

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 363**

21 Número de solicitud: 202230818

51 Int. Cl.:

A23L 19/00

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.09.2022

30 Prioridad:

23.09.2021 NL 2029227

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.05.2023

71 Solicitantes:

**PEELPIONEERS B.V. (100.0%)
Koenendelseweg 29a
5222 BG Hertogenbosch NL**

72 Inventor/es:

**STROLENBERG, Wilhelmus Martinus Maria;
ZIEVERINK, Martinus Mathilda Pieter y
VAN STEMPVOORT, Dirk Carel Sytze**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **PROCESO PARA PREPARAR FIBRAS DE CÍTRICO A PARTIR DE UN FRUTO CÍTRICO**

57 Resumen:

Proceso para preparar fibras de cítrico a partir de un fruto cítrico.

La invención se dirige a un proceso para preparar fibras de cítrico a partir de un fruto cítrico que comprende un flavedo, albedo y vesículas de zumo, que comprende las siguientes etapas:

(a) someter el fruto cítrico o una parte del fruto cítrico a un tratamiento de homogeneización para obtener una fracción homogeneizada,

(b) poner en contacto la fracción homogeneizada con un disolvente orgánico para obtener una fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico, y

(c) separar el disolvente orgánico y el agua de la fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico para obtener la fibra de cítrico,

en donde el fruto cítrico es de la especie *Citrus aurantium*.

ES 2 940 363 A1

DESCRIPCIÓN

**PROCESO PARA PREPARAR FIBRAS DE CÍTRICO A PARTIR DE UN
FRUTO CÍTRICO**

La invención se dirige a un proceso para preparar fibras de cítrico a partir
5 de un fruto cítrico que comprende una etapa de homogeneización, una etapa de lavado con un disolvente orgánico y una etapa de desecación.

Dicho proceso se describe en el documento WO12016190. Se describe un proceso en donde se preparan fibras de cítrico a partir de pulpa de cítrico. El cítrico es el material pectináceo y celulósico contenido en la parte interna de un
10 fruto cítrico que contiene zumo. Es un coproducto de la industria del zumo de naranja que procede de la extracción mecánica del zumo. Se ilustra un proceso que incluye un homogeneizador a presión con una presión de alimentación de 70.000 kPa (700 bar). La fracción homogeneizada se pone en contacto con etanol, y con etanol y agua. Posteriormente, se obtiene una torta seca en una
15 prensa de tornillo, que se muele y se deseca en un desecador de vacío para recuperar una fibra de pulpa de naranja.

El documento WO2018/119058 describe un proceso para preparar fibra de cítrico a partir de cáscara de cítrico de desecho, donde la cáscara de cítrico se sometió a un proceso de despectinización. El documento WO2012/016190
20 describe un proceso para preparar fibra de cítrico a partir de pulpa de cítrico. El documento WO2013/109721 describe un proceso para preparar fibra de cítrico a partir de cáscara de cítrico.

El documento US4526794 describe un proceso para preparar una fibra de cítrico, conocida como espesante de albedo, que tiene una capacidad de
25 retención de agua de 10 a 20 gramos de agua por gramo de espesante de

albedo. En este proceso, se rasura el albedo de una cáscara de cítrico y se separa del flavedo. El albedo se somete posteriormente a un proceso que consiste en un lavado con isopropanol.

El documento WO2017/023722 describe una fibra de cítrico que tiene una
 5 alta Capacidad de Retención de Agua (CRA). Una alta capacidad de retención de agua es ventajosa cuando las fibras se utilizan como aditivos texturizantes, por ejemplo, en productos alimentarios. Una alta CRA se refiere a un área específica libre alta para unirse con el agua tras la rehidratación y la dispersión. Esto, a su vez, proporciona a las fibras capacidades de espesamiento
 10 mejoradas, buena estabilidad y la capacidad de crear texturas alimentarias óptimas.

Por tanto, existe un deseo continuo de proporcionar una fibra de cítrico que tenga una alta capacidad de retención de agua.

Los solicitantes comprobaron que se obtienen fibras de cítrico con una
 15 gran capacidad de retención de agua cuando se utiliza el fruto de la especie *Citrus aurantium* como materia prima para preparar fibras de cítrico.

Además, la invención también se dirige al siguiente proceso. Proceso para preparar fibras de cítrico a partir de un fruto cítrico que comprende un flavedo, albedo y vesículas de zumo, que comprende las siguientes etapas:

- 20 (a) someter el fruto cítrico o una parte del fruto cítrico a un tratamiento de homogeneización para obtener una fracción homogeneizada,
- (b) poner en contacto la fracción homogeneizada con un disolvente orgánico para obtener una fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico, y
- (c) separar el disolvente orgánico y el agua de la fracción de cítrico lavada
 25 con disolvente orgánico para obtener la fibra de cítrico,

en donde el fruto cítrico es el fruto de la especie *Citrus aurantium*.

Los solicitantes descubrieron que las fibras de cítrico preparadas a partir del fruto de la especie *Citrus aurantium* tienen la propiedad de una alta capacidad de retención de agua y, a veces, incluso superior a la de las fibras de cítrico preparadas en las mismas condiciones a partir de los frutos cítricos de naranja típicos. La aplicación de los frutos de la especie *Citrus aurantium* como materia prima para la preparación de fibras de cítrico también es ventajosa, porque proporciona un uso para los más de 5 millones de kilos de frutos de la especie *Citrus aurantium* obtenidos anualmente solo en Sevilla, España. Hasta ahora, no se conocía un uso de gran volumen para estos frutos. La presente invención proporciona dicho uso.

La expresión "fibra de cítrico", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un producto pectocelulósico fibroso como se describe, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

El fruto de la especie *Citrus aurantium* también se conoce como naranja de Sevilla, naranja agria, naranja amarga, Zhi shi y naranja para mermelada. Los *Citrus aurantium* son nativos del este de África y partes tropicales de Asia, y ahora también se pueden encontrar en las regiones mediterráneas y partes de los Estados Unidos. No se conocen aplicaciones de gran volumen para estos frutos. En pequeños volúmenes, el fruto de la especie *Citrus aurantium* se utiliza en una variedad de aplicaciones que incluyen alimentos, cosméticos, aceites esenciales para perfumes y productos de aromaterapia. Se ha utilizado en la medicina tradicional china para el tratamiento de las náuseas, la indigestión y el estreñimiento. El extracto de cáscara de naranja amarga se ha utilizado en suplementos dietéticos como ayuda para la pérdida de grasa y como supresor

del apetito. Aunque las fibras de cítrico se han preparado desde hace muchos años, no se sabía cómo preparar fibras de cítrico a partir del fruto de la especie *Citrus aurantium*, por no hablar de que se pudiera obtener un producto con una alta capacidad de retención de agua.

5 Los frutos del *Citrus aurantium* pueden utilizarse tal cual. Los frutos se pueden encontrar en las zonas públicas donde crece el *Citrus aurantium*. En las zonas donde muchos de estos árboles están presentes, los frutos provocan un problema ambiental. Esto se debe a que los frutos no son comestibles y, por lo tanto, no existe el deseo de recolectarlos. En la actualidad, los frutos caídos se
10 recolectan y se eliminan, normalmente en vertederos o por combustión. El presente nuevo uso de estos frutos resuelve un problema ambiental.

 Los frutos pueden someterse a procesos de extracción para aislar los compuestos cosméticos y farmacéuticos como se ha descrito anteriormente antes de utilizarse como materia para preparar la fibra de cítrico. La cáscara de
15 cítrico que se obtiene en dichos procesos puede someterse a un proceso como, por ejemplo, el descrito en los documentos WO12016190 WO2018/119058 y WO2017/023722 mencionados anteriormente para preparar la fibra de cítrico.

 Preferentemente, la fibra de cítrico se prepara a partir de la cáscara del fruto del *Citrus aurantium*. Más preferentemente, se utiliza parte del fruto cítrico
20 que comprende al menos parte o la totalidad del albedo. Este puede ser el fruto del que solo se extraiga o se extraiga parcialmente el zumo. Se puede retirar parte de la totalidad del flavedo como se describe en el documento US4526794 para obtener la parte del fruto cítrico que comprende al menos una parte o la totalidad del albedo. Las cáscaras del fruto se pueden obtener opcionalmente
25 presionando los frutos en una prensa de tornillo, en donde una emulsión, también

conocida como licor de prensa, se separa de la cáscara. La cáscara, también conocida como torta de prensa, comprenderá el albedo y tendrá un contenido de zumo reducido en comparación con el fruto inicial. También se puede lograr una reducción del zumo cortando el fruto por la mitad y exprimiendo parte de las
5 vesículas de zumo de las mitades del cítrico. Esto se puede realizar mediante aparatos como los descritos en los documentos US2020093169, US2021186080, US2020288763 y US2020323252.

La fibra de cítrico también se puede preparar a partir de las vesículas de zumo presentes en el zumo extraído del fruto como se ha descrito anteriormente.
10 Las vesículas de zumo pueden retirarse del zumo por filtración o con el uso de fuerzas centrífugas, como en una centrífuga, del zumo antes de someterse a la homogeneización de la etapa (a).

Del zumo separado de los frutos, se pueden aislar los azúcares y/o el ácido cítrico mediante procesos bien conocidos.

15 El tratamiento de homogeneización de la etapa (a) puede efectuarse mediante una serie de métodos posibles que incluyen, aunque no de forma limitativa, el tratamiento de alta cizalla, la homogeneización a presión, la molienda coloidal, la mezcla intensiva, la extrusión, el tratamiento con ultrasonidos, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el tratamiento
20 de homogeneización es un tratamiento de homogeneización a presión. Los homogeneizadores a presión normalmente comprenden una bomba de pistón o émbolo alternativo junto con un conjunto de válvula de homogeneización fijado al extremo de descarga del homogeneizador. Los homogeneizadores de alta presión adecuados incluyen los homogeneizadores de alta presión fabricados
25 por GEA Niro Soavi, de Parma (Italia), tales como la Serie NS, o los

homogeneizadores de la serie Gaulin y Rannie fabricados por APV Corporation de Everett, Massachusetts (EE. UU.). Para otras condiciones de proceso, se hace referencia al documento WO12016190 mencionado anteriormente.

Preferentemente, la cáscara obtenida en forma de torta de prensa o de
5 mitades de cítricos exprimidos se reduce adecuadamente de tamaño hasta un tamaño inferior a 2 mm, preferentemente inferior a 1 mm y más preferentemente inferior a 0,5 mm antes de realizar el tratamiento de homogeneización a presión anterior de la etapa (a). Dicha reducción de tamaño se puede realizar mediante un molino coloidal, una trituradora mecánica o un molino de martillo.

10 En la etapa (b), la fracción homogeneizada obtenida en la etapa (a) se pone en contacto con un disolvente orgánico para obtener una fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico, en la etapa (b), se extraen el agua, los sabores, los olores, los colores y similares de la fracción homogeneizada. El disolvente debería ser preferentemente polar y miscible en agua para facilitar mejor la
15 eliminación de los componentes deseados. Algunos ejemplos de disolventes adecuados son los alcoholes inferiores tales como el metanol, etanol, propanol, isopropanol butanol o acetona. Los disolventes preferidos son el etanol, el isopropanol y las combinaciones de los mismos. El disolvente se puede proporcionar en solución acuosa.

20 Preferentemente, la fracción homogeneizada se pone en contacto con el disolvente orgánico en una proporción en peso de los sólidos con respecto al disolvente de al menos aproximadamente 0,25:1, preferentemente de al menos aproximadamente 0,5:1 y, con frecuencia, de al menos aproximadamente 0,75:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 o de aproximadamente 1,5:1 a
25 aproximadamente 3:1, basándose en el peso húmedo de los sólidos. En una

realización, la proporción de los sólidos con respecto al disolvente es de aproximadamente 2:1.

La etapa (b) se puede realizar en una sola fase, pero preferentemente se realiza mediante extracción en varias fases, por ejemplo, un proceso de
5 extracción de dos, tres o cuatro fases, y preferentemente mediante extracción a contracorriente.

En la etapa (c), se separan el disolvente orgánico y el agua de la fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico, obteniéndose la fibra de cítrico. Esto puede ser por medio de filtración, fuerzas centrífugas y/o mediante desecación.
10 Preferentemente, el agua y el disolvente orgánico se separan de la fibra de cítrico mediante la evaporación del agua y del disolvente orgánico utilizando procesos de desecación muy conocidos como, por ejemplo, los descritos en los documentos WO12016190, WO2018/119058 y WO2017/023722 mencionados anteriormente.

15 La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se mezclaron 853 gramos de cáscara de la especie *Citrus aurantium* con 1336 gramos de agua corriente. Se molió esta mezcla en húmedo, primero con batidora de inmersión y, posteriormente, con IKA Ultra-turrax, hasta un tamaño
20 de partícula < 0,5 mm. La mezcla de cáscara y agua molida se homogeneizó mediante un homogeneizador de la industria láctea GEA Niro Soavi TwinPanda 600, que tiene 2 émbolos y una válvula de homogeneización bifásica. En una primera fase, la caída de presión fue de 36.000 kPa (360 bar) y, en una segunda fase, la caída de presión fue de 4000 kPa (40 bar). Se pusieron en contacto
25 1120 gramos de la fracción homogeneizada con 2010 gramos (del 50 al 99 por

ciento de isopropanol) en 3 fases. A escalas superiores, es decir, a escala industrial, se utiliza menos disolvente orgánico por masa de cáscara molida. Las fibras de cítrico se desecaron posteriormente, obteniéndose un producto de fibra de cítrico con un 90 % de materia seca.

- 5 La capacidad de retención de agua de estas fibras de cítrico se midió de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se pesó un tubo vacío de 50 ml con tapa incluida. Se añadió al tubo aproximadamente 1,0 gramo de la fibra de cítrico desecada obtenida y se anotó el peso exacto. Se añadió agua corriente hasta un volumen total de aproximadamente 50 ml. Se mezclaron la cáscara y el agua
- 10 mediante agitación. Al cabo de 10 minutos, se centrifugaron las muestras en una centrífuga durante 10 minutos a 3000 rpm. Se decantó el sobrenadante y se pesó el tubo con el sedimento. Este peso se corrigió para el peso del tubo y el peso de la cáscara, suponiendo que el resto era agua ligada. La capacidad de retención de agua se definió como la cantidad de agua ligada (en gramos) por
- 15 gramo de fibra. La capacidad de retención de agua de las fibras de cítrico de este ejemplo 1 resultó ser de 32 g/g.

Experimento comparativo A

- Se repite el ejemplo 1 excepto que, en lugar de la cáscara de la especie *Citrus aurantium*, se utilizó la cáscara del *Citrus sinensis*. Estos son los frutos
- 20 típicos utilizados para preparar zumo de naranja comestible. La capacidad de retención de agua de las fibras de cítrico obtenidas fue de 18 g/g.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar fibras de cítrico a partir de un fruto cítrico que comprende un flavedo, albedo y vesículas de zumo, que comprende las
5 siguientes etapas:
 - (a) someter el fruto cítrico o una parte del fruto cítrico a un tratamiento de homogeneización para obtener una fracción homogeneizada,
 - (b) poner en contacto la fracción homogeneizada con un disolvente orgánico para obtener una fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico, y
10 (c) separar el disolvente orgánico y el agua de la fracción de cítrico lavada con disolvente orgánico para obtener la fibra de cítrico,
en donde el fruto cítrico es de la especie *Citrus aurantium*.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se separa parte o
15 la totalidad del zumo del fruto, obteniéndose parte del fruto cítrico antes de someter la parte obtenida del fruto cítrico a la etapa (a).
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde se aíslan los
20 azúcares y/o el ácido cítrico del zumo.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde, en la etapa (a), parte del fruto cítrico comprende al menos parte o la totalidad del albedo.
- 25 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la parte del fruto

cítrico es una cáscara de cítrico obtenida en un proceso de extracción para aislar compuestos cosméticos y/o farmacéuticos de los frutos.

6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en
5 donde la parte del fruto cítrico se obtiene en una prensa de tornillo en forma de torta de prensa.

7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en
donde la parte del fruto cítrico son mitades de cítrico de cuyas mitades se
10 exprime la totalidad o parte del zumo.

8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en
donde el tratamiento de homogeneización es un tratamiento de
homogeneización a presión.
15

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el tratamiento de
homogeneización a presión se realiza sobre partículas que tienen un tamaño
inferior a 0,5 mm.

20 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde las partículas que
tienen un tamaño inferior a 0,5 mm se obtienen mediante molienda coloidal.

11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en
donde el disolvente orgánico es isopropanol.
25

12. Uso del fruto de la especie *Citrus aurantium* como materia prima para preparar fibras de cítrico.



- ②① N.º solicitud: 202230818
②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2022
③② Fecha de prioridad: **23-09-2021**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: **A23L19/00** (2016.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2012016190 A1 (CARGILL INC. et al.) 02/02/2012, página 1, línea 10-13; página14, línea 13-página 17, línea 6; reivindicaciones 1-6; ejemplo página 15; figura 1	1-12
X	WO 2013109721 A2 (CARGILL INC et al.) 25/07/2013, Reivindicaciones 1-6.	1-12
X	WO 2018119058 A1 (CARGILL INC et al.) 28/06/2018, Párrafo 0055.	1-12
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 28.03.2023	Examinador J. López Nieto	Página 1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A23L

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

INVENES, EPODOC, WPI, INTERNET