida, poliimida, poliamidoimida, polieterimida, acetato de celulosa, polianilina, polipirrol, polieteretercetona (PEEK), polibencimidazol y mezclas de los mismos. Puede prepararse al menos una membrana selectiva por cualquier técnica conocida, incluyendo sinterización, 40 estiramiento, ataque químico de trazas, lixiviación de moldes, polimerización interfacial o inversión de fases. En una realización preferida, al menos una membrana selectiva puede reticularse o tratarse de manera que mejore su estabilidad en los disolventes de la reacción. Por ejemplo, como ejemplo no limitante, las membranas descritas en la Patente Británica GB2437519, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia, pueden usarse en esta descripción.

45 En una realización preferida más, al menos una membrana selectiva es un material compuesto reticulado o no es ningún material compuesto reticulado que comprenda un soporte y una capa selectivamente permeable y delgada. La capa selectivamente permeable y delgada puede estar formada o estar comprendida, por ejemplo, de un material elegido de elastómeros a base de polisiloxano modificado incluidos elastómeros a base de polidimetilsiloxano (PDMS), elastómeros a base de dieno de etileno y propileno (EPDM), elastómeros a base polinorborno, elastómeros a base de polioctenámico, elastómeros a base poliuretano, elastómeros a base de caucho de butadieno y nitrilo butadieno, caucho natural, elastómeros a base de caucho de butilo, elastómeros a base de policloropreno (neopreno), elastómeros de epíclorohidrina, elastómeros de poliacrilato, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), elastómeros a base de poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), amidas de bloque de poliéter (PEBAX), elastómeros de poliuretano, poliéter reticulado, poliamida, polianilina, polipirrol y mezclas de los mismos.

55 En una realización especialmente preferida de la presente invención se usa al menos una membrana de nanofiltración selectiva o membrana de material compuesto de nanofiltración que comprende una poliimida, se prefiere en particular una poliimida sometida a reticulación con formación posterior e impregnación con un compuesto de baja volatilidad.

Se prefieren muy en particular poliimidadas según la Patente Británica GB2437519 y Soroko et al. (Journal of Membrane Science, 381(1-2) (2011), 152-162) cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

Se prefieren en particular membranas de nanofiltración con disolvente orgánico recubiertas de silicona especialmente sobre la base de membranas de nanofiltración de poliimida. Las membranas preferidas más en particular descritas, por ejemplo, en la Patente Alemana DE10 2009 07 351 o descritas en la Solicitud de Patente Internacional WO2012010889 se pueden usar en esta descripción. Los autores descubrieron que especialmente cuando se usan membranas de nanofiltración con disolvente orgánico recubiertas de silicona pueden llevarse a cabo desparafinado y reducción en la concentración de ciertas impurezas sintéticas en condiciones de temperatura normal y por encima de la normal sin ensuciamiento de la membrana o sin que se vean afectadas las propiedades organolépticas del aceite esencial.

Sin desear estar limitados por ninguna teoría, los autores tienen la opinión de que el recubrimiento de silicona minimiza la deposición de compuestos cerosos sobre la superficie de la membrana, minimizándose así el ensuciamiento, lo que conduce a estabilizar el rendimiento de la membrana con el tiempo.

Otra ventaja, que las membranas recubiertas de silicona parecen conseguir, comparado con las membranas no recubiertas, es que la naturaleza de la solución-difusión del transporte de masa en los recubrimientos de silicona significa que estas membranas ofrecen discriminación entre los componentes del aceite esencial y ciertas impurezas sintéticas de similar peso molecular que no se consigue con este grado con membranas con inversión de fases.

En otra realización, al menos una membrana selectiva se prepara a partir de un material inorgánico como, por ejemplo, carburo de silicio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio y zeolitas, usando una técnica conocida por los expertos en la técnica como sinterización, lixiviación o procesamiento sol-gel.

En una realización más, al menos una membrana selectiva comprende una membrana polimérica con matrices orgánicas o inorgánicas dispersadas en la forma de sólidos en polvo presentes en cantidades de hasta el 20 % en peso de la membrana polimérica. Pueden prepararse matrices de tamices moleculares de carbono por pirólisis de cualquier material adecuado como se describe en la Patente de EE. UU. número 6,585,802. Las zeolitas como se describen en la Patente de EE. UU. número 6,755,900 también pueden usarse como matriz inorgánica. Pueden usarse óxidos metálicos, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc y dióxido de silicio, como materiales disponibles de Evonik Industries AG (Alemania) con sus marcas registradas AEROSIL y ADNANO. Los óxidos metálicos mixtos como las mezclas de cerio, circonio y magnesio también pueden usarse. En al menos una realización, las matrices serán partículas con un diámetro menor que 1,0 micrómetro, por ejemplo, con un diámetro menor que 0,1 micrómetros, como con un diámetro menor que 0,01 micrómetros.

Se prefiere en particular en todas las realizaciones de la presente invención que se use en el procedimiento de la invención al menos una membrana selectiva que tenga un límite de peso molecular de aproximadamente 150 g·mol⁻¹ a aproximadamente 1500 g·mol⁻¹, preferiblemente de aproximadamente 200 g·mol⁻¹ a aproximadamente 800 g·mol⁻¹ y en particular de 200 g·mol⁻¹ a menor o igual que 600 g·mol⁻¹.

En una realización especial más de una membrana, respectivamente más de un paso de separación de membranas están comprendidos en el procedimiento de la invención. En esta realización especial, se prefiere particularmente que se usen dos membranas diferentes que tengan dos límites de peso molecular diferentes. Se prefiere más en particular que se use al menos una membrana que tenga un límite de peso molecular entre 400 g·mol⁻¹ y 1500 g·mol⁻¹, especialmente entre 500 g·mol⁻¹ y 800 g·mol⁻¹ y al menos una membrana con un límite de peso molecular diferente entre 150 g·mol⁻¹ y 600 g·mol⁻¹, especialmente entre 200 g·mol⁻¹ y 500 g·mol⁻¹. Que los intervalos mencionados antes se solapen no significa que las membranas sean idénticas, al contrario, debe entenderse que una membrana que tenga un límite de peso molecular de 400 g·mol⁻¹ puede combinarse con una membrana que tenga un límite de peso molecular de 600 g·mol⁻¹.

Impurezas

Los aceites esenciales pueden contener impurezas naturales no deseables o impurezas sintéticas no deseables, que deben eliminarse del aceite esencial para el uso deseado. El método descrito puede eliminar eficazmente una gran variedad de impurezas naturales y sintéticas, produciéndose de ese modo aceites adecuados para las aplicaciones deseadas.

En el procedimiento descrito en la presente memoria se describe la separación de impurezas de un aceite esencial, dando como resultado un aceite con niveles de impurezas dentro de los límites deseados o permitidos, por ejemplo, para el consumo humano.

La concentración y la composición de las impurezas encontradas en el aceite esencial pueden variar. Por ejemplo, la composición de un aceite esencial puede variar basándose en las especies de las que proceda el aceite, la parte de la planta de la que proceda el aceite, la localización geográfica donde se cultive la planta, la estación de cosecha, etcétera. En algunos casos, las impurezas objetivo pueden estar ausentes o estar por debajo del límite de detección, pero si el aceite está concentrado, las impurezas también pueden estar concentradas.

5 Las impurezas presentes en el aceite esencial pueden ser impurezas naturales o sintéticas, como ejemplo no limitante, como contaminantes medioambientales, residuos agroquímicos, productos extraíbles de envases, esteroides vegetales, hormonas lipófilas, ceras, componentes coloreados, productos de oxidación, vitaminas y componentes que creen perfumes y gustos no deseados en el aceite, como aldehídos o cetonas. En al menos una realización, la eliminación de componentes coloreados da como resultado un aceite con color mejorado y eliminación de componentes que creen un perfume y un gusto no deseados resultantes de un aceite con un perfil organoléptico mejorado.

El término «contaminantes medioambientales» incluye, sin limitación, por ejemplo, bifenilos policlorados (los PCB), difenil éteres polibromados (los PBDE), hidrocarburos aromáticos policíclicos (los PAH), hexaclorociclohexanos (los HCH), diclorodifeniltricloroetano (DDT), dioxinas, furanos, los PCB no en orto y metales.

10 El término «residuos agroquímicos» incluye, como ejemplo no limitante, pesticidas y productos de su descomposición. Los pesticidas clorados incluyen, por ejemplo, lindano, endrina, dieldrina, aldrina, isodrina, heptaclor-*exo*-epóxido, heptaclor-*endo*-epóxido, *trans*-clordano, *cis*-clordano, *oxi*-clordano, clordano, heptaclor, endosulfano-1 y mirex. Otros tipos de pesticida incluyen pesticidas organofosforados como, como ejemplo no limitante, paratión, malatión, metilparatión, clorpirifos, diazinón, diclorvos, fosmet, fenitrotión, tetraclorvinfos y azinfos metilo y pesticidas de carbamato, como, como ejemplo no limitante, aldicarb, carbofurano (Furadan), carbaril (Sevin), etienocarb y fenobucarb.

Las «impurezas naturales» pueden incluir, como ejemplo no limitante, esteroides, hormonas lipófilas y colores naturales, por ejemplo, pertenecientes a los carotenoides.

20 Los compuestos extraíbles de envasado pueden incluir, como ejemplo no limitante, compuestos como plastificantes (por ejemplo, ftalatos), componentes de resina no ligados, material oligómero no ligado de polímeros, lubricantes, etcétera.

Procedimiento para reducir las impurezas y procedimiento para repartir los componentes naturales

25 Algunas realizaciones de la presente descripción se refieren a un procedimiento para reducir impurezas de un aceite esencial usando al menos una membrana selectiva. Adicionalmente, algunas realizaciones de la presente descripción se refieren a un procedimiento para fraccionar al menos un componente natural de un aceite esencial usando al menos una membrana selectiva.

30 Según una realización, el fraccionamiento de las impurezas no deseables naturales y sintéticas puede conseguirse poniendo en contacto la solución oleosa con al menos una membrana selectiva que retenga las impurezas no deseables, es decir, en forma de un retenido y permite la permeación de los compuestos deseados del aceite esencial, es decir, en la forma de un permeado. El contenido permea a través de la membrana debido, por ejemplo, a una presión transmembrana. En al menos una realización, la presión transmembrana es de 0,1 MPa (1 bar) a 10 MPa (100 bar). Preferiblemente, la presión transmembrana puede ser de 0,5 MPa (5 bar) a 7,5 MPa (75 bar), particularmente preferido de 1 MPa (10 bar) a 6 MPa (60 bar).

35 El fraccionamiento del aceite esencial puede conseguirse poniendo en contacto la solución oleosa con al menos una membrana selectiva. El aceite esencial se fracciona después con al menos una especie que tiene una concentración diferente en la solución de retenido que en la solución de permeado. El contenido permea a través de la membrana debido, por ejemplo, a una presión transmembrana. En al menos una realización, la presión transmembrana es de 0,1 MPa (1 bar) a 10 MPa (100 bar). Preferiblemente, la presión transmembrana puede ser de 0,5 MPa (5 bar) a 7,5 MPa (75 bar), particularmente preferido de 1 MPa (10 bar) a 6 MPa (60 bar).

40 La reducción de las impurezas no deseables naturales y sintéticas puede conseguirse poniendo en contacto el aceite esencial con al menos una membrana de nanofiltración selectiva que retenga las impurezas no deseables, es decir, en la forma de un retenido y permite la permeación de los compuestos de aceites esenciales deseados, es decir, en la forma de permeado. El contenido permea a través de la membrana debido, por ejemplo, a una presión transmembrana. En al menos una realización, la presión transmembrana es de 0,1 MPa (1 bar) a 10 MPa (100 bar). Preferiblemente, la presión transmembrana puede ser de 0,5 MPa (5 bar) a 7,5 MPa (75 bar), particularmente preferido de 1 MPa (10 bar) a 6 MPa (60 bar).

50 En un aspecto, la presente descripción proporciona un procedimiento para reducir las impurezas naturales (por ejemplo, ceras, productos de oxidación y componentes coloreados) e impurezas sintéticas (por ejemplo, residuos agroquímicos, productos extraíbles de envasado, etcétera) presentes en un aceite esencial aplicando nanofiltración de membrana, que comprende los siguientes pasos: (i) proporcionar un aceite esencial; (ii) proporcionar al menos una membrana de nanofiltración permeable de manera selectiva que tenga una primera superficie y una segunda superficie; (iii) separar el aceite de las impurezas transfiriendo el aceite esencial de la primera superficie a la segunda superficie a través de al menos una membrana de nanofiltración poniendo en contacto el aceite esencial con la primera superficie, en donde la presión en la primera superficie es mayor que la presión en la segunda superficie y en donde la(s) membrana(s) son membranas permeables selectivamente de manera que el rechazo (R_{imp}) de la membrana de las impurezas es mayor que el rechazo (R_{aceite}) de las especies del aceite.

El método descrito también se puede usar para fraccionar al menos un componente natural en el aceite esencial, como uno o más de los componentes terpénicos u oxigenados del aceite esencial, vitaminas solubles en grasas, esteroides vegetales o componentes coloreados, usando las membranas de nanofiltración selectivas descritas, dando como resultado la formación de un producto de concentración que comprende al menos un componente natural a una concentración mayor que en la materia prima de aceite esencial. El fraccionamiento se lleva a cabo aplicando nanofiltración de membrana, que comprende los siguientes pasos: (i) proporcionar un aceite esencial; (ii) proporcionar al menos una membrana de nanofiltración selectivamente permeable con una primera superficie y una segunda superficie; (iii) separar uno o más componentes para fraccionar de los otros componentes del aceite esencial haciendo pasar los componentes de la primera superficie a la segunda superficie a través de al menos una membrana de nanofiltración poniendo en contacto el aceite esencial con la primera superficie, en donde la presión en la primera superficie es mayor que la presión en la segunda superficie y en donde la(s) membrana(s) de nanofiltración son membranas selectivamente permeables de manera que el rechazo (R_{Comp}) de la membrana de los componentes que se tienen que fraccionar no es igual que el rechazo (R_{aceite}) de los otros componentes del aceite.

En una realización más, el procedimiento de la invención comprende someter el aceite retenido o el aceite permeado a al menos un paso de procesamiento adicional, preferiblemente al menos un paso más de separación con membranas.

En una realización particularmente preferida, el procedimiento descrito en la presente memoria puede aplicarse en múltiples etapas. Como ejemplo no limitante, una segunda etapa comprende además proporcionar el retenido de una primera filtración que se ha llevado a cabo para reducir la concentración de una impureza; hacer pasar la primera solución de retenido a través de al menos una membrana selectiva más, preferiblemente también una membrana de nanofiltración, en donde se forman un segundo retenido y un segundo permeado en donde se ha llevado a cabo reducción adicional de las impurezas. En otra realización más, el procedimiento descrito en la presente memoria comprende además proporcionar el permeado de una primera filtración que se ha llevado a cabo para reducir la concentración de una impureza y hacer pasar la solución de permeado por al menos una membrana selectiva más, preferiblemente también una membrana de nanofiltración, en donde se forma un segundo retenido y un segundo permeado en donde se ha llevado a cabo una reducción de impurezas adicional.

Opcionalmente, el aceite esencial procesado puede tratarse con al menos un procedimiento de adsorción para eliminar componentes adicionales o las impurezas restantes. Como ejemplo no limitante, el aceite esencial procesado se trata con carbono activado, que, por ejemplo, puede retirar contaminantes medioambientales adicionales presentes en el aceite esencial. En más pasos adicionales, el aceite esencial puede someterse a procedimientos de separación adicionales para aumentar el fraccionamiento o retirar impurezas adicionales. Los procedimientos de purificación adicionales pueden incluir, por ejemplo, procedimientos de extracción líquido-líquido, destilación fraccionada, cromatografía líquida de alta resolución, cromatografía supercrítica o adsorción con resina o por intercambio iónico dependiendo de la aplicación.

Se sabe que los componentes de algunos aceites esenciales son vulnerables a la degradación térmica. Comparado con otros métodos conocidos para la eliminación de impurezas naturales y sintéticas, el método descrito en la presente memoria puede realizarse con eficacia en condiciones de temperatura casi normal o por debajo de la normal. Muchos de los otros métodos conocidos de eliminación de impurezas implican mayores temperaturas, que puede ser perjudicial para los componentes térmicamente sensibles, es decir, se convierten los componentes térmicamente sensibles a diferentes especies químicas, lo que reduce su rendimiento y también puede cambiar las propiedades organolépticas o la eficacia del aceite esencial. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo preferiblemente a una temperatura de 10 °C a 50 °C.

Un experto en la técnica entenderá que el método descrito también se refiere a un procedimiento para reducir la cantidad de al menos un componente en una composición de aceite esencial, generándose así un producto de concentración de al menos un componente. Los productos de concentración resultantes que comprenden al menos un componente natural deseado pueden usarse directamente como producto en sí mismo o pueden usarse como compuesto intermedio que se someta a procedimientos de separación adicionales, como por ejemplo métodos cromatográficos o cristalización.

Un experto en la técnica entenderá que las realizaciones descritas anteriormente son ejemplos no limitantes.

Composiciones resultantes

La presente descripción también se refiere a composiciones que resultan del procedimiento descrito en la presente memoria. Tales composiciones pueden incluir el retenido, el aceite purificado o el material permeado.

Por ejemplo, en al menos una realización, el procedimiento descrito produce aceite esencial desparafinado. En al menos otra realización, el procedimiento descrito produce una reducción del 90 % en al menos una impureza, por ejemplo, residuos agroquímicos, respecto al aceite esencial alimentado.

En una realización más, el color del aceite esencial se reduce, por ejemplo, de pardo a amarillo pálido.

En otra realización más, el aceite esencial se procesa para reducir la concentración de impurezas en el aceite. En dicha realización, el procedimiento descrito puede producir una composición, como el retenido, que comprende una concentración aumentada de al menos uno de esteroides vegetales, fumarocumarinas, hormonas y colores naturales, como beta-caroteno, comparado con el aceite esencial alimentado.

- 5 En otra realización más, el aceite esencial se procesa para fraccionar un componente del aceite esencial. En dicha realización, el procedimiento descrito puede producir una composición, como el retenido, que comprende una concentración aumentada de al menos uno de los componentes del aceite esencial como α - β -sinensal o nootkatona, comparado con el aceite esencial alimentado.

10 Los ejemplos descritos a continuación se proporcionan para un entendimiento más profundo y para clarificación de la presente invención. Sin embargo, no debe interpretarse que restrinjan el alcance de la invención de ningún modo.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Eliminación de color de esencia de naranja *single-fold*

15 Para este experimento se usó una celda de filtración METcell en línea (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd, Reino Unido) que contenía una muestra de material para pruebas de membrana de nanofiltración con disolvente orgánico PuraMem™ S380 (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd., Reino Unido) - véase la figura 1 para un diagrama esquemático del sistema de filtración en línea METcell. PuraMem™ S380 es una membrana recubierta de silicona preparada según la Patente Alemana DE10 2009 047 351 con un límite de peso molecular nominal de 600 g·mol⁻¹. La membrana se preparó para filtrar 200 ml de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemania) a temperatura normal y una presión de filtración de 3 MPa (30 bar) para eliminar el agente de acondicionamiento (conservante) de la membrana PuraMem™ S380.

Una vez que estuvo preparada la membrana, se vació la celda de filtración y se volvió a llenar con 100 ml de esencia de naranja *single-fold*. Se filtró la esencia de naranja *single-fold* a una temperatura de 30 °C y una presión de filtración de 3 MPa (30 bar). Se permearon 75 ml del aceite y se recogieron en alícuotas de 25 ml.

25 La intensidad del color de las muestras de esencia de naranja se determinó usando un espectrofotómetro de absorción UV para medir la absorbancia a una longitud de onda de 432 nm. En la figura 2 se muestra la absorbancia UV medida del aceite alimentado, la porción retenida de la esencia de naranja y las tres alícuotas de permeado. La intensidad del color en las muestras de permeado se redujo de aproximadamente 16 unidades de absorbancia en el aceite alimentado a aproximadamente una unidad de absorbancia en las muestras de permeado. Simultáneamente, la intensidad del color en el retenido aumentó de aproximadamente 16 unidades de absorbancia a 23 unidades de absorbancia, lo que es consistente con solo una pequeña proporción de los componentes coloreados que son transportados a través de la membrana durante la filtración. Estos resultados demuestran el potencial para reducir el color de los aceites esenciales, incluidas las esencias cítricas, especialmente la esencia de naranja.

Ejemplo 2 - Eliminación del color de una serie de naranja *five-fold*

35 Para este experimento se usó una celda de filtración METcell en línea (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd, Reino Unido) que contenía una muestra de material para pruebas de membrana de nanofiltración con disolvente orgánico PuraMem™ S380 (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd., Reino Unido) - véase la figura 1 para un diagrama esquemático del sistema de filtración en línea METcell. PuraMem™ S380 es una membrana recubierta de silicona preparada según la Patente Alemana DE10 2009 047 351 con un límite de peso molecular nominal de 600 g·mol⁻¹. La membrana se preparó para filtrar 200 ml de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemania) a temperatura normal y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar) para eliminar el agente de acondicionamiento (conservante) de la membrana PuraMem™ S380.

45 Una vez que estuvo preparada la membrana, se vació la celda de filtración y se volvió a llenar con 100 ml de la esencia de naranja *five-fold*. Se filtró la esencia de naranja *five-fold* a una temperatura de 30 °C y una presión de filtración de 3 MPa (30 bar). Se permearon 65 ml del aceite; se recogieron los primeros 25 ml de permeado como una alícuota «permeado 1»; los siguientes 20 ml de permeado se recogieron como una segunda alícuota («permeado 2») y los siguientes 20 ml se recogieron como la tercera y última alícuota («permeado 3»).

50 La intensidad del color de las muestras de esencia de naranja se determinó usando un espectrofotómetro de absorción UV para medir la absorbancia a una longitud de onda de 432 nm. En la figura 3 se muestra la absorbancia UV medida del aceite alimentado, la porción retenida de la esencia de naranja y las tres alícuotas de permeado. La intensidad del color en las muestras de permeado se redujo de aproximadamente 85 unidades de absorbancia en el aceite alimentado a 5-10 unidades de absorbancia en las muestras de permeado. Simultáneamente, la intensidad del color en el retenido aumentó de aproximadamente 85 unidades de absorbancia a 230 unidades de absorbancia, lo que es consistente con solo una pequeña proporción de los componentes coloreados que son transportados a través de la membrana durante la filtración. Estos resultados demuestran el potencial para reducir el color de los aceites esenciales (*multi-fold*) concentrados, incluidas las esencias cítricas *five-fold*, especialmente la esencia de naranja.

55

Ejemplo 3 - Eliminación de impureza natural (cera) de aceite de naranja

Para este experimento se usó una celda de filtración METcell en línea (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd, Reino Unido) que contenía una muestra de material para pruebas de membrana de nanofiltración con disolvente orgánico PuraMem™ S380 (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd., Reino Unido) - véase la figura 1 para un diagrama esquemático del sistema de filtración en línea METcell. PuraMem™ S380 es una membrana recubierta de silicona preparada según la Patente Alemana DE10 2009 047 351 con un límite de peso molecular nominal de 600 g·mol⁻¹. La membrana se preparó para filtrar 200 ml de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemania) a temperatura normal y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar) para eliminar el agente de acondicionamiento (conservante) de la membrana PuraMem™ S380.

Una vez que estuvo preparada la membrana, se vació la celda de filtración y se volvió a llenar con 100 ml de esencia de naranja *five-fold*. Se filtró la esencia de naranja *five-fold* a una temperatura de 30 °C y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar). Se permearon 65 ml del aceite.

El contenido de cera de las muestras de esencia de naranja se determinó después de que se hubieron enfriado las muestras de aceite durante al menos 24 horas a -24 °C valorándose la turbidez de las disoluciones usando un espectrofotómetro de absorción UV para medir la absorbancia a una longitud de onda de 720 nm. En la figura 4 se muestra la absorbancia UV medida del aceite alimentado, de la porción retenida de la esencia de naranja y de la esencia de naranja permeada. El contenido de cera de las muestras de permeado se redujo de aproximadamente 0,54 unidades de absorbancia en el aceite alimentado a 0,18 unidades de absorbancia en las muestras de permeado. Simultáneamente, el contenido de cera del retenido aumentó de aproximadamente 0,54 unidades de absorbancia a aproximadamente 1,18 unidades de absorbancia, que es consistente con que una gran proporción de los compuestos de cera sean retenidos por la membrana durante la filtración. Con estos resultados se demuestra el potencial para reducir el contenido de cera de los aceites esenciales, incluidas las esencias cítricas *five-fold*, especialmente la esencia de naranja *five-fold*. Con este ejemplo además de con el ejemplo 2 también se confirma que pueden retirarse simultáneamente la cera y la impureza coloreada de la esencia de naranja.

Ejemplo 4 - Fraccionamiento de los componentes en esencia de naranja *single-fold*

Para este experimento se usó un sistema de filtración tangencial METcell (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd, Reino Unido) que contenía muestras de material para pruebas de membrana de nanofiltración con disolvente orgánico DuraMem™ S XP2 (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd.) - véase la figura 5 para un diagrama esquemático del sistema de filtración tangencial METcell. DuraMem™ S XP2 es una membrana recubierta de silicona preparada según la Patente Alemana DE10 2009 047 351 con un límite de peso molecular nominal de aproximadamente 350 g·mol⁻¹. La membrana se preparó para filtrar 200 ml de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemania) por la muestra de material para pruebas de la membrana a temperatura normal y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar) para eliminar el agente de acondicionamiento (conservante) de la membrana DuraMem™ S XP2.

Una vez preparada la membrana, se vació la celda de filtración y se volvió a llenar con 500 ml de esencia de naranja *single-fold* que se había procesado con una membrana PuraMem™ S380 según la metodología del ejemplo 3 para eliminar compuestos cerosos. Se filtró la esencia de naranja *single-fold* a una temperatura de 30 °C y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar). Se recogieron muestras del permeado y se analizaron usando un cromatógrafo de gases Agilent 6850 provisto de detector FID. El cromatógrafo de gases estaba provisto de columna HP-5 (30 m x 0,25 mm de diámetro) de Agilent Technologies y se sometió al siguiente programa de temperatura: -70 °C durante un minuto, aumento de 70 °C a 250 °C a 30 °C·min⁻¹, aumento de 250 °C a 310 °C a 20 °C·min⁻¹, manteniendo 310 °C durante dos minutos. La temperatura del inyector fue de 275 °C y la temperatura del detector fue de 350 °C.

En la tabla 1 se muestran los valores de rechazo de la membrana para un número seleccionado de compuestos en el aceite calculados a partir de los resultados analíticos obtenidos del cromatógrafo de gases (el rechazo se definió anteriormente en la ecuación 1).

Tabla 1 - Rechazo de compuestos seleccionados en esencia de naranja *single-fold* cuando se filtra con membrana DuraMem™ S XP2

Compuesto	Rechazo (%)
Limoneno	0
Decanal	0
Geranial	0
Valenceno	0
α, β-sinensal	60
Ceras, compuestos coloreados, etc.	>95 %

La mayoría de los compuestos presentan valores de rechazo del 0 % - esto significa que estas especies pasan por la membrana sin impedimento y están presentes en el material permeado final en la misma concentración que en el material alimentado. Sin embargo, se puede observar que algunos compuestos, por ejemplo, el sinensal y las ceras, presentan valores de rechazo distintos de cero - esto significa que estas especies no pasan libremente por la membrana y se concentran en la solución de retenido, que lleva al fraccionamiento de estos componentes de la esencia de naranja. En la figura 6 se muestra un ejemplo de cómo estos valores de rechazo de la membrana distintos de cero proporcionan fraccionamiento de los componentes del aceite esencial entre las corrientes de retenido y permeado - el balance de masa se calcula usando los datos de rechazo proporcionados en la tabla 1. Con este ejemplo se demuestra el potencial para fraccionar los componentes del aceite esencial, incluida la esencia de naranja *single-fold*.

Ejemplo 5 - Eliminación de impurezas sintéticas (residuo agroquímico) de esencia de naranja

Para este experimento se usaron dos aparatos. En la primera etapa del experimento, se usó una membrana en forma de espiral de 6,3 cm x 30,5 cm (2.5" x 12") que contenía membrana PuraMem™ S380 (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd., Reino Unido) en una planta piloto de nanofiltración. PuraMem™ S380 es una membrana recubierta de silicona preparada según la Patente Alemana DE10 2009 047 351 con un límite de peso molecular nominal de 600 g·mol⁻¹. Se preparó la membrana filtrando 5 l de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemania) a temperatura normal y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar) para eliminar el agente de acondicionamiento (conservante) de la membrana PuraMem™ S380. Para la segunda fase del experimento, se usó una celda de filtración METcell en línea (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd, Reino Unido) que contenía una muestra de material para pruebas de membrana de nanofiltración con disolvente orgánico DuraMem™ S XP2 (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd.) para este experimento - véase la figura 1 para un diagrama esquemático del sistema de filtración en línea METcell. DuraMem™ S XP2 es una membrana recubierta de silicona preparada según la Patente Alemana DE 10 2009 047 351 con un límite de peso molecular nominal de aproximadamente 350 g·mol⁻¹. La membrana se preparó para filtrar 200 ml de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemania) por la muestra de material para pruebas de la membrana a temperatura normal y a una presión de filtración de 3 MPa (30 bar) para eliminar el agente de acondicionamiento (conservante) de la membrana DuraMem™ S XP2.

En la primera etapa del experimento, se trataron 8,2 kilos de la esencia de naranja *five-fold* usando el módulo de membrana en forma de espiral PuraMem™ S380 en la planta piloto de nanofiltración. Permearon 5 kilos del aceite a 3 MPa (30 bar) y 30 °C. El flujo másico de permeado inicial fue 23,5 kg·m⁻²·h⁻¹ y esto se redujo a 10,7 kg·m⁻²·h⁻¹ al final del experimento (después de que hubieran permeado 5 kilos) que refleja el aumento de la concentración de los compuestos de mayor peso molecular y el aumento de la viscosidad en el retenido (por ejemplo, ceras y compuestos coloreados). Se tomaron muestras de las soluciones de alimentación, de retenido y de permeado para determinar la concentración de pesticidas (residuos agroquímicos) presentes en las soluciones. Se analizó en las muestras la composición de pesticida por AQura GmbH usando un método de cromatografía líquida LC-MS-MS. Los resultados para la eliminación de pesticidas seleccionados durante la filtración con PuraMem™ S380 se presentan en la tabla 2.

Table 2 - Concentración de pesticidas seleccionados en las soluciones de alimentación, retenido y permeado y rechazo de pesticidas cuando se filtra esencia de naranja *five-fold* con membrana PuraMem™ S380

Compuesto	Concentración en solución de alimentación (mg/kg)	Concentración en solución de retenido (mg/kg)	Concentración en solución de permeado (mg/kg)	Rechazo-PuraMem™ S380 (%)
Azoxistrobina	0,034	0,039	0,025	36
Difenoconazol	0,0060	0,0080	N. D.*	>95
Flufenoxurón	0,041	0,077	0,019	75
Fosmet	0,12	0,67	0,011	98
Propargita	0,57	0,69	0,76	-10
Espirodiclofeno	0,018	0,022	0,021	5

*N. D. - No detectado, por debajo del límite de detección.

5 Con los datos se demuestra que con la membrana PuraMem™ S380 se consigue un rendimiento de separación - por ejemplo tanto difenoconazol como fosmet se eliminan casi completamente del aceite con esta membrana, mientras que la propargita y el espiroclorfenol se pasan por la membrana casi sin impedimento. La solución de permeado de esta primera etapa experimental se trató además con una membrana de límite de peso molecular inferior (DuraMem™ S XP2, límite de peso molecular nominal de aproximadamente 350 g·mol⁻¹) para comprobar si podían lograrse más reducciones en residuo agroquímico (pesticidas).

10 En la segunda etapa del experimento, se trataron más tres muestras que contenían 100 gramos de permeado producido por procesamiento de esencia de naranja *five-fold* con el módulo de membrana en forma de espiral PuraMem™ S380 en la planta piloto de nanofiltración usando la membrana DuraMem™ S XP2. Permearon 10 gramos del aceite de cada muestra a 3,8 MPa (38 bar) y 30 °C. El flujo másico de permeado fue constante para todas las filtraciones a aproximadamente 1,7 kg·m⁻²·h⁻¹. Se tomaron muestras de las soluciones de alimentación y de permeado para determinar la concentración de pesticidas (residuos agroquímicos) presentes en las soluciones - se supuso que las concentraciones de alimentación y de retenido eran iguales, dado el pequeño volumen de muestra que permeó. Se analizó en las muestras la composición de pesticida por AQura GmbH usando un método de cromatografía líquida LC-MS-MS. Los resultados para la eliminación de los pesticidas seleccionados durante la filtración con DuraMem™ S XP2 se muestran en la tabla 3.

Tabla 3 - Concentración de los pesticidas seleccionados en las soluciones de alimentación y de permeado y rechazo de pesticidas cuando se filtra esencia de naranja *five-fold* filtrada previamente con membrana PuraMem™ S380 con membrana DuraMem™ S XP2

Compuesto	Concentración en solución de alimentación (mg/kg)	Concentración de solución de permeado (mg/kg)	Rechazo - DuraMem™ S XP2 (%)
Etoxazol	0,024	0,008	67
Flufenoxurón	0,019	N. D.*	>95
Propargita	0,76	0,18	76
Espiroclorfenol	0,021	N. D.	>95

*N. D. - No detectado, por debajo del límite de detección.

20 Con los datos se demuestra que aplicando la membrana de límite de peso molecular inferior DuraMem™ S XP2 se puede lograr una eliminación adicional de pesticidas (residuos agroquímicos). Con este ejemplo se demuestra el potencial para eliminar residuos agroquímicos del aceite esencial, incluida la esencia de naranja *five-fold*. Además, con este ejemplo se demuestran los beneficios potenciales de los procedimientos aplicando de manera secuencial más de una membrana permeable selectivamente para satisfacer una determinada tarea de separación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar componentes en un aceite esencial, que es un aceite natural no lipídico e hidrófobo que procede de materia vegetal y que contiene menos del 40 % en peso de lípidos, comprendiendo dicho procedimiento:

5 (i) proporcionar un aceite esencial, en donde
 el aceite esencial se obtiene a partir de un material bruto natural de origen vegetal por destilación con vapor o por procedimientos mecánicos a partir del epicarpio de frutos cítricos o por destilación seca, seguido de separación de la fase acuosa, si hay, por procedimientos físicos

o

10 el aceite esencial se obtiene por extracción mediante presión mecánica de material vegetal distinto de frutos cítricos

o

el aceite esencial se obtiene por extracción del material vegetal con disolventes supercríticos, preferiblemente CO₂ supercrítico,

15 (ii) proporcionar una membrana de nanofiltración selectivamente permeable con una primera superficie y una segunda superficie;

(iii) separar el aceite esencial por transferencia de uno o más componentes del aceite esencial de la primera superficie a la segunda superficie por la membrana poniendo en contacto el aceite esencial con la primera superficie,

20 en donde el aceite en contacto con la primera superficie forma un retenido y el aceite en contacto con la segunda superficie forma un permeado,

en donde la presión en la primera superficie es mayor que la presión en la segunda superficie

y en donde la concentración de uno o más componentes del aceite esencial se reduce en el aceite que está en contacto con la primera superficie comparado con el aceite esencial inicial.

25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además someter el aceite retenido o el aceite permeado a al menos un paso de procesamiento adicional.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, que comprende además someter además el aceite del retenido o el aceite del permeado a al menos un contacto adicional con una membrana selectivamente permeable, preferiblemente una membrana de nanofiltración, en donde se usan preferiblemente dos membranas diferentes que tienen dos límites de peso molecular diferentes, especialmente preferido en donde al menos una membrana que tenga un límite de peso molecular entre 400 g·mol⁻¹ y 1500 g·mol⁻¹, especialmente entre 500 g·mol⁻¹ y 800 g·mol⁻¹ y al menos una membrana con un límite de peso molecular diferente entre 150 g·mol⁻¹ y 600 g·mol⁻¹, especialmente entre 200 g·mol⁻¹ y 500 g·mol⁻¹.

35 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
 en donde el aceite esencial procede de plantas y se selecciona de aceites producidos a partir de bayas, semillas, corteza, madera, rizomas, hojas, resina, flores, cáscara y raíz

y/o

en donde el aceite esencial procede del género *Citrus*

y/o

40 en donde el aceite esencial se selecciona de aceites que proceden de naranja dulce, naranja, limón, lima, toronja, bergamota, limero, pomelo, cidra, mandarina, tangerina, naranja amarga, rangpur, lima persa, clementina, yuzu, lima kaffir, ugli

y/o

45 en donde el aceite esencial se selecciona de esencia de pimienta de Jamaica, esencia de enebro, esencia de comino, esencia de corteza de canela, aceite de alcanfor, esencia de palisandro, esencia de jengibre, esencia de albahaca, esencia de eucalipto, esencia de limoncillo, esencia de yerbabuena, esencia de romero, esencia de menta verde, esencia de árbol del té, esencia de incienso, esencia de camomila, esencia de clavo, esencia de jazmín, esencia de espliego, esencia de rosas, esencia de ylang, esencia de bergamota, esencia de toronja, esencia de limón, esencia de lima, esencia de naranja y esencia de valeriana.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento produce una reducción del contenido de cera y/o del color y/o de al menos una impureza natural o sintética elegida entre contaminantes medioambientales, residuos agroquímicos, compuestos extraíbles de envases, ceras, esteroides vegetales, hormonas lipófilas, componentes coloreados, productos de oxidación, componentes que crean perfumes o gustos no deseados en la mezcla de aceites, o vitaminas en el aceite esencial producto comparado con el aceite esencial inicial.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde al menos una impureza natural o sintética comprende residuos agroquímicos.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el retenido comprende un aumento de la concentración de al menos un componente del aceite esencial elegido entre: vitaminas, esteroides vegetales, hormonas lipófilas, componentes coloreados, furanocumarinas, sesquiterpenos en relación con la mezcla de aceites de ácidos grasos.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una membrana de nanofiltración selectiva comprende un material elegido entre: polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, poliamida, poliimida, poliamidoimida, polieterimida, acetato de celulosa, polianilina, polipirrol, polieteretercetona (PEEK), polibencimidazol y mezclas de los mismos.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde al menos una membrana de nanofiltración selectiva comprende una poliimida, preferiblemente una poliimida sometida a reticulación postformación e impregnación con un compuesto de baja volatilidad.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una membrana de nanofiltración selectiva es un material compuesto que comprende un soporte y una capa selectivamente permeable y delgada, preferiblemente una capa selectivamente permeable y delgada que comprende un material elegido entre elastómeros a base de polisiloxanos modificados incluidos los elastómeros a base de polidimetilsiloxano (PDMS), elastómeros a base de dieno de etileno y propileno (EPDM), elastómeros a base polinorborno, elastómeros a base de polioctenámero, elastómeros a base de poliuretano, elastómeros a base de caucho de butadieno y nitrilo butadieno, caucho natural, elastómeros a base de caucho de butilo, elastómeros a base de policloropreno (neopreno), elastómeros de epiclohidrina, elastómeros de poliacrilato, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), elastómeros a base de poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), amidas de bloque de poliéter (PEBAX), elastómeros de poliuretano, poliéter reticulado, poliamida, polianilina, polipirrol y mezclas de los mismos, preferida en particular una capa selectivamente permeable y delgada que comprende un elastómero a base de polisiloxano.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una membrana de nanofiltración selectiva comprende un material inorgánico elegido entre: carburo de silicio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio y zeolitas.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una membrana de nanofiltración selectiva comprende una membrana polimérica con matrices orgánicas o inorgánicas dispersadas en forma de sólidos en polvo presentes en cantidades de hasta aproximadamente el 20 % en peso de la membrana polimérica.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una membrana de nanofiltración selectiva comprende membranas de nanofiltración con disolvente orgánico recubiertas de silicona, preferiblemente sobre la base de membranas de nanofiltración de poliimida.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una membrana selectiva presenta un límite de peso molecular de aproximadamente 150 g/mol a aproximadamente 1500 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 800 g/mol y en particular de 200 g/mol a menor o igual que 600 g/mol.
15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento de nanofiltración se realiza a una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C o con una presión transmembrana de aproximadamente 1 MPa (10 bar) a 6 MPa (60 bar).

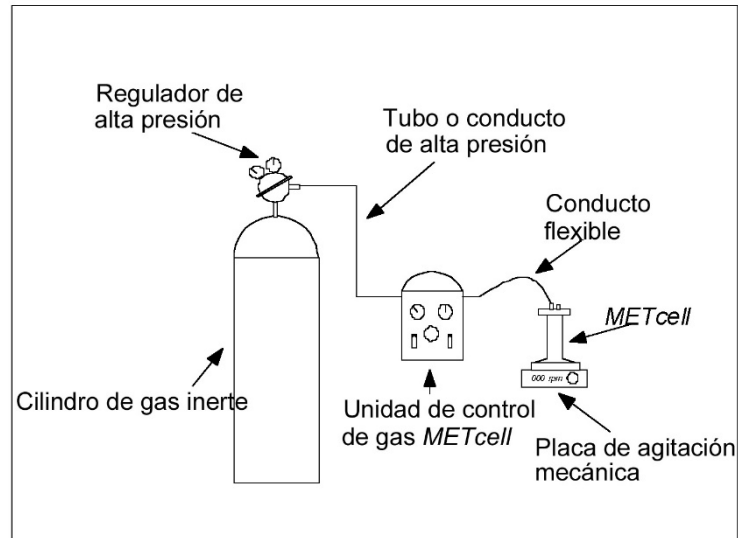


Figura 1

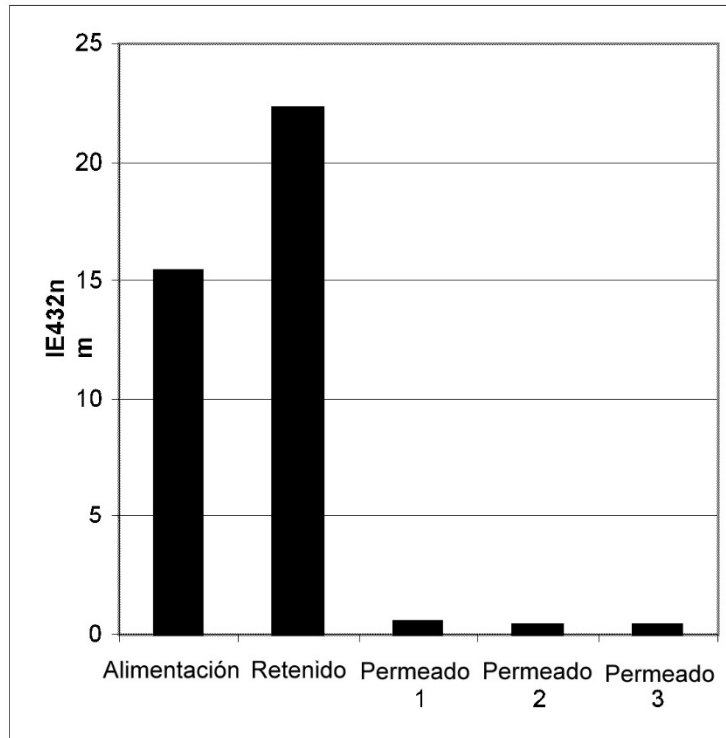


Figura 2

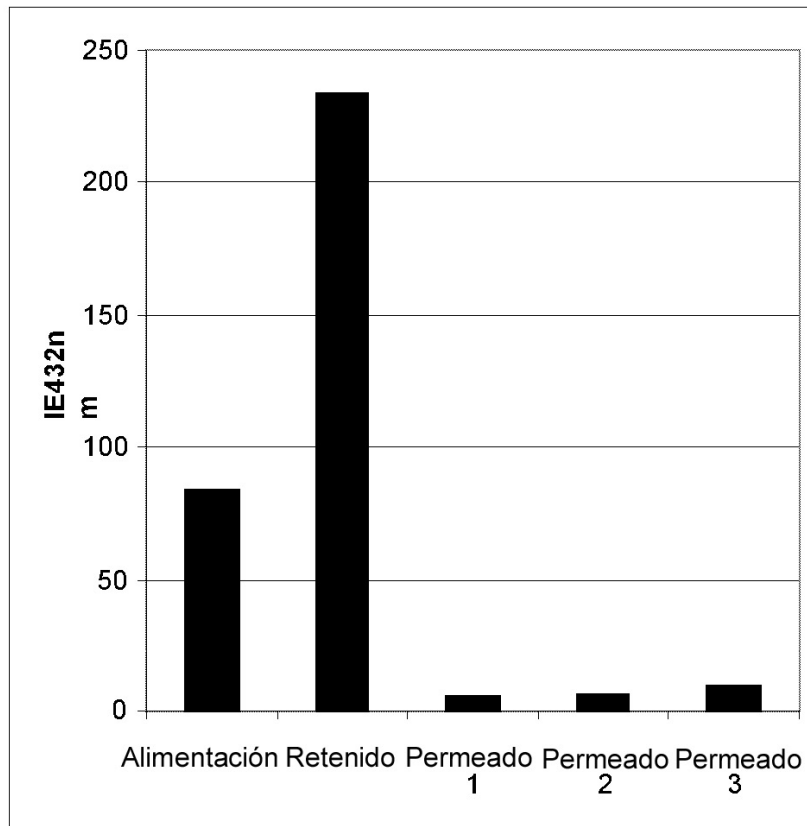


Figura 3

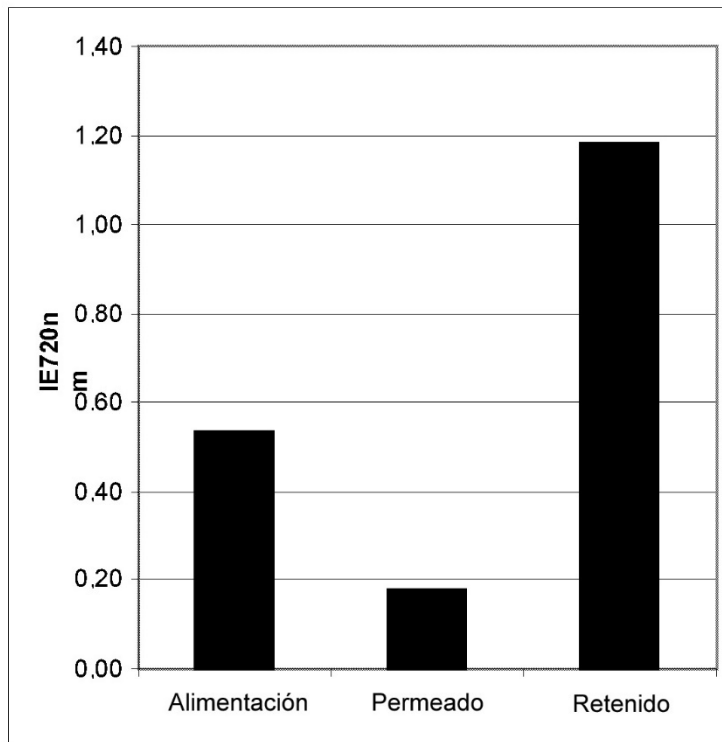


Figura 4

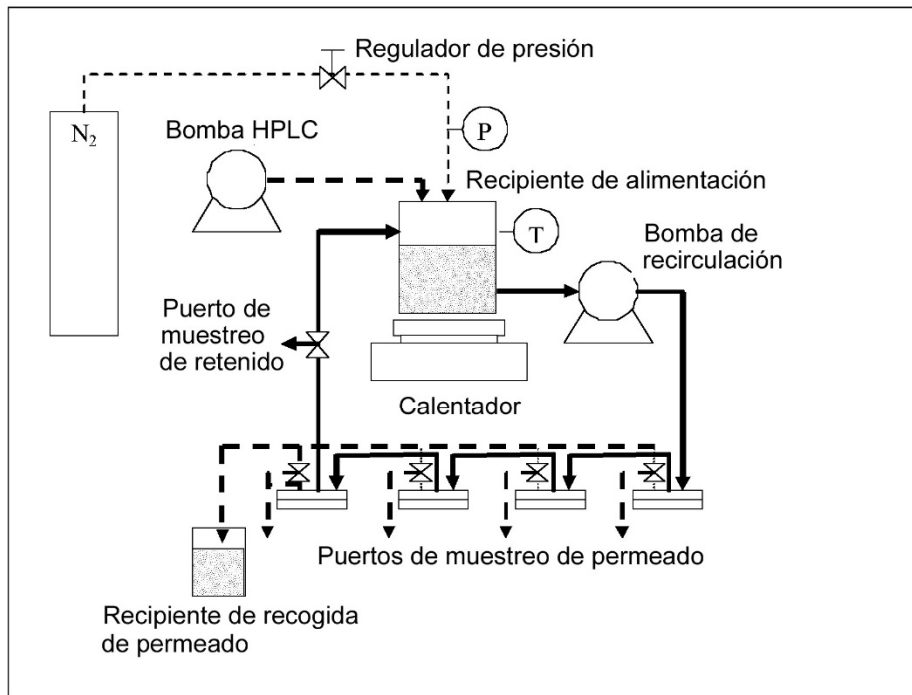


Figura 5

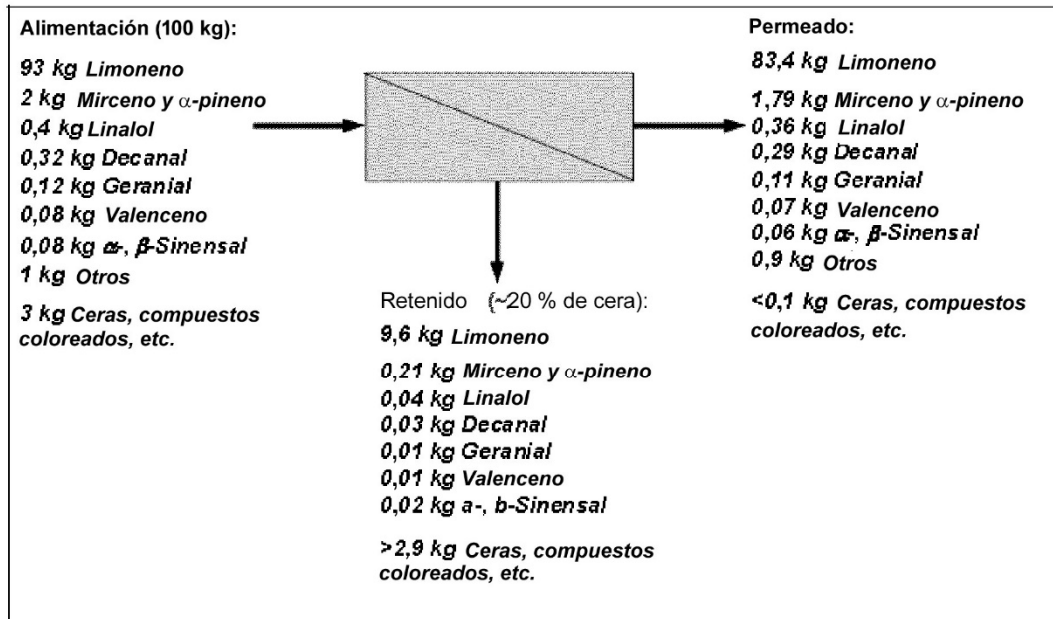


Figura 6