



Int. Cl.² B01D, A23 F

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

127416

por "PROCEDIMIENTO PARA DEPURAR UN LIQUIDO ACUOSO CONDENSADO DE LOS VAPORES EMITIDOS POR UN EXTRACTO ACUOSO DE MATERIA VEGETAL", a favor de la firma suiza SOCIETE DES PRODUITS NESTLE S.A., residente en VEVEY (Suiza).

-o o o-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere al tratamiento de los medios acuosos que contienen sustancias residuales y concierne más particularmente a la depuración de un líquido acoso resultante de la condensación de los vapores emitidos por un extracto acoso de materia vegetal.

5.

Los efluentes industriales contienen sustancias diferentes cuya naturaleza varía según las industrias consideradas pero en donde el efecto polucionante puede ser tal que es necesario depurar estos efluentes antes de restituirlos al medio circundante. Ciertos efluentes acuosos

10.



- de la industria alimenticia contienen sustancias susceptibles de ejercer un efecto nefasto sobre ciertas características del medio en el cual son arrojadas, en particular sobre el tenor en oxígeno de los medios acuosos. Es así que
5. los efluentes acuosos producidos en el ámbito de la extracción de ciertas materias vegetales tales como el café, la achicoria o el té, en especial los líquidos obtenidos por condensación de los vapores emitidos por ciertos extractos acuosos en el curso de las operaciones de concentración, con
10. tienen sustancias orgánicas diferentes, así como ciertas sustancias minerales.

- Se ha hecho esfuerzos para poner a punto diferentes procedimientos de depuración de estos efluentes acuosos, por ejemplo por neutralización de los ácidos orgánicos, o
15. filtración, en especial sobre carbón activo, pero estos procedimientos se han mostrado o poco eficaces, o de una puesta en práctica delicada a escala industrial.

- La presente invención trata de un procedimiento de depuración de estos efluentes acuosos particularmente sencillo y eficaz. Concierne a un procedimiento de depuración de
20. un líquido acuoso resultante de la condensación de los vapores emitidos por un extracto acuoso de materia vegetal, caracterizado por el hecho de que se trata este líquido con la ayuda de por lo menos una resina intercambiadora de iones.

25. Los ensayos de puesta en práctica del procedimiento según la invención han mostrado que este tratamiento de depuración permite reducir considerablemente la concentración en sustancias oxidables del líquido acuoso. Es así, por ejemplo, que esta concentración expresada por la C.O.D.



del medio (Chemical Oxygen Demand) puede reducirse de 2000 ppm a un valor del orden de 100 a 500 ppm.

- El líquido acuoso obtenido tras tratamiento con la ayuda de las resinas intercambiadoras de iones puede ser
5. o abrazado a las aguas residuales, o utilizado para la extracción acuosa de una nueva carga de materia vegetal. Esta utilización puede ser particularmente ventajosa en el ámbito de la extracción acuosa de materias vegetales tales como el café, la achicoria o el té. En efecto, se ha observado que
 10. la utilización del líquido tratado por el procedimiento según la invención para la extracción acuosa de la materia vegetal considerada permite mejorar las características aromáticas del extracto obtenido. Esta mejora puede explicarse por el hecho de que en el curso de la concentración por evaporación del extracto acuoso, aún si éste ha sido objeto de
 15. una extracción previa que permita recoger la mayor parte de sus constituyentes aromáticos deseables, los vapores emitidos arrastran ciertos constituyentes aromáticos de la materia vegetal, no arrastrados en el curso de la extracción previa,
 20. y que una parte de estos constituyentes, presentes en el líquido acuoso depurado, son introducidos de nuevo en el ciclo de extracción.

- Igualmente se puede utilizar el líquido acuoso depurado para alimentar una caldera productora de vapor. Sin embargo, es preferible en este caso someter este líquido a
25. una depuración complementaria, por ejemplo por filtración sobre carbón activo, antes de introducirlo en la caldera.

Los parámetros de puesta en práctica del procedimiento, enumerados anteriormente, pueden determinarse por



- vía experimental y elegirse en función de las características respectivas del líquido acuoso que se desee depurar y de las del líquido tratado. Por ejemplo, se puede, para un líquido acuoso determinado, elegir estos parámetros de forma para obtener un líquido depurado cuyo C.O.D., medido por ejemplo por el ensayo al bicromato de potasio definido en la norma ASTM número D 1252-58T, no exceda un valor determinado, por ejemplo 300 ppm.

Estos parámetros son los siguientes:

10. - naturaleza de la resina intercambiadora de iones.
- cantidad de resina utilizada, en relación a la cantidad de líquido a depurar,
- condiciones de circulación del líquido a través de la resina intercambiadora de iones.
15. La resina intercambiadora de iones, del tipo aniónico o catiónico, puede elegirse entre las resinas disponibles en la industria. Entre las resinas que convienen particularmente para la puesta en práctica del procedimiento según la invención se puede citar resinas aniónicas tales como las resinas conocidas bajo la denominación comercial DOWEX 11, 3 ó 2, o resinas catiónicas tales como la resina DOWEX 50.

20. La cantidad conveniente de resina, expresada en relación a la cantidad de líquido acuoso tratada, puede determinarse fácilmente en función de la pureza del producto depurado que se desee obtener. Esta cantidad puede expresarse por ejemplo en duración máxima de utilización de una cantidad determinada de resina para un débito dado de un producto acuoso determinado. En efecto, los ensayos efectuados han permitido observar que el C.O.D. del producto tratado por
- 25.



- circulación a través de una cantidad determinada de resina crece progresivamente en función del tiempo. Por consiguiente es suficiente, habida cuenta del C.O.D. máximo elegido, parar el tratamiento antes de que el C.O.D. del producto tratado alcance el valor límite elegido y reemplazar la resina saturada por una nueva carga de resina regenerada.
5. Igualmente se puede calcular el orden de magnitud de esta duración máxima de utilización sobre la base de la capacidad de absorción de la resina utilizada. Por ejemplo, así
10. para una columna que contiene $1,3 \text{ m}^3$ de una resina cuya capacidad de absorción es de 1,2 milimoles por ml de resina húmeda y un líquido acuoso cuyo C.O.D. es de 2000 ppm y que contiene sustancias orgánicas cuyo peso molecular medio es de 100 aproximadamente, se puede en primera aproximación estimar que este volumen de resina absorberá 156 kg a lo sumo
15. de sustancia orgánica. Este volumen de resina permitirá por consiguiente tratar 78 toneladas de producto acuoso, lo que implica para un débito de 10 toneladas/hora de producto acuoso, una duración máxima de utilización de la resina del orden de 8 horas.
- 20.

Un ensayo efectuado en las mismas condiciones midiendo cada hora el C.O.D. del producto tratado muestra que éste crece regularmente en función del tiempo y alcanza, después de 8 horas de utilización de la resina, valores del orden de 400 a 500 ppm según la naturaleza del producto acuoso tratado y la de la resina utilizada.

25.

Las condiciones de circulación del líquido acuoso a través de la resina intercambiadora de iones, en la medida en que determinan una circulación exenta de turbulencias,



13

no presentan carácter crítico frente al procedimiento según la invención. Estas condiciones dependen esencialmente de la geometría de la columna que contiene la resina intercambiadora de iones así como del débito de producto tratado. En

5. general, se prefiere utilizar columnas cilíndricas cuya altura representa aproximadamente 5 a 10 veces el diámetro, siendo la velocidad del fluido acuoso que atraviesa la resina del orden de 0,7 cm/s a 1,0 cm/s.

10. La temperatura de tratamiento no presenta carácter crítico con respecto a la puesta en práctica del procedimiento, en la medida en que no alcanza a las propiedades absorbentes de las resinas. En general se prefiere efectuar el tratamiento de depuración a temperatura ambiente.

15. La resina utilizada puede regenerarse a continuación para ser empleada de nuevo. Si se trata de una resina intercambiadora de aniones, ésta puede regenerarse con la ayuda de una solución acuosa alcalina, por ejemplo una solución acuosa de sosa. La cantidad conveniente de solución alcalina puede calcularse al considerar que la cantidad de
20. substancia orgánica absorbida, expresada por ejemplo en moles por litro de resina, debe ser reemplazada por una cantidad molar equivalente de substancia alcalina (iones OH^-). Así, si se regenera una resina aniónica que ha alcanzado su capacidad máxima de absorción, por ejemplo 1,2 moles por litro
25. de resina, conviene utilizar 1,2 moles de hidróxido de sodio por litro de resina para obtener una regeneración completa de ésta. Si se regenera una columna que contiene $1,3 \text{ m}^3$ de esta resina aniónica, conviene utilizar 1560 moles de hidróxido de sodio, si se emplea una solución acuosa de sosa a 30%



en peso, 208 litros de esta solución. En general se prefiere utilizar un exceso de solución alcalina de aproximadamente el 20% y efectuar la regeneración con la ayuda de 230 litros de esta solución.

5. Si se trata de una resina intercambiadora de cationes, ésta se puede regenerar con la ayuda de una solución acuosa ácida, por ejemplo una solución acuosa de ácido clorhídrico. La cantidad conveniente de solución ácida puede determinarse por el cálculo al considerar que la cantidad molar de sustancias orgánicas absorbidas debe ser reemplazada por una cantidad molar equivalente de ácido (iones H^+).
10. Si se utiliza por ejemplo una solución acuosa de ácido clorhídrico a 35% en peso, conviene, para regenerar $1,3 m^3$ de una resina catiónica que ha alcanzado una capacidad máxima de absorción de 1,2 moles por litro, utilizar 180 litros de esta solución ácida, habida cuenta un exceso de aproximadamente 20% de esta solución.
- 15.

- La regeneración de la resina intercambiadora de iones puede realizarse por puesta en contacto de la resina con la solución alcalina o ácida conveniente durante un tiempo suficiente para que la sustancia orgánica absorbida sea reemplazada por los iones OH^- ó H^+ convenientes, del orden de una hora o más.
- 20.

- Esta regeneración se ejecuta de preferencia por paso de la solución alcalina o ácida a través de la resina bajo un débito tal que la cantidad conveniente de solución regenerante sea utilizada, por ejemplo bajo un débito de 50 l/h de solución de sosa durante 5 horas para $1,3 m^3$ de la resina aniónica considerada precedentemente.
- 25.



La solución regenerante utilizada presenta de preferencia una concentración ponderal en substancia alcalina o en ácida que no exceda de 30 a 35%.

- Tras regeneración de la resina intercambiadora de iones se procede a un lavado acuoso de ésta. Este lavado se efectúa de preferencia con la ayuda de un volumen de agua que corresponde a aproximadamente 5 veces el de la resina lavada y bajo un débito aproximadamente igual al débito del líquido acuoso tratado.
- 5.
10. El procedimiento según la invención puede comportar tratamientos sucesivos del líquido acuoso, sea con la ayuda de un mismo tipo de resina intercambiadora de iones, sea con la ayuda de resinas de tipos diferentes. En general se prefiere ejecutar este tratamiento por paso sobre
15. columnas dispuestas en serie y que comportan respectivamente resinas de tipos diferentes, es decir de tipo aniónico o de tipo catiónico.
- Según una forma de ejecución preferida del procedimiento según la invención se recoge el líquido condensado sobre las paredes del condensador de una instalación de concentración por evaporación de un extracto acuoso de
20. café o de achicoria. Este extracto acuoso ha sido objeto, antes de la concentración, de una operación de extracción que permite recoger una parte de sus constituyentes aromáticos que son restituidos ulteriormente al extracto tras
25. concentración. El líquido recogido del condensador es conducido hacia una instalación de depuración que comporta varias baterías de columnas provistas de resinas intercambiadoras de iones. Cada batería comporta dos columnas dispues-



- tas en serie, conteniendo la primera columna una resina aniónica y la segunda una resina catiónica. Cada columna puede comportar igualmente otras columnas catiónicas o aniónicas. El líquido acuoso, tras haber atravesado una batería de depuración, es reciclado hacia las células de extracción de la materia vegetal. Cuando una batería de columnas de depuración ha funcionado durante el tiempo máximo determinado como descrito precedentemente, el líquido acuoso es dirigido sobre otra batería y la batería saturada es regenerada y lavada como se ha descrito precedentemente.
- 5.
- 10.

Los ejemplos siguientes ilustran la puesta en práctica del procedimiento según la invención. En estos ejemplos, el tenor del líquido acuoso en substancias orgánicas se expresa en C.O.D. y se mide por el ensayo al bicromato de potasio definido en la norma ASTM número D 1252-58T. Este ensayo puede describirse esquemáticamente de la forma siguiente:

15.

Una muestra de 50 ml del medio acuoso a estudiar se calienta a reflujó en presencia de 25 ml de una substancia usual de bicromato de potasio (0,250 N) y de 75 ml de ácido sulfúrico concentrado y el bicromato de potasio en exceso se dosifica con la ayuda de sulfato de amonio ferroso. La cantidad de substancia oxidable, proporcional a la cantidad de bicromato de potasio consumida, expresada en ppm, constituye el C.O.D. del medio acuoso estudiado.

20.

25.

EJEMPLO 1

Se recoge, a partir de una instalación de concentración de extracto acuoso de café, tratado previamente por extracción al vapor, un líquido acuoso resultante de la con



1331

densación de los vapores emitidos por el extracto acuoso de café. Este condensado, cuyo C.O.D. es de 1320 ppm, es dirigido en razón de 20 kg/hora sobre una batería de depuración que comprende en serie las tres columnas siguientes:

- 5. Primera columna, que contiene 5 kg de una resina aniónica "DOWEX 3 large", y que presenta un diámetro de 10 cm y una altura de 90 cm.,
- Segunda columna, que contiene 5 kg de una resina catiónica "DOWEX 50 large", y que presenta un diámetro de 10 cm y una altura de 90 cm.,
- 10. Tercera columna, que contiene 5 kg de una resina aniónica "DOWEX 3 small", y que presenta un diámetro de 7,5 cm y una altura de 90 cm.

Se extraen muestras 1 y 2 cada hora respectivamente en las columnas 2 y 3 y después de la columna 3, y forman el objeto de un ensayo al bicromato. Los resultados obtenidos se recapitulan en la tabla siguiente:

	tiempo (horas)	C.O.D. (ppm)	
		muestras 1	muestras 2
20.	1	120	30
	2	270	150
	3	260	220
	4	390	250
	5	300	300
25.	6	420	296
	7	450	300
	8	570	290

Es de comprender que el C.O.D. del producto obte



13 010

nido podría aún reducirse mediante otros tratamientos subsiguientes sobre resinas intercambiadoras de iones.

EJEMPLO 2

5. Se trata un condensado (C.O.D.:1080 ppm) resultante de la concentración por evaporación de un extracto acuoso de café, por paso bajo un débito de 20 kg/h. sobre dos columnas intercambiadoras de iones situadas en serie y que contienen cada una 5 kg de resina aniónica "DOWEX 3 large". Estas dos columnas tienen un diámetro de 10 cm y una altura de 90 cm.

Se extraen muestras 1 y 2 cada hora tras paso sobre la primera columna y tras paso tras las dos columnas, y forman el objeto de un ensayo al bicromato. Los resultados obtenidos se recapitulan en la tabla siguiente:

tiempo (horas)	C.O.D. (ppm)	
	muestras 1	muestras 2
1	430	10
2	430	110
3	410	30
4	460	170
5	510	270
6	510	280
7	490	340
8	510	390

25.

EJEMPLO 3

Un condensado resultante de la concentración por evaporación de un extracto acuoso de achicoria, condensado cuyo C.O.D. es de 1400 ppm, se trata a razón de 20 kg/hora



con la ayuda de una batería de depuración constituida por tres columnas dispuestas en serie y cuyas características son las siguientes:

5. Primera columna: Guarnición: 3 kg de resina aniónica "DOWEX 3 small", diámetro: 7,5 cm, altura: 90 cm.,

Segunda columna: Guarnición: 5 kg de resina aniónica "DOWEX 3 large", diámetro: 10 cm. altura: 90 cm.,

Tercera columna: Guarnición: 5 kg de resina catiónica "DOWEX 50 large", diámetro: 10 cm. altura: 90 cm.

10. Muestras de tipo 1 y 2, extraídas cada hora respectivamente entre la segunda y la tercera columna y tras la tercera columna, forman el objeto de un ensayo al bicromato.

Los resultados se indican en la tabla siguiente:

15.

tiempo (horas)	C.O.D. (ppm)	
	muestras 1	muestras 2
1	165	40
2	335	230
3	435	370
4	565	500
5	545	450
6	550	540
7	605	510
8	585	560
9	595	530

20.

25.

EJEMPLO 4

El líquido acuoso depurado obtenido en el ejemplo 1 se recoge a la salida de la batería de depuración y se recicla

19 D



- hacia las células de extracción acuosas del café. Para este efecto se calienta a una temperatura de 180°C y se adiciona en continuo al agua de extracción en razón de 50% en volumen. Se cambia la batería de extracción, tras 8 horas de funcionamiento, formando las resinas utilizadas el objeto de las operaciones de regeneración siguientes:
5. - resina aniónica "DOWEX 3 large" (primera columna).
Circulación de una resina acuosa de hidróxido de sodio al 30% en peso durante $\frac{1}{2}$ hora, bajo un débito de 5 l/h a 20°C. Lavado acuoso a 20°C durante 70 minutos bajo un débito de 20 l/h.
 10. - resina catiónica "DOWEX 50 large" (segunda columna).
Circulación de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 35% en peso durante $\frac{1}{2}$ hora, a 20°C, bajo un débito de 5 l/h. Lavado acuoso a 20°C durante 70 minutos bajo un débito de 20 l/h.
 15. - resina aniónica "DOWEX 3 small" (tercera columna).
Circulación de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% en peso durante 18 minutos a 20°C, bajo un débito de 5 l/h. Lavado acuoso a 20°C durante 1 hora, bajo un débito de 20 l/h.
 - 20.

El extracto acuoso obtenido por extracción en estas condiciones, concentrado y secado por liofilización es a continuación objeto de una degustación comparativa. Para este efecto se prepara bebidas reconstituídas a partir de un extracto obtenido en estas condiciones y de un extracto obtenido en condiciones idénticas, pero sin reciclado del condensado depurado. Las bebidas reconstituídas en razón de 17 g de extracto por litro de agua caliente son some-

- 25.


5. tidas a un jurado de 10 degustadores adiestrados en el ámbito de un ensayo de tipo triangular. 8 degustadores han resuelto el triángulo y han estimado que el aroma del bre baje obtenido con la ayuda del extracto preparado con reciclado del condensado depurado era más fuerte.

= . =
REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 18.196/72 del 14 de diciembre de 1972.

15. 1.- Procedimiento para depurar un líquido acuoso condensado de los vapores emitidos por un extracto acuoso de materia vegetal, en especial de café, achicoria, o té, caracterizado porque el citado líquido procedente de la etapa de condensación se somete a un tratamiento, a temperatura ambiente, con resinas intercambiadoras de iones, aniónicas y catiónicas sucesivamente, dispuestas preferentemente en columnas cilíndricas de relación altura/diámetro entre 5/1 y 10/1, pasando el fluido acuoso por ellas bajo una velocidad preferentemente del orden de 0,7 a 1 cm/seg.

25. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en una forma preferente de su realización porque el paso del fluido condensado acuoso a ser depurado se verifica primeramente por al menos, una columna de resina intercambiadora de aniones y después, por la de resina intercambiadora de cationes.

3. Procedimiento para depurar un líquido acuoso
- 

condensado de los vapores emitidos por un extracto acuoso de materia vegetal.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 13 Diciembre 1973

p.a.

JAIMÉ ISEB

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA