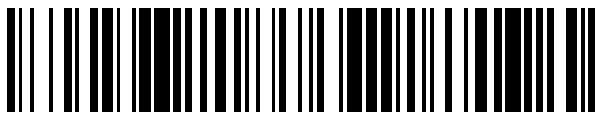


OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 834 658**

⑫ Número de solicitud: 201931125

⑮ Int. Cl.:

C11B 11/00 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑬ Fecha de presentación:

18.12.2019

⑭ Fecha de publicación de la solicitud:

18.06.2021

⑬ Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (52.0%)
Ctra. Sacramento, s/n
04120 La Cañada de San Urbano (Almería) ES;
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (10.5%);
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN Y
TECNOLOGÍA AGRARIA Y ALIMENTARIA (INIA)
(12.5%) y
UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (25.0%)

⑭ Inventor/es:

ALONSO ÁGUILA, Raúl;
RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ-ALBA, Antonio;
HERNANDO GUIL, María Dolores;
RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ-ALBA, Amadeo;
GÓMEZ RAMOS, María José;
CUTILLAS JUÁREZ, Víctor Manuel;
FERRER AMATE, Carmen María;
VALVERDE GARCÍA, Antonio y
FLORES SERRANO, José Manuel

⑬ Agente/Representante:

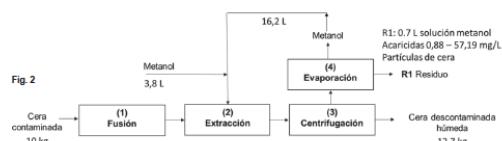
PONS ARIÑO, Ángel

⑮ Título: **Procedimiento de eliminación de contaminantes de cera de abeja**

⑯ Resumen:

Procedimiento de eliminación de contaminantes de cera de abeja.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de cera de abeja procedente de explotaciones apícolas, contaminada con restos de tratamientos veterinarios y fitosanitarios mediante un proceso de extracción de la cera fundida con metanol y las posteriores etapas para la adecuación de la cera obtenida para fabricar, a partir de ella, colmenas que son aceptadas por las abejas, además de poder utilizarse en formulaciones galénicas. Por tanto, el marco tecnológico en el que se engloba esta invención es el de la apicultura y más concretamente en el de procesos y dispositivos de extracción de cera de abeja.



DESCRIPCIÓN**Procedimiento de eliminación de contaminantes de cera de abeja**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de cera de abeja procedente de explotaciones apícolas, contaminada con residuos de tratamientos veterinarios y productos fitosanitarios mediante un proceso de extracción de la cera fundida con metanol y las posteriores etapas para la adecuación de la cera obtenida para fabricar, a partir de ella, colmenas que son aceptadas por las abejas, además de poder utilizarse en formulaciones galénicas. Por tanto, el marco tecnológico en el que se engloba esta invención es el de la apicultura y más concretamente en el de procesos y dispositivos de extracción de cera de abeja.
- 10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15 El sector apícola español representa el 0,44% de la Producción Final Ganadera. Si bien los montos apícolas no son comparables con otros sectores ganaderos, la apicultura tiene un papel diferenciador, por su función en la polinización de cultivos dependientes de esta acción, en el mantenimiento de la biodiversidad de los ecosistemas y en la conservación del medio ambiente. Actualmente, los mayores condicionantes de la sostenibilidad del sector apícola son los sanitarios y, en especial, la varroosis. La importancia económica y sanitaria de la varroosis queda recogida en nuestro ordenamiento jurídico (Real Decreto 608/2006, RD 526/2014) y en el plan nacional de medidas de ayuda a la apicultura, siendo de declaración obligatoria y con aplicación ineludible de tratamientos veterinarios.

20

25 La mayoría de los acaricidas de síntesis, aplicados en el tratamiento la varroosis, son lipofílicos, por lo que se acumulan en la cera, mientras que los residuos de estos, en la miel, son relativamente bajos. Estos acaricidas pueden resistir la temperatura de fusión de la cera, y algunos de ellos no se degradan y tienden a acumularse durante años, debido a la práctica de reciclado de la cera. El carácter persistente y la reutilización de la cera, hace que los acaricidas acumulados en la cera de abeja, presenten amplios rangos de concentración, con valores que pueden ser del orden de mg/kg; cumafós, tau- fluvalinato, clorfenvinfos y amitraz y sus metabolitos DMPF y DMF, se han encontrado en rangos de concentración de 8-9308 µg/kg, 27- 88659 µg/kg, 19 -10640 µg/kg, 5 - 464 µg/kg, respectivamente. Cabe mencionar la alta frecuencia de detección del clorfenvinfos (con prevalencias >95 %), cuyo uso no está autorizado como tratamiento contra la varroosis, pero se ha convertido en una práctica común.

30

35

Además, se ha detectado acrinatrina en polen y en cera, en niveles del orden de ppm, lo que supone su uso veterinario, a pesar de no estar autorizado.

En el proceso de manufacturación de la cera de abeja, las colmenas viejas, una vez

5 eliminados los restos de miel por centrifugación, se someten a un proceso de fusión con agua caliente, vapor de agua o calentamiento solar, y posterior filtración o centrifugación, además de otros procesos como la adición de ácidos oxálico o cítrico para favorecer la eliminación de impurezas y/o romper emulsiones, la incorporación de peróxido de hidrógeno a la cera fundida, con el fin de blanquearla, y procesos de refino consistentes en el tratamiento de la
10 cera fundida con carbón activo, silicatos de aluminio o magnesio o tierra de diatomeas. Hasta la fecha, no se contempla, en la manufacturación de la cera de abeja, ningún proceso de eliminación de acaricidas. Las únicas referencias de procesos de eliminación de acaricidas presentes en la cera de abeja contaminada, que podrían integrarse al proceso de
15 manufacturación de la cera de abeja, son la patente originada Orantes-Bermejo [ES2350216B1, (2011)], basada en el tratamiento de la cera de abeja fundida con tierra de diatomeas y carbón activo, y el proceso desarrollado por Bonvehi y Orantes-Bemejo [Bonvehi,
J.S., Orantes-Bermejo, F.J., 2017. Discoloration and Adsorption of Acaricides from Beeswax. Journal of Food Process Engineering 40, e12344-n/a], para la descontaminación y blanqueo
20 de cera de abeja mediante la aplicación de carbón activo y arcillas activadas, a temperatura de 90 °C y tiempos de proceso de 45 min/ciclo, en una escala de 25 kg/lote con posibilidad de escalado a 500 – 1000 kg/lote; después de 2 ciclos de proceso la eliminación de clorfenvinfos y cumafós fue superior al 90%. Se trata, por tanto, de un proceso eficaz para el tratamiento específico de clorfenvinfos y cumafós. Sin embargo, no resulta efectivo contra otros residuos como el tau-fluvalinato, (eliminación del orden del 30%); además del oscurecimiento y la
25 pérdida de componentes naturales de la cera, que limitan la aplicación de este proceso.

Por tanto, es necesario desarrollar un procedimiento para eliminar todo el conjunto de residuos de tratamientos veterinarios (acaricidas) y productos fitosanitarios presentes en la cera de abeja y que son detectados en la misma, y que además tras el tratamiento, se evite el

30 oscurecimiento y la pérdida de componentes de la cera tras la eliminación de los contaminantes.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

35 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminación de

contaminantes de cera de abeja, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 5 a) fundir la cera de abeja contaminada;
- b) añadir metanol a la cera de abeja contaminada fundida de la etapa (a) para la extracción del contaminante, a una temperatura de entre 64 °C y 66 °C y a presión de entre 0,9 atm y 1,1 atm;
- c) separar la cera descontaminada obtenida tras la etapa (b) del metanol utilizado en la extracción; y
- d) eliminar el metanol retenido en la cera descontaminada obtenida en la etapa (c).

10 En la presente invención se entiende por "cera contaminada" a aquella que presenta una contaminación de al menos un fitosanitario o producto veterinario seleccionado de entre acrinatrina, cumafós, clorfenvinfos y tau-fluvalinato, en unos rangos de concentración de entre 9,7 y 280,4 µg/kg; 51,7 y 3554,6 µg/kg; 4,4 y 320,6 µg/kg y 4,4 y 420,4, respectivamente. Otros ejemplos que son fitosanitarios, pero sin limitarse a ellos son clorfenvinfos, tetrametrina, 15 acrinatrina, cipermetrina, etoprofós, propiconazol; y son productos de tratamientos veterinarios, pero sin limitarse a ellos el cumafós, tau-cumafós y amitraz.

20 En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, la cera de abeja contaminada comprende al menos un compuesto de tratamientos veterinarios o fitosanitarios, seleccionado de entre acrinatrina, cumafós, clorfenvinfos, tau-fluvalinato, tetrametrina, propiconazol, bromopropilato, clorpirifós, cipermetrina, diazinón, fenamifos y cualquier combinación de los anteriores.

25 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, en la fusión de la cera de la etapa (a) se aplica una agitación de entre 150 rpm y 250 rpm y se mantiene dicha agitación durante al menos 10 minutos desde que toda la cera se encuentre en estado líquido.

30 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la cantidad de volumen de metanol en Litros con respecto a la cantidad en masa en Kg de cera contaminada utilizada en el paso (b) es de entre 1,9 y 2,1 veces más.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la extracción de la etapa (b) se realiza a una temperatura de 65°C.

35 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la extracción de la

etapa (b) se hace durante un tiempo de entre 0,25 h y 0,6 h y con una agitación de entre 150 rpm y 250 rpm.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, donde en la etapa

5 (b) el metanol se recircula mediante un condensador situado en la parte superior del extractor.

Las microburbujas de vapor de metanol, que se generan en cualquier punto del medio disperso debido a las superficies de contacto que crea la agitación, generan turbulencias que aceleran los procesos de transporte de acaricidas hacia el metanol líquido, así mismo, la 10 incorporación de un reflujo de metanol, libre de acaricidas, mejora los gradientes de concentración de acaricidas, interfase – metanol, contribuyendo, también, a mejorar el transporte de los acaricidas al metanol.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la etapa (b) se repite

15 al menos una vez.

En una realización preferida, la etapa (b) se repite al menos una vez más, después de obtener la cera descontaminada de la primera extracción realizada en la etapa (b) y centrifugar dicha cera descontaminada a una velocidad de entre 2500 rpm y 3500 rpm durante un tiempo de 20 entre 10 min y 20 min.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la etapa (c) de separación comprende las subetapas de

c1) agitar la dispersión cera descontaminada-metanol obtenida en la etapa (b) durante un tiempo de entre 6 min y 12 min, hasta alcanzar una temperatura de entre 58 °C y 25 62 °C a una velocidad de entre 150 y 250 rpm;

c2) centrifugar y filtrar la dispersión obtenida en la etapa (c1) a una velocidad de entre 2500 rpm y 3500 rpm, durante un tiempo de entre 10 min y 20 min obteniéndose una cera descontaminada húmeda y un filtrado de metanol;

30 c3) destilar el filtrado de metanol obtenido en la etapa (c2) a una temperatura de entre 60 °C y 70 °C para obtener metanol y un residuo, preferiblemente en un destilador o un evaporador.

Una vez terminado el ciclo de extracción el sistema es una suspensión de partículas de cera 35 en metanol. Mediante la centrifugación, se obtiene un filtrado de metanol, en un valor de más

- del 85 % del metanol utilizado para la extracción, que contiene contaminantes disueltos y partículas de cera en suspensión de 6,4 μm de tamaño medio y, por otro lado, una torta de cera descontaminada húmeda, con una reducción de contaminantes del 75% - 85%, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol, sobre una contaminación inicial de
- 5 acrinatrin, cumafós, clorfenvinfos y tau-fluvalinato, de rangos de concentración entre 9,7 – 280,4 $\mu\text{g/kg}$; 51,7 – 3554,6 $\mu\text{g/kg}$; 4,4 – 320,6 $\mu\text{g/kg}$ y 4,4 – 420,4, respectivamente. La torta de cera descontaminada húmeda retiene cantidades de metanol del orden de 300 mL/kg de cera descontaminada (<15 % del volumen de metanol utilizado en la extracción).
- 10 Mediante la destilación se recuperan valores de más del 95 % en total, del metanol procedente de la centrifugación, con la misma calidad que el metanol comercial empleado en la extracción, 99,9 – 100 ° alcohólico que se reutilizará para nuevas etapas b de extracción, mejorándose el balance económico del proceso.
- 15 El residuo de la destilación, primer residuo, representa un volumen del orden de 70 mL/kg de cera tratada de una solución alcohólica de contaminantes con concentraciones en el intervalo 0,88 – 57,19 mg/L, dependiendo de la carga de acaricidas inicial de la cera (eliminación de 0,06 – 3,90 mg de acaricidas/kg de cera tratada). En este residuo, también se encuentran partículas de cera en suspensión de 6.4 μm de tamaño medio.
- 20
- En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la etapa (d) de eliminar el metanol retenido en la cera descontaminada húmeda comprende las subetapas de
- 25 d1) añadir agua o una mezcla en un porcentaje de entre 2% (V/V) y 15 % (V/V), de metanol y agua en una cantidad de volumen en litros con respecto a la cantidad en masa en Kg de cera contaminada inicial de entre 1.9 y 2.1 veces más, previamente fundida a una temperatura de entre 65 °C y 75 °C, preferiblemente en un tanque térmicamente aislado, y mantener con agitación a una velocidad de entre 150 rpm y 250 rpm durante un tiempo de al menos 30 min;
- 30 d2) enfriar el sistema obtenido en la etapa (d1) hasta una temperatura de entre 40 y 55 °C, con agitación a una velocidad de entre 150 rpm y 250 rpm y posteriormente decantar obteniéndose una fase de solución acuosa de metanol en la parte inferior y una fase de cera en la parte superior del decantador; y
- d3) secar la fase de cera obtenida en la etapa (d2) a una temperatura de entre 40 y 50 °C durante al menos 48 h.

La consecución de etapa (d) de eliminación de metanol de la cera descontaminada húmeda con agua, proporciona un aumento del rendimiento de eliminación de los contaminantes hasta valores del orden de 80 % – 95 %, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol.

- 5 El segundo residuo, consecuencia de la decantación: fase de disolución acuosa de metanol, es una disolución diluida de metanol en agua, con una concentración del orden del 14 % (V/V), representando un volumen del orden de 2,3 L/kg de cera tratada. En este residuo también se encuentran partículas de cera en suspensión de 540 nm de tamaño medio.
- 10 Se ha comprobado que mezclas de metanol-agua del 14 % (V/V) en metanol, tienen capacidad para disolver los contaminantes de la cera, siendo esta una de las posibles causas que contribuyen a conseguir cera descontaminada con un rendimiento de eliminación de contaminantes del orden del 80 % – 95 %, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol.
- 15 La aplicación de las subetapas d proporciona un rendimiento cera descontaminada/cera contaminada de entre el 95 % y el 98%
- 20 La gestión de los dos residuos descritos previamente se realizará conforme a la legislación vigente. Es posible un tratamiento conjunto de los residuos primero y segundo, sometiéndolos a un proceso de rectificación con un gradiente de temperaturas de 92 °C – 63 °C, caldera – condensador. Aplicando este tratamiento, la mezcla de residuos se separaría en dos fracciones: un condensado del orden de 0,35 L/kg de cera tratada, con una riqueza en metanol del orden del 96 %, y un residuo acuoso del orden de 2 L/kg de cera tratada, con un contenido en metanol del orden del 3 %, que representa una Demanda Química de Oxígeno (DQO) del orden de 22 - 25 g/L. El condensado de la rectificación, debido a su alto contenido en metanol, podría reutilizarse en el proceso, lo que reduciría el gasto en metanol y mejoraría el balance económico del tratamiento. El residuo acuoso no representaría un problema importante de tratamiento, debido a que sus niveles de DQO son adecuados para un tratamiento biológico anaerobio.
- 25
- 30

En otra realización más preferida se repiten al menos una vez los pasos (b), (c) y (d) tras la obtención de la cera descontaminada seca.

- 35 En una realización más preferida del procedimiento de la presente invención, comprende una

etapa adicional (d2') posterior a la etapa (d2) y anterior a la etapa (d3) de prensar la fase de cera obtenida en la etapa (d2) a una presión de entre 0,5 y 2 bar. En otra realización aún más preferida se repiten al menos una vez los pasos (b), (c) y (d) tras la obtención de la cera descontaminada seca.

5 La ventaja asociada a la utilización del metanol como disolvente es que durante la extracción la temperatura se estabiliza una vez alcanzados los $65 \pm 0,3$ °C ya que coinciden la temperatura de cambio de fase a vapor del metanol, en el intervalo 0,9 atm y 1,1 atm, con la de fusión de la cera contaminada, de manera que el sistema se mantiene en condiciones 10 estables de operación debido a que el control de la temperatura también lo ejerce la propia dispersión. Por otro lado, también optimiza las necesidades de energía para llevar a cabo la extracción con metanol, ya que es la menor temperatura necesaria para conseguir que la cera esté completamente fundida. Aunque la viscosidad de la cera a 65 °C es del orden de 130 cp, 15 con una agitación de entre 150 rpm y 250 rpm, frecuente en tanque agitados de gran capacidad, se consigue una dispersión eficiente para eliminar los contaminantes de la cera en ciclos de entre 0,25 h y 0,6 h, ya que se crean unas condiciones de mezcla que favorece la transferencia de acaricidas de la cera al metanol.

20 Otro aspecto de la invención es la cera de abeja obtenida según el procedimiento de eliminación de contaminantes descrito en la presente invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se 25 desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

30 **Figura 1** Resultados de eliminación de contaminantes de la cera de abeja según las condiciones de los procesos descritos de 1 a 4.

35 **Figura 2.** Diagrama de flujo de materiales de la etapa de extracción del proceso 1 donde se realizó el tratamiento de un lote de cera de 10 kg.

Figura 3. Diagrama de flujo de materiales de la etapa de eliminación de metanol del proceso 1 donde se realizó el tratamiento de un lote de cera de 10 kg.

Figura 4 Resultados de eliminación de contaminantes de la cera de abeja según las 5 condiciones de los procesos descritos de 5 a 8.

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos procesos de descontaminación 10 realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1

15 Proceso de descontaminación 1 (Figura 1)

Se lleva a cabo sobre una muestra de cera representativa de la variabilidad de carga contaminante (1800 µg/kg – 3700 µg/kg) y contaminantes (cumafós, clorfenvinfos y tau-fluvalinato presentes en todas las muestras) de las ceras utilizadas para la fabricación de 20 colmenas.

Las condiciones de operación aplicadas en el proceso son:

- Una etapa de extracción con metanol: relación kg de cera/L de metanol 1:2, 25 temperatura de extracción de 65 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de extracción 30 min
- Una etapa de eliminación de metanol: relación kg de cera contaminada inicial/L de agua 1:2, temperatura de la dispersión cera-agua 70 °C, velocidad de agitación 200 30 rpm, tiempo de proceso de eliminación 30 min

Dicho proceso de descontaminación se lleva a cabo sobre un lote de cera de 10 kg. Las figuras 2 y 3 muestran los diagramas de flujo pormenorizados de los materiales de las etapas de extracción con metanol y eliminación del metanol de la cera, siendo los valores de la 35 composición de las corrientes, cera contaminada, cera descontaminada húmeda y cera

descontaminada, los indicados a continuación y extraídos de la Figura 1 (Tabla de resultados), mientras que la evaluación de los contaminantes se llevó a cabo mediante extracción con procedimiento QuEChERS y cuantificación con cromatografía de fluidos supercríticos acoplada a espectrometría de masas (SFC-MS):

- 5 Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)
cumafós: 1895,22 µg/kg; clorfenvinfos: 234,74 µg/kg; tau-fluvalinato: 193,56 µg/kg;
acrinatrina: 475,07 µg/kg; tetrametrina: 11,73 µg/kg; cipermetrina: 73,32 µg/kg; propiconazol:
12,62 µg/kg
- 10 Cera descontaminada húmeda: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de
contaminantes (%)
cumafós: 405,70 µg/kg (78,59 %); clorfenvinfos: 42,94 µg/kg (81,78 %); tau-fluvalinato: 56,74
µg/kg (70,69 %); acrinatrina: 79,90 µg/kg (83,18 %); tetrametrina: 3,78 µg/kg (67,81 %);
15 cipermetrina: 24,26 µg/kg (66,92 %); propiconazol: 3,23 µg/kg (74,40 %)
- Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes
(%)
cumafós: 215,25 µg/kg (88,64 %); clorfenvinfos: 22,93 µg/kg (90,23 %); tau-fluvalinato: 30,98
20 µg/kg (84,00 %); acrinatrina: 38,74 µg/kg (91,84 %); tetrametrina: 2,12 µg/kg (81,90 %);
cipermetrina: 12,50 µg/kg (82,65 %); propiconazol: 1,61 µg/kg (87,28 %)
- Primera parte: etapa de extracción con metanol.
- 25 Se realiza una operación de fusión (1) de la cera (Figura 2). Tiene como objetivo conseguir
cera fundida homogénea que facilite su dispersión en metanol. Se lleva a cabo, disponiendo
10 kg de cera a tratar en un tanque agitado de 50 L con sistema de calefacción y térmicamente
aislado. Una vez alcanzada la temperatura de 62 °C se aplica una agitación de 200 rpm, que
se va a mantener durante todo el proceso de fusión (62 – 65 °C). Una vez que la cera está
30 fundida, se mantiene la agitación durante 10 min a temperatura de 65 °C.
- Se realiza la extracción (2) de la cera contaminada fundida con metanol. Tiene como objetivo
la eliminación de residuos veterinarios (acaricidas) y fitosanitarios de la cera de abeja a la
temperatura de ebullición del metanol, 65 °C en el intervalo de presión de 0,9 atm – 1,1 atm.
- 35 Se añade 20 L de metanol, a la cera fundida de la etapa anterior, un volumen de metanol que

guarda una relación kg de cera/L de metanol 1:2, manteniéndose la calefacción del sistema y la agitación de 200 rpm. La relación masa/volumen 1:2, proporciona el volumen de metanol necesario para garantizar la extracción de los contaminantes de la cera; volúmenes menores, generan dispersiones de metanol en la cera, formando geles que impiden o dificultan la 5 extracción de los contaminantes. Una vez alcanzados los 65 ± 0.3 °C la temperatura se estabiliza, coincidiendo con la temperatura de cambio de fase a vapor del metanol. Estas condiciones, 65 ± 0.3 °C y 200 rpm, se mantienen durante 30 min, periodo suficiente para conseguir valores estacionarios de reducción de contaminantes en la cera. Durante la 10 operación de extracción, la cantidad de metanol en fase líquida se mantiene constante en la dispersión, ya que el condensador, instalado en la cabeza del tanque agitado, y el aislamiento térmico del equipo, evitan las pérdidas de metanol por vaporización, manteniendo un reflujo 15 constante de metanol líquido al sistema.

A continuación, se realiza una centrifugación (3), para la separación del disolvente de la cera 15 descontaminada húmeda. Tiene como objetivo separar el metanol de la cera descontaminada. Una vez terminado el ciclo de extracción, se mantiene la agitación a 200 rpm y se fija la temperatura a 60 °C; en estas condiciones el sistema es una suspensión de partículas de cera 20 en metanol, con un volumen del orden de 30 L. Se descarga el contenido del reactor y se lleva a centrifugación/filtración, en centrifuga de cesta a 3000 rpm con telas de relación urdimbre/trama 62/12 y 15 min de ciclo de centrifugación, obteniéndose un filtrado de metanol, 25 en un valor > 85 % del metanol utilizado para la extracción (17 L), que contiene contaminantes disueltos y partículas de cera en suspensión de 6.4 μm de tamaño medio; y una torta de cera descontaminada húmeda, con una reducción de contaminantes del 75 – 85%, según se hayan 30 realizado 1 o 2 extracciones, sobre una contaminación inicial de acrinatrina, cumafós, clorfenvinfos y tau-fluvalinato-, de rangos de concentración entre 9,7 – 280,4 $\mu\text{g/kg}$; 51,7 – 3554,6 $\mu\text{g/kg}$; 4,4 – 320,6 $\mu\text{g/kg}$ y 4,4 – 420,4, respectivamente. La torta de cera descontaminada húmeda retiene cantidades de metanol del orden 3 L (300 mL/kg de cera) 35 (<15 % del volumen de metanol utilizado en la extracción).

30 Para terminar la etapa de extracción se realiza una destilación simple (4). Dicha etapa tiene como objetivo la regeneración del metanol procedente de la centrifugación/filtración. El filtrado de metanol (17 L) contiene disueltos los contaminantes eliminados de la cera y partículas de cera en suspensión. Los valores de las presiones de vapor de los acaricidas, medidas a 25 °C, son 10^7 – 10^{10} órdenes de magnitud inferiores a la presión de vapor del metanol (127 mm 35 Hg a 25 °C); estos valores permiten llevar a cabo una destilación simple, a 65 °C, del metanol

filtrado para recuperar el metanol y volver a reutilizarlo en la etapa de extracción. Mediante la destilación simple se recuperan valores > 95 % del metanol (16,2 L) procedente de la centrifugación, con la misma calidad que el metanol comercial empleado en la extracción, 99.9 – 100 ° alcohólico, y se genera un residuo complejo (R1) de metanol/cera/acaricidas, que

5 puede llegar a valores < 4% del volumen del metanol procedente de la centrifugación.

Se continua con la segunda parte: etapa de eliminación del metanol para el uso de la cera obtenida.

10 Para ello, se inicia con una dispersión (5) en agua (Fig. 3). Tiene como objetivo la eliminación del metanol retenido en la cera descontaminada húmeda. La masa de cera descontaminada húmeda (12,7 kg) se calienta a 70 °C en un tanque térmicamente aislado con agitación de 200 rpm. Una vez que la cera está completamente fundida, se añade un volumen de agua (20 L) que guarda una relación kg de cera contaminada inicial/L de agua 1:2, manteniéndose la

15 temperatura a 70 °C y la agitación de 200 rpm. Despues de 30 minutos de contacto cera-agua, el metanol retenido en la cera se ha disuelto en el agua, alcanzando la concentración de metanol valores en el rango de 12-14 % (V/V), en la solución acuosa.

Se realiza la decantación (6) para separar las fases, solución acuosa de metanol/cera.

20 Transcurridos los 30 minutos de contacto cera-agua, de la etapa anterior, el sistema se enfria a 50 °C manteniéndose la agitación de 200 rpm. Se descarga el contenido del tanque de agitación en un decantador y, transcurrido un tiempo no superior a 15 min, se separan dos fases, una solución acuosa de metanol, del orden de 22 L, de concentración de metanol en el rango de 12 – 14 % (V/V), con partículas de cera en suspensión de 540 nm de tamaño medio;

25 y una fase cera, denominada cera descontaminada, en la parte superior del sistema decantado, en una cantidad del orden de 9,7 kg.

La eliminación del metanol retenido en la cera descontaminada húmeda con agua proporciona un aumento del rendimiento de eliminación de contaminantes, hasta valores del orden de 80

30 – 95 %, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol.

Se ha comprobado que mezclas de metanol-agua del 14 % (V/V), del mismo orden que las soluciones acuosas de metanol separadas en la decantación, tienen capacidad para disolver los contaminantes de la cera, siendo esta una de las posibles causas que contribuyen a reducir

35 la composición de contaminantes de la cera descontaminada, respecto de la cera

descontaminada húmeda. La cera descontaminada no retiene una cantidad importante de agua y tiene consistencia suficiente para escurrir el agua remanente mediante prensado.

A continuación, se realiza un prensado (7) para escurrir el agua retenida en la cera descontaminada y así, poder acortar los tiempos de secado. Se lleva a cabo, dependiendo de la escala del proceso, con prensas semejantes a las de cera de opérculo o prensas hidráulicas en un rango de operación de 0 – 2 bar. El volumen de solución acuosa, obtenido mediante prensado, es del orden 1 L (< 5 % del volumen de solución acuosa obtenida en la decantación).

10 Por último, se realiza un secado (8) con objetivo de eliminar los restos de humedad de la cera hasta valores del orden del 1 %. Se realiza en estufa a 45 °C, durante 48 h, obteniéndose una cantidad de cera del orden 9,5 kg, pudiendo llegar a valores de rendimiento, cera descontaminada/cera contaminada en el rango comprendido del 95% - 98 %. El producto final, 15 cera descontaminada, presenta un contenido global de acaricidas que se encuentra en el rango de 0,01 – 0,7 mg/kg, dependiendo de la carga contaminante inicial de la cera.

Ejemplo 2

20 Los procesos de descontaminación 2, 3 y 4 (figura 1) se llevan a cabo sobre lotes de cera de distinta procedencia que la utilizada en el proceso 1. Los tres procesos de desarrollaron aplicando las mismas condiciones de operación que las utilizadas en el ejemplo 1, siendo los valores de la composición de las corrientes, cera contaminada y cera descontaminada, los indicados a continuación y extraídos de la Figura 1 (Tabla de resultados), mientras que la 25 evaluación de los contaminantes se llevó a cabo mediante extracción con procedimiento QuEChERS y cuantificación con cromatografía de fluidos supercríticos acoplada a espectrometría de masas (SFC-MS):

Proceso de descontaminación 2

30 Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)
cumafós: 1493,74 µg/kg; clorfenvinfos: 319,07 µg/kg; tau-fluvalinato: 49,20 µg/kg;
tetrametrina: 16,75 µg/kg

35 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes

(%)

cumafós: 263,23 µg/kg (82,38 %); clorfenvinfos: 46,40 µg/kg (85,46 %); tau-fluvalinato: 8,49 µg/kg (82,75 %); tetrametrina: 3,26 µg/kg (80,56 %)

5 Proceso de descontaminación 3

Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)

cumafós: 1950,39 µg/kg; clorfenvinfos: 139,74 µg/kg; tau-fluvalinato: 188,20 µg/kg

10 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)

cumafós: 221,69 µg/kg (88,63 %); clorfenvinfos: 14,81 µg/kg (89,4 %); tau-fluvalinato: 34,78 µg/kg (81,52 %)

15 Proceso de descontaminación 4

Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)

cumafós: 3183,33 µg/kg; clorfenvinfos: 233,67 µg/kg; tau-fluvalinato: 268,32 µg/kg; acrinatrina: 168,84 µg/kg

20 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)

cumafós: 550,21 µg/kg (82,47 %); clorfenvinfos: 37,58 µg/kg (83,92 %); tau-fluvalinato: 55,02 µg/kg (79,49 %); acrinatrina: 34,85 µg/kg (79,36)

25 Los resultados obtenidos muestran la eficiencia del proceso de descontaminación aplicado, que permite, en todos los casos, eliminar la concentración de cada uno de los contaminantes entre el 79% - 90 % y rebajar la concentración de cada uno de los contaminantes a valores comprendidos entre 0,5 ppm – 0,02 ppm

30

Ejemplo 3

35 Los Procesos de descontaminación 5 y 6 (Figura 4) se realizan sobre muestras de cera del mismo lote que el utilizado en el Proceso 4, variando el número de etapas de extracción y de eliminación del metanol. Los resultados obtenidos de aplicar estos procedimientos permiten

determinar la capacidad del proceso de descontaminación de cera con metanol para maximizar los rendimientos de descontaminación. A continuación, se indican los resultados obtenidos:

5 Proceso 5

Se realiza sometiendo la cera (proceso 5 de la figura 4) a dos procesos consecutivos de etapa de extracción con metanol y posterior etapa de eliminación de metanol, cada una de ellas siguiendo los pasos descritos en el Proceso 1. Las condiciones de las etapas aplicadas fueron:

10 Etapas de extracción con metanol: relación kg de cera/L de metanol 1:2, temperatura de extracción de 65 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de extracción 30 min

15 Etapas de eliminación de metanol: relación kg de cera contaminada inicial/L de agua 1:2, temperatura de la dispersión cera-agua 70 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de eliminación 30 min.

20 Los valores de la composición de las corrientes, cera contaminada y cera descontaminada, los indicados a continuación y extraídos de la Figura 1 (Tabla de resultados), mientras que la evaluación de los contaminantes se llevó a cabo mediante extracción con procedimiento QuEChERS y cuantificación con cromatografía de fluidos supercríticos acoplada a espectrometría de masas (SFC-MS):

25 Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)
cumafós: 3183,33 µg/kg; clorfenvinfos: 233,67 µg/kg; tau-fluvalinato: 268,32 µg/kg;
acrinatrina: 168,84 µg/kg

30 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)
cumafós: 52,41 µg/kg (98,33 %); clorfenvinfos: 4,38 µg/kg (98,13 %); tau-fluvalinato: 8,05 µg/kg (97 %); acrinatrina: 1,06 µg/kg (99,37 %)

Proceso de descontaminación 6

35 Se realizó sometiendo la cera (proceso 6 de la figura 1) a dos etapas consecutivas de

extracción con metanol y posteriormente una etapa de eliminación de metanol, cada una de ellas siguiendo los pasos descritos en el proceso 1.

Etapas de extracción con metanol: relación kg de cera/L de metanol 1:2, temperatura de

5 extracción de 65 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de extracción 30 min

Etapa de eliminación de metanol: relación kg de cera contaminada inicial/L de agua 1:2, temperatura de la dispersión cera-agua 70 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de eliminación 30 min

10 Los valores de la composición de las corrientes, cera contaminada y cera descontaminada, los indicados a continuación y extraídos de la Figura 1 (Tabla de resultados, proceso 6), mientras que la evaluación de los contaminantes se llevó a cabo mediante extracción con procedimiento QuEChERS y cuantificación con cromatografía de fluidos supercríticos 15 acoplada a espectrometría de masas (SFC-MS):

Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)

cumafós: 3183,33 µg/kg; clorfenvinfos: 233,67 µg/kg; tau-fluvalinato: 268,32 µg/kg;

20 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)

cumafós: 193,96 µg/kg (93,82 %); clorfenvinfos: 14,42 µg/kg (93,38 %); tau-fluvalinato: 28,39 µg/kg (89,42 %)

25 Los resultados obtenidos muestran la mayor capacidad de los procesos con doble etapa de extracción para eliminar contaminantes (proceso 6), capacidad que se ve aumentada si, también, se duplica la etapa de eliminación de metanol (proceso 5). En el proceso 5 la eliminación de los contaminantes aumenta en valores próximos a los 20 puntos porcentuales (97% – 99 %), respecto al Proceso 4 (79 % - 84 %) de etapa única de extracción y de

30 eliminación de metanol, rebajando la concentración de cada uno de los contaminantes a valores ≤ 0,05 ppm. En el proceso 6 la eliminación de los contaminantes aumenta en 10 puntos porcentuales (89% – 94 %), respecto al Proceso 4 (79 % - 84 %) de etapa única de extracción, rebajando la concentración de cada uno de los contaminantes a valores comprendidos entre 0,2 ppm – 0,01 ppm.

Ejemplo 4

Los Procesos de descontaminación 7 y 8 se realizan con el fin de determinar la influencia de

otras variables como el tiempo del proceso o la proporción masa de cera contaminada

5 inicial/volumen de agua en el proceso de eliminación del metanol.

Proceso de descontaminación 7

Se realizó sometiendo una muestra de cera, del mismo lote que el utilizado en el proceso 4,

10 a dos etapas consecutivas de extracción con metanol, modificando el tiempo de extracción a

15 min, y una etapa de eliminación de metanol (proceso 7 de la figura 4), cada una de ellas

siguiendo los pasos descritos en el ejemplo 1.

Etapa de extracción con metanol: relación kg de cera/L de metanol 1:2, temperatura de

15 extracción de 65 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de extracción 15 min.

Etapa de eliminación de metanol: relación kg de cera contaminada inicial/L de agua 1:2,

temperatura de la dispersión cera-agua 70 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de

proceso de eliminación 30 min.

20 Los valores de la composición de las corrientes, cera contaminada y cera descontaminada,

los indicados a continuación y extraídos de la Figura 1 (Tabla de resultados), mientras que la

evaluación de los contaminantes se llevó a cabo mediante extracción con procedimiento

QuEChERS y cuantificación con cromatografía de fluidos supercríticos acoplada a

25 espectrometría de masas (SFC-MS):

Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)

cumafós: 3183,33 µg/kg; clorfenvinfos: 233,67 µg/kg; tau-fluvalinato: 268,32 µg/kg;

30 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes

(%)

cumafós: 446,62 µg/kg (85,77 %); clorfenvinfos: 28,33 µg/kg (87,88 %); tau-fluvalinato: 53,54 µg/kg (80,05 %)

35 Proceso de descontaminación 8

Se realizó sometiendo una muestra de cera, del mismo lote que el utilizado en el proceso 2, con una etapa de extracción con metanol y una etapa de eliminación de metanol (los valores se recogen en el proceso 8 de la figura 4), modificando la proporción masa de cera contaminada inicial/volumen de agua al valor 1:1, cada una de ellas siguiendo los pasos 5 descritos en el proceso 1.

Etapa de extracción con metanol: relación kg de cera/L de metanol 1:2, temperatura de extracción de 65 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de extracción 30 min.

10 Etapa de eliminación de metanol: relación kg de cera contaminada inicial/L de agua 1:1, temperatura de la dispersión cera-agua 70 °C, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de proceso de eliminación 30 min.

15 Los valores de la composición de las corrientes, cera contaminada y cera descontaminada, los indicados a continuación y extraídos de la Figura 4 (Tabla de resultados), mientras que la evaluación de los contaminantes se llevó a cabo mediante extracción con procedimiento QuEChERS y cuantificación con cromatografía de fluidos supercríticos acoplada a espectrometría de masas (SFC-MS):

20 Cera contaminada (sin tratar): composición (µg/kg)
cumafós: 1493,70 µg/kg; clorfenvinfos: 319,10 µg/kg; tau-fluvalinato: 49,20 µg/kg; tetrametrina: 16,75 µg/kg

25 Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)
cumafós: 349,50 µg/kg (76,60 %); clorfenvinfos: 51,50 µg/kg (83,86 %); tau-fluvalinato: 12,00 µg/kg (75,61 %); tetrametrina: 5,40 µg/kg (67,76 %)

30 Los resultados obtenidos muestran que los procesos donde se disminuye el tiempo de extracción o el volumen de agua para eliminar metanol tienen menor capacidad para descontaminar la cera que sus semejantes, donde estos parámetros tienen valores mayores. En el proceso 7 la eliminación de contaminantes disminuye en torno a 10 unidades porcentuales (80 % - 88 %), respecto al proceso 6 (89 % - 94 %), realizado aplicando las mismas etapas que en el proceso 7, pero manteniendo el tiempo de extracción en 30 min. En 35 el proceso 8, excepto en el caso del clorfenvinfos que se mantienen los porcentajes de

eliminación (83,86 % en proceso 8 y 85,46 % en proceso 2), los demás contaminantes rebajan su porcentaje de eliminación de contaminantes en valores superiores a las 10 unidades, 67 % - 76 % en proceso 8 y 80 % - 82 % de eliminación de contaminantes en proceso 2.

- 5 Se puede concluir que, de los procesos mostrados, el más eficiente es el de una única etapa de extracción con metanol y una única etapa de eliminación de metanol (procesos 1, 2, 3 y 4), donde se consiguen valores de eliminación de contaminantes > 80 % y una reducción de concentración de cada uno de los contaminantes $\leq 0,5$ ppm.
- 10 Se puede aumentar la eficacia del proceso de descontaminación duplicando las etapas de extracción y de eliminación de metanol (proceso 5) o duplicando, únicamente, la etapa de extracción (proceso 6), de esta forma se consiguen porcentajes de eliminación de contaminantes > 90 y una reducción de cada uno de los contaminantes a valores $< 0,2$ ppm, aunque el consumo de recursos, en estos procesos, también es el doble que en el caso del proceso sencillo de etapas no duplicadas.
- 15

Por último, se han planteado dos opciones para minimizar el consumo de recursos, reducir a 15 min el tiempo de extracción (proceso 7) y modificar la proporción masa de cera contaminada inicial/volumen de agua a 1:1, en el proceso de eliminación del metanol (proceso 8); ninguna de las dos opciones mejoran los resultados, así en el caso del proceso 7, los valores de reducción de contaminantes bajan en 10 unidades porcentuales (80 % - 88 %), respecto al proceso 6 (89 % - 94 %), que se llevó a cabo aplicando las mismas etapas que en el proceso 7, pero manteniendo el tiempo de extracción en 30 min. En el proceso 8, los valores de reducción de cumafós, tau-fluvalinato y tetrametrina bajan en valores superiores a 10 unidades porcentuales, 67 % - 76 %, respecto del proceso 2 (80 % - 82 %) que se llevó a cabo aplicando las mismas etapas que en el proceso 8, pero manteniendo la proporción masa de cera contaminada inicial/volumen de agua en el valor 1:2, únicamente en el caso del clorfenvinfos se mantuvieron los porcentajes de eliminación, 83,86 % en el proceso 8 y 85,46 % en el proceso 2.

- 30
- Ejemplo 5**

Aplicación de la cera descontaminada

- 35 Para comprobar la buena aceptación de las abejas de la cera descontaminada, se utilizó cera

del mismo origen, sometiendo una parte al proceso de descontaminación que se describe. Se utilizaron cinco colmenas de abejas y a cada una de ellas se le introdujo una lámina de cera control (no descontaminada) y otra lámina de cera descontaminada. Estas láminas se inspeccionaron cada 48 horas, y se registró: si eran aceptadas y construidas por parte de las 5 abejas, si las abejas criaban en los panales construidos a partir de esas láminas, si la cría llegaba a término y si las abejas acumulaban reservas de alimento (miel y polen).

Los resultados mostraron que las abejas aceptaron la cera descontaminada, y en los panales criaron con éxito y acumularon reservas de alimento, como sucede con la cera habitual no 10 descontaminada

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminación de contaminantes de cera de abeja caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) fundir la cera de abeja contaminada;
- b) añadir metanol a la cera de abeja contaminada fundida de la etapa (a) para la extracción del contaminante, a una temperatura de entre 64 °C y 66 °C y a presión de entre 0,9 atm y 1,1 atm;
- 10 c) separar la cera descontaminada obtenida tras la etapa (b) del metanol utilizado en la extracción; y
- d) eliminar el metanol retenido en la cera descontaminada obtenida en la etapa (c).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la cera de abeja contaminada comprende al menos un compuesto fitosanitario o de tratamiento veterinario seleccionado de entre 15 acrinatrina, cumafós, clorfenvinfos, tau-fluvalinato, tetrametrina, propiconazol, bromopropilato, clorpirimifós, cipermetrina, diazinón, fenamifos y cualquier combinación de los anteriores.

20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde en la fusión de la cera de la etapa (a) se aplica una agitación de entre 150 rpm y 250 rpm y se mantiene dicha agitación durante al menos 10 minutos desde que toda la cera se encuentre en estado líquido.

25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la cantidad de volumen de metanol en litros con respecto a la cantidad en masa en Kg de cera contaminada utilizada en el paso (b) es de entre 1,9 y 2,1 veces más.

30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (b) se realiza a una temperatura de 65 °C.

35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la etapa (b) se lleva a cabo durante un tiempo de entre 0.25 h y 0.6 h y con una agitación de entre 150 rpm y 250 rpm.

35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la etapa (b) el metanol se recircula mediante un condensador situado en la parte superior del extractor.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la etapa (b) se repite al menos una vez más, después de obtener la cera descontaminada de la primera extracción realizada en la etapa (b) y centrifugar dicha cera descontaminada a una velocidad de entre 2500 rpm y 3500 rpm durante un tiempo de entre 10 min y 20 min.

5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa (c) de separación que comprende las subetapas de

10 c1) agitar la dispersión de cera descontaminada-metanol obtenida en la etapa (b) durante un tiempo de entre 6 min y 12 min, hasta alcanzar una temperatura de entre 58 °C y 62 °C a una velocidad de entre 150 y 220 rpm;

15 c2) centrifugar y filtrar la dispersión obtenida en la etapa (c1) a una velocidad de entre 2500 rpm y 3500 rpm, durante un tiempo de entre 10 min y 20 min obteniéndose una cera descontaminada húmeda y un filtrado de metanol;

15 c3) destilar el filtrado de metanol obtenido en la etapa (c2) a una temperatura de entre 60 °C y 70 °C para obtener metanol y un residuo, preferiblemente en un destilador o un evaporador.

20 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la etapa (d) de eliminar el disolvente polar retenido en la cera descontaminada húmeda comprende las subetapas de

25 d1) añadir agua o una mezcla en un porcentaje de entre 2% y 15%, de metanol y agua en una cantidad de volumen en litros con respecto a la cantidad en masa en Kg de cera contaminada de entre 1.9 y 2.1 veces más, previamente fundida a una temperatura de entre 65 °C y 75 °C, preferiblemente en un tanque térmicamente aislado, y mantener con agitación a una velocidad de entre 150 rpm y 250 rpm durante un tiempo de al menos 30 min;

30 d2) enfriar el sistema obtenido en la etapa (d1) hasta una temperatura de entre 40 y 55 °C, con agitación a una velocidad de entre 150 rpm y 250 rpm y posteriormente decantar obteniéndose una fase de solución acuosa de metanol en la parte inferior y una fase de cera en la parte superior del decantador; y

d3) secar la fase de cera obtenida en la etapa (d2) a una temperatura de entre 40 y 50 °C durante al menos 48 h.

35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde comprende una etapa adicional (d2') posterior a la etapa (d2) y anterior a la etapa (d3) de prensar la fase de cera obtenida en la etapa (d2) a una presión de entre 0,5 y 2 bar.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, donde se repiten al menos una vez los pasos (b), (c) y (d) tras la obtención de la cera descontaminada seca.

13. Cera de abeja obtenida según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

5 1 a 12.

PROCESO 1 (metanol/agua)		CUMAFÓS		eliminación CLORFEN/INFOS		eliminación TAU-FLUVALINATO		eliminación ACRINATRINA		eliminación TETRAMETRINA	
		(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)
CERA 1 sin tratar	1895,22	234,74		193,56		475,07		11,73			
CERA descontaminada húmeda	405,70	78,59	42,94	81,71	56,74	70,69	79,90	83,18	3,78	67,81	
CERA descontaminada	215,25	88,64	22,93	90,23	30,98	84,00	38,74	91,84	2,12	81,90	
CIPERMETRINA eliminación PROPIOCONA AZOL eliminación											
CERA 1 sin tratar	73,32	12,62									
CERA descontaminada húmeda	24,26	66,92	3,23	74,40							
CERA descontaminada	12,50	82,95	1,61	87,28							
PROCESO 2 (metanol/agua)		CUMAFÓS		eliminación CLORFEN/INFOS		eliminación TAU-FLUVALINATO		eliminación TETRAMETRINA		eliminación	
		(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)
CERA 2 sin tratar	1493,74	319,07		49,20		16,75					
CERA descontaminada	263,23	82,38	46,40	85,46	8,49	82,75	3,26	80,56			
PROCESO 3 (metanol/agua)		CUMAFÓS		eliminación CLORFEN/INFOS		eliminación TAU-FLUVALINATO		eliminación ACRINATRINA		eliminación TETRAMETRINA	
		(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)
CERA 3 sin tratar	1950,39	139,74		188,20							
CERA descontaminada	221,69	88,63	14,81	89,40	34,78	81,52					
PROCESO 4 (metanol/agua)		CUMAFÓS		eliminación CLORFEN/INFOS		eliminación TAU-FLUVALINATO		eliminación ACRINATRINA		eliminación TETRAMETRINA	
		(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)
CERA 4 sin tratar	3198,33	233,67		268,32		168,84					
CERA descontaminada	550,21	82,47	37,58	83,92	55,02	79,49	34,85	79,36			

Fig. 1

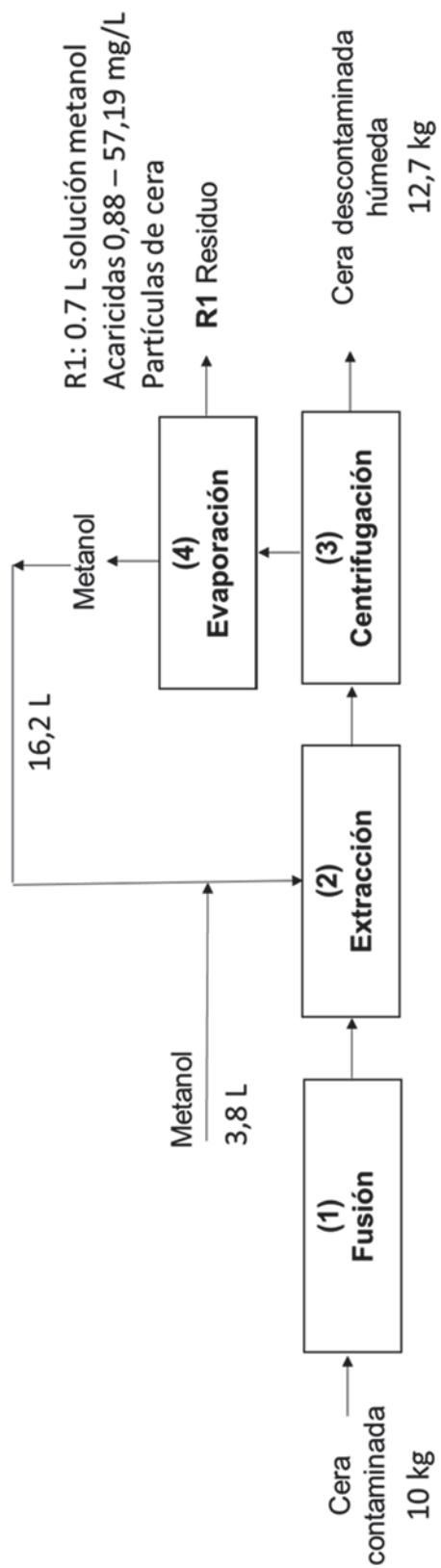


Fig. 2

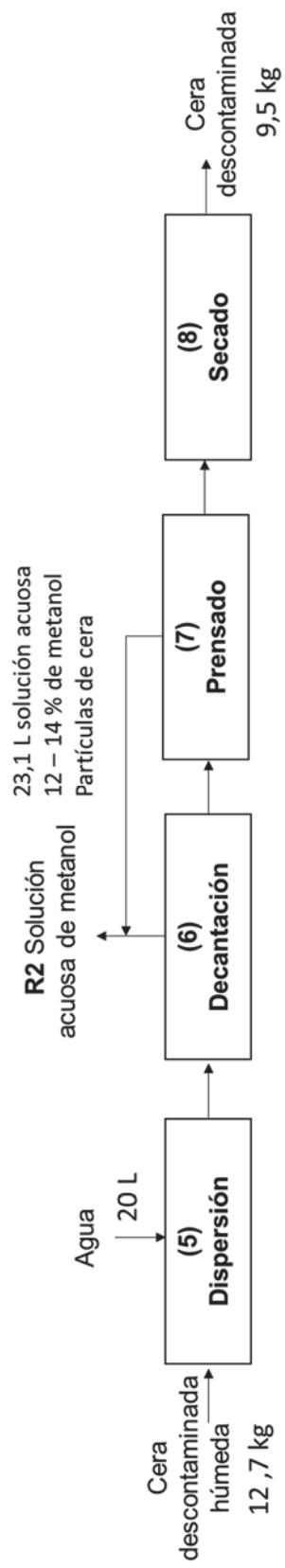


Fig. 3

PROCESO 5 2x(metanol/agua)		CUMAFÓS eliminación		CLORFENVINIFOS eliminación		TAU-FLUVALINATO eliminación		ACRINATRINA eliminación	
	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	
CERA 4 sin tratar	3138,33		233,67		268,32		168,84		
CERA descontaminada	52,41	98,33	4,38	98,13	8,05	97,00	1,06	99,37	
PROCESO 6 metanol/metanol/agua		CUMAFÓS eliminación		CLORFENVINIFOS eliminación		TAU-FLUVALINATO eliminación		ACRINATRINA eliminación	
	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	
CERA 4 sin tratar	3138,33		233,67		268,32		168,84		
CERA descontaminada	193,96	93,82	14,42	93,83	28,39	89,42			
PROCESO 7 metanol/metanol/agua		CUMAFÓS eliminación		CLORFENVINIFOS eliminación		TAU-FLUVALINATO eliminación		ACRINATRINA eliminación	
	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	
CERA 4 sin tratar	3138,33		233,67		268,32		168,84		
CERA descontaminada	446,62	85,77	28,33	87,88	53,54	80,05			
PROCESO 8 metanol/agua		CUMAFÓS eliminación		CLORFENVINIFOS eliminación		TAU-FLUVALINATO eliminación		ACRINATRINA eliminación	
	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)	
CERA 1 sin tratar	1493,70		319,10		49,20		16,75		
CERA descontaminada	349,50	76,60	51,50	83,86	12,00	75,61	5,40	67,76	

Fig. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201931125

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2019

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 2933322 A1 (KAHL GMBH & CO KG) 21/10/2015, Párrafos 0010-0019, ejemplos 1, 2.		1-13
X	JP H06200287 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 19/07/1994, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT, ejemplo1, reivindicación 1.		1-13
A	CN 102304434 A (INST OF RESOURCE INSECTS CHINESE ACADEMY OF FORESTRY) 04/01/2012, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.		1-13
A	JIMENEZ J J et al. Extraction and clean-up methods for the determination of amitraz total residues in beeswax by gas chromatography with electron capture detection. Analytica Chimica Acta, 25/10/2004, Vol. 524, Páginas 271 - 278, ISSN 0003-2670, <DOI: doi:10.1016/j.aca.2004.03.039>. 1. Introduction, 2.3. Solvent extraction of the analytes.		1-13
A	KORTA E et al. Determination of amitraz and other acaricide residues in beeswax. Analytica Chimica Acta 3, 03/01/2002, Vol. 475, Páginas 97-103, ISSN 0003-2670 (ISSN print). 2.3 Sample extraction.		1-13
A	CALATAYUD-VERNICH PAU et al. Beeswax cleaning by solvent extraction of pesticides. MethodsX 2019, 30/11/2018, Vol. 6, Páginas 980-985, ISSN 2215-0161(electronic), <DOI: doi:10.1016/j.mex.2019.04.022>. Method details.		1-13

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 19.04.2020	Examinador M. González Rodríguez	Página 1/3
--	-------------------------------------	---------------



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201931125

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2019

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 2005714 A (UNISEARCH LTD) 25/04/1979, Página 2, líneas 90-105, figura 1.		1-13
A	JP H0457894 A (KOSE CORP) 25/02/1992, Resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.		1-13
A	ES 2350216 A1 (ORANTES BERMEJO FRANCISCO JOSE) 20/01/2011, Reivindicaciones 1-4, 7 y 8, figura 1.		1-13
A	US 2002174803 A1 (ULRICH DIETER) 28/11/2002, Párrafos [0004-0020].		1-13

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 19.04.2020	Examinador M. González Rodríguez	Página 2/3
--	-------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C11B11/00 (2006.01)**C08L91/06** (2006.01)**B01D11/02** (2006.01)

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

C11B, C08L, B01D

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, TXPUS, TXPW0, TXPCN, TXPSPJ, TXPSPK, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC, GOOGLE, GOOGLE PATENT, GOOGLE SCHOLAR.