(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
23 de Diciembre de 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/110975 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes[7]: C07C 59/52, 59/68

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2003/000050

(22) Fecha de presentación internacional:
19 de Junio de 2003 (19.06.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **BIOKAB, S.A. DE C.V.** [MX/MX]; Av.Santiago 68-A-3, Colonia Moderna, C.P. 03510 MEXICO, D. F. (MX).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **ASAFF TORRES, Ali** [BO/MX]; Av.Santiago 68-A-3, Colonia Moderna, C.P. 03510 Mexico D.F. (MX). **MACIAS OCHOA, Roberto** [MX/MX]; Av Santiago 68-A-3, Colonia Moderna, C.P. 03510 Mexico D.F. (MX). **DE LA TORRE MARTINEZ, Mayra** [MX/MX]; Av. Politecnico Nacional 2508, Colonia Zacatenco, C.P. 07360 Mexico D.F. (MX).

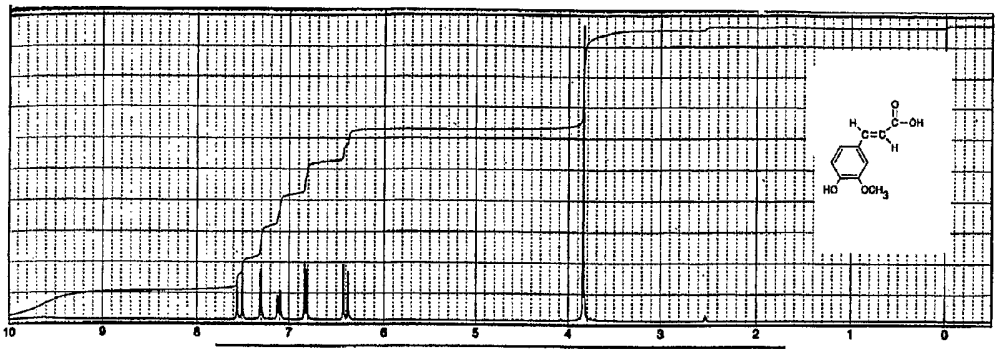
(74) Mandatarios: **BERRONDO MIR, Antonino** etc.; Av.Santiago 68-A-3, Colonia Moderna, C.P. 03510 Mexico D.F. (MX).

(81) Estados designados *(nacional)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR THE RECOVERY OF FERULIC ACID

(54) Título: PROCESO PARA LA RECUPERACION DE ÁCIDO FERÚLICO.



(57) Abstract: The invention relates to a method for the recovery of ferulic acid from effluents from the nixtamalization or alkaline cooking of plant products. Wastewater resulting from corn alkaline cooking, which is known as nejayote and which is highly contaminating, is poured directly into the city water supply or, at times, treated in order to recover suspended solids. Using the inventive method, however, said effluents can now be used effectively for the recovery of ferulic acid which constitutes a raw material for the food, cosmetic, chemical, pharmaceutical and biotechnology industries. According to the invention, the recovery method is performed in the stirred tank and the packed columns. Said method includes steps comprising the: filtration and acidification of the nejayote; absorption of the ferulic acid on an absorbent matrix; recovery of the absorbent material; washing, desorption or elution with an organic solvent; evaporation of the solvent; drying of the raw ferulic acid obtained; and purification of same by means of recrystallization.

(57) Resumen: El invento se relaciona con un proceso para la recuperación de ácido ferúlico a partir de los efluentes de la nixtamalización o cocimiento alcalino de productos vegetales. Las aguas de deshecho del cocimiento alcalino del maíz, conocidas como nexayote y altamente contaminantes, son vertidas directamente a las aguas municipales u ocasionalmente son tratadas para la recuperación de sólidos en suspensión. A través de la presente invención, estos efluentes ahora pueden ser efectivamente utilizados para la recuperación de ácido ferúlico que es una materia prima para la industria alimentaria, cosmética, química, farmacéutica y biotecnológica. El proceso de recuperación es desarrollado a nivel de tanque agitado y columnas empacadas. Incluye pasos de filtración y acidificación del nexayote, adsorción del ácido ferúlico sobre una matriz adsorbente, recuperación del material adsorbente, lavado, desorción o elución con un solvente orgánico, evaporación del solvente, secado del ácido ferúlico crudo obtenido y purificación del mismo por recristalización.

WO 2004/110975 A1

GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(regional)*: patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Campo de la invención

El presente invento se relaciona con un proceso para la recuperación de ácido ferúlico a partir de efluentes de la industria del nixtamal del maíz, el cual es usado como materia prima de medicinas, químicos para la agricultura, cosméticos, pigmentos, aditivos alimenticios o como precursor de compuestos aromáticos, incluyendo vainillina.

Descripción de las técnicas relacionadas al arte

Se conoce que el ácido ferúlico es producido por síntesis química a partir de la reacción de condensación de la vainillina con el ácido malónico, como se describe por ejemplo en el "Journal of the American Chemical Society, 74, 5346 (1952)". Dicha reacción de condensación produce un alto rendimiento de ácido ferúlico pero lleva mucho tiempo, alrededor de tres semanas, por lo que resulta inadecuada para la producción comercial del ácido ferúlico, como se describe por ejemplo en, "J.R. Johnson, Organic Reactions 1, 250 (1942)".

Otros métodos alternos para la obtención de ácido ferúlico, incluyen la hidrólisis enzimática de material vegetal, como se describe por ejemplo en la patente americana No 6,143,543; sin embargo, estos métodos son caros, por lo cual su explotación comercial se ve limitada.

Actualmente, la producción comercial de ácido ferúlico está basada en el aprovechamiento de deshechos de la industria del aceite del salvado de arroz, según se describe en la patente americana No 5,288,902. El proceso comprende la hidrólisis alcalina durante 8 horas entre 90° y 100° C del oryzanol, éster del ácido ferúlico; la precipitación del ácido ferúlico liberado por enfriamiento de la mezcla reaccionante, la recuperación del ácido ferúlico crudo y su posterior purificación por recristalización.

En la manufactura de la tortilla tradicional o de las harinas precocidas de maíz, los granos de maíz se someten a un cocimiento alcalino con cal de grado alimenticio, proceso conocido como nixtamalización. Luego de un periodo de reposo, los granos cocidos (nixtamal), se separan de las aguas de cocimiento conocidas como "nexayote"

Estas aguas de deshecho contienen una carga orgánica elevada, por lo cual se consideran efluentes contaminantes y se vierten diariamente al drenaje o a los ríos en grandes volúmenes como se señala en: "J.A. Méndez-Albores *et al.*, Journal of Stored Products Research (2003) *In press"*

Los inventores presentes han investigado los compuestos disueltos en el nexayote y han encontrado por métodos cromatográficos y espectrométricos que en este material de deshecho se encuentran contenidos diversos compuestos como las sales de calcio de los ácidos *trans*-ferúlico, *p*-coumárico, protocatecoico y 8,5'-diferúlico. De estos compuestos el único que se presenta en una concentración importante que oscila entre 1.0 a 2.0 g L^{-1}es el ácido *trans*-ferúlico. A través del presente invento es posible recuperar rápida y eficientemente, sin recurrir a tratamiento químico alguno y con un bajo gasto energético, un subproducto de valor agregado como el ácido *trans*-ferúlico a partir aguas de deshecho.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Uno de los objetivos de la presente invención es proveer un método para la obtención de ácido ferúlico a partir de su extracción del nexayote por adsorción y posterior purificación.

Otro objetivo es proveer un método que utilice efectivamente las aguas de deshecho que son descargadas por la industria del nixtamal.

Un tercer objetivo es proveer un método que disminuya la carga orgánica del nexayote por la recuperación de algunos de sus componentes útiles, disminuyendo consiguientemente el grado contaminante de estos efluentes.

En el método del presente invento, inicialmente el nexayote conteniendo una sal del ácido ferúlico a un pH básico comprendido entre 10 a 12 es acidificado con una solución diluida (20 a 35% v/v) de ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico a fin de favorecer el proceso de adsorción.

El volumen de ácido añadido debe ser tal que el pH de la solución después de la adición sea menor a 4. En este paso se genera calor por la reacción de neutralización.

En general, se utiliza como material adsorbente carbón activado granular. Es posible utilizar también resinas sintéticas del grupo de la amberlita, PVPP (polivinil polipirrolidona) y SDVB (estireno divinil benceno). El proceso de adsorción puede ser llevado por lote en un tanque agitado o de forma semicontinua en columnas empacadas.

Cuando el proceso se lleva en un tanque agitado, la velocidad de agitación es fijada entre 100 a 150 rpm en función de la granulometría y densidad del material adsorbente, evitando su sedimentación. Durante el proceso, la temperatura de operación es fijada entre 20° y 50° C. El tiempo de agitación para lograr una adsorción del ácido ferúlico por arriba del 95% es variable, dependiendo de la cantidad y naturaleza del material adsorbente utilizado así como de la temperatura, pudiendo oscilar entre 1 y 8 horas. En un siguiente paso, el material adsorbente es recuperado por filtración o decantación o centrifugación y depositado en una columna de desorción donde posteriormente es lavado con agua acidulada con un pH menor a 4 para eliminar los sólidos en suspensión retenidos.

Cuando se emplean columnas empacadas, el nexayote acidificado antes de ser pasado a través de las columnas, debe ser previamente filtrado o centrifugado para eliminar los sólidos en suspensión que podrían taponar la columna. La temperatura de operación es fijada entre 20° y 50° C: La velocidad del líquido, expresada en volúmenes de lecho empacado por hora (VLE h^{-1}), oscila entre 3 y 8 VLE h^{-1}, en función de la temperatura y la naturaleza del material adsorbente, para un punto de quiebre fijado en una concentración de ácido ferúlico en el efluente no mayor al 5% de la concentración inicial en el nexayote.

A continuación las columnas son lavadas en contraflujo con agua acidulada con un pH menor a 4 para eliminar los restos de sólidos en suspensión retenidos. En el siguiente paso el ácido ferúlico adsorbido es recuperado del material adsorbente por desorción o elución con solventes orgánicos como etanol o acetato de etilo.

La temperatura de operación para la elución es fijada entre 50° y 70° C. El solvente es recirculado por la columna y el volumen empleado es igual al espacio libre de la columna empacada y que se encuentra entre un 25 % a un 40 % del lecho según la naturaleza del material adsorbente. El tiempo de recirculación es fijado entre 20 a 40 minutos y el número de ciclos de desorción con solvente fresco es de 4 a 6. El material adsorbente es utilizado durante 10 ciclos de adsorción/desorción con una pérdida creciente de la capacidad adsorbente en función del número de ciclos de hasta un 20 % para el último ciclo.

Una vez colectadas todas las fracciones de los ciclos de desorción, el solvente es eliminado por evaporación dejando un residuo sólido que contiene entre un 65% a un 95% de ácido ferúlico en función del solvente utilizado. El ácido ferúlico crudo puede ser purificado por recristalización, disminuyendo gradualmente la polaridad de una solución concentrada del mismo en acetato de etilo por adición de solventes orgánicos de baja polaridad como cloruro de metileno y hexano o por disminución del pH de una solución acuosa alcalina.

El proceso con columnas empacadas es semi continuo porque se opera con una batería de columnas en un arreglo de operación tal que mientras en unas se lleva a cabo la adsorción, en otras se verifica la desorción o elución, quedando listas para un siguiente ciclo de adsorción.

El ácido ferúlico obtenido por el método de la presente invención puede ser usado como materia prima de medicinas, químicos para la agricultura, cosméticos, pigmentos, aditivos alimenticios o como precursor de compuestos aromáticos, incluyendo vainillina, y se considera natural si se toma en cuenta que la fuente de la cual proviene es un deshecho de un proceso tradicional en México, que durante siglos es utilizado para el tratamiento del maíz para la alimentación humana, con sus beneficios nutricionales ya reconocidos (J.A. Méndez-Albores *et al.*, Journal of Stored Products Research (2003) *In press*).

Los métodos para fabricar estos artículos a partir de ácido ferúlico son conocidos. Para ser más específicos, se describen métodos para producir cosméticos usando ácido ferúlico como materia prima en la Patente Japonesa No. 62120312 y en la Patente Americana No. 6114377. También dentro de este campo, el ácido ferúlico y sus derivados, son empleados como protectores solares en cremas, lociones y emulsiones por su capacidad de absorber la radiación UV, como se describe en la Patente Americana No. 5817299 y en la Patente Japonesa No. 2167291. Los métodos de fabricación de medicinas a partir de ácido ferúlico como materia prima son descritos en las Patentes Americanas No. 4897224, No. 2002142052 y No. 2001053781, en las Patentes Japonesas No. 61204196 y No. 1186835 y en la Patente Europea No. 1186294. El uso de ácido ferúlico como aditivo alimenticio es descrito en la Patente Japonesa No.63283552 y en la Patente Americana No. 5514398. Adicionalmente el uso de ácido ferúlico como precursor de vainillina es descrito en las Patentes Americanas No. 5866380 y No. 6235507B1

Se desea hacer notar en particular que el método del presente invento hace posible la obtención de ácido ferúlico a partir de aguas de deshecho, las cuales son descargadas por la industria del nixtamal.

Otros propósitos adicionales y ventajas del invento serán destacados en la descripción que sigue y en parte serán obvias, o podrán ser aprendidas por la práctica del invento. El invento puede ser implementado y las ventajas evaluadas por medio de la instrumentación y de las combinaciones particularmente señaladas en las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

Las figuras acompañantes, las cuales son incorporadas y constituyen una parte de las especificaciones, ilustran las modalidades preferidas de la invención. La descripción general dada anteriormente junto con la descripción detallada de las modalidades preferidas que se dan a continuación, sirve para explicar los principios del invento.

FIG. **1** muestra esquemáticamente los pasos típicos que se incluyen en el método de tanque agitado del presente invento.

FIG. **2** muestra esquemáticamente los pasos típicos que se incluyen en el método de columnas empacadas del presente invento.

FIG. **3** muestra el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{1}H del ácido *trans*-ferúlico crudo.

FIG **4.** muestra el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{1}H de un estándar del ácido *trans*-ferúlico

FIG. **5.** muestra el espectro de masas (MS) característico del ácido *trans*-ferúlico crudo.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

Permítanos describir algunos ejemplos del presente invento

Ejemplo 1

Se colocaron 3 L de nexayote, con un pH de 11.3 y un contenido de 1.03 g L^{-1}de ácido ferúlico, en tres matraces Erlenmeyer de 1 L. Se añadió ácido clorhídrico (25 a 35% v/v) para acidificar el agua residual del nixtamal a un pH entre 1 a 4. A cada matraz bajo agitación orbital, se agregó 10 g de carbón activado granular, Actibon C×10× 25 (Quimir). La adsorción se llevó a cabo a una temperatura de 25° a 40° C y una velocidad de agitación de 180 a 200 rpm durante 5 a 8 horas. Después de este tiempo, el carbón activado se separó de la solución por filtración y se lavó con 150 a 250 ml de agua acidulada a un pH inferior a 4. Posteriormente se secó parcialmente bajo una corriente de aire por 1 a 2 horas. Al carbón activado parcialmente seco, conteniendo el material adsorbido, se agregó 30 ml de acetato de etilo para efectuar la desorción. Este proceso fue llevado a una temperatura entre 50° y 65° C por 20 a 40 minutos y se repitió entre 4 a 6 veces con recambio del solvente. Las fracciones resultantes de la desorción fueron colectadas y luego de la evaporación del solvente se obtuvieron 2.9 g de un residuo sólido con un contenido del 85 % al 95 % de ácido ferúlico, el cual puede ser purificado por recristalización. La estructura química del ácido ferúlico obtenido fue confirmada a través de su espectro ^{1}H de RMN (FIG. **3**), ratificando que se trata del isómero *trans*-ferúlico (FIG. **4**). Su peso molecular determinado por MS fue de 194 (FIG. **5**). El rendimiento en la recuperación de ácido ferúlico por este procedimiento fue del 90 %.

Ejemplo 2

En otra modalidad de la invención, se utilizó alcohol etílico en lugar de acetato de etilo empleado para la desorción en el ejemplo 1.

Se obtuvieron 2.7 g de un residuo sólido, con un contenido superior al 75 % de ácido ferúlico. El rendimiento de recuperación de ácido ferúlico basado en el contenido inicial de ácido ferúlico en el nexayote fue del 65 %.

Ejemplo 3

Se pusieron 120 L de nexayote con un pH de 11.0 y un contenido de 1.26 g L^{-1}de ácido ferúlico en un tanque de mezclado donde se agregó ácido clorhídrico (25 a 35% v/v) hasta alcanzar un pH comprendido entre 1 y 4. El nexayote acidificado fue pasado inicialmente a través de un filtro de arena, con lo cual se quitaron aproximadamente 700 g de sólidos en suspensión, y luego a través de una columna empacada con 2 Kg de carbón activado granular de la misma procedencia del ejemplo 1. La columna utilizada tuvo un diámetro interno de 10.16 cm y una altura efectiva de 85 cm. La velocidad de flujo estuvo regulada entre 3.5 a 5.5 VLE h^{-1} con una caída de presión a lo largo de la columna de 2 a 3 Kg cm^{-2}. El punto de quiebre estuvo entre los 100 a 115 L, determinado para una concentración de ácido ferúlico en el efluente no mayor al 5% de la concentración inicial en el nexayote. A continuación la columna fue lavada en contraflujo con 10 a 15 L de agua acidulada a un pH inferior a 4 para eliminar restos de sólidos en suspensión propios del nexayote. A través de la circulación de una corriente de aire durante 10 a 20 minutos por la columna se eliminó el agua remanente del lavado. Para la elución se emplearon 3 a 5 L de acetato de etilo que se recircularon por la columna durante 20 a 30 minutos a una temperatura de 55° a 65° C. El proceso de elución fue repetido 4 veces y las fracciones fueron colectadas para la posterior eliminación del solvente por evaporación, dejando 120 a 150 g de un residuo sólido con un contenido del 85% al 95 % de ácido ferúlico, el cual fue posteriormente purificado por recristalización con un rendimiento de recuperación de ácido ferúlico del 86 %, basado en su contenido inicial en el nexayote.

Las ventajas y las modificaciones adicionales podrán ser tomadas y realizadas prontamente por aquellos hábiles en el arte. Por lo tanto, la invención en sus aspectos más amplios no es limitada a los detalles específicos, y a los artefactos representativos mostrados y descritos aquí. Por consiguiente, varias modificaciones pueden ser hechas sin partir del espíritu o el alcance del concepto inventivo general como es definido por las reivindicaciones y sus equivalentes añadidos.

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficientemente la presente invención, considero como una novedad y por lo tanto reclamo de mi exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

1. Un proceso para la obtención de ácido ferúlico a partir de las aguas residuales procedentes del cocimiento alcalino del maíz (nixtamalización) que comprende los siguientes pasos:
    a. Acidificar el agua residual (nexayote).
    b. Adsorber el ácido ferúlico contenido en el agua residual del paso a) con carbón activado.
    c. Recuperar el carbón activado del paso b).
    d. Lavar el carbón activado del paso c) con agua acidulada
    e. Desorber el ácido ferúlico del carbón activado obtenido en el paso d) con un solvente
    f. Secar por evaporación el ácido ferúlico recuperado en el paso e).
    g. Recristalizar el ácido ferúlico obtenido en el paso f).
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde la acidificación del agua residual se lleva a cabo con una solución de 25% a 35 % v/v de un ácido inorgánico.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, en donde el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso b) se lleva a cabo con carbón activado bajo condiciones de agitación.
5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso b) se lleva a cabo con una resina sintética de afinidad
6. El proceso de conformidad con la reivindicación 5, en donde la resina sintética se selecciona del grupo que consiste de Amberlita XAD-4, Amberlita XAD-16, PVPP (polivinil polipirrolidona), SDVB (estireno divinil benceno), PSDVB (resinas poliestrirénicas de divinil benceno).

7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso c) para la recuperación del carbón activado o cualquiera de las resinas sintéticas descritas en la reivindicación 6, se lleva a cabo por filtración, decantación y centrifugación.
8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso d) se lleva a cabo con agua acidulada con un pH comprendido entre 1 y 4, hasta la eliminación de los sólidos en suspensión del agua residual, adheridos al medio adsorvente.
9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso e) se lleva a cabo con un solvente orgánico.
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, en donde el solvente orgánico es acetato de etilo o un alcohol.
11. El proceso de conformidad con la reivindicación 10, en donde el alcohol es metanol o etanol del 96% v/v.
12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso f) se lleva a cabo por evaporación del solvente entre 30° a 80° C y a presión reducida.
13. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso g) se lleva a cabo a partir de una solución concentrada del ácido ferúlico crudo en acetato de etilo a la que se adiciona gradualmente un solvente orgánico de baja polaridad.
14. El proceso de conformidad con la reivindicación 13, en donde el solvente orgánico de baja polaridad se selecciona del grupo que consiste de cloroformo, cloruro de metileno, hexano y éter de petróleo.
15. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el paso g) se lleva a cabo a través de la disminución gradual del pH de una solución concentrada alcalina del ácido ferúlico crudo.
16. Un proceso para la obtención de ácido ferúlico a partir de las aguas residuales procedentes del cocimiento alcalino del maíz (nixtamalización) que comprende los siguientes pasos:
    a. Acidificar el agua residual (nexayote).
    b. Remover los sólidos en suspensión contenidos en el agua residual del paso a).
    c. Adsorber el ácido ferúlico contenido en el agua residual del paso b) con carbón activado.

d. Lavar el carbón activado del paso c) con agua acidulada
e. Desorber el ácido ferúlico del carbón activado obtenido en el paso d) con un solvente
f. Secar por evaporación el ácido ferúlico recuperado en el paso e).
g. Recristalizar el ácido ferúlico obtenido en el paso f).

17. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde la acidificación del agua residual se lleva a cabo con una solución de 25% a 35 % v/v de un ácido inorgánico.
18. El proceso de conformidad con la reivindicación 17, en donde el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.
19. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso b) se lleva a cabo por filtración, decantación y centrifugación.
20. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso c) se lleva a cabo con carbón activado en columnas empacadas.
21. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso c) se lleva a cabo con una resina sintética de afinidad en columnas empacadas.
22. El proceso de conformidad con la reivindicación 21, en donde la resina sintética se selecciona del grupo que consiste de Amberlita XAD-4, Amberlita XAD-16, PVPP (polivinil polipirrolidona), SDVB (estireno divinil benceno), PSDVB (resinas poliestrirénicas de divinil benceno).
23. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso d) se lleva a cabo con agua acidulada con un pH comprendido entre 1 y 4 en contraflujo a la circulación del agua residual por las columnas, hasta la eliminación de los sólidos en suspensión, adheridos al medio adsorvente.
24. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso e) se lleva a cabo por recirculación en las columnas de un solvente orgánico.
25. El proceso de conformidad con la reivindicación 24, en donde el solvente orgánico es acetato de etilo o un alcohol.
26. El proceso de conformidad con la reivindicación 25, en donde el alcohol es metanol o etanol del 96% v/v.

27. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso f) se lleva a cabo por evaporación del solvente entre 30° a 80° C y a presión reducida.
28. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso g) se lleva a cabo de conformidad con la reivindicación 13
29. El proceso de conformidad con la reivindicación 16, en donde el paso g) se lleva a cabo de conformidad con la reivindicación 15.
30. Un proceso para la obtención de ácido ferúlico a partir de las aguas residuales procedentes del cocimiento alcalino del maíz (nixtamalización) que tenga como principio de operación la adsorción.

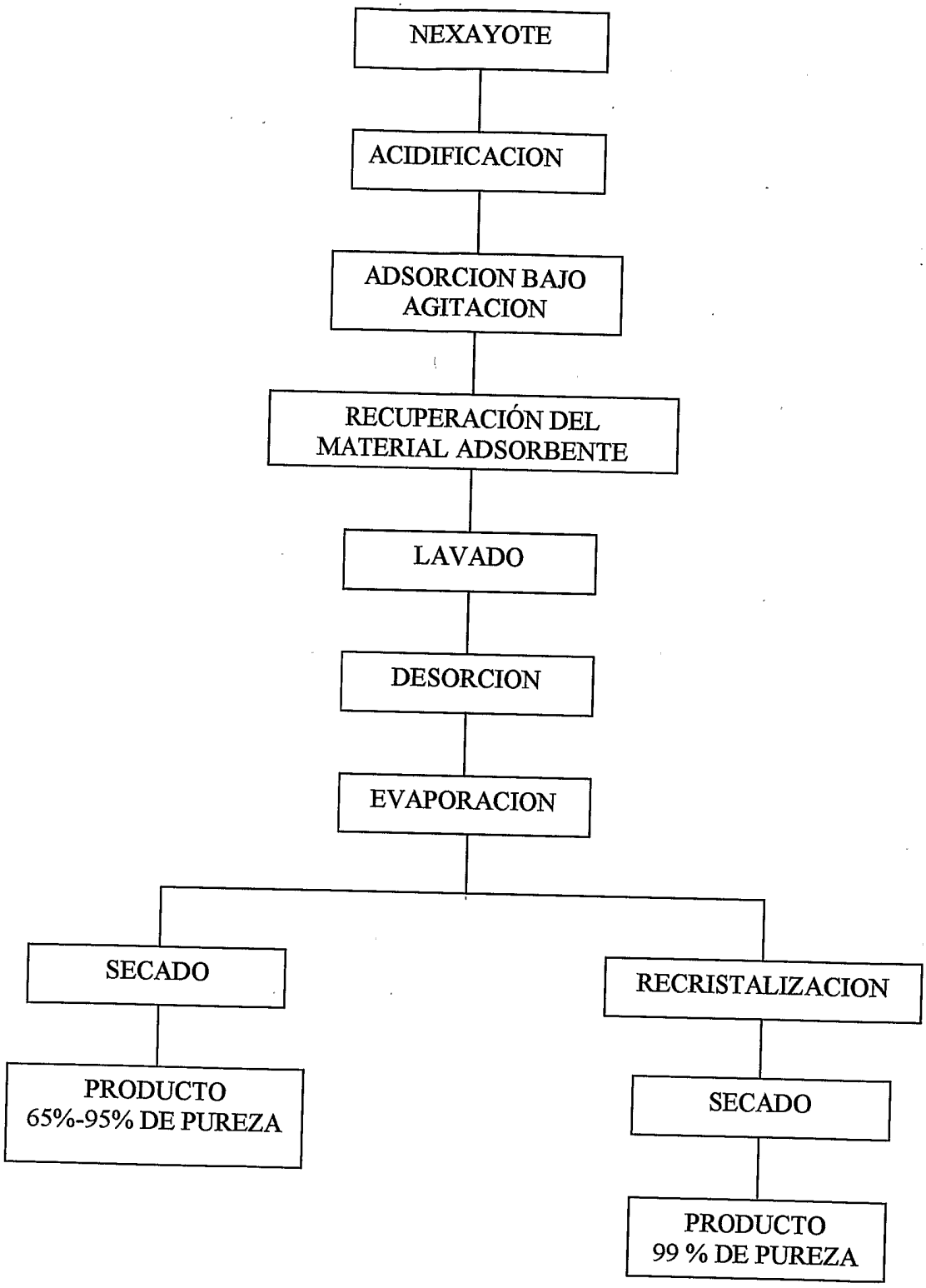

NEXAYOTE
ACIDIFICACION
ADSORCION BAJO AGITACION
RECUPERACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE
LAVADO
DESORCION
EVAPORACION
SECADO
PRODUCTO 65%-95% DE PUREZA
RECRISTALIZACION
SECADO
PRODUCTO 99 % DE PUREZA

FIG. 1

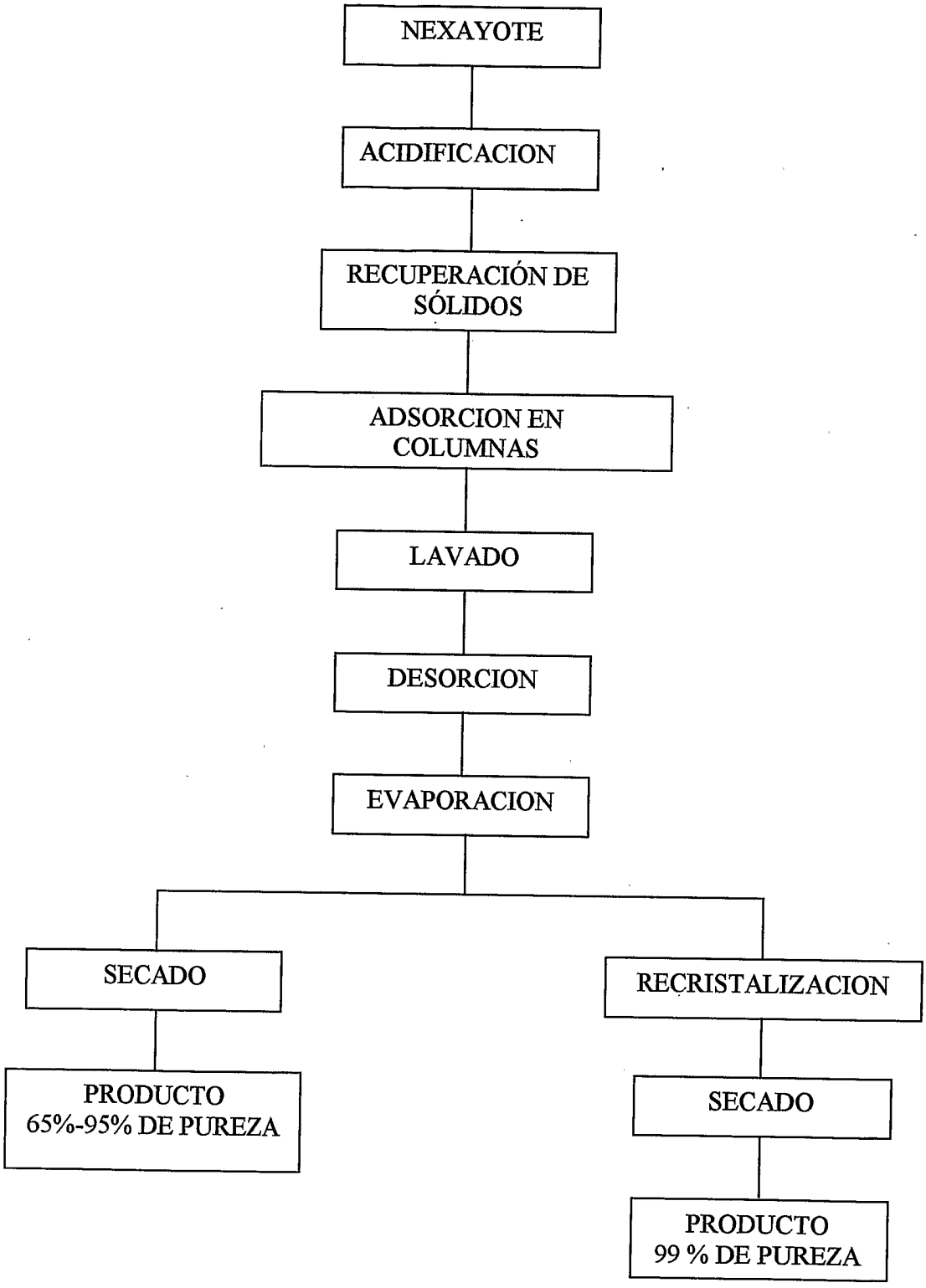

NEXAYOTE
ACIDIFICACION
RECUPERACIÓN DE SÓLIDOS
ADSORCION EN COLUMNAS
LAVADO
DESORCION
EVAPORACION
SECADO
PRODUCTO 65%-95% DE PUREZA
RECRISTALIZACION
SECADO
PRODUCTO 99 % DE PUREZA

FIG. 2

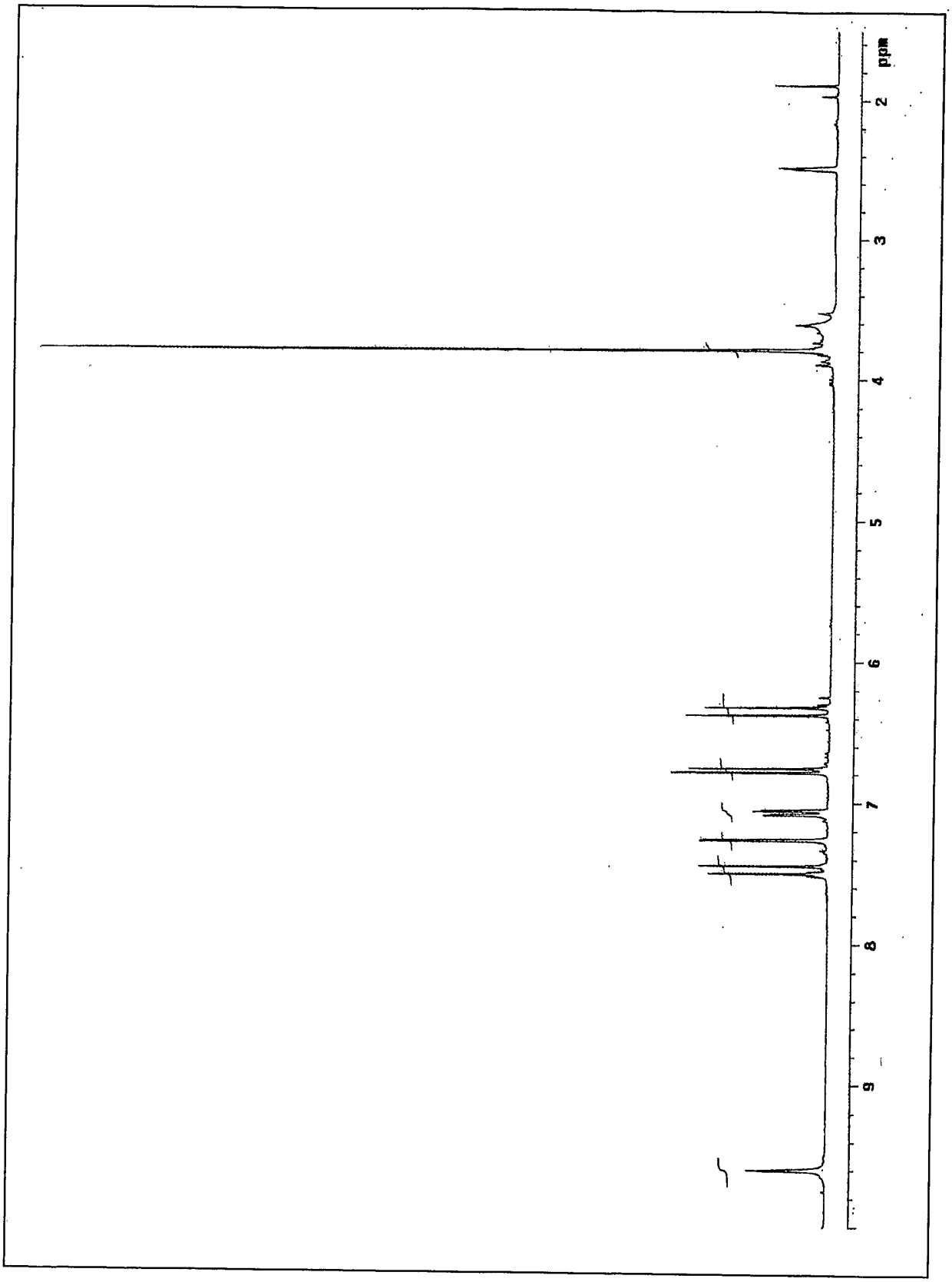


FIG. 3

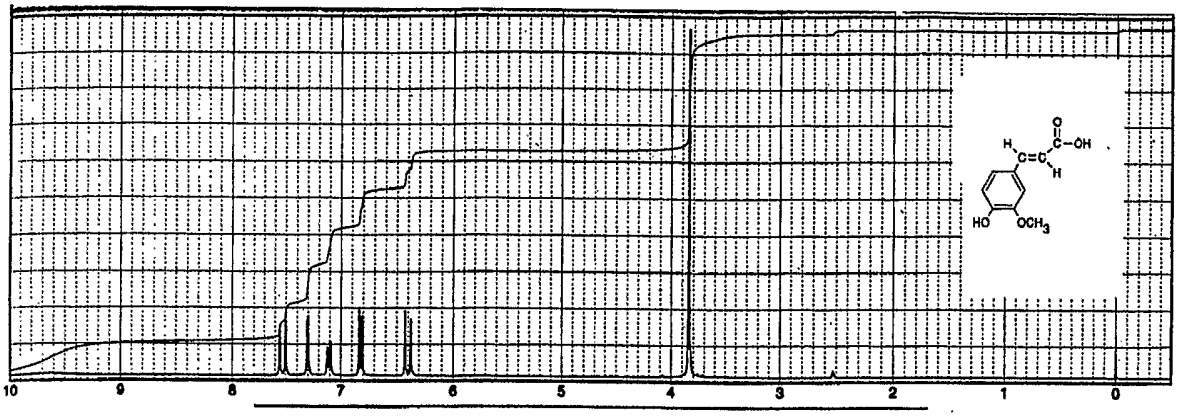

10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
H
C=C
C–OH
O
H
HO
OCH3

FIG. 4

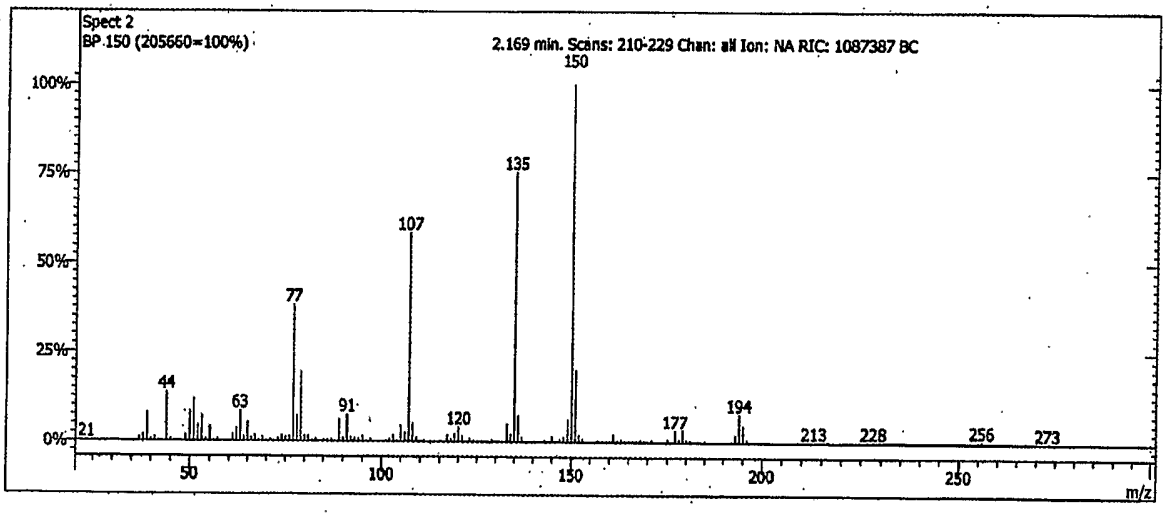

Spect 2
BP 150 (205660=100%)
2.169 min. Scans: 210-229 Chan: all Ion: NA RIC: 1087387 BC
100%
75%
50%
25%
0%
150
135
107
77
44
63
91
120
177
194
213
228
256
273
21
50
100
150
200
250
m/z

FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ MX 03/00050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C07C 59/52, 59/ 68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, WPI, EPODOC, OEPMPAT, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	D. COUTEAU y P. MATHALY. Fixed-bed purification of ferulic acid from sugar-beet pulp using activated carbon : Optimization studies. Bioresource Technology 1998, Vol. 64, n° 1, **Pages 17-25**	1-3, 8-11, 16-18, 20, 24-26, 30
A	ALFIO DI MAURO et al. Waste water from citrus processing as a source of hesperidin by concentration on styrene-divinil benzene resin. Journal of agricultural and food chemistry 2000 Vol. 48, n° 6; **pages 2291-2295**	1-30
A	US 5288902 A (HISAJI TANIGUCHI et al.) 22.02.1994; column 1y 2; column 3, **example 1**	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 SEP 2003 2 .09.03	25 SEP 2003 25.09.03
Name and mailing address of the ISA/ **S.P.T.O**	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/ MX 03/00050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
US 5288902 A	22.02.1994	EP 503650 AB	16.09.1992
		CN 1064674 A	23.09.1992
		CN 1030764 B	24.01.1996
		BR 9200854 A	17.11.1992
		JP 5331101 A	14.12.1993
		JP 7078032 B	23.08.1995
		JP 2095088 C	02.10.1996
		KR 9511110 B	28.09.1995
		DE 69208120 D,T	21.03.1996

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ MX 03/00050

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP[7] C07C 59/52, 59/ 68

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP[7] C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CA, WPI, EPODOC, OEPMPAT, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	D. COUTEAU y P. MATHALY. Fixed-bed purification of ferulic acid from sugar-beet pulp using activated carbon : Optimization studies. Bioresource Technology 1998, Vol. 64, nº 1, páginas 17-25.	1-3, 8-11, 16-18, 20, 24-26, 30
A	ALFIO DI MAURO et al. Waste water from citrus processing as a source of hesperidin by concentration on styrene-divinil benzene resin. Journal of agricultural and food chemistry 2000 Vol. 48, nº 6; páginas 2291-2295.	1-30
A	US 5288902 A (HISAJI TANIGUCHI et al.) 22.02.1994; columnas 1y 2; columna 3, ejemplo 1.	1-30

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
2 Septiembre 2003 (02.09.2003)	25 SEP 2003 25.09.03
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la Búsqueda internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. Nº de fax +34 91 3495304	Funcionario autorizado A. Colomer Nieves Nº de teléfono + 34 91 3495542

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ MX 03/00050

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 5288902 A	22.02.1994	EP 503650 AB	16.09.1992
		CN 1064674 A	23.09.1992
		CN 1030764 B	24.01.1996
		BR 9200854 A	17.11.1992
		JP 5331101 A	14.12.1993
		JP 7078032 B	23.08.1995
		JP 2095088 C	02.10.1996
		KR 9511110 B	28.09.1995
		DE 69208120 D,T	21.03.1996