



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 324 141**

② Número de solicitud: 200800153

⑤ Int. Cl.:
C02F 9/00 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.01.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2009**

Fecha de la concesión: **11.05.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **25.05.2010**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
25.05.2010

⑰ Titular/es: **Universidad de Jaén
OTRI-Campus las Lagunillas, s/n - Edif. B-1
23071 Jaén, ES**

⑱ Inventor/es: **Molina Díez, Antonio;
Ayora Cañada, María José;
Fernández de Córdoba, María Luisa;
Guardia Rubio, María;
Pascual Reguera, María Isabel y
Ruiz Medina, Antonio**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas procedentes del lavado de productos agrícolas.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para el tratamiento de aguas procedentes del lavado de productos agrícolas. La presente invención es un tratamiento para la descontaminación del agua de lavado procedente de industrias procesadoras de frutas y/o hortalizas, particularmente de las almazaras productoras de aceite de oliva, basado en un proceso en dos etapas sucesivas o simultáneas, una de coagulación/floculación para la eliminación de materia en suspensión y otra de adición de un material adsorbente adecuado para la eliminación de plaguicidas.

ES 2 324 141 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de aguas procedentes del lavado de productos agrícolas.

5 Sector de la técnica

Tratamiento de aguas residuales procedentes del lavado de productos agrícolas.

Estado de la técnica

10

La principal fuente de generación de residuos líquidos en la industria procesadora de frutas y hortalizas es el proceso de lavado de las mismas y de la maquinaria y equipos de la línea de producción. La descarga, sin un tratamiento previo, de residuos líquidos de la industria de procesamiento de productos hortofrutícolas puede provocar una importante contaminación de las aguas receptoras. Dado que el material orgánico constituye el principal contaminante, los problemas de contaminación de aguas se relacionarán principalmente con la descomposición de dicho material, lo que puede traducirse en disminución del oxígeno del agua, muerte de peces, producción y emisión de biogás y formación de una capa de material flotante. Asimismo, si las descargas líquidas tienen una alta concentración de sólidos, puede formarse una capa de sedimento en el fondo de las aguas receptoras, donde se puede producir una degradación anaeróbica con la consecuente formación de gases malolientes. Para solucionar esta problemática, la mayor parte de las industrias llevan a cabo un tratamiento de aguas residuales, consistente en la aplicación de los siguientes procesos físico-químicos: coagulación, floculación, sedimentación y/o filtración.

15

20

Un problema adicional que presentan estas aguas de lavado es la presencia de plaguicidas y otros compuestos agroquímicos provenientes del cultivo de las materias primas. Estas sustancias pueden alcanzar concentraciones no toleradas en función del uso posterior que se vaya a dar a esas aguas, ya sea su recirculación al proceso de lavado o su descarga a aguas receptoras. La eliminación de estos compuestos agroquímicos es más compleja y requiere de tratamientos químicos específicos que permitan la eliminación de los mismos.

25

Pese a la existencia de esta doble problemática, en el estado de la técnica no se conocen procedimientos que permitan la eliminación conjunta de materia en suspensión y compuestos agroquímicos, en particular plaguicidas, en aguas residuales procedentes de la industria procesadora de frutas y/o hortalizas.

30

En particular, a la industria procesadora de aceitunas, especialmente aquella que tiene por objeto la obtención del aceite oliva, este fruto en ocasiones llega a las almazaras con residuos de distintos plaguicidas, además de restos de tierra (puede alcanzarse un 10-15% en peso de suelo acompañando a las aceitunas cosechadas), ramas, piedras, hojas, etc. Esto se produce como consecuencia de la aplicación de herbicidas de pre-emergencia en los meses de octubre a noviembre, antes de las lluvias de invierno y previa a la germinación anual de las malas hierbas. Tras su cosechado, se detectan en las aceitunas residuos de diferentes compuestos agroquímicos, entre los que se encuentran los herbicidas diurón, oxyfluorfen, simazina y terbutilazina, así como el insecticida endosulfán y el producto resultante de su degradación, el endosulfán-sulfato. Esto se debe, como se ha dicho anteriormente, al uso de estos compuestos tan próximo a la campaña de recolección, unido a su persistencia, lo que maximiza el riesgo de contaminación superficial de este fruto. Para solventar este problema, y evitar así que estos compuestos pueden incorporarse al aceite procedente de la molturación de las aceitunas, éstas se lavan adecuadamente en las máquinas lavadoras de las almazaras. Idealmente, el agua de lavado tendría que ser cambiada con una frecuencia tal que la concentración de plaguicidas alcanzada fuera tolerada, pero en general estos cambios no se realizan el número de veces necesario, debido fundamentalmente a dos razones: primero, la gran cantidad de agua necesaria (alrededor de 20000 litros de agua por ciclo de lavado), en regiones que típicamente presentan una gran escasez de este recurso hídrico; y segundo, la necesidad de parar frecuentemente el proceso de producción para efectuar el cambio del agua.

35

40

45

De esta manera, a medida que se van lavando más frutas y/o hortalizas, en concreto más aceitunas, se produce una contaminación progresiva de esta agua, lo que provoca una disminución progresiva de la eficiencia del lavado, hasta el punto de que en determinadas circunstancias las aceitunas presentan tras el lavado concentraciones mayores de plaguicidas que al inicio de éste.

50

En la práctica, se ha observado que aceitunas exentas de estos compuestos, provenientes por ejemplo de cultivos donde la recolección se realiza directamente sobre el árbol (no se recoge la aceituna depositada en el suelo), han llegado a contaminarse en la máquina lavadora.

55

Se han descrito algunos métodos para la purificación del agua de desecho procedente del lavado de aceitunas en las almazaras, así como del agua de vegetación (agua contenida en la aceituna) procedente de la producción del aceite de oliva, pero ninguno de ellos trata la eliminación de residuos de plaguicidas.

60

Todos estos procedimientos están centrados en la optimización del pH, concentración de polifenoles y/o demanda química de oxígeno (DQO).

65

La presente invención aporta una solución a este doble problema de las aguas de lavado procedentes de la industria procesadora de frutas y/o hortalizas, permitiendo su tratamiento integral, de manera que el efluente final pueda ser reutilizado o descargado.

Explicación de la invención

Objeto de la invención

5 La presente invención tiene por objeto el desarrollo de un proceso de tratamiento de aguas de lavado de las industrias procesadoras de frutas y hortalizas, particularmente para el tratamiento de aguas procedentes de máquinas lavadoras de aceituna en almazaras, permitiendo así su posterior reutilización tras la eliminación efectiva tanto de los materiales en suspensión como de los residuos de plaguicidas.

10 El método propuesto se basa en un proceso de clarificación mediante la adición de un agente coagulante para la eliminación de la materia en suspensión, unida al uso de un adsorbente para la eliminación de los residuos de plaguicidas. Con este procedimiento se eliminan los plaguicidas del agua procedente de las máquinas lavadoras de productos agrícolas. De esta manera, la invención propuesta posibilita la obtención de un agua transparente, limpia y libre de plaguicidas, que puede recircularse al mismo proceso de lavado o ser descargada.

Descripción detallada de la invención

15 Se describen a continuación las dos etapas necesarias para el tratamiento del agua de lavado procedente de industrias procesadoras de frutas y/o hortalizas. Estas dos etapas se pueden realizar simultáneamente o de manera consecutiva.

20 Primera etapa: El agua de lavado contaminada con materia en suspensión y compuestos agroquímicos, mantenida en agitación, se somete a un proceso de coagulación/floculación mediante la adición en condiciones adecuadas de un agente coagulante, preferentemente entre 10 y 1000 mg de $Al_2(SO_4)_3$ o $FeCl_3$ por litro de agua. La mezcla se realiza agitando lentamente durante un tiempo entre 10 segundos y 10 minutos, tras lo cual se deja sedimentar entre 1 y 100 minutos. En ese momento los flóculos pueden ser fácilmente separados, dejando el agua transparente, libre de partículas en suspensión.

30 Segunda etapa: Al agua se le añade una cantidad óptima de un material adsorbente adecuado, como carbón activo, tierra de diatomeas, etc. Preferentemente se añaden entre 10 y 1000 mg de carbón activo pulverizado por litro de agua residual inicial, mezclando lentamente durante un tiempo que varía entre 10 segundos y 10 minutos. Posteriormente se deja sedimentar entre 1 y 100 minutos. El adsorbente retiene de manera eficaz los residuos de compuestos agroquímicos presentes, particularmente plaguicidas, resultando finalmente un agua que puede ser recirculada al proceso de lavado o descargada al exterior.

35 Si las etapas anteriormente descritas se realizan de forma sucesiva el líquido resultante de la primera etapa debe mantenerse en agitación. Cuando el contenido en lodos del agua de lavado sea muy alto, entre la primera y la segunda etapa se puede intercalar, opcionalmente, una fase de filtrado para la eliminación de los flóculos formados en la primera etapa. En este caso, sería posible la reutilización del carbón activo tras la desorción de los plaguicidas.

40 Si las etapas se realizan de manera simultánea, añadiendo el coagulante y el adsorbente al mismo tiempo, sólo es necesario realizar una única fase de sedimentación.

Modo de realización preferido

45 Primera etapa: Al agua de lavado procedente del procesado de aceitunas en almazara, sometida a agitación mecánica, se le añadió como coagulante 300 mg de $FeCl_3$ por litro de agua. La mezcla se agitó lentamente durante 1 minuto y se dejó sedimentar durante 10 minutos, tras lo cual se obtuvo por decantación un agua transparente, libre de materia en suspensión.

50 Segunda etapa: A continuación, al agua resultante de la etapa anterior, mantenida en agitación mecánica, se le añadió como adsorbente 200 mg de carbón activo pulverizado por litro de agua inicial, agitando de nuevo durante 1 minuto. La mezcla se dejó sedimentar durante 10 minutos. Tras este tiempo, se obtuvo por decantación un agua libre de sólidos y residuos de plaguicidas. Los análisis realizados del agua tratada mostraron una eficiente eliminación de los herbicidas diurón, terbutilazina y oxyfluorfen; y del insecticida endosulfán y su producto de degradación endosulfán-sulfato.

60

65

ES 2 324 141 B1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento del agua de lavado de productos agrícolas **caracterizado** por comprender dos etapas, sucesivas o simultáneas, siendo una de ellas de coagulación/floculación de materia en suspensión y la otra de adsorción de compuestos agroquímicos.
- 10 2. Procedimiento según reivindicación 1, **caracterizado** porque en la etapa de coagulación/floculación se añade un agente coagulante, preferentemente $Al_2(SO_4)_3$ o $FeCl_3$, agitando lentamente durante un tiempo que varía entre 10 segundos y 10 minutos y se deja posteriormente sedimentar durante un tiempo que varía entre 1 y 100 minutos.
- 15 3. Procedimiento según reivindicación 2, que utiliza entre 10 y 1000 mg de $Al_2(SO_4)_3$ o $FeCl_3$ por litro de agua.
- 15 4. Procedimiento según reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado** por la adición de 300 mg de $FeCl_3$ por litro de agua, agitando lentamente durante 1 minuto y dejando sedimentar durante 10 minutos.
- 20 5. Procedimiento según reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa de adsorción comprende la adición de un agente adsorbente, preferentemente entre 10 y 1000 mg de carbón activo pulverizado por litro de agua, mezclando lentamente durante un tiempo entre 10 segundos y 10 minutos y dejando sedimentar durante un tiempo entre 1 y 100 minutos.
- 25 6. Procedimiento según reivindicación 5, **caracterizado** por la adición de 200 mg de carbón activo pulverizado por litro de agua, agitando lentamente durante 1 minuto y dejando sedimentar durante 10 minutos.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las etapas de coagulación/floculación y de adsorción se realizan de manera simultánea, añadiendo el agente coagulante y el agente adsorbente al mismo tiempo, siendo necesaria una única fase de sedimentación durante un tiempo entre 1 y 100 minutos.
- 30 8. Procedimiento según reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque tras la etapa de coagulación/floculación se realiza una fase de filtrado para la eliminación de los flóculos formados.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el agua sometida a tratamiento procede del lavado de aceitunas y/o la producción de aceite de oliva en almazaras.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 324 141

② N° de solicitud: 200800153

③ Fecha de presentación de la solicitud: 11.01.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X | US 2006081537 A1 (CAMPOS et al.) 20.04.2006, párrafos [2],[24-31]; figura 2. | 1-9 |
| X | US 5135659 A (WARTANESSIAN) 04.08.1992, columna 2, línea 50 - columna 3, línea 62. | 1,8 |
| X | ES 1041976 U (TECNIDEX, TÉCNICAS DE DESINFECCIÓN, S.A.) 01.08.1999, columna 3, línea 53 - columna 4, línea 17. | 1,8 |
| X | JP 7080497 A (TSURUMI SODA KK) 28.03.1995, resumen, recuperado de [EPODOC/EPO]. | 1,8 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

08.07.2009

Examinador

A. Rúa Agüete

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F 9/00 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

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

C02F

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.07.2009

Declaración

| | | | |
|--|------------------|-----------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | 4,6 | SÍ |
| | Reivindicaciones | 1-3,5,7-9 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | | SÍ |
| | Reivindicaciones | 1-9 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|
| D01 | US 2006081537 A1 | 20.04.2006 |
| D02 | US 5135659 A | 04.08.1992 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento del agua de lavado de productos agrícolas mediante dos etapas, sucesivas o simultáneas, siendo una de ellas de coagulación/floculación de la materia en suspensión y la otra de adsorción de compuestos agroquímicos. Se obtiene así un agua transparente y libre de plaguicidas que puede ser recirculada para el mismo proceso de lavado de aceitunas y/o producción de aceite de oliva en almazaras.

El documento D1 divulga un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos en solución y pesticidas mediante las etapas, sucesivas o simultáneas, de adición de un agente coagulante y de un agente adsorbente. Se utiliza una dosis de 60 mg/l de cloruro férrico como coagulante y de 15 mg/l de carbón activo en polvo como adsorbente. Tras la etapa de coagulación/floculación se realiza un fase de filtrado. (ver figura 2, párrafo 28).

El documento D2 divulga un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales procedentes del lavado de frutas mediante la adición de agentes floculantes y la adsorción mediante carbón activo. (ver columna 3, líneas 5 -19).

En consecuencia, las reivindicaciones 1-3, 5 y 7-9 de la solicitud carecen de novedad en base a lo divulgado en el documento D1. (Art. 6 LP).

El cálculo de las dosis óptimas de cloruro férrico y carbón activo se realiza mediante determinaciones experimentales ampliamente conocidas en el estado de la técnica, con lo que un experto en la materia obtendría estos valores mediante experimentación rutinaria sin necesidad de emplear esfuerzo inventivo.

Por ello, las reivindicaciones 4 y 6 de la solicitud carecen de actividad inventiva teniendo en cuenta el estado de la técnica. (Art. 8 LP).