

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 056 080**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **16 58802**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 23 L 2/02** (2017.01), A 23 L 2/06, 2/78, A 61 K 36/
45, A 61 P 13/02

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 20.09.16.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 23.03.18 Bulletin 18/12.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : WEST INVEST S.A. — LU.

⑦2 **Inventeur(s)** : REYNAUD ERIC, DUVAL CHARLES, BAUDOUIN STANISLAS et MEURISSE JACQUES.

⑦3 **Titulaire(s)** : WEST INVEST S.A..

⑦4 **Mandataire(s)** : CABINET GERMAIN & MAUREAU.

⑤4 **PROCEDE DE DESACIDIFICATION D'UN JUS DE FRUIT, NOTAMMENT D'UN JUS DE CANNEBERGE.**

⑤7 L'invention concerne un procédé de désacidification d'un jus de fruit, notamment d'un jus de canneberge, qui est réalisé dans un dispositif de désacidification (10) et qui comprend au moins une étape consistant à faire circuler le jus de fruit à désacidifier dans une colonne (8) contenant une résine échangeuse d'anions, le procédé se caractérise en ce que le débit de circulation du jus de fruit dans la colonne (8) est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure et est ajusté de telle sorte que:

- le pH du jus de fruit en sortie de colonne (8b) ne passe pas une valeur de pH seuil à partir de laquelle des composés d'intérêt sont altérés,

- le pH du jus de fruit désacidifié augmente jusqu'à une valeur de pH déterminée.

L'invention a aussi pour objet une composition alimentaire qui comprend ce jus de fruit désacidifié.

FR 3 056 080 - A1



L'invention concerne un procédé de désacidification de jus de fruit, notamment de jus de canneberge, ainsi que diverses utilisations du jus désacidifié obtenu par le procédé.

5 Le procédé de désacidification selon l'invention est décrit ci-dessous plus précisément en référence à la canneberge, mais il peut bien entendu être appliqué à tout autre fruit comprenant au moins un composé d'intérêt et qu'on souhaite désacidifier.

10 La canneberge est une proche parente du bleuet nord-américain, de la myrtille européenne et de diverses autres baies du genre *Vaccinium*. Toutes ces plantes ont en commun d'être naines et rampantes, de pousser dans des sols acides et de donner des baies qui sont particulièrement riches en antioxydants.

La baie de canneberge est un fruit de 10 à 20 mm de diamètre, d'une couleur rouge vif à maturité. Sa saveur est très caractéristique car elle présente une forte acidité et astringence.

15 La canneberge est réputée pour ses bienfaits pour la santé et la prévention contre certaines maladies.

Parmi ces bienfaits pour la santé, on peut citer la prévention des infections urinaires et de certains désordres gastro-intestinaux. En outre, des études ont montré que les flavonoïdes extraits de la canneberge préviennent l'apparition de maladies cardiovasculaires. La canneberge a également été associée à des effets de protection des neurones contre la maladie d'Alzheimer. Enfin, la consommation de la canneberge et de ses différents composés réduiraient la formation de la plaque dentaire et de caries, et ainsi l'apparition de maladies parodontales.

20 Tous ces bienfaits pour la santé de la canneberge s'expliquent notamment par le fait que cette plante renferme différents types de flavonoïdes, c'est-à-dire de puissants antioxydants qui permettent de capter les radicaux libres liés aux stress oxydatifs de l'organisme et ainsi, de participer à la prévention de l'apparition de maladies telles que les maladies cardiovasculaires, certains cancers et diverses maladies liées au vieillissement.

30 Les principaux flavonoïdes de la canneberge sont :

- les anthocyanes (également appelés « anthocyanosides » ou « anthocyanines ») qui confèrent la coloration rouge caractéristique du fruit ;
- les anthocyanidols (également appelés « anthocyanidines ») ;
- 35 - les flavanols, et notamment :

- les flavan-3-ol monomères (par exemple la catéchine, l'épicatéchine, la gallocatéchine, et l'épigallocatéchine) ;
- les flavan-3-ols polymères (par exemple les proanthocyanidols (également appelés « tanins condensés » ou « proanthocyanidines ») ;
- les gallotanins et ellagitanins (également appelés « tanins hydrolysables ») ;
- les flavonols tels que la quercétine, sous forme glycosylée et/ou aglycone.

Par « anthocyanes », on entend des hétérosides d'anthocyanidols, c'est-à-dire des anthocyanidols portant des sucres. La partie osidique des anthocyanes peut être un monosaccharide (glucose, galactose, rhamnose), un diholoside (rutinose constitué d'un glucose lié à un rhamnose, xyloglucose) ou encore un triholoside. La plupart des anthocyanosides sont des 3-monosides et des 3,5-diosides d'anthocyanidols.

Par « anthocyanidols », on entend une sous-classe de flavonoïdes, dont la structure de base est formée de deux noyaux aromatiques A et B joints par 3 carbones formant avec l'oxygène le cycle C. Les six anthocyanidols les plus courants sont : la cyanidine, la delphinidine, la pélargonidine, la péonidine, la pétunidine et la malvidine.

Dans la baie de canneberge, les sucres représentent environ 45 à 67 % en poids de sucres par rapport au poids total de l'extrait sec. Les sucres présents incluent notamment du glucose, fructose, saccharose et sorbitol.

Enfin, les principaux acides organiques présents dans la canneberge sont l'acide quinique, l'acide citrique, l'acide malique et les acides phénoliques tels que les hydroxybenzoïques et hydroxycinnamiques. La canneberge contient pour 100 g : environ 0,05 g d'acides hydroxybenzoïques (principalement représentés par l'acide benzoïque) et moins de 0,1 g d'acides hydroxycinnamiques représentés majoritairement par les acides p-coumarique, sinapique et caféique.

L'utilisation traditionnelle de la canneberge est essentiellement basée sur des formes transformées de son fruit qui sont :

- le fruit confit,
- le jus, le plus souvent concentré ou séché, et
- les extraits obtenus par purification par divers procédés de différents composés que contient cette plante (dont les proanthocyanidines), soit à partir du fruit, du jus, ou encore des peaux et pulpes

regroupées sous l'appellation marc qui sont issues de l'activité de production des jus.

Les procédés de transformation actuels de la canneberge en jus, mettent en œuvre classiquement un pressage après un traitement enzymatique, suivi de
5 procédés de clarification, par toute technique existante telle que la centrifugation, la filtration telle que la filtration tangentielle et membranaire.

La canneberge présente un pH naturel très bas, proche de 2,3 lorsque le fruit est à maturité. Ce caractère fortement acide rend très délicate l'utilisation du jus de canneberge naturel dans des compositions alimentaires. En effet, de nombreuses
10 personnes rebutent à en boire, à cause de son goût acide et astringent trop prononcé.

C'est pourquoi, le jus de canneberge n'est généralement pas consommé pur ou comme composant majoritaire d'une formulation agro-alimentaire de type jus. En effet, dans les formulations de jus de fruits à base de jus de canneberge qui sont actuellement commercialisées, la teneur massique en jus de canneberge est comprise
15 au maximum entre 15% et 20% par rapport à la masse totale du jus. Elle est généralement de l'ordre de 7%.

Par ailleurs, d'autres fruits que la canneberge peuvent présenter une certaine acidité et/ou astringence qu'on cherche à amoindrir, voire à éliminer afin que ledit fruit puisse être consommé notamment en tant que tel, notamment en jus de
20 fruit. Cette acidité et/ou astringence du fruit peut être ressentie lorsque le fruit n'est pas encore à maturité. Pour certains fruits, comme la canneberge, cette acidité et/ou astringence est ressentie à l'état naturel dudit fruit, et ce même s'il est à maturité.

C'est pourquoi pour certains fruits comme la canneberge qui sont naturellement acides et/ou astringents, ainsi que pour certains fruits pas encore à
25 maturité, les boissons actuellement commercialisés à base de jus de ces fruits sont des boissons le plus souvent formulées par dilution et/ou ajout de sucres pour atténuer le caractère acide de ce jus. En alternative à ces techniques de dilution ou d'ajout de sucres, des procédés de masquage chimique consistant en l'addition d'une base ou d'un complexant peuvent également être mis en œuvre.

Cependant, ces solutions consistant en l'addition de sucres et/ou de
30 composés chimiques de masquage ne sont pas pleinement satisfaisantes du fait qu'elles consistent en l'ajout dans un jus de fruit (par exemple le jus de canneberge), réputé pour ses vertus bénéfiques pour la santé, de composés plutôt nocifs et préjudiciables pour la santé. En d'autres termes, cet ajout de sucres et de composés
35 de masquage chimiques dans des formulations de jus de fruit tels que le jus de

canneberge annihilent d'une certaine manière les vertus naturelles dudit jus et donc amoindrit l'intérêt des boissons à base de ce jus.

C'est pourquoi, afin de s'affranchir de ces dilutions, d'ajout de sucres et/ou de composés chimiques de masquage, des procédés de capture de molécules destinés à amoindrir le caractère acide du jus de fruit (par exemple le jus de canneberge) sont également connus. Ces procédés visant à réduire la teneur en les acides organiques précités que renferme le jus de fruit constituent donc des procédés de désacidification. Ils sont classiquement mis en œuvre pour désacidifier tout type de jus de fruits.

L'électrodialyse (à savoir un procédé mettant en œuvre une membrane) est un exemple de ces procédés de désacidification. Elle présente cependant l'inconvénient d'être peu sélective quant aux espèces capturées.

Un autre exemple de procédé de désacidification de jus de fruits consiste en la mise en œuvre d'une circulation par passage unique du jus à désacidifier dans une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions. Le débit de circulation des jus dans ces colonnes est généralement de l'ordre de 5 BV/heure.

« BV » est l'acronyme anglophone pour « bed volume », c'est-à-dire le volume de résine dans la colonne. En effet, dans le domaine technique de désacidification des jus, notamment des jus de fruits, qui sont mis en œuvre dans des colonnes remplies de résine échangeuse d'ions, il est parfaitement habituel d'exprimer le débit de circulation (ou autrement dit de passage) du jus dans la colonne en BV/heure. Cela présente l'avantage d'indiquer le débit de façon normalisée, c'est-à-dire quel que soit le volume de la colonne. C'est pourquoi, dans la description qui suit, le débit de circulation du jus de fruit (par exemple le jus de canneberge) sera notamment exprimé en BV/heure.

Par ailleurs, dans le cas du jus de canneberge, il est à noter que si au cours d'un de ces procédés de désacidification, le jus de canneberge présente une valeur de pH supérieure à environ 6, cela entraîne une modification substantielle (ou autrement dit une altération), généralement irréversible, de la structure des flavonoïdes qui sont naturellement présents dans le jus de canneberge et dont l'intérêt quant à leurs vertus pour la santé a été rappelé ci-dessus.

Bien entendu, pour d'autres fruits, la valeur de pH à partir de laquelle des composés d'intérêt peuvent subir des modifications substantielles pourra être différente de celle indiquée pour la canneberge.

Dans le cas de la canneberge, parmi ces composés d'intérêt particulièrement sensibles à une valeur trop élevée de pH, on peut citer les

anthocyanes dont le changement de structure va être visible du fait que la coloration du jus de canneberge (de nuance naturelle rouge) va virer tout d'abord vers des nuances bleutées si le pH est de l'ordre de 6, puis vers des nuances vertes si le pH se situe entre 8 et 9, et enfin noires si le pH est compris entre 9 et 10.

5 En d'autres termes, si le pH du jus de canneberge atteint une valeur seuil d'environ 6, cela provoque une dégradation chimique de certains composés d'intérêt que renferme naturellement ce jus. Une fois le composé d'intérêt altéré, il est susceptible de ne plus présenter ses propriétés naturelles qui sont par exemple des propriétés antioxydantes et qui contribuent à conférer au jus canneberge des effets
10 bénéfiques pour la santé (notamment préventifs contre certaines maladies détaillées ci-dessus). C'est pourquoi, il est primordial d'éviter tout stress chimique aux composés d'intérêt tels que notamment les flavonoïdes au cours d'un procédé de désacidification du jus de canneberge, afin d'empêcher leur altération et qu'ils perdent alors leurs propriétés bénéfiques pour la santé.

15 Ainsi, les procédés de désacidification de jus de fruit, notamment de jus de canneberge, connus à ce jour présentent un ou plusieurs de ces inconvénients :

- ils sont difficiles à mettre en œuvre, car ils nécessitent des dispositifs complexes et/ou coûteux, et parfois également fragiles, rendant la désacidification du jus de fruit inintéressante à l'échelle industrielle.
20 C'est par exemple le cas des procédés par électrodialyse ;
- ils altèrent les composés d'intérêt que comportent les fruits, par exemples pour la canneberge : les flavonoïdes, en particulier les anthocyanes.

25 C'est pourquoi, afin de préserver les composés d'intérêt naturellement présents dans le jus de fruit, il est essentiel qu'au cours du processus de désacidification, le pH du jus de fruit ne franchisse pas une valeur limite à partir de laquelle ces composés d'intérêt subissent une déstructuration (ou autrement dit une altération).

30 Les inventeurs de la présente invention ont surmonté tous ces inconvénients en mettant au point un nouveau procédé de désacidification de jus de fruit, notamment de jus de canneberge, parfaitement efficace, car il n'altère pas les composés d'intérêt tels que décrits ci-dessus. De plus, ce procédé est très simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'appareillage complexe et coûteux. En effet, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans des installations de production
35 et de transformation de jus de fruits, et ce sans nécessiter de modifications des dispositifs existants.

Le procédé selon l'invention présente également les avantages de fournir un jus de fruit, notamment un jus de canneberge, présentant :

- 5 - un pH parfaitement standardisé à la valeur désirée pour l'application souhaitée, cette valeur étant définie comme la consigne à atteindre ;
- une couleur parfaitement similaire à celle du jus de fruit naturel et donc connue de ses consommateurs ;
- dans le cas du jus de canneberge, un indice de concentration pouvant être compris entre 5 et 65 degrés Brix selon qu'une étape ultérieure de concentration sera réalisée sur le jus de canneberge désacidifié ;
- 10 - dans le cas du jus de canneberge, un goût astringent fortement réduit par rapport à celui du jus de canneberge naturel ; ce qui le rend très approprié dans les applications alimentaires et médicales, et ce sans nécessiter d'ajouter des sucres et/ou des composés de masquage chimiques, ni de le diluer ;
- 15 - des propriétés organoleptiques tout à fait similaires à celles du jus de fruit naturel et donc parfaitement reconnaissables par ses consommateurs.

De ce fait, dans le cas de la canneberge, le jus de canneberge désacidifié avec le procédé selon l'invention peut être utilisé dans des formulations de jus de fruits à des teneurs massiques plus élevées que celles actuellement mises en œuvre qui sont d'au plus 15 à 20%, généralement de 7%. Cela présente l'avantage de fournir des formulations de jus de fruits à base de jus de canneberge qui contiennent des teneurs plus élevées en les divers composés d'intérêt que ce jus renferme tels que les vitamines et les flavonoïdes (c'est-à-dire des antioxydants) qui ont été détaillés ci-dessus, et ce par rapport aux jus de fruits à base de jus de canneberge actuellement sur le marché.

La présente invention a pour objet un procédé de désacidification d'un jus de fruit qui est réalisé dans un dispositif de désacidification qui comprend au moins :

- 30 - un récipient configuré pour contenir un jus de fruit à désacidifier qui comprend au moins un composé d'intérêt,
- un récipient de réception du jus de fruit désacidifié, et
- une colonne contenant une résine échangeuse d'anions, ladite colonne présentant une entrée de colonne et une sortie de colonne,

ledit procédé comprend au moins une étape qui consiste à faire circuler au moins une fois ledit jus de fruit à désacidifier dans ladite colonne de manière à obtenir un jus de fruit désacidifié,

ledit procédé se caractérise en ce que le débit de circulation dudit jus de fruit dans la
5 colonne est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure et est ajusté de telle sorte que :

- le pH du jus de fruit en sortie de colonne ne dépasse pas une valeur de pH seuil à partir de laquelle le au moins un composé d'intérêt est altéré,
- 10 - le pH du jus de fruit dans le récipient de réception du jus de fruit désacidifié augmente jusqu'à une valeur de pH déterminée.

Ainsi, au cours du procédé de désacidification selon l'invention, le débit de circulation du jus de fruit dans la colonne contenant une résine échangeuse d'anions peut varier tout en restant compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

15 Par rapport aux procédés de désacidification de jus de fruit dans des colonnes remplies de résine échangeuse d'ions connus à ce jour, l'originalité du procédé selon l'invention réside dans le fait que le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, circule au moins une fois dans une colonne contenant une résine échangeuse d'anions à un débit élevé qui est d'au moins 10 BV/heure et qu'il est
20 également ajusté de telle sorte que le pH du jus en sortie de colonne ne dépasse pas une valeur seuil de pH à partir de laquelle des composés d'intérêt que renferme naturellement le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, peuvent être altérés.

Cela présente l'avantage que le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, va être désacidifié grâce à la résine d'échangeuse d'anions sans que
25 lesdits composés d'intérêt ne subissent de stress chimique de telle sorte que le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, désacidifié conserve tous ses composés d'intérêt (par exemple les flavonoïdes tels que les anthocyanes) qui sont bénéfiques pour la santé.

Dans le cadre de la présente invention, le fruit comprend au moins un
30 composé d'intérêt tel que décrit ci-dessus et présente une certaine acidité et/ou astringence. Cette acidité et/ou astringence peut être ressentie uniquement lorsque ledit fruit n'est pas encore à maturité ou bien, comme cela est le cas de la canneberge, être ressentie à l'état naturel du fruit, et ce quel que soit son stade de maturité.

Le fruit peut être choisi parmi la pomme, l'abricot, la banane, le melon, le
35 pomelo, le citron, la mangue, la nectarine, l'orange, la papaye, la pêche, le kaki, l'ananas, la prune, la grenade, la mandarine, la pastèque, la mûre, la myrtille, la cerise,

la canneberge, la groseille, la groseille à maquereau, le raisin, la framboise, la fraise, la cerise de la Barbade (c'est-à-dire le fruit de l'arbre acérola), les graines de guarana et l'airelle rouge.

Préférentiellement, le fruit est choisi parmi les fruits rouges et les agrumes des fruits précités.

De manière tout à fait préférée, le fruit est la canneberge.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le dispositif de désacidification comprend une pluralité de colonnes, par exemple de préférence entre 2 et 10, encore plus préférentiellement entre 3 et 6. Dans un mode de réalisation de l'invention, le dispositif de désacidification comprend trois colonnes.

La mise en œuvre d'une pluralité de colonnes dans des procédés de traitement de jus de fruits est parfaitement habituelle et connue de l'homme du métier. Ainsi, cette forme de réalisation du procédé de désacidification selon l'invention est à la portée de l'homme du métier.

Le fait que le dispositif de désacidification comporte plusieurs colonnes permet d'augmenter les performances du procédé de désacidification selon l'invention.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, on fait circuler en boucle ledit jus de fruit, notamment le jus de canneberge, à désacidifier entre ledit récipient configuré pour contenir le jus de fruit à désacidifier et la colonne. Dans ce mode de réalisation de l'invention, le récipient configuré pour contenir le jus de fruit à désacidifier et le récipient de réception du jus de fruit désacidifié sont un même et unique récipient. Ainsi, le jus de fruit à désacidifier circule en boucle de manière à ce qu'il passe du récipient à l'entrée de colonne, traverse la colonne, puis de la sortie de colonne réintègre le récipient.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, on fait circuler partiellement en boucle ledit jus de fruit, notamment le jus de canneberge, à désacidifier de telle manière qu'après la sortie de colonne :

- une première partie du jus de fruit (notamment du jus de canneberge) désacidifié réintègre le récipient configuré pour contenir le jus de fruit à désacidifier, et qu'
- une deuxième partie du jus de fruit (notamment du jus de canneberge) désacidifié intègre le récipient de réception du jus de canneberge désacidifié.

La mise en œuvre d'une circulation en boucle de manière partielle dans des procédés de traitement de jus de fruit est parfaitement habituelle et connue de

l'homme du métier. Cette circulation en boucle de manière partielle est notamment utilisée lorsqu'on souhaite concentrer le jus désacidifié. Ainsi, cette forme de réalisation du procédé de désacidification selon l'invention est à la portée de l'homme du métier.

5 Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, on fait circuler une seule fois le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, à désacidifier dans ladite colonne.

Ces modes de réalisation du procédé selon l'invention tels que décrits ci-dessus, à savoir mettant en œuvre une pluralité de colonnes, ainsi qu'une circulation
10 par passage unique dans la colonne ou bien une circulation en boucle, le cas échéant une circulation en boucle partielle, peuvent être combinés entre eux fournissant ainsi d'autres modes de réalisation envisageables dans le cadre la présente invention.

Le au moins un composé d'intérêt peut être un des flavonoïdes naturellement présents dans le jus de canneberge qui ont été décrits ci-dessus. Il peut
15 être choisi parmi les anthocyanes, les anthocyanidols, les flavanols, les gallotanins, les ellagitanins et les flavonols. De préférence, le composé d'intérêt est un anthocyane.

Dans le cas où le procédé selon l'invention est mis en œuvre avec d'autres fruits que la canneberge, les composés d'intérêt peuvent être également des flavonoïdes (éventuellement différents de ceux décrits pour la canneberge) et plus
20 généralement des composés polyphénoliques. Le composé d'intérêt peut ainsi être choisi parmi les composés polyphénoliques, de préférence les flavonoïdes.

L'altération du composé d'intérêt a été expliquée ci-dessus. Il s'agit d'une modification structurelle du composé d'intérêt qui est généralement irréversible. Une fois le composé d'intérêt altéré, il est susceptible de ne plus présenter ses propriétés
25 bénéfiques pour la santé, par exemple ses propriétés antioxydantes.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention comprend une étape de prétraitement du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, à désacidifier.

Cette étape de prétraitement peut consister en une clarification du jus de fruit par toute technique existante et parfaitement à la portée de l'homme du métier.
30 Parmi ces techniques de clarification, on peut citer la centrifugation et la filtration (notamment la filtration sur membrane, à diatomées ou à plaques).

Par exemple, dans le cas du jus de canneberge, la clarification est avantageusement mise en œuvre jusqu'à l'obtention d'un jus de canneberge
35 présentant une turbidité inférieure à 500 NTU (« NTU » étant l'acronyme anglophone pour « Nephelometric Turbidity Unit » qui se traduit par « unité de turbidité

« Nephelometrique »), de préférence inférieure à 100 NTU, encore plus préférentiellement inférieure à 25 NTU.

Cette étape de prétraitement présente l'avantage d'éviter le colmatage de la colonne.

5 Au cours du procédé selon l'invention, une résine échangeuse d'anions est utilisée pour capter des acides afin de désacidifier le jus de fruit, notamment le jus de canneberge. Plus précisément, il se produit dans la colonne un échange d'un anion sur un adsorbant (à savoir la résine qui est un polymère) contre un autre anion.

De manière préférée, la résine est une résine échangeuse d'anions
10 faibles. Par exemple, les anions faibles sont des ammoniums ternaires qui sont neutres à pH supérieur à 10 et ionisés à pH inférieur à 10.

Les résines échangeuses d'anions faibles présentent l'avantage d'être très spécifiques aux acides faibles et aux acides multivalents. Or, comme cela a été expliqué ci-dessus, le jus de canneberge à désacidifier comprend des acides
15 organiques qui sont des acides faibles. En effet, le pKa (c'est-à-dire la constante d'acidité) de la 1^{ière} acidité de l'acide malique est de 3,46, celui de l'acide quinique de 4,3 et celui de l'acide benzoïque de 4,2.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « acide faible », un acide qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau. Un acide est d'autant plus faible
20 que son pKa est élevé.

Dans un mode de réalisation de l'invention, un acide est capturé et un ion hydroxyle est libéré ; ce qui permet au pH d'augmenter et la formation d'une molécule d'eau.

L'équation d'équilibre d'échange (I) est la suivante :

25 Résine-OH + Acide-H => Résine-Acide + H-OH (I)

De préférence, la résine échangeuse d'anions est une résine échangeuse de type acrylique ou de type styrénique. De manière avantageuse, il s'agit d'une résine échangeuse d'anions qui est de type acrylique.

De manière tout à fait préférée, la résine échangeuse d'anions est une
30 résine échangeuse d'anions faibles de type acrylique. Par exemple, il peut s'agir de la colonne de modèle CR5550 commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous la dénomination commerciale AMBERLITE®.

De manière avantageuse, le rapport de la hauteur de la colonne sur le diamètre de la colonne est compris entre 0,3 et 1, plus préférentiellement entre 0,4 et
35 0,6. De manière tout à fait préférée, ce rapport est de 0,5.

Lorsque ledit rapport est compris entre 0,3 et 1, cela présente l'avantage de pouvoir faire circuler le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, à désacidifier dans la colonne à des débits très élevés qui sont supérieurs à ceux habituellement mis en œuvre au cours des procédés de désacidification de jus de fruit dans des colonnes
5 remplis de résine échangeuse d'anions, et ce à des pressions comprises entre 2 bars et 5 bars.

Le volume total de la colonne peut représenter entre 1 et 2, de préférence entre 1,3 et 1,7, encore plus préférentiellement entre 1,4 et 1,6 fois, le volume de la résine qu'elle contient.

10 Préférentiellement, la circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, à désacidifier est réalisée dans la colonne en mode ascendant (en anglais « up flow »). Dans le domaine des résines d'échanges d'ions, il est tout à fait classique de mettre en œuvre une circulation du jus à traiter en mode ascendant, lorsque la
15 résine capture des espèces chimiques (dans le cas présent des acides faibles). En effet, lorsque la résine capture des espèces, elle augmente de volume et le fait que la circulation du jus soit en mode ascendant évite des phénomènes d'augmentation de pression qui pourraient bloquer cette expansion de la résine.

La hauteur du lit de la résine échangeuse d'anions peut être comprise entre 30 cm et 200 cm, de préférence entre 50 cm et 100 cm.

20 Dans un mode réalisation du procédé, le pH du jus de fruit, notamment de jus de canneberge, en sortie de colonne ne dépasse jamais la valeur de pH seuil majorée de 0,5 unité de pH.

De manière préférée, dans le cas du jus de canneberge, la valeur de pH seuil à partir de laquelle le au moins un composé d'intérêt est altéré est comprise
25 entre 6 et 9.

Dans des modes de réalisation du procédé selon l'invention, le pH du jus de fruit, notamment le jus de canneberge, en sortie de colonne est supérieur au pKa d'au moins un acide faible déterminé que contient naturellement le jus de fruit, notamment le jus de canneberge. Ces modes de réalisation permettent de capturer
30 sélectivement au moins un acide faible déterminé parmi les acides faibles que renferme naturellement le jus de fruit, notamment le jus de canneberge. Si le pH du jus de fruit, notamment le jus de canneberge, circulant dans la colonne est inférieur au pKa d'un acide faible déterminé que contient naturellement ce jus, alors cet acide est très peu capturé par la résine échangeuse d'anions.

35 La capture sélective d'au moins un acide faible au cours du procédé de désacidification selon l'invention est particulièrement avantageuse. En effet, il est

nécessaire de désacidifier le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, pour le rendre consommable en l'absence de dilutions et/ou d'ajouts d'autres composés, mais certains acides qu'il renferme ont également des propriétés bénéfiques pour la santé et/ou pour le goût du jus. C'est pourquoi, il est intéressant de ne pas capturer ces acides.

5 Dans le jus de canneberge, l'acide malique est très concentré et confère à ce jus un goût trop acide et astringent. C'est pourquoi, on cherche à le capturer avec la résine échangeuse d'anions au cours du procédé selon l'invention, afin d'en réduire sa concentration. Cependant, les acides quinique et benzoïque également présents dans le jus de canneberge naturel présentent l'avantage d'être des conservateurs naturels. Il est utile de les conserver dans le jus de canneberge et donc d'éviter leur capture par la résine échangeuse d'anions au cours du procédé selon l'invention.

10 Au vu des valeurs de pKa des acides malique, quinique et benzoïque rappelées ci-dessus, si l'on souhaite capturer sélectivement l'acide malique au cours du procédé de désacidification selon l'invention, il faut que la valeur de pH du jus de canneberge en sortie de colonne soit supérieure au pKa de l'acide malique mais inférieure aux pKa de l'acide quinique et benzoïque.

15 Dans un mode de réalisation de l'invention, la valeur de pH du jus de canneberge en sortie de colonne est comprise entre le pKa de la 1^{ière} acidité de l'acide malique (c'est-à-dire 3,46) et le pKa de l'acide benzoïque (c'est-à-dire 4,2). Dans ce mode de réalisation, les acides benzoïque et quinique sont peu capturés par la résine échangeuse d'anions. Leur concentration est donc maintenue quasiment constante dans le jus de canneberge, et ce malgré la désacidification dudit jus au cours du procédé selon l'invention.

25 Ainsi, une valeur de pH du jus de canneberge en sortie de colonne d'environ 3,5 est particulièrement appropriée pour capturer sélectivement l'acide malique au cours du procédé de désacidification selon l'invention, et donc maintenir dans le jus désacidifié les concentrations en acides quinique et benzoïque égales à celles du jus de canneberge avant sa désacidification.

30 Bien entendu, dans ces modes de réalisation de l'invention dans lesquels on capture en outre de manière sélective un ou plusieurs acides faibles, le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, désacidifié conserve ses propriétés organoleptiques et ses vertus thérapeutiques, car la valeur de pH du jus de canneberge en sortie de colonne est également inférieure à la valeur de pH seuil à partir de laquelle des composés d'intérêt tels que les flavonoïdes (notamment les anthocyanes) peuvent être altérés.

De manière préférée, dans le cas du jus de canneberge, la valeur de pH déterminée est comprise entre 3 et 5, plus préférentiellement entre 3,2 et 3,8.

De manière tout à fait préférée, dans le cas du jus de canneberge, la valeur de pH déterminée est 3,5. En d'autres termes, dans ce mode de réalisation du procédé selon l'invention, on fait circuler dans la colonne le jus de canneberge jusqu'à ce que le pH du jus de canneberge qui était initialement compris entre 2,3 et 2,5 (c'est-à-dire avant sa désacidification) atteigne la valeur de 3,5 à l'issue du procédé de désacidification.

La circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne peut être réalisée au moyen d'une pompe dont est équipé le dispositif de désacidification. De manière préférée, la pompe est une pompe volumétrique.

Le dispositif de désacidification peut en outre comprendre un pH-mètre pour mesurer le pH du jus de fruit, notamment le jus de canneberge, désacidifié en sortie de la colonne.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le débit de circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne est ajusté au moyen d'un régulateur PID (« PID » étant l'acronyme pour « Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur ») dont est équipé le dispositif de désacidification. Un régulateur PID est un dispositif classiquement utilisé dans l'industrie qui permet d'effectuer un asservissement en boucle fermée d'un procédé.

Ainsi, dans un mode de réalisation de l'invention, le dispositif de désacidification comprend en outre une pompe et un pH-mètre pour mesurer le pH du jus de fruit désacidifié en sortie de la colonne et, à partir des valeurs de pH du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, en sortie de colonne qui sont mesurées par ledit pH-mètre et que reçoit le régulateur PID, ledit régulateur PID, à partir d'un algorithme de calcul, délivre un signal de commande de débit à la pompe de manière à ce que le débit de circulation dudit jus de fruit dans la colonne est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure et est ajusté de telle sorte que :

- le pH du jus de canneberge en sortie de colonne ne dépasse pas une valeur de pH seuil à partir de laquelle le au moins un composé d'intérêt est altéré,
- le pH du jus de canneberge dans le récipient de réception du jus de canneberge désacidifié augmente jusqu'à une valeur de pH déterminée.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le dispositif comprend en outre un pH-mètre pour mesurer le pH dans le récipient contenant le jus de fruit,

notamment le jus de canneberge, désacidifié. Ainsi, on peut suivre l'évolution du pH du jus de fruit désacidifié, et notamment surveiller qu'il a atteint la valeur de pH déterminée.

5 Dans les modes de réalisation de l'invention dans lesquels la résine capture sélectivement au moins un acide faible déterminé, le débit de circulation du jus de canneberge est en outre ajusté de telle sorte que le pH du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, en sortie de colonne est supérieur au pKa dudit au moins un acide faible déterminé.

10 Le réglage du régulateur PID, c'est-à-dire notamment la mise au point d'un algorithme de calcul pour la délivrance d'un signal de commande de débit à la pompe est parfaitement à la portée de l'homme du métier. En effet, l'homme du métier saura, à partir d'essais, de routine régler le régulateur PID pour ajuster le débit de circulation dans la colonne du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, au cours du procédé selon l'invention.

15 La vitesse d'échange dans la résine échangeuse d'anions dépend de la vitesse de diffusion des anions à l'intérieur de la résine (le degré de réticulation étant un des facteurs de cette vitesse de diffusion) et de la vitesse de diffusion à l'interface résine-jus de fruit, notamment jus de canneberge (diffusion à travers le film liquide autour de chaque grain de résine). De manière générale, la vitesse d'échange
20 augmente avec la finesse des particules de résine, la mobilité des anions échangés, la concentration et la température du jus considéré. En augmentant la vitesse de circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, à travers le lit de la résine, on limite le temps de contact résine-jus de fruit. On limite donc l'échange ; ce qui permet d'ajuster le pH en sortie de la colonne.

25 Si le débit de circulation de jus de fruit, notamment de jus de canneberge, est supérieur à la vitesse d'équilibre d'échange de l'équation (I) détaillée ci-dessus, alors la réaction d'échange est incomplète, la résine n'a pas le temps de capturer tous les acides présents dans le jus de fruit, notamment le jus de canneberge.

30 Plus le débit de circulation augmente, plus le pH en sortie de colonne va avoir tendance à diminuer. A contrario, plus le débit de circulation diminue, plus le pH du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, en sortie de colonne va avoir tendance à augmenter.

35 Ainsi, en régulant le débit de circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne, on peut ajuster le pH du jus de fruit en sortie de colonne.

Au début du procédé selon l'invention, la résine échangeuse d'anions comporte de nombreux sites actifs aptes à capturer les acides ; ce qui conduit à une variation importante du pH du jus de fruit, notamment du jus de canneberge entre l'entrée et la sortie de colonne. Afin d'éviter un pH du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, en sortie de colonne trop élevé (c'est-à-dire supérieur à la valeur de pH seuil à partir de laquelle les composés d'intérêt sont altérés), il est nécessaire que le débit de circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne soit élevé au début du procédé de manière à ce que tous les acides du jus de fruit, notamment du canneberge, n'aient pas le temps d'être capturés par les sites actifs de la résine.

En d'autres termes, on crée « artificiellement » une inefficacité de la désacidification de la colonne par le réglage d'un temps de séjour du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, à désacidifier dans la colonne qui est défavorable à la capture de tous les acides, permettant ainsi de laisser suffisamment d'acides dans le jus pour que son pH ne dépasse pas la valeur seuil à partir de laquelle le un au moins composé d'intérêt est altéré.

Par exemple, dans le cas du jus de canneberge, la cinétique telle qu'appliquée permet de fixer préférentiellement l'acide malique, et capte ainsi une proportion de l'acide malique, avec une forte sélectivité.

Ensuite, au fur et à mesure que les sites actifs de la résine sont saturés, le débit de circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne peut être diminué. Ainsi, l'ajustement du débit de circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne au cours du procédé est essentiel dans le cadre de la présente invention.

Par exemple, au début du procédé selon l'invention, c'est-à-dire pendant les environ 2 à 4 premières minutes de la circulation du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, dans la colonne, le débit est de préférence compris entre 100 BV/heure et 150 BV/heure. Ce débit de circulation est beaucoup plus élevé que les débits de circulation classiquement mis en œuvre dans une colonne d'échanges d'ions pour la désacidification de jus de fruits qui sont généralement de l'ordre de 5 BV/heure.

Afin que le pH du jus en sortie de colonne ne franchisse pas la valeur seuil à partir de laquelle des composés d'intérêt tels que les flavonoïdes sont altérés, et le cas échéant qu'il soit supérieur au pKa d'au moins un acide faible déterminé que contient naturellement le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, il est nécessaire d'imposer un débit de circulation du jus de fruit, très élevé, de plus de 100

BV/heure en tout début de procédé. Ensuite, ce débit de circulation peut être diminué et maintenu constant de telle sorte que le pH du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, désacidifié augmente progressivement jusqu'à la valeur de pH déterminée qui est pour le cas de la canneberge de préférence de l'ordre de 3,5.

5 A l'issue du au moins un passage dans la colonne du jus de fruit à désacidifier, le procédé de désacidification selon l'invention peut en outre comprendre une étape de concentration du jus de fruit (notamment du jus de canneberge) désacidifié. Par exemple, il peut s'agir d'une technique telle que l'osmose inverse ou bien l'évaporation.

10 Cette étape supplémentaire de concentration du jus de fruit (notamment du jus de canneberge) désacidifié est parfaitement à la portée de l'homme du métier.

Par ailleurs, afin de récupérer les acides qui ont été capturés par la résine échangeuse d'anions lors du passage du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, il est possible de réaliser à l'issue du procédé de désacidification selon
15 l'invention, une étape de saturation de la résine. En effet, les acides captés par la résine peuvent présenter un intérêt dans d'autres applications que le jus de fruit. Par exemple, dans le cas du jus de canneberge, cette régénération va permettre de valoriser l'acide malique ainsi capturé au cours du procédé selon l'invention.

L'étape de saturation est parfaitement à la portée de l'homme du métier.
20 Par exemple, elle peut être mise en œuvre avec une solution d'acide chlorhydrique, de préférence à une concentration de 1 mol/L (73 g/L de résine).

De plus, une étape de régénération de la résine échangeuse d'anions peut être réalisée afin de pouvoir effectuer à nouveau avec cette même résine une désacidification d'un jus de fruit, notamment d'un jus de canneberge.

25 Cette étape de régénération de la résine échangeuse d'anions est également parfaitement à la portée de l'homme du métier. Par exemple, elle peut être réalisée avec une solution de soude à 1 mol/L (80 g/L de résine).

A l'issue du procédé de désacidification d'un jus de fruit, notamment d'un jus de canneberge, on peut procéder ainsi :

- 30
- on effectue une étape de saturation de la résine, par exemple telle que décrite ci-dessus ;
 - Optionnellement suivie d'un rinçage à l'eau, de préférence un rinçage rapide ;
 - puis une étape de régénération, par exemple telle que décrite ci-
- 35

- optionnellement suivie d'un ou plusieurs rinçages à l'eau (par exemple un rinçage lent, puis un rinçage rapide).

La présente invention a aussi pour objet une composition alimentaire qui comprend du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, désacidifié selon le
5 procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

Dans les compositions alimentaires, le jus de fruit, notamment le jus de canneberge, désacidifié selon le procédé de l'invention présente l'avantage de pouvoir se substituer à des produits élaborés avec des apports en sucres exogènes tels que saccharose ou autre tout autre sucres simple ou complexe qui sont néfastes pour la
10 santé.

La composition alimentaire peut être une boisson, gazeuse ou non. Par exemple, il peut s'agir d'un jus de fruit.

Outre les boissons, la composition alimentaire peut être également choisie parmi les sorbets, les glaces et les sauces.

15 Des exemples de compositions alimentaires selon l'invention sont :

- des thés glacés, notamment des thés glacés comprenant un mélange de canneberge avec de la framboise, du citron vert ou de la mangue ;
- des boissons gazeuses comprenant un mélange de canneberge avec du citron, du pamplemousse ou du guarana ;
- 20 - des sirops concentrés non-alcoolisés comprenant un mélange de canneberge avec du pamplemousse rose, de l'orange sanguine, de la pêche de vigne ou de la grenadine ;
- des sirops pour cafés et infusions à base de canneberge ;
- des boissons alcoolisées, par exemple des liqueurs (notamment des
25 liqueurs dont le degré alcoolique est 25) ;
- des boissons de cocktails à base de canneberge et de mojito ou de vodka ;
- des vinaigrettes, par exemple des vinaigrettes à base de canneberge et de framboise ou de vinaigre balsamique ;
- 30 - des sauces salées, par exemple des sauces salées comprenant un mélange de canneberge et poivre, pesto, oignon frit, échalote ou encore de lime ;
- des sauces de type barbecue à base de canneberge et éventuellement de piments ;
- 35 - des garnitures à desserts, par exemple des garnitures à desserts comprenant un mélange de canneberge avec des fruits rouges, de la

stracciatella, du chocolat, du sucre de canne, de la noix de coco ou encore du miel.

Ainsi, la composition alimentaire peut être choisie parmi les boissons, les sorbets, les glaces, les sauces, les garnitures à desserts et les vinaigrettes.

5 La présente invention a aussi pour objet une composition nutraceutique qui comprend du jus de fruit, notamment du jus de canneberge, désacidifié selon le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

10 La présente invention a aussi pour objet une composition qui comprend du jus de canneberge désacidifié selon le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus pour son utilisation dans la prévention des infections urinaires.

15 L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description détaillée qui est exposée ci-dessous en référence au dessin annexé représentant, à titre d'exemple non limitatif, des formes de réalisation de dispositifs de désacidification dans lesquels peuvent être mis en œuvre le procédé selon l'invention, ainsi que des données expérimentales relatives audit procédé.

DESCRIPTION DES FIGURES :

La figure 1 représente de manière schématique un dispositif dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 1^{er} mode de réalisation.

20 La figure 2a représente de manière schématique un dispositif dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 2^{ème} mode de réalisation.

25 La figure 2b représente de manière schématique un dispositif dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 3^{ème} mode de réalisation.

La figure 2c représente de manière schématique un dispositif dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 4^{ème} mode de réalisation.

30 La figure 3 est un graphique de l'évolution des valeurs de pH en fonction du BV au cours des expérimentations de désacidification par passage unique de jus de canneberge dans une colonne d'échanges d'anions remplie d'une 1^{ère} résine à un débit de 5 BV/heure.

La figure 4 est un graphique de l'évolution des valeurs de pH en fonction du BV au cours des expérimentations de désacidification par passage unique de jus de

canneberge dans une colonne d'échanges d'anions remplie d'une 2^{ième} résine à un débit de 5 BV/heure.

La figure 5 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 1^{ière} résine et avec une recirculation à une charge de 8 BV.

La figure 6 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 1^{ière} résine et avec une recirculation à une charge de 10 BV.

La figure 7 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 1^{ière} résine et avec une recirculation à une charge de 9 BV.

La figure 8 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 1^{ière} résine et avec une recirculation à une charge de 9 BV.

La figure 9 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 1^{ière} résine et avec une recirculation à une charge de 8 BV.

La figure 10 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 2^{ième} résine et avec une recirculation à une charge de 6 BV.

La figure 11 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 2^{ième} résine et avec une recirculation à une charge de 8 BV.

La figure 12 est un graphique représentant l'évolution des valeurs de pH, et du débit de circulation en fonction du temps pour des expérimentations de désacidification mises en œuvre avec une 2^{ième} résine et avec une recirculation à une charge de 10 BV.

La figure 13 est un graphique représentant la variation de la durée de l'expérimentation, du pH à l'issue de l'expérimentation en fonction de la charge de jus de canneberge à désacidifier pour les expérimentations réalisées avec la 1^{ière} résine.

La figure 14 est un graphique représentant la variation de la durée de l'expérimentation, du pH à l'issue de l'expérimentation en fonction de la charge de jus de canneberge à désacidifier pour les expérimentations réalisées avec la 2^{ième} résine.

La figure 15 est un graphique de l'évolution de la concentration en chlorures, acide malique et acide quinique en fonction du BV cumulé d'acide chlorhydrique, puis d'eau.

La figure 16 est un graphique de l'évolution de la concentration en chlorures, acide malique et acide quinique en fonction du BV cumulé d'acide chlorhydrique, puis d'eau.

La figure 1 représente de manière schématique un dispositif 1 dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 1^{ier} mode de réalisation dans lequel le jus de fruit (par exemple un jus de canneberge) à désacidifier circule une seule fois dans une colonne d'échanges d'anions.

La figure 2a représente de manière schématique un dispositif 10 dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 2^{ième} mode de réalisation dans lequel le jus de fruit (par exemple un jus de canneberge) à désacidifier circule en boucle dans une colonne d'échanges d'anions.

La figure 2b représente de manière schématique un dispositif 100 dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 3^{ième} mode de réalisation dans lequel le jus de fruit (par exemple un jus de canneberge) à désacidifier circule en boucle partiellement dans une colonne d'échanges d'anions.

La figure 2c représente de manière schématique un dispositif 1000 équipé de trois colonnes d'échanges d'anions et dans lequel peut être réalisé le procédé de désacidification selon l'invention selon un 4^{ième} mode de réalisation dans lequel le jus de fruit (par exemple un jus de canneberge) à désacidifier circule en boucle dans les trois colonnes d'échanges d'anions.

Les éléments structurels communs aux dispositifs 1, 10, 100 et 1000 et qui ont la même fonction portent la même référence numérique quelle que soit la figure 1, 2a, 2b et 2c.

Les dispositifs 1, 10, 100 et 1000 comprennent :

- une cuve 2 configurée pour contenir le jus de fruit (par exemple un jus de canneberge) à désacidifier - autrement dit un bac d'alimentation pour contenir le jus de fruit brut à désacidifier ;

- un moteur 3 pour agiter le contenu de la cuve 2 ;
- une colonne d'échange d'anions 8 (le dispositif 1000 comprend trois colonnes 8) présentant une entrée de colonne 8a et une sortie de colonne 8b ;
- 5 - un débitmètre 4 de régulation du jus de fruit ;
- une sonde de température 5 ;
- une pompe 6 ;
- un indicateur de pression 7 ;
- des vannes 9 ;
- 10 - un pH-mètre 18 pour mesurer le pH du jus de fruit en sortie de colonne 8b ;
- un canal 11 d'amenée d'une solution de régénération de la colonne 8 ;
- un canal 12 d'évacuation de la solution de régénération après son passage dans la colonne 8 ;
- 15 - un canal 14 d'amenée du jus de fruit à désacidifier à la colonne 8 ;

La solution de régénération est utilisée au cours d'une étape de régénération de la résine échangeuse d'anions que contient la colonne 8. Cette étape de régénération a été mentionnée ci-dessus.

20 Sur le canal 14 sont donc disposés le débitmètre 4, la sonde de température 5 et la pompe 6.

Les pointillés sur les figures 1, 2a, 2b et 2c schématisent un régulateur PID. A partir des valeurs de pH en sortie de colonne 8b qui sont mesurées par le pH-mètre 18 et que reçoit le régulateur PID, ledit régulateur PID, à partir d'un algorithme de calcul, délivre un signal de commande de débit à la pompe 6 de manière à ce que le débit de circulation dudit jus dans la colonne 8 est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure et est ajusté comme cela a été détaillé ci-dessus.

Les dispositifs 1, 10 et 1000 comprennent en outre un canal d'évacuation 13 du jus de fruit désacidifié de la colonne 8.

30 Dans le cas du dispositif 1, ledit canal 13 est relié à un récipient de réception de jus de fruit désacidifié non représenté sur la figure 1 de manière à collecter le jus de fruit ayant circulé dans la colonne 8 et qui a donc été désacidifié.

Dans le cas du dispositif 10, le jus de fruit à désacidifier circule en boucle entre la cuve 2 et la colonne 8 lorsque le procédé de désacidification selon l'invention est mis en œuvre. La cuve 2 est donc également le récipient de réception du jus de

35

fruit désacidifié. Le canal 13 est relié à la cuve 2 de manière à ce que le jus de fruit ayant circulé dans la colonne 8 soit réintégré dans la cuve 2.

Il en est de même pour le dispositif 1000 qui comprend trois colonnes 8. Le canal 13 est relié à la cuve 2 de manière à ce que le jus de fruit ayant circulé dans
5 les trois colonnes 8 soit réintégré dans la cuve 2.

Le dispositif 100 est configuré pour que le jus de fruit circule en boucle partiellement entre la cuve 2 et la colonne 8.

Le dispositif 100 comprend en outre un moyen de mesure de niveau 15, un débitmètre 16, une vanne proportionnelle 17, un premier canal d'évacuation 13a
10 d'une première partie du jus de fruit désacidifié de la colonne 8 vers la cuve 2 et un deuxième canal 13b d'évacuation 13b d'une deuxième partie du jus de fruit désacidifié de la colonne 8 vers un récipient de réception de cette deuxième partie du jus de fruit qui n'est pas représenté sur la figure 2b.

Le réglage de la vanne proportionnelle 17 permet la répartition souhaitée
15 du jus de fruit désacidifié entre sa réintégration dans la cuve 2 et son évacuation vers un récipient de réception du jus de fruit désacidifié. Comme expliqué ci-dessus, la deuxième partie du jus de fruit désacidifié qui est donc évacuée par le canal 13b pourra être soumise à un traitement de concentration parfaitement à la portée de l'homme du métier.

Sur la figure 2b, les pointillés reliant la vanne proportionnelle 17 au
20 débitmètre 4 et au débitmètre 16 schématisent la boucle de régulation du régulateur PID permettant l'ajustement de l'ouverture de la vanne proportionnelle 17 pour piloter le débit de recyclage (c'est-à-dire le débit de jus de canneberge désacidifié qui est réintégré dans la cuve 2) en fonction du différentiel entre le débit du jus de
25 canneberge en entrée de colonne 8a et le débit de collecte du jus désacidifié mesuré par le débitmètre 16.

PARTIE EXPERIMENTALE

30 Les expérimentations qui sont détaillées ci-dessous concernent la mise en œuvre de la désacidification d'un jus de canneberge qui présentait initialement les caractéristiques suivantes :

- un indice de concentration de 7,6 degrés Brix ;
- un pH de 2,47 ;
- 35 - une couleur rouge ;
- une acidité totale de 0,098 équivalent/L ;

- une concentration en acide malique de 9,47 g/L ;
- une concentration en acide quinique de 6,63 g/L.

La matière sèche du jus de canneberge a été estimée en mesurant l'indice Brix avec une échelle saccharose.

5 Le dosage des acides a été réalisé par chromatographie en phase liquide à haute performance (ci-après abrégée « HPLC » qui est l'acronyme anglophone pour « High Performance Liquide Column ») avec :

- une colonne commercialisée par la société BIO-RAD sous la dénomination commerciale Aminex HPX-87H de dimensions 7,8 x 10 300 ;
- un éluant qui était une solution d'acide sulfurique à 3 mmol/L mis en œuvre avec un débit d'élution de 1 mL/minute à 60°C.

Les expérimentations se décomposent en les trois parties suivantes :

- 15 a) la désacidification du jus de canneberge en mode stationnaire (ou autrement dit en mode « Batch ») dans un bécher contenant une résine échangeuse d'anions ;
- b) la désacidification du jus de canneberge par passage unique dans une colonne remplie d'une résine échangeuse d'anions ;
- 20 c) la désacidification du jus de canneberge par circulation en boucle dans une colonne remplie d'une résine échangeuse d'anions.

Toutes les expérimentations détaillées ci-dessous ont été réalisées à 20°C.

Au cours de toutes ces expérimentations de désacidification, la valeur de pH déterminée du jus de canneberge à atteindre a été fixée à 3,5. Autrement dit, 25 était la « valeur cible » à atteindre du pH du jus de canneberge à l'issue de toutes ces expérimentations de désacidification.

Les 5 résines échangeuses d'anions qui ont été utilisées au cours de ces expérimentations présentaient les caractéristiques qui sont détaillées dans le tableau 1 ci-dessous, à savoir :

- 30 - le modèle,
- la société commercialisant la résine et sous quelle dénomination commerciale,
- la structure,
- la capacité totale théorique indiquée par son fournisseur et exprimée 35 en équivalent/L,
- la granulométrie des billes de la résine (exprimée en μm),

- le coefficient d'uniformité (abrégé ci-après « CU »).

	Résine 1	Résine 2	Résine 3	Résine 4	Résine 5
Modèle	S5221	CR5550	A365	Dowex66	FPA51
Société	LANXESS	DOW CHEMICAL	RHOM & HAAS	DOW CHEMICAL	DOW CHEMICAL
Dénomi- nation commer- ciale	LEWATIT®	AMBERLITE®	DUOLITE®	AMBERLITE®	AMBERLITE ®
Structure	acrylique gel	acrylique gel	acrylique gel	Polystyrène macroréticulée	Polystyrène macroréticul ée
Capacité (équi- valent/L)	1,5	1,6	3,5	1,3	1,3
Taille (μm)	550	450	550	550	550
CU	1,8	1,2	1,8	1,1	1,8

Tableau 1 détaillant les caractéristiques des 5 résines utilisées au cours des expérimentations

5

A – DESACIDIFICATION DU JUS DE CANNEBERGE EN MODE STATIONNAIRE :

Deux essais (E1 et E2) ont été effectués pour chacune des résines 1 à 5 selon le protocole expérimental suivant :

10 Dans un bécher, on a mis en contact 50 mL du jus de canneberge avec 10 mL de la résine choisie de manière à obtenir un mélange.

Le mélange a été agité en continu avec un agitateur aimanté et le pH du surnageant a été mesuré régulièrement.

Une fois l'équilibre atteint, on a déterminé la vitesse d'échange initiale à partir de la variation de pH observée au bout de 5 minutes.

15 Le tableau 2 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) le pH mesuré dans le mélange contenant la résine 1 au cours du 1^{er} essai (E1) et du 2^{ième} essai (E2), ainsi que la valeur moyenne du pH calculé (pH moyen).

Temps (minutes)	0	0,5	1	2	3	5	10	20
pH E1	2,53	2,69	2,77	2,90	2,99	3,16	3,49	4,09
pH E2	2,53	2,65	2,74	2,86	2,96	3,12	3,45	4,00
pH moyen	2,53	2,67	2,76	2,88	2,98	3,14	3,47	4,05

Tableau 2 détaillant les valeurs de pH mesurées dans le mélange contenant la résine 1

Pour la résine 1, une vitesse d'échange initiale de 0,12 unité de pH/minute a été déterminée.

- 5 Le tableau 3 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) le pH mesuré dans le mélange contenant la résine 2 au cours du 1^{er} essai (E1) et du 2^{ème} essai (E2), ainsi que la valeur moyenne du pH calculée (pH moyen).

Temps (minutes)	0	0,5	1	2	3	5	10	20
pH E1	2,53	2,87	2,99	3,17	3,32	3,53	3,84	4,02
pH E2	2,53	2,83	2,96	3,11	3,24	3,46	3,76	3,88
pH moyen	2,53	2,85	2,98	3,14	3,28	3,50	3,80	3,95

Tableau 3 détaillant les valeurs de pH mesurées dans le mélange contenant la résine 2

10

Pour la résine 2, une vitesse d'échange initiale de 0,19 unité de pH/minute a été déterminée.

- 15 Le tableau 4 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) le pH mesuré dans le mélange contenant la résine 3 au cours du 1^{er} essai (E1) et du 2^{ème} essai (E2), ainsi que la valeur moyenne du pH calculée (pH moyen).

Temps (minutes)	0	0,5	1	2	3	5	10	20
pH E1	2,53	2,64	2,71	2,75	2,81	2,9	3,16	3,53
pH E2	2,53	2,65	2,69	2,74	2,79	2,84	3,09	3,48
pH moyen	2,53	2,65	2,70	2,75	2,80	2,87	3,13	3,51

Tableau 4 détaillant les valeurs de pH mesurées dans le mélange contenant la résine 3

Pour la résine 3, une vitesse d'échange initiale de 0,07 unité de pH/minute a été déterminée.

Le tableau 5 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) le pH mesuré dans le mélange contenant la résine 4 au cours du 1^{er} essai (E1) et du 2^{ème} essai (E2), ainsi que la valeur moyenne du pH calculée (pH moyen).

Temps (minutes)	0	0,5	1	2	3	5	10	20
pH E1	2,53	2,64	2,66	2,72	2,76	2,84	3,00	3,22
pH E2	2,53	2,64	2,66	2,71	2,76	2,84	2,99	3,22
pH moyen	2,53	2,64	2,66	2,72	2,76	2,84	3,00	3,22

5 *Tableau 5 détaillant les valeurs de pH mesurées dans le mélange contenant la résine 4*

Pour la résine 4, une vitesse d'échange initiale de 0,06 unité de pH/minute a été déterminée.

10 Le tableau 6 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) le pH mesuré dans le mélange contenant la résine 5 au cours du 1^{er} essai (E1) et du 2^{ème} essai (E2), ainsi que la valeur moyenne du pH calculé.

Temps (minutes)	0	0,5	1	2	3	5	10	20
pH E1	2,53	2,75	2,83	2,95	3,03	3,16	3,38	3,62
pH E2	2,53	2,79	2,86	2,95	3,03	3,16	3,37	3,58
pH moyen	2,53	2,77	2,85	2,95	3,03	3,16	3,38	3,60

Tableau 6 détaillant les valeurs de pH mesurées dans le mélange contenant la résine 5

15 Pour la résine 5, une vitesse d'échange initiale de 0,13 unité de pH/minute a été déterminée.

Au vu de ces tableaux 2 à 6 et des vitesses d'échange initiales pour les résines à 1 à 5, on relève que :

- 20 - les essais réalisés avec la résine 4 ne permettent pas d'atteindre la valeur de pH cible de 3,5 : à l'issue des essais, le pH stagne à une valeur de 3,22 ;
- seuls les essais réalisés avec les résines 1 et 2 dépassent largement cette valeur cible de pH de 3,5 ;
- 25 - les essais réalisés avec les résines 3 et 5 atteignent tout juste cette valeur cible de pH de 3,5 (avec respectivement des valeurs de 3,51 et 3,6) ;

- les résines 1 et 2 ont la meilleure vitesse d'échange initiale et permettent d'atteindre le pH le plus élevé à l'issue de la désacidification dans un bécher.

C'est pourquoi, les expérimentations des parties B) et C) qui suivent ont
5 été réalisée uniquement avec les résines 1 et 2.

Les expérimentations B) et C) mettent en œuvre la désacidification du jus de canneberge avec une colonne remplie d'une résine échangeuse d'anions (résines 1 ou 2).

Le débit de circulation du jus de canneberge dans la colonne est ci-après
10 exprimé en mL/minute, mais également en BV/heure.

Pour toutes les expérimentations des parties B et C, le volume de la résine était de 50 mL, à l'exception des 4^{ième} et 5^{ième} expérimentations avec la résine 1 de la partie C) pour lesquelles le volume de résine était de 460 mL.

15 B – DESACIDIFICATION DU JUS DE CANNEBERGE PAR PASSAGE UNIQUE DANS UNE COLONNE D'ÉCHANGES D'ANIONS (RESINES 1 ET 2) AVEC UN DÉBIT DE CIRCULATION DE 5BV/ HEURE:

Ces expérimentations réalisées avec une colonne d'échanges d'anions sans recirculation ont permis de déterminer la capacité d'échange des résines 1 et 2
20 sur le jus de canneberge tel que décrit ci-dessus.

Le protocole expérimental a été le suivant :

Les résines 1 et 2 ont été chargées chacune dans une colonne. Le jus de canneberge a été percolé au travers le lit de la résine de manière à être désacidifié.

La figure 1 représente de manière schématique le dispositif 1 dans lequel
25 ont été effectuées ces expérimentations de la partie B.

Le débit de circulation du jus de canneberge dans la colonne était toujours de 5 BV/heure (soit 4 mL/minute) pour ces expérimentations réalisées avec la résine 1 et la résine 2.

Le débit de circulation étant constant et toujours inférieur à 10 BV/heure,
30 lesdites expérimentations de désacidification du jus de canneberge de cette partie B sont des expérimentations comparatives par rapport au procédé de désacidification selon l'invention dont l'une des caractéristiques essentielles est un débit de circulation du jus de canneberge à désacidifier dans la colonne qui est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

Le tableau 7 détaille ci-dessous pour l'expérimentation mise en œuvre
35 avec la résine 1, en fonction du volume (exprimé en L) de jus de canneberge passé au travers la colonne :

- le BV ;
 - l'indice de concentration exprimé en degrés Brix ;
 - pHB : les valeurs de pH du jus de canneberge désacidifié mesurées en sortie de colonne 8a par le pH-mètre 18 ;
- 5
- pH A : les valeurs de pH du jus de canneberge désacidifié qui ont été mesurées dans le récipient de réception dudit jus (non représenté sur la figure 1).

Volume (L)	BV	°Bx	pHB	pHA
Jus de canneberge à désacidifier		7,6		2,47
50	1	1,4	9,41	9,41
100	2	4,3	9,31	9,32
150	3	4,6	9,21	9,21
200	4	4,8	9,11	9,11
250	5	4,9	9,01	9,02
300	6	5,2	8,67	8,87
350	7	5,3	4,53	7,72
400	8	5,7	3,62	4,58
450	9	6,1	3,29	3,99
500	10	6,2	3,14	3,74
550	11	6,7	3,00	3,55
600	12	6,9	2,91	3,41
650	13	7	2,84	3,32
700	14	7,1	2,80	3,21
750	15	7,1	2,76	3,16
800	16	7,2	2,73	3,11
850	17	7,3	2,70	3,08
900	18	7,3	2,67	3,01

10 *Tableau 7 détaillant les valeurs de BV, indice de concentration en degrés Brix, pH A et pHB pour l'expérimentation réalisée avec la résine 1*

La figure 3 est un graphique de l'évolution des valeurs de pH A et pHB en fonction du BV.

15 Au vu du tableau 7 et de la figure 3, on relève une diminution constante des valeurs de pH A et pHB.

Les valeurs de pHA sont toujours supérieures ou égales à celles de pHB.
Cela s'explique logiquement car :

- 5 - pHA représente un pH « moyen » du jus de canneberge, et ce du fait qu'il est mesuré dans le récipient recueillant tout au long de l'expérimentation le jus de canneberge après son passage unique par la colonne, et
- pHB représente un pH « instantané » du jus de canneberge qui est mesuré juste en sortie de colonne.

10 Les valeurs de pHA et pHB sont supérieures à 9 pendant 5 BV, soit pendant environ la 1^{ière} heure de l'expérimentation.

Au cours de l'expérimentation, la couleur du jus de canneberge en sortie de colonne était noire, puis est devenue verte, bleue et enfin rouge. La quantité de couleur fixée apparaît élevée.

15 Le jus de canneberge dans le récipient de réception du jus de canneberge désacidifié a atteint la valeur cible de 3,5 après 11 BV (pHA à 11 BV : 3,55 et pHA à 12 BV : 3,41).

Pour ce jus de canneberge recueilli dans le récipient de réception du jus de canneberge désacidifié, la chute de pH est observée entre 7 et 8 BV (pHA à 6 BV : 8,87 et pHA à 7 BV : 7,72).

20 Au cours de cette expérimentation, le jus de canneberge a donc été soumis à une variation importante du pH ; ce qui a entraîné la modification de la couleur et la précipitation (autrement dit l'altération) de composés d'intérêt tels que les anthocyanes.

Le tableau 8 ci-dessous détaille :

- 25 - les concentrations des acides malique et quinique présents dans le jus de canneberge :
 - brut (c'est-à-dire le jus de canneberge à désacidifier) ;
 - désacidifié dans le récipient de réception lorsque 12 BV de jus de canneberge brut étaient passés au travers la colonne 2
 - 30 remplie de la résine 1 ;
 - désacidifié dans le récipient de réception lorsque 18 BV de jus de canneberge brut étaient passés au travers la colonne 2 remplie de la résine 1 ;
- 35 - le ratio de la concentration d'acide quinique sur celle de l'acide malique.

Jus de canneberge	g/L		ratio acide quinique/acide malique
	acide malique	acide quinique	
brut	9,47	6,63	0,70
Désacidifié (12 BV)	4,89	4,46	0,91
Désacidifié (18 BV)	6,74	6,07	0,90

Tableau 8 détaillant les concentrations des acides malique et quinique présents dans le jus de canneberge brut, à 12 BV et 18 BV

Au vu du tableau 8, on relève qu'au cours de cette expérimentation de désacidification avec la résine 1 :

- les acides quinique et malique sont capturés par la résine 1 : leur concentration passe respectivement de 6,63 à 4,46 et de 9,47 à 4,89 lorsque le jus de canneberge est désacidifié jusqu'à 12 BV, c'est-à-dire juste après avoir atteint la valeur cible de 3,5 ;
- l'acide malique est plus fixé par la résine 1 que l'acide quinique. Le ratio passe de 0,7 à 0,9. L'acide quinique a donc moins d'affinité avec la résine 1.

Le tableau 9 détaille ci-dessous pour l'expérimentation mise en œuvre avec la résine 2, en fonction du volume (exprimé en L) de jus de canneberge passé au travers la colonne :

- le BV ;
- l'indice de concentration exprimé en degrés Brix ;
- pH_B tel que défini ci-dessus ;
- pH_A tel que défini ci-dessus.

20

25

Volume(L)	BV	°Bx	pHB	pHA
Jus de canneberge à désacidifier		7,6		2,47
50	1	1,2	9,84	9,84
100	2	4,9	9,95	9,88
150	3	5,1	9,82	9,78
200	4	5,1	9,86	9,85
250	5	5,1	9,74	9,73
300	6	5,1	9,47	9,62
350	7	5,4	3,85	5,31
400	8	6,3	3,20	4,08
450	9	6,9	2,97	3,67
500	10	7,3	2,85	3,46
550	11	7,3	2,77	3,32
600	12	7,2	2,75	3,21
650	13	7,2	2,72	3,11
700	14	7,2	2,69	3,05
750	15	7,3	2,64	3,02

Tableau 9 détaillant les valeurs de BV, indice de concentration en degrés Brix, pHA et pHB pour l'expérimentation réalisée avec la résine 2

La figure 4 est un graphique de l'évolution des valeurs de pHA et pHB en fonction du BV.

5 Au vu du tableau 9 et de la figure 4, on relève une diminution constante des valeurs de pHA et pHB.

Les valeurs de pHA et pHB sont supérieures à 9 pendant 6 BV, soit pendant plus de la 1^{ière} heure de l'expérimentation.

10 Au cours de l'expérimentation, la couleur du jus de canneberge en sortie de colonne était noire, puis est devenue verte, bleue et enfin rouge. La quantité de couleur fixée apparaît élevée.

Le jus de canneberge dans le récipient de réception a atteint la valeur cible de 3,5 après 10 BV (pHA à 9 BV : 3,67 et pHA à 10 BV : 3,46).

15 Pour ce jus de canneberge recueilli dans le récipient de réception, la chute de pH est observée entre 6 et 7 BV (pHA à 6 BV : 9,62 et pHA à 7 BV : 5,31).

Au cours de cette expérimentation, le jus de canneberge a donc été soumis à une variation importante du pH ; ce qui a entraîné la modification de la couleur et la précipitation (autrement dit l'altération) de composés d'intérêt tels que les anthocyanes.

Le tableau 10 ci-dessous détaille :

- les concentrations des acides malique et quinique présents dans le jus de canneberge :
 - brut (c'est-à-dire le jus de canneberge à désacidifier) ;
 - désacidifié dans le récipient de réception lorsque 10 BV de jus de canneberge brut étaient passés au travers la colonne remplie de la résine 2 ;
 - désacidifié dans le récipient de réception lorsque 15 BV de jus de canneberge brut étaient passés au travers la colonne remplie de la résine 2.
- le ratio de la concentration d'acide quinique sur celle de l'acide malique.

	g/L		
Jus de canneberge	acide malique	acide quinique	ratio acide quinique/acide malique
brut	9,47	6,63	0,70
Désacidifié (10 BV)	5,11	5,91	1,16
Désacidifié (15 BV)	8,29	6,90	0,83

Tableau 10 détaillant les concentrations des acides malique et quinique dans le jus de canneberge brut, à 10 BV et 15 BV

Au vu du tableau 10, on relève qu'au cours de cette expérimentation de désacidification avec la résine 2 :

- les acides quinique et malique sont capturés par la résine 2 : leur concentration passe respectivement de 6,63 à 5,91 et de 9,47 à 5,11 lorsque le jus de canneberge est désacidifié jusqu'à 10 BV, c'est-à-dire juste après avoir atteint la valeur cible de 3,5 ;
- l'acide malique est plus fixé par la résine 2 que l'acide quinique. Le ratio passe de 0,7 à 0,83. L'acide quinique a donc moins d'affinité avec la résine 2.

En comparant les tableaux 8 et 10, on relève que :

- la résine 2 capture beaucoup moins l'acide quinique que la résine 1 ;

- la résine 2 a un peu moins de capacité d'échange que la résine 1. En effet, elle capture moins les acides malique et quinique que la résine 1.

5 C- DESACIDIFICATION DU JUS DE CANNEBERGE PAR CIRCULATION EN BOUCLE DANS UNE COLONNE D'ÉCHANGES D'ANIONS :

Les expérimentations de cette partie C ont été réalisées dans une colonne d'échanges d'anions avec circulation en boucle. Les résines 1 et 2 ont été
10 chacune chargées dans une colonne.

En sortie de colonne, l'effluent de jus de canneberge était réintroduit dans le bac d'alimentation.

La figure 2a représente de manière schématique le dispositif 10 dans lequel ont été effectuées ces expérimentations avec circulation en boucle du jus de
15 canneberge à désacidifier.

Avec une colonne remplie de la résine 1, cinq expérimentations ont été réalisées de manière à varier la charge de jus de canneberge à désacidifier (c'est-à-dire le volume de jus de canneberge à désacidifier mis en circulation en boucle).

Le pH mesuré du jus de canneberge désacidifié mesuré en sortie de
20 colonne 8b par le pH-mètre 18 est ci-après dénommé « pH2 ».

Le pH mesuré du jus de canneberge mesuré dans la cuve 2 par un pH-mètre non représenté sur la figure 2a est ci-après dénommé « pH1 ».

La 1^{ière} expérimentation a été réalisée avec une charge de jus de canneberge de 8 BV.

25 Pour cette 1^{ière} expérimentation, le tableau 11 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10
30 BV/heure et 250 BV/heure.

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	5,01	2,56	90	108,0
2	4,09	2,57	90	108,0
4	3,2	2,72	63	75,6
5	3,29	2,78	45	54,0
7	3,61	2,8	27	32,4
8	3,6	2,86	27	32,4
9	3,58	2,88	18	21,6
10	3,58	2,88	18	21,6
11	3,65	2,89	18	21,6
12	3,77	2,91	18	21,6
13	3,82	2,93	18	21,6
15	3,84	2,96	18	21,6
17	3,86	3,00	18	21,6
19	3,84	3,04	22,5	27,0
21	3,72	3,08	27	32,4
23	3,69	3,16	27	32,4
25	3,69	3,16	27	32,4
27	3,7	3,2	27	32,4
30	3,72	3,25	27	32,4
35	3,75	3,32	27	32,4
36	3,75	3,36	36	43,2
40	3,74	3,39	45	54,0
44	3,77	3,46	45	54,0
47	3,79	3,5	54	64,8

Tableau 11 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 8 BV

5 La figure 5 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 1^{ière} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 8 BV.

Au vu du tableau 11 et de la figure 5, on relève notamment que :

- 10
- le pH du jus de canneberge dans le récipient a atteint la valeur cible de 3,5 au bout de 47 minutes de circulation en boucle ; Cette 1^{ière} expérimentation correspond ainsi à une mise en œuvre du procédé de désacidification selon l'invention ;
 - aux temps 1 minute, puis 2 minutes, le pH du jus de canneberge en sortie de colonne était respectivement de 5,01, puis 4,09 ; ensuite après 4 minutes, il était de 3,2.

- le jus de canneberge a toujours eu en sortie de colonne un pH inférieur ou sensiblement égal à 5. Le procédé selon l'invention n'a donc pas altéré les composés d'intérêt tels que les anthocyanes.

La 2^{ième} expérimentation a été réalisée avec une charge de jus de canneberge de 10 BV.

Pour cette 2^{ième} expérimentation, le tableau 12 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	3,78	2,48	100	120
2	3,21	2,53	80	96
3	3,24	2,56	60	72
4	3,26	2,59	50	60
6	3,35	2,63	40	48
8	3,44	2,67	30	36
10	3,45	2,70	30	36
12	3,5	2,72	20	24
15	3,62	2,76	20	24
20	3,59	2,82	20	24
25	3,57	2,87	20	24
30	3,55	2,92	20	24
35	3,67	2,95	10	12
40	3,75	2,98	10	12
50	3,75	3,05	10	12
60	3,73	3,10	10	12
80	3,68	3,19	10	12
120	3,63	3,31	10	12
150	3,61	3,35	10	12
180	3,6	3,37	10	12
240	3,59	3,39	10	12

Tableau 12 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 10 BV

La figure 6 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 2^{ème} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 10 BV.

Au vu du tableau 12 et de la figure 6, on relève notamment que :

- 5 - le jus de canneberge a toujours eu en sortie de colonne un pH inférieur à 4. Le procédé selon l'invention n'a donc pas altéré les composés d'intérêt tels que les anthocyanes.
- au bout de 240 minutes d'expérimentation, le pH du jus de canneberge dans le récipient a atteint une valeur sensiblement constante de l'ordre de 3,39, qui est donc très proche de la valeur
- 10 - cette 2^{ème} expérimentation correspond ainsi à une mise en œuvre du procédé de désacidification selon l'invention.

La 3^{ème} expérimentation a été réalisée avec une charge de jus de

15 canneberge de 9 BV.

Pour cette 3^{ème} expérimentation, le tableau 13 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en
- 20 mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	4,09	2,50	100	120
1,5	3,33	2,52	70	84
3	3,37	2,58	50	60
5	3,41	2,64	40	48
7	3,48	2,69	30	36
10	3,49	2,76	30	36
15	3,68	2,83	30	36
20	3,65	2,91	20	24
30	3,63	3,04	20	24
50	3,66	3,24	20	24
70	3,68	3,44	20	24
90	3,71	3,44	20	24
110	3,71	3,50	30	36

Tableau 13 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 9BV

La figure 7 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 3^{ième} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 9 BV.

Au vu du tableau 13 et de la figure 7, on relève notamment que :

- 5 - le jus de canneberge a toujours eu en sortie de colonne un pH inférieur ou sensiblement égal à 4. Le procédé selon l'invention n'a donc pas altéré les composés d'intérêt tels que les anthocyanes.
- au bout de 110 minutes d'expérimentation, le pH du jus de canneberge dans le récipient a atteint la valeur cible de 3,5 ;
- 10 - cette 3^{ième} expérimentation correspond ainsi à une mise en œuvre du procédé de désacidification selon l'invention.

La 4^{ième} expérimentation a été réalisée avec une charge de jus de canneberge de 9 BV.

15 Pour cette 4^{ième} expérimentation, le tableau 14 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

20

25

30

35

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	4,66	2,49	310	40,4
3	3,62	2,57	310	40,4
4	3,66	2,58	310	40,4
7	3,63	2,64	200	26,1
9	3,8	2,67	130	17,0
11	4,06	2,7	130	17,0
13	4,12	2,73	130	17,0
15	4,1	2,76	130	17,0
17	4,01	2,78	130	17,0
19	3,96	2,81	130	17,0
25	3,8	2,88	130	17,0
28	3,87	2,92	100	13,0
31	3,83	2,95	100	13,0
34	3,94	2,97	100	13,0
45	3,85	3,06	100	13,0
55	3,78	3,12	100	13,0
70	3,67	3,21	100	13,0
85	3,6	3,27	100	13,0
100	3,54	3,32	100	13,0
120	3,5	3,35	100	13,0

Tableau 14 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 9BV

La figure 8 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 4^{ième} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 9 BV.

Au vu du tableau 14 et de la figure 8, on relève notamment que :

- le jus de canneberge a toujours eu en sortie de colonne un pH inférieur à 5. Le procédé selon l'invention n'a donc pas altéré les composés d'intérêt tels que les anthocyanes.
- au bout de 120 minutes d'expérimentation, le pH du jus de canneberge dans le récipient a atteint une valeur sensiblement constante de l'ordre de 3,35, qui est donc très proche de la valeur cible de 3,5 fixée ;
- cette 4^{ième} expérimentation correspond ainsi à une mise en œuvre du procédé de désacidification selon l'invention.

La 5^{ème} expérimentation a été réalisée avec une charge de 8 BV. Pour cette 5^{ème} expérimentation, le tableau 15 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) : les valeurs de pH1 et pH2 et le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure).

5 Dans cette 5^{ème} expérimentation, pendant les deux premières minutes, le débit de circulation du jus de canneberge dans la colonne était de 2,6 BV/heure, donc inférieur à 10 BV/heure.

10 Ainsi, pendant les deux premières minutes de cette 5^{ème} expérimentation, le procédé de désacidification selon l'invention n'a pas été mis en œuvre. Nous détaillons ci-dessous les conséquences que cela a eues sur le jus de canneberge à désacidifier.

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	8,66	2,52	20	2,6
2	8,92	2,54	20	2,6
3	3,28	2,65	400	52,2
4	3,33	2,68	300	39,1
6	3,39	2,72	200	26,1
10	3,56	2,81	200	26,1
14	3,55	2,90	200	26,1
16	3,54	2,99	200	26,1
18	3,55	3,03	200	26,1
20	3,55	2,90	200	26,1
24	3,56	3,10	200	26,1
28	3,53	3,18	230	30,0
30	3,54	3,22	230	30,0
34	3,54	3,28	260	33,9
37	3,56	3,33	260	33,9
40	3,57	3,38	300	39,1
44	3,58	3,44	350	45,7
45	3,59	3,45	350	45,7
49	3,6	3,50	400	52,2

Tableau 15 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 8 BV

15

La figure 9 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 5^{ème} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 9 BV.

Au vu du tableau 15 et de la figure 9, on relève notamment que :

- le fait que pendant les deux premières minutes de l'expérimentation (c'est-à-dire de la circulation en boucle du jus de canneberge), le débit était seulement de 2,6 BV/heure, cela a eu un impact sur la valeur du pH du jus de canneberge en sortie de colonne en début d'expérimentation qui était de plus de 8,5 (à savoir une valeur de pH à laquelle les composés d'intérêt tels que les anthocyanes sont très susceptibles d'être altérés) ;
- dès que le débit a été augmenté passant de 2,6 BV/heure à 52,2 BV/heure, le pH du jus de canneberge est immédiatement passé de 8,92 à 3,28, c'est-à-dire le jus de canneberge a atteint une valeur de pH à laquelle les composés d'intérêt ne sont pas altérés.
- au bout de 49 minutes d'expérimentation, le pH du jus de canneberge dans le récipient a atteint la valeur cible de 3,5.

Ainsi, cette 5^{ième} expérimentation témoigne de l'importance que le débit de circulation du jus de canneberge doit être d'au moins 10 BV/heure, mais également de sa régulation, et tout particulièrement en début d'expérimentation où il doit être élevé pour que le jus de canneberge n'ait pas en sortie de colonne un pH supérieur aux valeurs auxquelles les composés d'intérêt tels que les anthocyanes sont susceptibles d'être altérés.

Avec une colonne remplie de la résine 2, trois expérimentations ont été réalisées de manière à varier la charge de jus de canneberge à désacidifier (c'est-à-dire mis en circulation en boucle).

La 1^{ière} expérimentation a été réalisée avec une charge de 6 BV.

Pour cette 1^{ière} expérimentation, le tableau 16 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

30

35

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	9,58	2,50	100	120
2	4,84	2,62	80	96
3	4,15	2,72	80	96
4	4,21	2,81	60	72
5	4,24	2,89	60	72
6	4,16	2,97	60	72
7	4,11	3,04	60	72
8	4,07	3,13	60	72
10	3,99	3,26	60	72
12	3,91	3,37	60	72
14	3,85	3,44	60	72
16	3,82	3,49	60	72
17	3,8	3,51	60	72
18	3,79	3,52	60	72

Tableau 16 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 6 BV

La figure 10 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 1^{ière} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 6 BV.

Au vu du tableau 16 et de la figure 10, on relève notamment que :

- malgré un débit de circulation élevé de 120 BV/heure en début d'expérimentation, la valeur de pH du jus de canneberge en sortie de colonne était de 9,58 (à savoir une valeur de pH à laquelle les composés d'intérêt tels que les anthocyanes sont très susceptibles d'être altérés) ;
- ensuite, après 2 minutes d'expérimentation, les valeurs de pH du jus de canneberge ont toujours été inférieures à 5 (c'est-à-dire des valeurs de pH auxquelles les composés d'intérêt ne sont pas susceptibles d'être altérés) ;
- ainsi, la 1^{ière} minute d'expérimentation, malgré un débit de circulation très élevé, a pu être préjudiciable aux composés d'intérêt ;
- avec une charge de 6 BV de jus de canneberge et la résine 2, un débit de circulation plus élevé que 120 BV/heure et/ou un autre dimensionnement de la colonne devraient être mis en œuvre pour éviter qu'en début d'expérimentation des composés d'intérêt ne

soient altérés du fait que le pH du jus de canneberge en sortie de colonne est supérieur à 9 ;

- au bout de 17 minutes d'expérimentation, le pH du jus de canneberge dans le récipient a atteint la valeur cible de 3,5.

5 La 2^{ème} expérimentation a été réalisée avec une charge de 8 BV.

Pour cette 2^{ème} expérimentation, le tableau 17 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure.

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1	6,83	2,47	100	120
1,5	4,18	2,50	100	120
2	3,77	2,54	100	120
2,5	3,68	2,59	80	96
3	3,66	2,62	80	96
4	3,59	2,70	40	48
5	3,62	2,75	40	48
6	3,63	2,80	30	36
7	3,6	2,85	20	24
8	3,59	2,90	10	12

Tableau 17 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 8 BV

15

La figure 11 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 2^{ème} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 8 BV.

Au vu du tableau 17 et de la figure 11, on relève notamment que :

- malgré un débit de circulation élevé de 120 BV/heure en début d'expérimentation, la valeur de pH du jus de canneberge en sortie de colonne était de 6,83 (à savoir une valeur de pH moyennement acceptable car des composés d'intérêt tels que les anthocyanes sont susceptibles d'être altérés) ;
- ensuite, après 1,5 minutes d'expérimentation, les valeurs de pH du jus de canneberge ont toujours été inférieures à 4,55 (c'est-à-dire des

25

valeurs de pH auxquelles les composés d'intérêt ne sont pas susceptibles d'être altérés) ;

- la valeur cible de 3,5 n'a pas été atteinte au cours de cette 2^{ième} expérimentation ;
- 5 - ainsi au cours de cette 2^{ième} expérimentation, outre le fait que des composés d'intérêt ont pu être altérés, le débit de circulation du jus de canneberge n'a pas été ajusté de telle sorte que le pH du jus de canneberge augmente jusqu'à la valeur cible de 3,5 qui avait été fixée.

10 La 3^{ième} expérimentation a été réalisée avec une charge de 10 BV.

Pour cette 3^{ième} expérimentation, le tableau 18 ci-dessous détaille en fonction du temps (exprimé en minutes) :

- les valeurs de pH1 et pH2 ;
- le débit de jus de canneberge circulant dans la colonne (exprimé en mL/minutes et en BV/heure). Le débit est toujours compris entre 10
- 15 BV/heure et 250 BV/heure.

Temps (minutes)	pH2	pH1	Débit (mL/minute)	Débit (BV/heure)
1,5	3,96	2,54	100	120
2	4,41	2,51	100	120
3	3,61	2,59	80	96
4	3,53	2,59	60	72
5	3,52	2,71	60	72
8	3,51	2,81	40	48
9	3,48	2,88	40	48
11	3,45	2,92	30	36
13	3,43	2,94	20	24
16	3,45	2,97	10	12

Tableau 18 détaillant les valeurs de pH2, pH1 et du débit de circulation jus de canneberge avec une charge de 10 BV

20

La figure 12 est un graphique représentant l'évolution de pH1, pH2 et du débit exprimé en BV/heure en fonction du temps pour cette 3^{ième} expérimentation avec circulation en boucle avec une charge de jus de canneberge de 10 BV.

Au vu du tableau 18 et de la figure 12, on relève notamment que :

- le jus de canneberge a toujours eu en sortie de colonne un pH inférieur à 4,5. Le procédé selon l'invention n'a donc pas altéré les composés d'intérêt tels que les anthocyanes ;
- la valeur cible de 3,5 n'a pas été atteinte au cours de cette 3^{ième} expérimentation.
- avec cette 3^{ième} expérimentation, le débit de circulation du jus de canneberge n'a pas été ajusté de telle sorte que le pH du jus de canneberge augmente jusqu'à la valeur cible de 3,5 qui avait été fixée.

5

10

Le tableau 19 est un tableau récapitulatif qui détaille selon les expérimentations réalisées (à savoir les expérimentations E1 à E5 avec la résine 1 et les expérimentations E'1 à E'3 avec la résine 2) :

- le volume jus de canneberge mis en circulation en boule pour être désacidifié, autrement dit la charge de jus de canneberge à désacidifier. Ce volume est exprimé en BV ;
- l'indice de concentration exprimé en degrés Brix (°Bx) ;
- le pH final à l'issue de l'expérimentation ;
- la durée de l'expérimentation ;
- la densité optique à 420 nm, 520 nm, 620 nm et 280 nm ;
- l'intensité et la nuance ;
- la densité optique relative à 420 nm, 520 nm, 620 nm et 280 nm ;
- l'intensité relative et la nuance relative ;
- les concentrations en acide malique et en acide quinique dans le jus de canneberge désacidifié ;
- le ratio de ces concentrations en acide malique et en acide quinique.

15

20

25

En outre, dans une colonne intitulée « Jus brut » sont rappelées les caractéristiques du jus de canneberge brut, c'est-à-dire avant sa désacidification.

La densité optique a été mesurée par spectrophotométrie UV- visible

Le paramètre de l'intensité correspond à la somme des valeurs de la

30

densité optique à 420 nm, 520 nm et 620 nm.

Le paramètre de la nuance correspond au ratio de la densité optique à 420 nm sur celle à 520 nm.

La densité optique à 280 nm fournit une indication sur la concentration des cycles carbonés et doubles liaison qui est donc proportionnelle à la concentration des molécules fonctionnelles.

35

Les densités optiques relatives correspondent aux densités optiques divisées par l'indice de concentration exprimé en degrés Brix du jus de canneberge correspondant. Ces valeurs de densité optique relative tiennent compte de l'effet de dilution du fait de la présence d'eau dans la colonne. Il en est de même pour les
5 valeurs d'intensité relative et de nuance relative.

Les concentrations en acides malique et quinique ont été déterminées par HPLC avec l'appareillage qui a été décrit ci-dessus.

Au cours de toutes ces expérimentations mettant en œuvre le procédé selon l'invention avec les résines 1 et 2, il convient de noter qu'avec une régulation du
10 débit de circulation, le jus de canneberge a pu être désacidifié en passant d'une valeur de pH de 2,47 à des valeurs proches de la valeur cible de 3,5. Le débit de circulation initial doit être très élevé pour que le pH du jus de canneberge en sortie de colonne ne soit pas en début d'expérimentation trop élevé (et donc préjudiciable pour les
15 composés d'intérêt). Ensuite, le débit de circulation est graduellement réduit, puis stabilisé aux environs de 20 BV/heure pour la résine 1 et 70 BV/heure pour la résine 2. La résine 2 a une cinétique plus rapide que la résine 1 ; ce qui induit plus de difficulté pour réguler le pH du jus de canneberge en sortie de colonne, et tout particulièrement en début d'expérimentation.

20

25

30

35

	Jus brut	Résine 1					Résine 2		
		E1	E2	E3	E4	E5	E'1	E'2	E'3
Volume de la résine (mL)		50	50	50	460	460	50	50	50
V produit		8	10	9	9	8	6	8	10
Brix (°B)	7,6	5,4	5,4	5,3	5,4	7,4	5,0	5,6	5,9
pH	2,47	3,50	3,39	3,50	3,35	3,50	3,52	2,90	2,97
Temps (minutes)		47	240	110	120	49	18	8	16
ac. malique (g/L)	9,47	5,35	6,35	5,26	4,88	6,32	4,59	5,40	6,35
ac. quinique (g/L)	6,63	5,05	5,55	4,92	4,85	6,01	4,00	4,73	5,55
ratio acide malique/acide quinique	0,70	0,94	0,87	0,94	0,99	0,95	0,87	0,88	0,87
Densité optique :									
420 nm	1,625	1,240	1,240	1,030	1,390	1,830	0,560	0,925	1,130
520 nm	2,705	2,16	2,390	1,910	2,545	2,770	1,115	2,085	2,675
620 nm	0,230	0,175	0,160	0,150	0,220	0,279	0,065	0,065	0,090
280 nm	29,320	-	-	-	-	25,020	-	-	-
intensité	4,560	3,580	3,790	3,090	4,160	4,880	1,740	3,080	3,900
nuance	0,600	0,570	0,520	0,540	0,550	0,660	0,500	0,440	0,420
Densité optique relative :									
420 nm	0,21	0,23	0,23	0,19	0,26	0,25	0,11	0,17	0,19
520 nm	0,36	0,40	0,44	0,36	0,47	0,37	0,22	0,37	0,45
620 nm	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,01	0,01	0,02
280 nm	3,86	-	-	-	-	3,38	-	-	-
intensité relative	0,60	0,66	0,70	0,58	0,77	0,66	0,29	0,14	0,11
nuance relative	0,08	0,11	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10	0,08	0,07

Tableau 19 récapitulatif des résultats des 8 expérimentations mettant en œuvre le procédé de désacidification selon l'invention

Au vu du tableau 19, nous relevons que :

- 5 - la résine 1 a une capacité d'échange 50% plus importante que la résine 2. En effet, avec la résine 1, il est possible de désacidifier environ jusqu'à 9 BV du jus de canneberge en maintenant le pH à 3,5, alors qu'il faut limiter la charge à 6 BV avec la résine 2 pour garantir le niveau de 3,5 unités pH ;

- dans ces conditions, la résine 2 entraîne une diminution de l'intensité colorée importante : le jus brut étant à 0,60 et atteint 0,77 à pH 3,5 avec la résine 1 mais seulement 0,29 avec la résine 2 ;
- le procédé selon l'invention augmente le ratio de la concentration de l'acide quinique sur celle de l'acide malique : il passe de 0,7 à 0,9- 1 dans le jus désacidifié.
- l'acide malique diminue en concentration nettement plus que l'acide quinique.

La figure 13 est un graphique représentant la variation de la durée de l'expérimentation, du pH à l'issue de l'expérimentation en fonction de la charge de jus de canneberge à désacidifier pour les 5 expérimentations réalisées avec la résine 1.

Au vu du graphique de la figure 13, on relève que la charge optimale de jus de canneberge à désacidifier lorsque la colonne est remplie de la résine 1 est 9 BV.

La figure 14 est un graphique représentant la variation de la durée de l'expérimentation, du pH à l'issue de l'expérimentation en fonction de la charge de jus de canneberge à désacidifier pour les 3 expérimentations réalisées avec la résine 2.

Au vu de ce graphique de la figure 14, on relève que la charge optimale de jus de canneberge à désacidifier lorsque la colonne est remplie de la résine 2 est 6 BV.

Pour la 3^{ème} expérimentation avec la résine 1, la saturation de la résine a été effectuée avec 2BV d'acide chlorhydrique (1 mol/L - 73g/L de résine) à un débit de 2 BV/heure selon un mode ascendant (« up flow »), suivie d'un rinçage lent avec 2 BV d'eau à un débit 2 BV/heure selon un mode ascendant (« up flow »).

Au cours de la saturation, les acides fixés par la résine sont libérés par le passage d'acide chlorhydrique.

Le tableau 20 ci-dessous détaille les concentrations en chlorures, acide malique et quinique dans l'effluent récupéré à la sortie de la résine 1, et ce en fonction du BV d'acide chlorhydrique, puis d'eau ayant circulé dans la résine 1 pour respectivement la saturer et la rincer. Le BV est exprimé de manière cumulée. Cela permet ainsi de suivre l'évolution de la concentration en chlorure, acides malique et quinique en fonction de l'avancée de la saturation de la résine 1, puis de son rinçage.

phase	BV	Concentration en chlorures (g/L)	Concentration en acide malique g/L	Concentration en acide quinique g/L
Acide chlorhydrique	0,5	0,00	0,10	0,67
	1	0,00	0,10	0,63
	1,5	0,00	0,16	0,86
	2	0,00	8,56	2,95
Eau	2,5	0,00	15,48	2,41
	3	1,10	16,49	2,22
	3,5	0,50	9,83	1,47
	4	0,30	4,77	0,78

Tableau 20 détaillant les concentrations en chlorures, acides malique et quinique au cours de la saturation en acide chlorhydrique, puis du rinçage de la résine 1

La figure 15 est un graphique de l'évolution de la concentration en chlorures, acide malique et acide quinique en fonction du BV cumulé d'acide chlorhydrique, puis d'eau.

Pour la 1^{ière} expérimentation avec la résine 2, la saturation de la résine a été effectuée avec 2BV d'acide chlorhydrique (1mol/L ; 73g/L de résine) à un débit de 2 BV/heure selon un mode ascendant (« up flow »), suivie d'un rinçage lent avec 2 BV d'eau à un débit 2 BV/heure selon un mode ascendant (« up flow »).

Le tableau 21 ci-dessous détaille les concentrations en chlorures, acide malique et quinique dans l'effluent récupéré à la sortie de la résine 2, et ce en fonction du BV d'acide chlorhydrique, puis d'eau ayant circulé dans la résine 2 pour respectivement la saturer et la rincer. Le BV est exprimé de manière cumulée.

phase	BV	Concentration en chlorures (g/L)	Concentration en acide malique g/L	Concentration en acide quinique g/L
Acide chlorhydrique	0,5	0,00	0,17	0,27
	1	0,00	0,15	0,22
	1,5	0,00	0,14	0,20
	2	0,00	0,90	0,17
Eau	2,5	9,70	27,70	0,00
	3	20,90	17,30	0,00
	3,5	13,10	7,53	0,00
	4	3,80	2,73	0,00

Tableau 21 détaillant les concentrations en chlorures, acides malique et quinique au cours de la saturation en acide chlorhydrique, puis du rinçage de la résine 2

La figure 16 est un graphique de l'évolution de la concentration en chlorures, acide malique et acide quinique en fonction du BV cumulé d'acide chlorhydrique, puis d'eau.

Au vu des tableaux 20 et 21 et des figures 15 et 16, on relève que :

- 5
- la résine 1 qui a une capacité d'échange plus importante que la résine 2 ne présente pratiquement pas d'excès de chlorures dans la fraction récupérée, alors qu'on mesure en moyenne 10 g/L de chlorures résiduel dans la fraction récupérée avec la résine 2. Environ 1/3 des chlorures n'est pas utilisé lors de la saturation avec la résine 2.

10

D – EXEMPLE DE FORMULATIONS DE SIROP DE GRENADINE

Le tableau 22 détaille ci-dessous :

15

- la formulation d'un sirop de grenadine contenant du jus de canneberge désacidifié avec le procédé selon l'invention, c'est-à-dire une « formulation selon l'invention » ;
- la formulation d'un sirop de grenadine équivalente qui est classiquement mise en œuvre, c'est-à-dire une « formulation comparative ».

20

	Formulation comparative (kg)	Formulation invention (kg)
Sirop d'isoglucose à 65/70 °Bx	3000	2700
Jus de canneberge à 55 °Bx désacidifié selon l'invention	0	300
Arôme de grenadine	20	20
Eau	850	905
Acide citrique en solution	55	0
Colorant E122	0,55	0
Arôme de vanille	1	0
Colorant E124	0,55	0
Masse totale	3927,1	3926

Tableau 22 détaillant les formulations de sirop de grenadine selon l'invention et comparative

L'acide citrique était en solution dans de l'eau à une concentration de 150 g/L.

La formulation de sirop de grenadine selon l'invention présente les avantages par rapport à la formulation équivalente comparative d'être dépourvue de tout colorant, ainsi que d'acide citrique qui est un additif alimentaire utilisé comme correcteur d'acidité mais aussi connu pour être la cause de problèmes dentaires.

E – EXEMPLE DE FORMULATIONS DE SIROP DE CANNEBERGE/FRAMBOISE

- Le tableau 23 détaille ci-dessous :
- la formulation d'un sirop de canneberge et de framboise contenant du jus de canneberge désacidifié avec le procédé selon l'invention, c'est-à-dire une « formulation selon l'invention » ;
 - la formulation d'un sirop de canneberge/framboise équivalente qui est classiquement mise en œuvre, c'est-à-dire une « formulation comparative ».

	Formulation comparative (kg)	Formulation invention (kg)
Jus de canneberge désacidifié selon l'invention	0	513,3
Jus de canneberge non désacidifié 65 °Bx	14	14
Sirop d'isoglucose 65 °Bx	3000	2700
Jus de raisin rouge 65 °Bx	15	0
Acide citrique en solution	185	0
Arôme de framboise et de canneberge	8,6	8,6
Colorant E124	0,3	0
Jus de sureau 65 °Bx	13	0
Jus de framboise 65 °Bx	15	15
Masse totale	3250,9	3250,9

Tableau 23 détaillant les formulations de sirop de canneberge/framboise selon l'invention et comparative

La formulation du sirop de canneberge et de framboise selon l'invention, présente les avantages par rapport à la formulation équivalente comparative :

- d'être dépourvue de colorant E124 et d'acide citrique ;
- une partie du sucre du sirop d'isoglucose, ainsi que le sucre des sirops de sureau et de raisin ont été remplacés par le jus de canneberge désacidifié selon le procédé selon l'invention.

Il est à noter que la formulation comparative comprend du jus de canneberge non désacidifié.

Le fait d'avoir désacidifié le jus de canneberge avec le procédé selon l'invention permet de disposer d'une formulation de sirop de canneberge et de framboise qui comprend plus de jus de canneberge que la formulation équivalente comparative, et donc de mieux valoriser le jus de canneberge.

La formulation de sirop de canneberge et de framboise est perçue comme plus naturelle. Elle permet en outre de déclarer une teneur en jus de fruits rouges plus importante que la formulation comparative dont la teneur en fruits rouges consiste en la teneur en jus de canneberge non désacidifié additionnée à celle de l'arôme de framboise et de canneberge.

F – FORMULATION DE SORBET DE CANNEBERGE

Le tableau 24 ci-dessous détaille une formulation de sorbet à base de canneberge désacidifié avec le procédé selon l'invention.

	Quantité (g)
Jus de canneberge désacidifié 7,6 °Bx	930
Arômes naturels	10
Sirop de fructose 70 °Bx	60
Total	1000

Tableau 24 détaillant une formulation de sorbet à base de jus de canneberge désacidifié selon l'invention

La faible acidité du jus de canneberge désacidifié avec le procédé selon l'invention permet de réaliser une formulation de sorbet contenant ce jus de canneberge en quantité importante (teneur massique 93% par rapport à la masse totale du sorbet). Les quantités de sirop de fructose et d'arômes naturels très faibles (respectivement des teneurs massiques 1% et 6% par rapport à la masse totale du

sorbet), ainsi que l'absence de tout additif alimentaire et de colorant dans la formulation de sorbet témoignent d'un produit très naturel et "pur fruits".

G – FORMULATION DE SAUCE CULINAIRE DE TYPE BARBECUE

5

Dans cet exemple de produit salé, les notes fruitées de la canneberge sans ses inconvénients d'acidité et d'astringence sont associées à des notes traditionnelles de type barbecue, à savoir fumées, apportant un équilibre sucré/salé à la sauce.

10

Tous les ingrédients de la sauce détaillés dans le tableau 25 ci-dessous ont été mixés et thermisés à 85°C pendant 5 minutes afin de préserver la fraîcheur du produit qui a ensuite été pasteurisé et conditionné de manière aseptique.

	Quantité (g)
Jus de canneberge désacidifié 7,6 °Brix	550
Jus de canneberge désacidifié 55 °Brix	255
sel	87
Arômes naturels (oignon frit et épices)	12
Arômes fumés et viande (oignon frit et épices)	5
Total	1000

Tableau 25 détaillant une formulation de sauce culinaire de type barbecue à base de

15 *jus de canneberge désacidifié selon l'invention*

REVENDEICATIONS

1. Procédé de désacidification d'un jus de fruit qui est réalisé dans un dispositif (1,10,100,1000) de désacidification qui comprend au moins :

- 5
- un récipient (2) configuré pour contenir un jus de fruit à désacidifier qui comprend au moins un composé d'intérêt,
 - un récipient de réception du jus de fruit désacidifié, et
 - une colonne (8) contenant une résine échangeuse d'anions, ladite
- 10
- colonne (8) présentant une entrée de colonne (8a) et une sortie de colonne (8b),

ledit procédé comprend au moins une étape qui consiste à faire circuler au moins une fois ledit jus de fruit à désacidifier dans ladite colonne (8) de manière à obtenir un jus de fruit désacidifié,

ledit procédé se caractérise en ce que le débit de circulation dudit jus de fruit dans la

15

colonne (8) est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure (« BV » étant l'acronyme anglophone pour « bed volume », c'est-à-dire le volume de résine dans la colonne) et est ajusté de telle sorte que :

- le pH du jus de fruit en sortie de colonne (8b) ne dépasse pas une
- 20
- valeur de pH seuil à partir de laquelle le au moins un composé d'intérêt est altéré,
- le pH du jus de fruit dans le récipient de réception du jus de fruit désacidifié augmente jusqu'à une valeur de pH déterminée.

2. Procédé de désacidification selon la revendication 2, caractérisé en ce

25

que le débit de circulation du jus de fruit dans la colonne (8) est ajusté au moyen d'un régulateur PID (« PID » étant l'acronyme pour « Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur ») dont est équipé le dispositif de désacidification (1,10,100,1000).

3. Procédé de désacidification selon la revendication 2, caractérisé en ce

30

que le dispositif de désacidification (1,10,100,1000) comprend en outre une pompe (6) et un pH-mètre (18) pour mesurer le pH du jus de fruit désacidifié en sortie de la colonne (8b) et en ce qu'à partir des valeurs de pH mesurées par ledit pH-mètre (18) et que reçoit le régulateur PID, ledit régulateur PID, à partir d'un algorithme de calcul, délivre un signal de commande de débit à la pompe (6) de manière à ce que le débit

35

de circulation dudit jus de fruit dans la colonne (8) est compris entre 10 BV/heure et 250 BV/heure et est ajusté de telle sorte que :

- le pH du jus de canneberge en sortie de colonne (8b) ne dépasse pas une valeur de pH seuil à partir de laquelle le au moins un composé d'intérêt est altéré,
- le pH du jus de canneberge dans le récipient de réception du jus de canneberge désacidifié augmente jusqu'à une valeur de pH déterminée.

5
10 4. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dispositif de désacidification (1000) comprend une pluralité de colonnes (8), de préférence entre 2 et 10 colonnes (8).

15 5. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on fait circuler en boucle ledit jus de fruit à désacidifier entre ledit récipient (2) configuré pour contenir le jus de fruit à désacidifier et la colonne (8), ledit récipient (2) configuré pour contenir le jus de fruit à désacidifier et le récipient de réception du jus de canneberge désacidifié étant un même et unique récipient (2).

20 6. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on on fait circuler partiellement en boucle ledit jus de fruit à désacidifier de telle manière qu'à la sortie de colonne (8b) :

- une première partie du jus de fruit désacidifié réintègre le récipient (2) configuré pour contenir le jus de fruit à désacidifier, et qu'
- une deuxième partie du jus de fruit désacidifié intègre le récipient de

25 réception du jus de canneberge désacidifié.

30 7. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on fait circuler une seule fois le jus de fruit à désacidifier dans ladite colonne (8).

8. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 ou 7, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'anions est une résine échangeuse d'anions faibles, de préférence de type acrylique.

9. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 ou 8, caractérisé en ce que le au moins un composé d'intérêt est choisi parmi les composés polyphénoliques.

5 10. Procédé de désacidification selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le fruit est choisi parmi la pomme, l'abricot, la banane, le melon, le pomelo, le citron, la mangue, la nectarine, l'orange, la papaye, la pêche, le kaki, l'ananas, la prune, la grenade, la mandarine, la pastèque, la mûre, la myrtille, la cerise, la canneberge, la groseille, la groseille à maquereau, le raisin, la
10 framboise, la fraise, la cerise de la Barbade, les graines de guarana et l'airelle rouge.

11. Procédé de désacidification selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fruit est la canneberge.

15 12. Composition alimentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend du jus de fruit désacidifié selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Composition alimentaire selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi les boissons, les sorbets, les glaces, les sauces, les garnitures
20 à desserts et les vinaigrettes.

14. Composition nutraceutique, caractérisée en ce qu'elle comprend du jus de fruit désacidifié selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à
25 11.

15. Composition qui comprend du jus de canneberge désacidifié selon le procédé selon la revendication 11 pour son utilisation dans la prévention des infections urinaires.

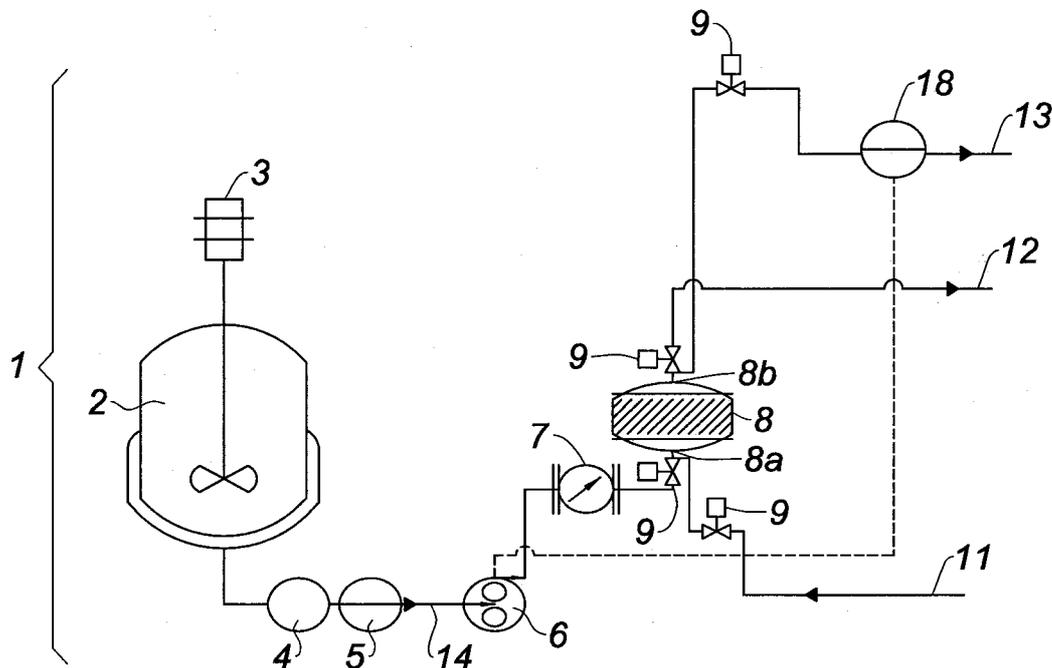


Fig. 1

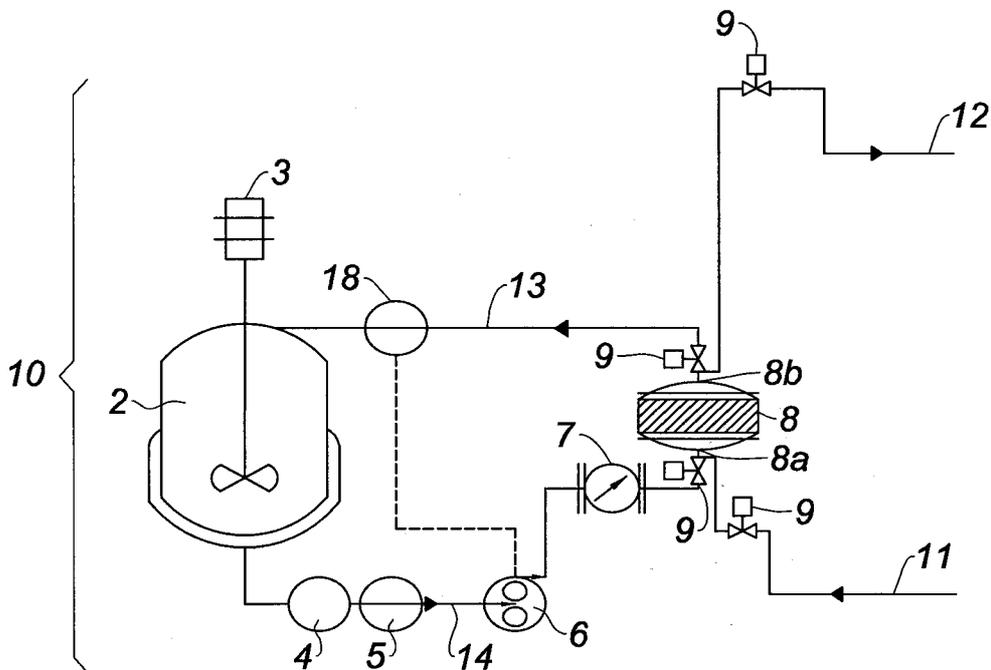


Fig. 2a

2 / 9

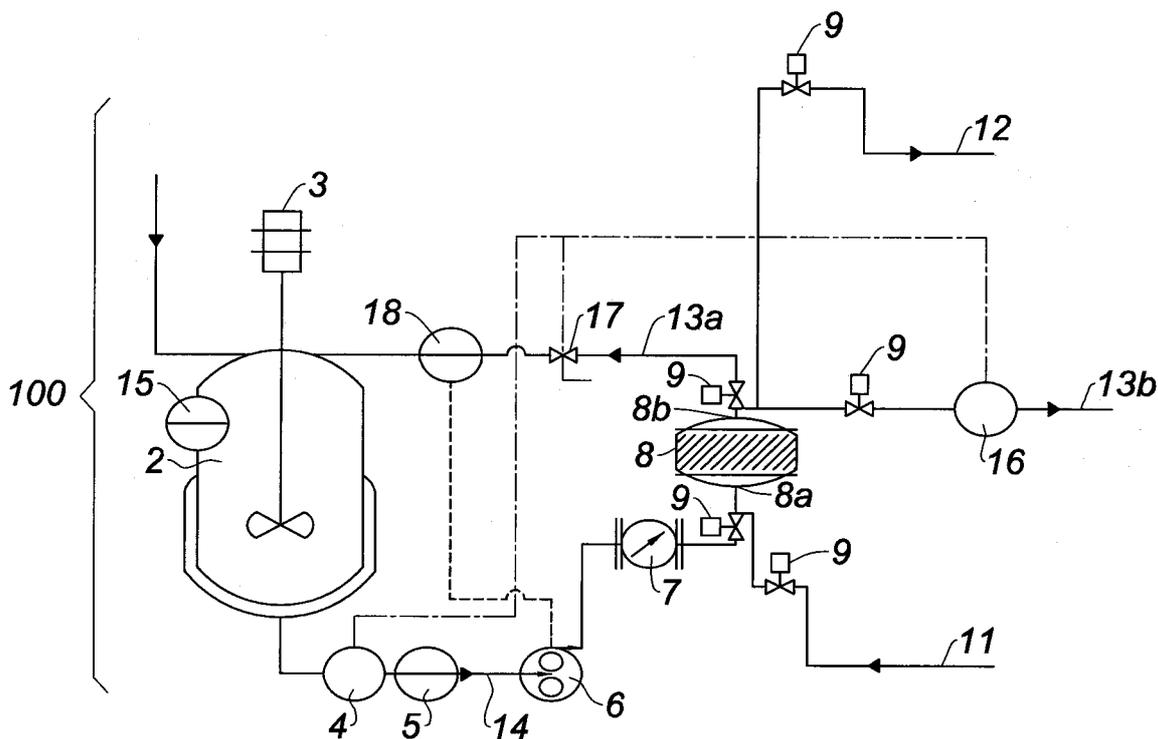


Fig. 2b

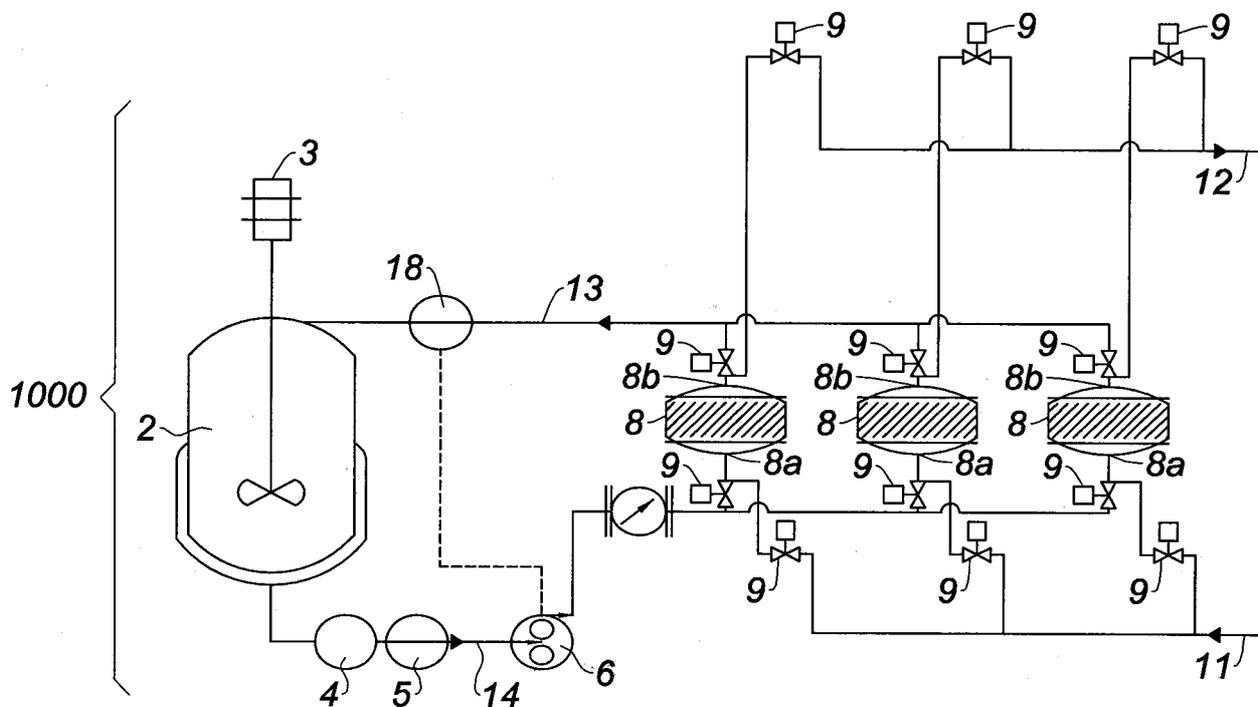


Fig. 2c

3/9

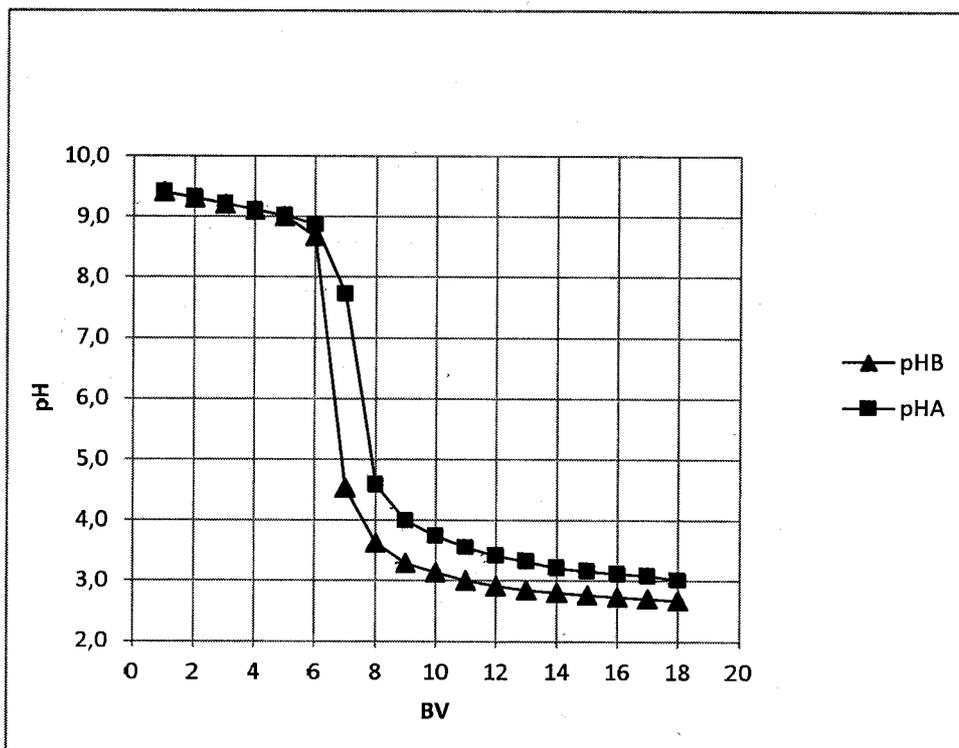


FIG. 3

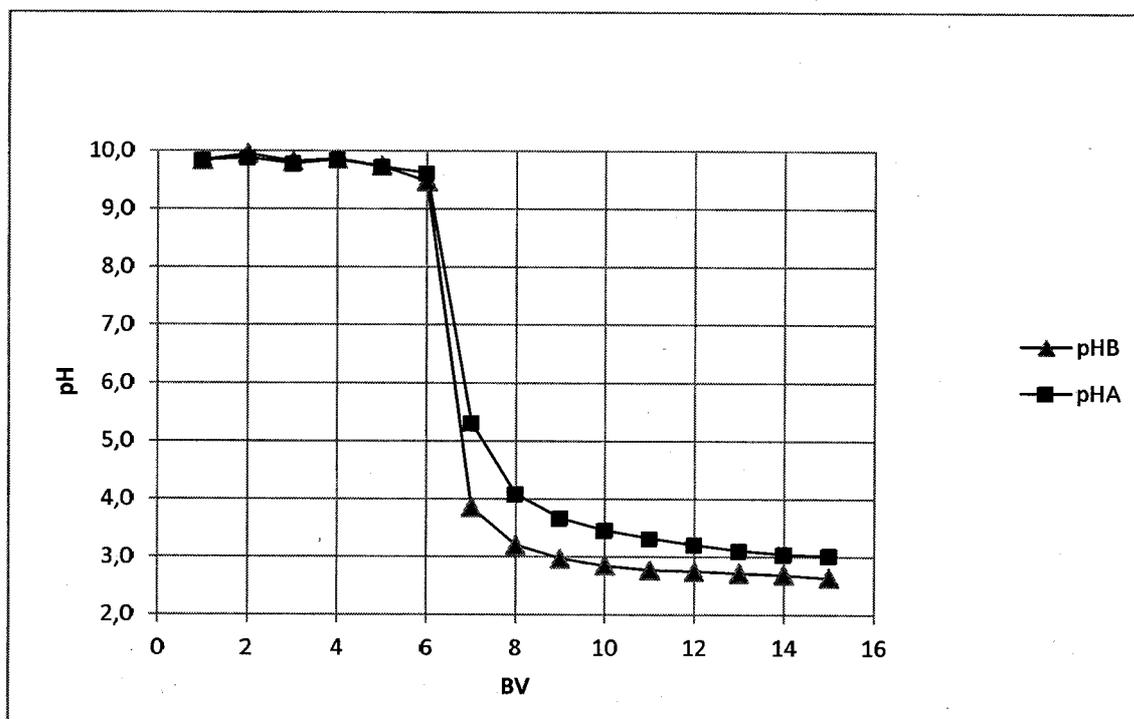


FIG. 4

4/9

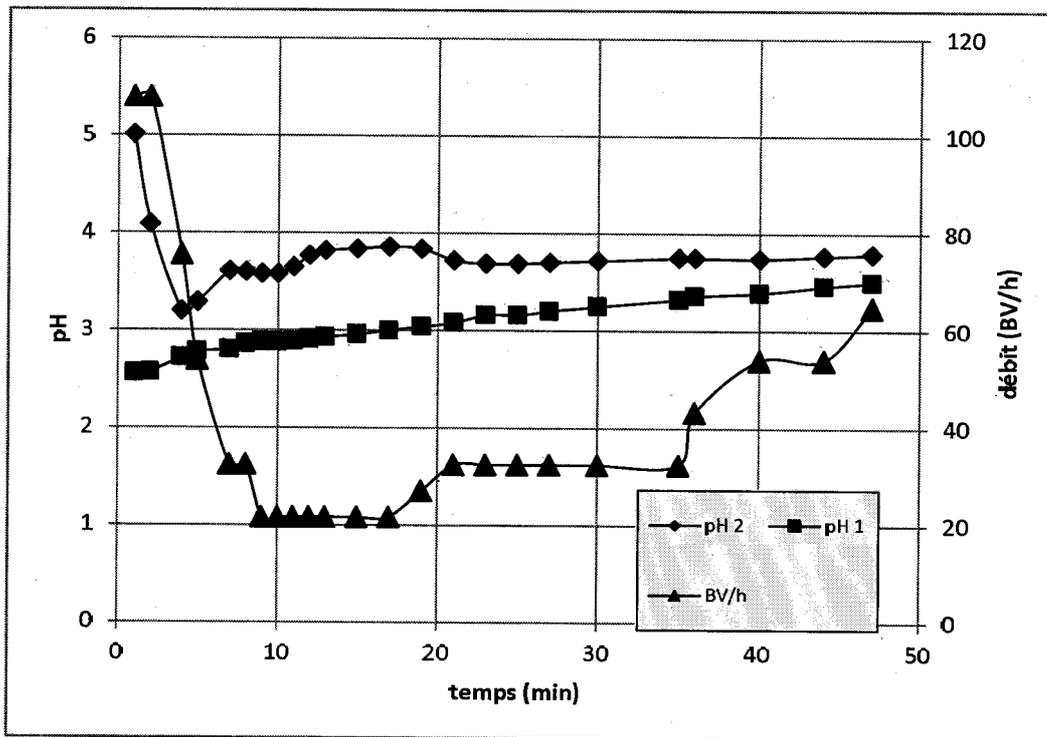


FIG. 5

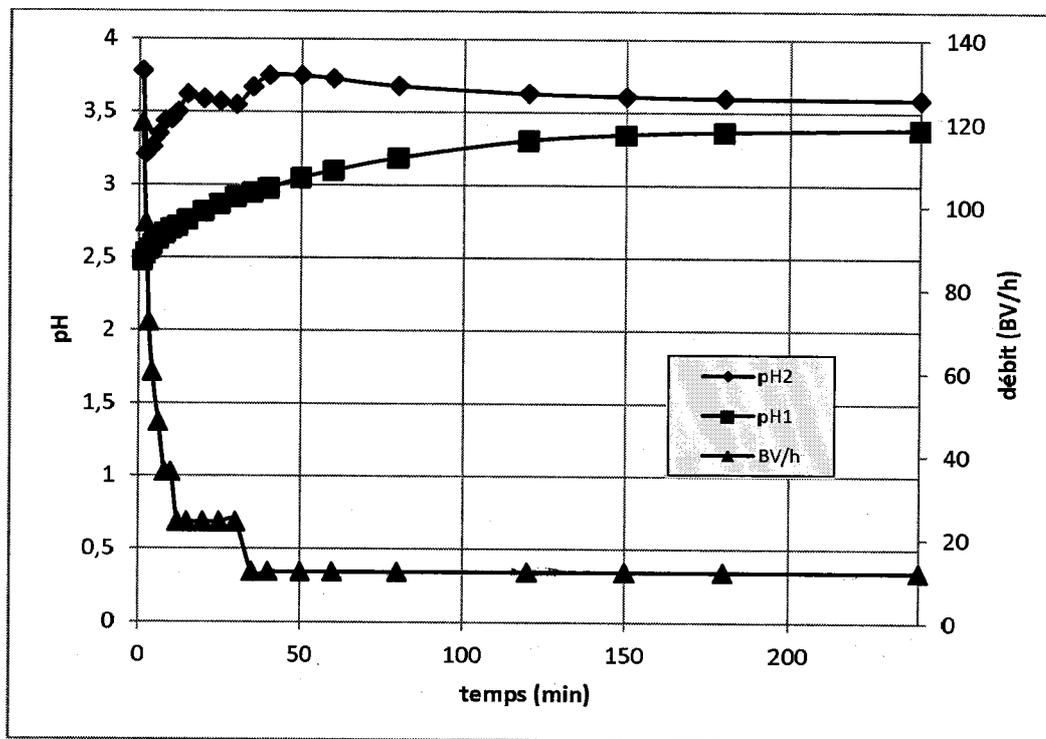


FIG. 6

5/9

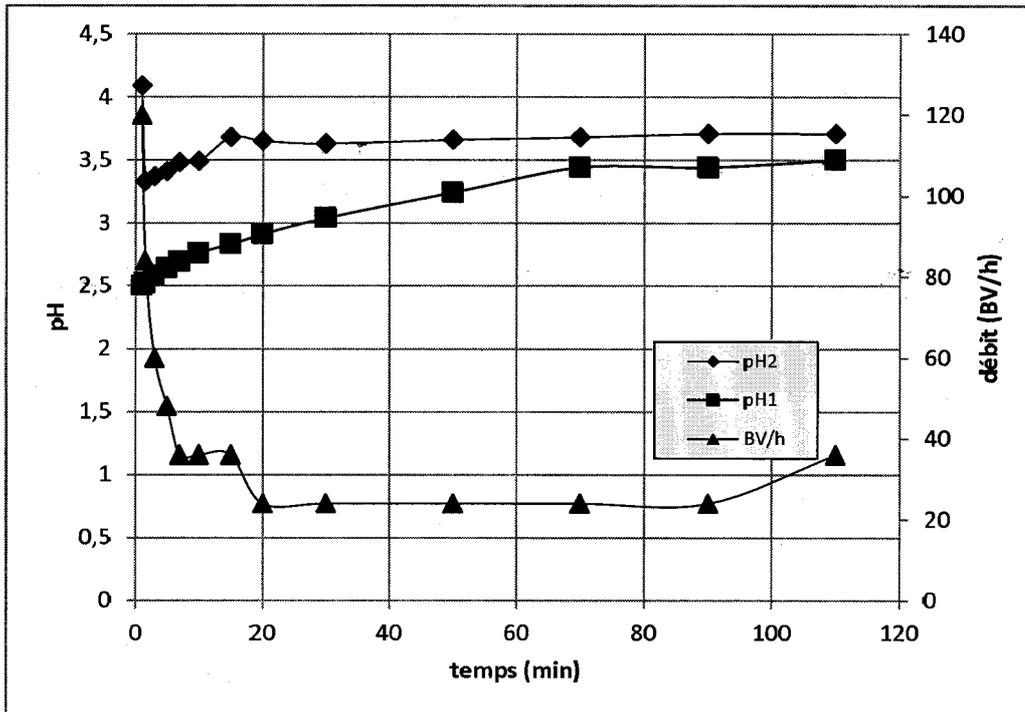


FIG. 7

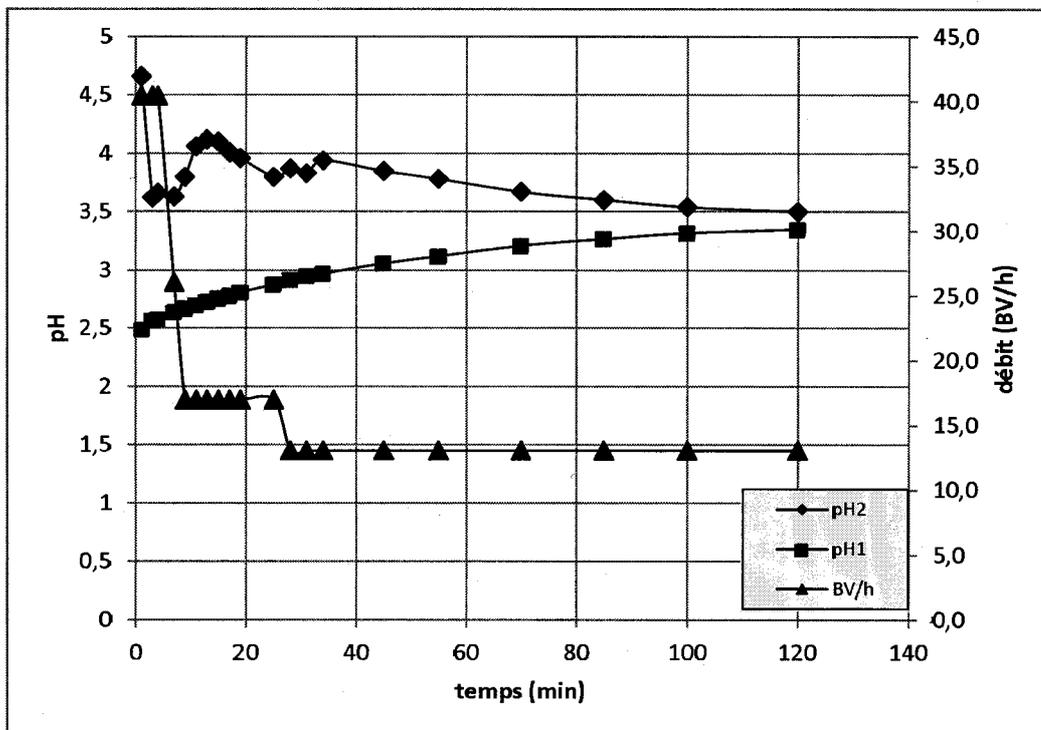


FIG. 8

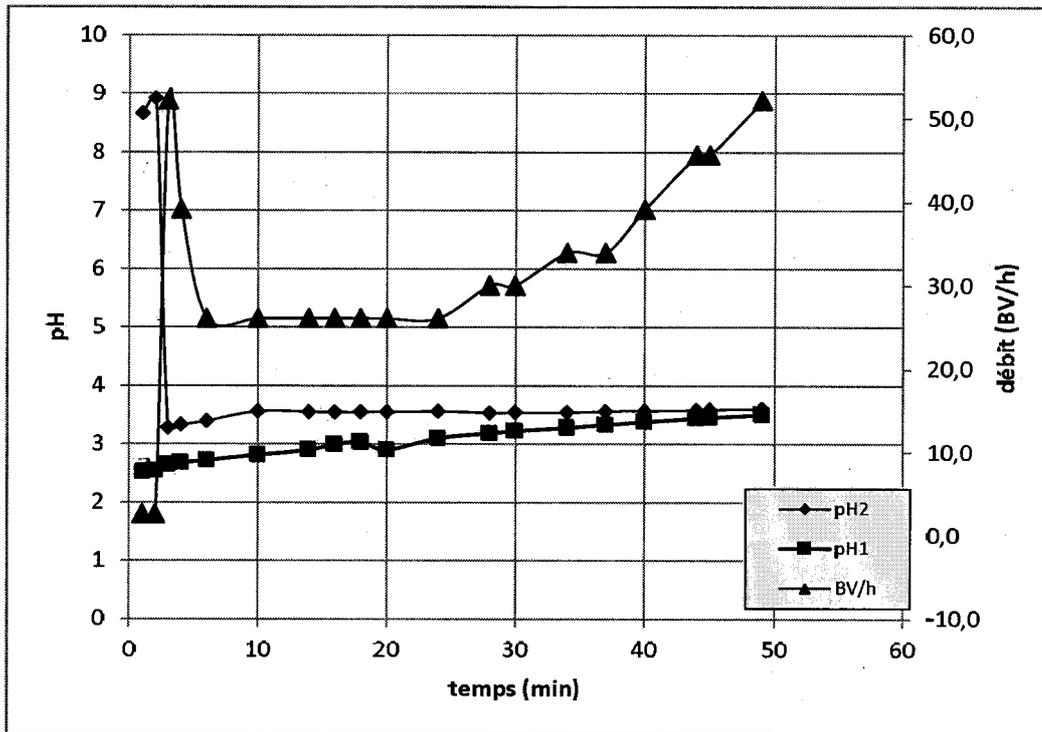


FIG. 9

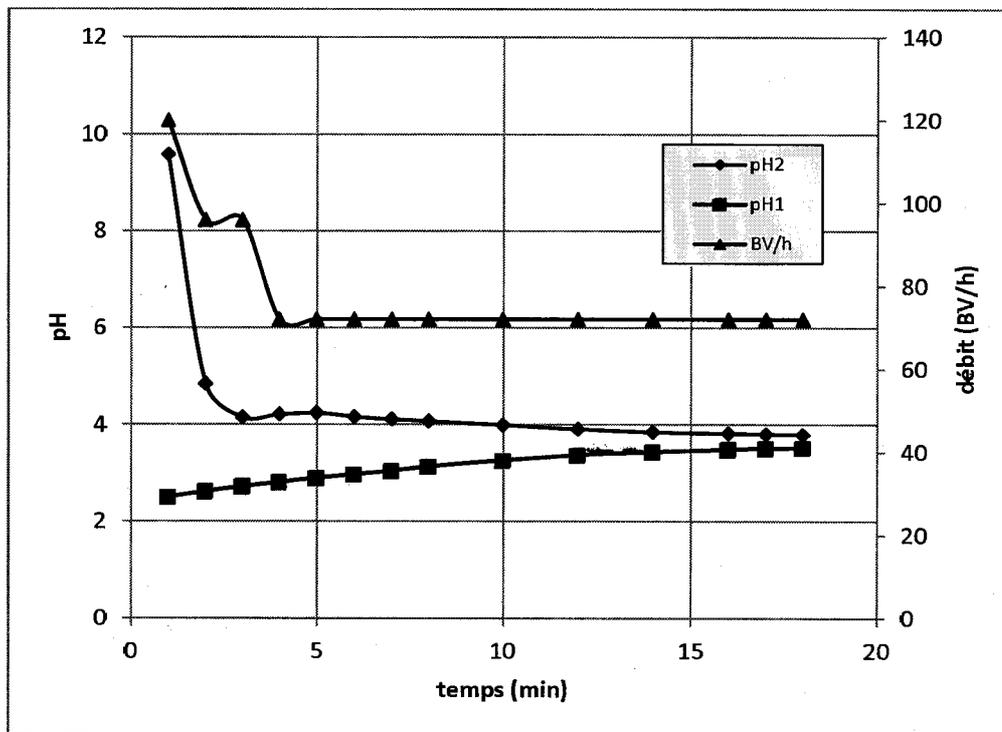


FIG. 10

7/9

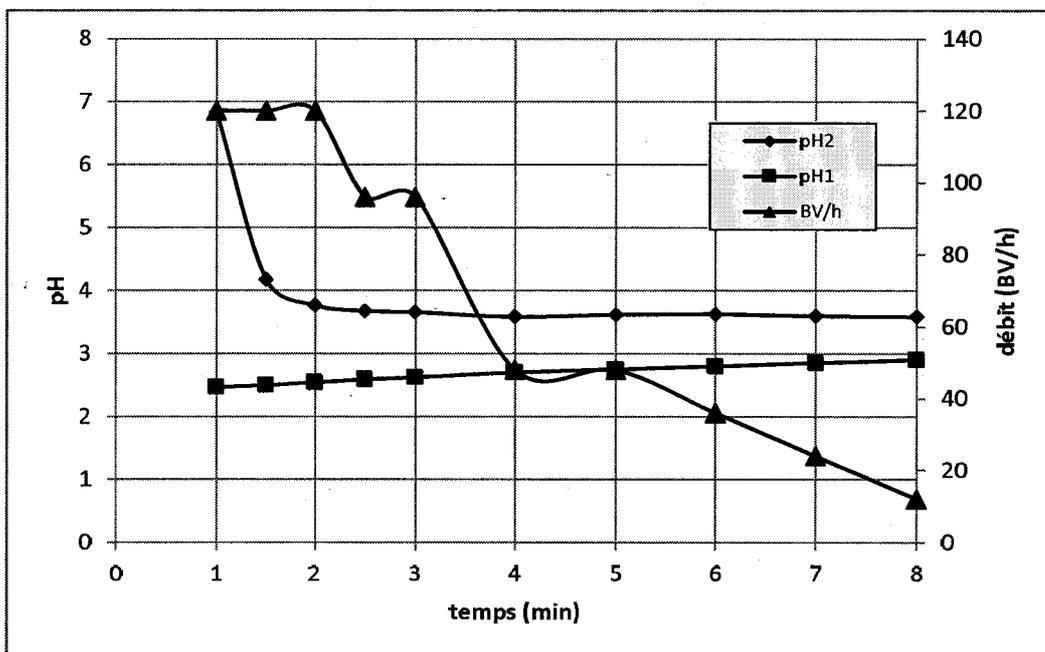


FIG. 11

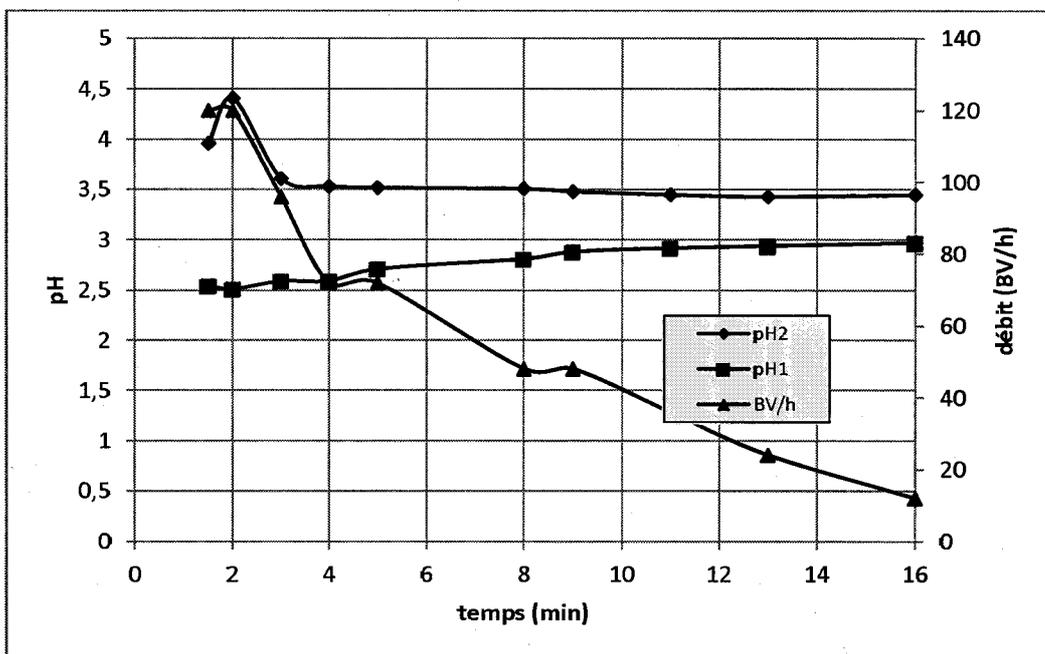


FIG. 12

8/9

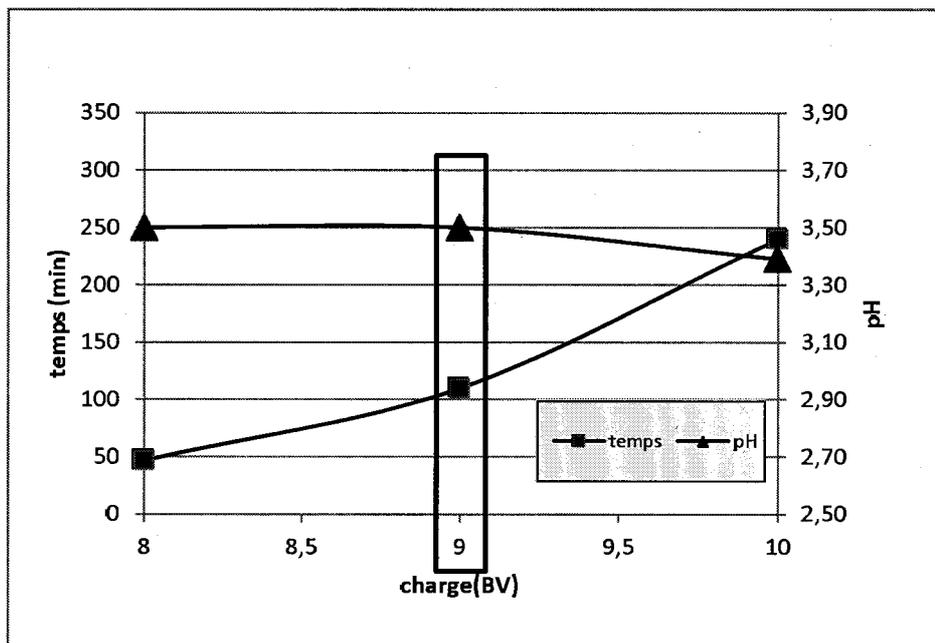


FIG. 13

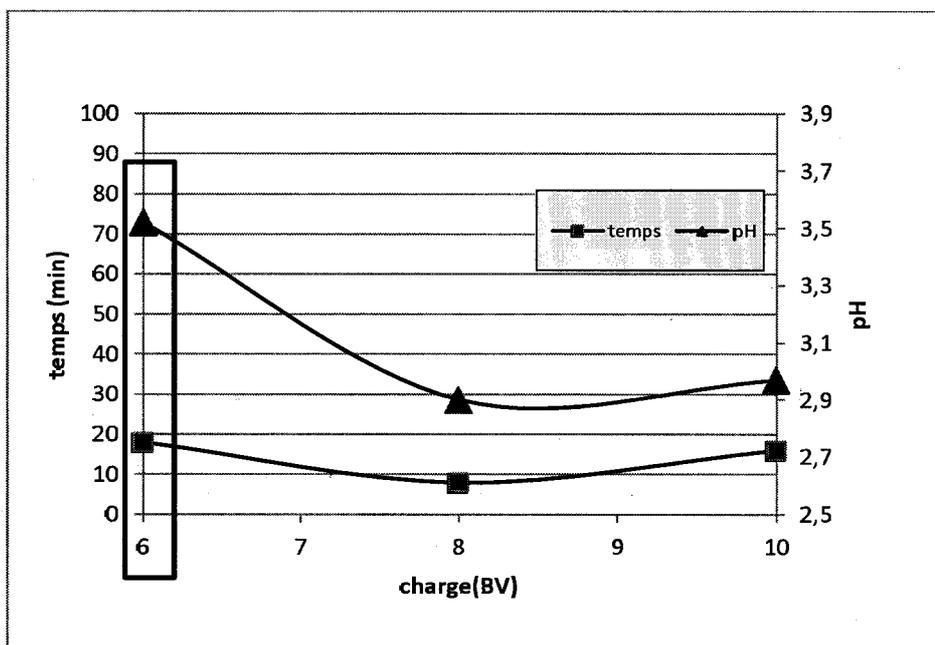


FIG. 14

9/9

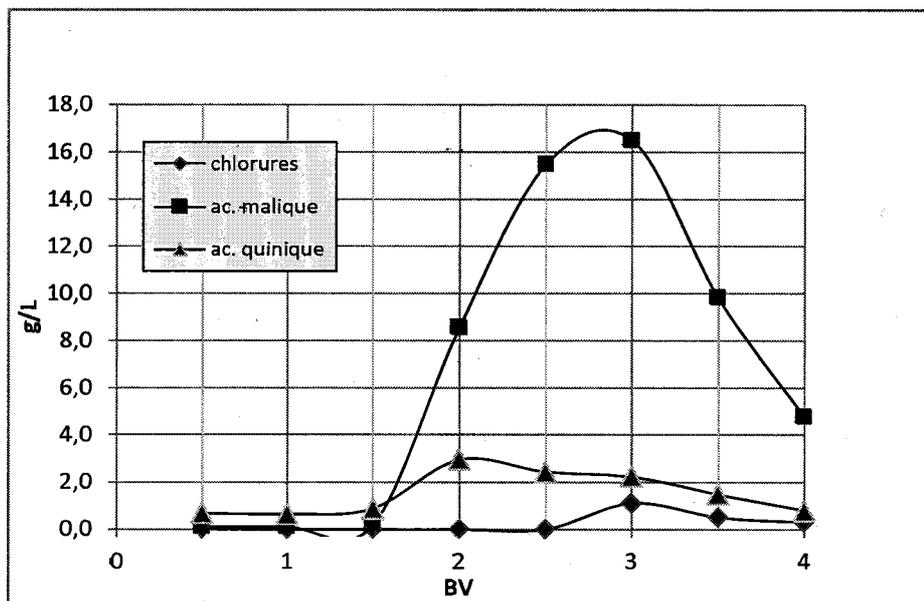


FIG. 15

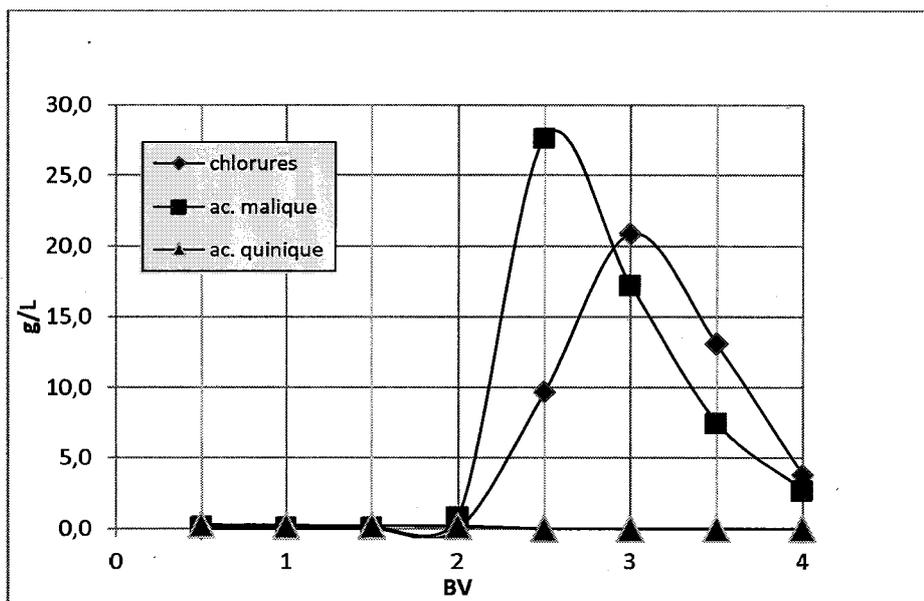


FIG. 16



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 829517
FR 1658802

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 522 836 A (DECHOW FRED J [US] ET AL) 11 juin 1985 (1985-06-11)	1,4-14	A23L2/02 A23L2/06 A23L2/78 A61K36/45 A61P13/02
Y	* colonne 6, ligne 24 - ligne 29; exemples 1-3,6 *	2,3	
X	US 2005/175760 A1 (CHUNG YONGSOO [US] ET AL) 11 août 2005 (2005-08-11)	1,4-14	
Y	* alinéa [0022] - alinéa [0024]; figures 1-4; exemples 1,2 *	2,3	
X	VERA E ET AL: "Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice", JOURNAL OF FOOD ENGINEERING, BARKING, ESSEX, GB, vol. 57, 2003, pages 199-207, XP002990782, ISSN: 0260-8774, DOI: 10.1016/S0260-8774(02)00298-4	1,4-14	
Y	* alinéa [02.3] - alinéa [03.3]; tableau 4 *	2,3	
X	US 6 045 842 A (MOZAFFAR ZAHID [US] ET AL) 4 avril 2000 (2000-04-04)	1,4-8, 10-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* exemple 9 *	2,3	A23L
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 avril 2017		Granet, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 829517
FR 1658802

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	SERRE ELODIE ET AL: "Deacidification of cranberry juice by electrodialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics", SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 163, 26 février 2016 (2016-02-26), pages 228-237, XP029466444, ISSN: 1383-5866, DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2016.02.044	12-15		
A	* page 1, colonne de gauche, ligne 1 - colonne de droite, dernière ligne; figure 3; tableau 3 *	1-11		
X	----- US 2004/197448 A1 (CHUNG YONGSOO [US] ET AL) 7 octobre 2004 (2004-10-07)	1,4-14		
Y	* alinéa [0017] - alinéa [0018]; figures 1-3; exemples 1-3 *	2,3		
Y	----- FR 2 041 431 A5 (BUIIONI GUISEPPE) 29 janvier 1971 (1971-01-29)	2,3		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	* page 3, ligne 8 - ligne 28; figure 1 *			
A	----- US 2013/266706 A1 (BUSSMANN PAULUS JOSEPHUS THEODORUS [NL] ET AL) 10 octobre 2013 (2013-10-10)	1-15		
	* alinéa [0016]; exemple 1 *			
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
		25 avril 2017	Granet, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire				

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1658802 FA 829517**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-04-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4522836	A	11-06-1985	AUCUN	

US 2005175760	A1	11-08-2005	AUCUN	

US 6045842	A	04-04-2000	AU 4231597 A	06-03-1998
			US 5817354 A	06-10-1998
			US 6045842 A	04-04-2000
			WO 9807332 A1	26-02-1998

US 2004197448	A1	07-10-2004	AU 2004229341 A1	28-10-2004
			BR PI0409155 A	28-03-2006
			CN 1798506 A	05-07-2006
			EP 1610631 A1	04-01-2006
			MX PA05010618 A	05-12-2005
			US 2004197448 A1	07-10-2004
			WO 2004091321 A1	28-10-2004

FR 2041431	A5	29-01-1971	AUCUN	

US 2013266706	A1	10-10-2013	EP 2592952 A1	22-05-2013
			US 2013266706 A1	10-10-2013
			WO 2012008830 A1	19-01-2012
