

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 919 523**

21 Número de solicitud: 202290050

51 Int. Cl.:

**C11B 11/00** (2006.01)

**C08L 91/06** (2006.01)

**B01D 11/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**18.12.2020**

30 Prioridad:

**18.12.2020 WO 20070802 ES**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**26.07.2022**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2020/070802**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (52.0%)**  
**Ctra. Sacramento, s/n**  
**04120 La Cañada de San Urbano (Almería) ES;**  
**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (10.5%);**  
**UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (25.0%) y**  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES**  
**CIENTÍFICAS (CSIC) (12.5%)**

72 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**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DE CERA DE ABEJA**

57 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.

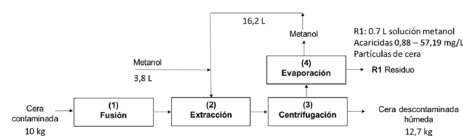


Fig. 2

ES 2 919 523 A1

## 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  
10 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.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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  
20 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  
25 ineludible de tratamientos veterinarios.

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  
30 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  
35 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. 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.

5

En el proceso de manufacturación de la cera de abeja, las colmenas viejas, una vez 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 refinado consistentes en el tratamiento de la 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 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-Bermejo [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 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 pérdida de componentes naturales de la cera, que limitan la aplicación de este proceso.

30

Richter, Ulrich y col. (EP 2933322<sup>a</sup>1, 2015) plantean un proceso de descontaminación de ceras animales y vegetales basado en la extracción con etanol, donde se indica que también podrían utilizarse otros alcoholes de cadena corta (hasta 4 átomos de carbono). El proceso se desarrolla a escala de 50 g de cera, sin ninguna referencia sobre rendimientos ni consumo de materiales y energía a mayor escala, lo que hace difícil

35

evaluar su viabilidad a escala industrial. Por otro lado, las condiciones descritas en dicho proceso: materiales, temperatura y cinética; conjuntamente con la inexistencia de las operaciones necesarias para llevar a cabo la adecuación de la cera después del proceso de extracción, además de no tener en cuenta la variabilidad de los parámetros de calidad de la cera (Farmacopea), impiden la aplicación industrial de este procedimiento para la eliminación de acaricidas y fitosanitarios de la cera de abeja.

Existen otras patentes: JPH06200287 A 19940719 (Method for purifying natural crude wax, 1994) y CN102304434 A 20120104 (Method for refining Chinese wax, 2012) que utilizan alcoholes de 1 – 4 átomos de carbono o mezclas de éter de petróleo/acetato de etilo; acetona/cloroformo; metanol/cloroformo; etc. Las dos patentes plantean como objetivo refinar ceras procedentes de productos naturales, como puede ser la cera obtenida a partir de la caña de azúcar o, en el caso de la segunda patente, refinar la cera obtenida a partir de insectos (“insect wax crude”). Sin embargo, el objetivo de estas patentes no es eliminar restos de acaricidas y fitosanitarios (contaminantes) de la cera de abeja, aunque tienen como referencia común la extracción con disolventes.

Por tanto, es necesario desarrollar un procedimiento, fácilmente aplicable a escala industrial, 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 oscurecimiento y la pérdida de componentes de la cera, así como mantener los parámetros de calidad de la cera (Farmacopea) tras la eliminación de los contaminantes.

## 25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

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:

- 30 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  
35 utilizado en la extracción; y

d) eliminar el metanol retenido en la cera descontaminada obtenida en la etapa (c);

donde la etapa (c) de separación que comprende las subetapas de

5 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;

10 c2) centrifugar y filtrar la dispersión obtenida en la etapa (c1) a una velocidad de entre 1000 rpm y 12000 rpm, durante un tiempo de entre 10 min y 30 min, a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C, obteniéndose una cera descontaminada húmeda y un filtrado de metanol;

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; y

15 donde la etapa (d) de eliminar el disolvente polar retenido en la cera descontaminada húmeda comprende las subetapas de

20 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;

25 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

30 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.

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  
35 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, acrinatrina, cipermetrina, etoprofos, propiconazol; y son productos de tratamientos veterinarios, pero sin limitarse a ellos el cumafós, tau-fluvalinato y amitraz.

5

Dicho procedimiento de eliminación de contaminantes para la cera de abeja comprende las siguientes ventajas:

Durante la extracción de los contaminantes de la cera con metanol, substancia adecuada para la extracción de residuos de productos fitosanitarios, a una temperatura de entre 64 °C y 66 °C coincide la singular característica de que la temperatura de ebullición del metanol (64,7 °C) está dentro del intervalo de fusión de la cera de abeja (62 °C – 65 °C), proporcionando unas condiciones de mezcla que facilitan el proceso de transferencia cera-metanol de los acaricidas, donde al coincidir 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, el sistema se mantiene en condiciones 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, 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.

Además, las operaciones propuestas para llevar a cabo la separación del metanol de la cera (centrifugación entre 25 y 30 °C) y el proceso de eliminación del metanol retenido por la cera, mediante disolución de este en agua a 70 °C, es decir la adecuación de la cera descontaminada con agua a 70 °C, presenta las siguientes ventajas:

Es decir, una vez terminado el proceso de extracción, se obtiene una mezcla cera/metanol donde se aprecian dos fases: una dispersión de cera en metanol y un gel metanol-cera. Dichas dos fases son más distinguibles conforme se enfría la mezcla y la cera comienza a cristalizar. Para lograr una buena separación por centrifugación es necesario determinar la temperatura donde el grado de cristalización de la cera no sea muy grande, ya que si esta cristaliza se forma una fase sólida que retiene metanol, impidiendo su separación por centrifugación. Este problema se minimiza si la

centrifugación se lleva a cabo con centrifugas de laboratorio (centrifugación-sedimentación) donde es posible alcanzar velocidades de entre 6000 y 12000 rpm y valores de g de 10000. En el caso de los procesos industriales (centrifugación-filtración) las velocidades son inferiores a 2000 rpm, y según el diámetro del rotor, los valores de g son del orden de 600, lo que hace necesario evitar un alto grado de cristalización de la cera para poder eliminar el metanol retenido.

El rango de temperaturas que minimizan la fuerza del gel o la resistencia de la torta de filtración y que permitan conseguir una separación eficiente mediante centrifugación-filtración tiene lugar en el intervalo de temperatura de entre 20 °C y 25 °C, ya que la fuerza del gel sería mínima, conservando aún su estructura cristalizada. Por otro lado, cuando la temperatura excede de los 30 °C, la mayor pendiente Flujo de calor/Temperatura, indica que comienzan a producirse importantes cambios en la estructura cristalizada de la cera cuyo resultado final será su completa fusión, provocando un aumento de partículas de cera en el filtrado como consecuencia de la pérdida de la estructura cristalizada; y en el intervalo de temperaturas de entre 0 °C y 19 °C, solo se produce un debilitamiento de la estructura cristalizada de la cera ya que la relación entre el Flujo de Calor ( $Wg^{-1}$ ) y la Temperatura (°C) es constante y de pendiente próxima a 0, por lo que la separación no está nada favorecida.

Además, mediante la destilación de la etapa (c3) 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 (presión de vapor de los acaricidas y fitosanitarios  $10^7$  -  $10^{10}$  órdenes de magnitud inferior al del metanol) que se reutilizará para nuevas etapas b de extracción, mejorándose el balance económico del proceso.

Por último, la eliminación del metanol de la cera, o adecuación, mediante adición de agua además de eliminar el metanol retenido en la cera, mejora el rendimiento, ya que provoca un aumento del rendimiento de eliminación de los contaminantes hasta valores finales del orden de 80 % – 95 %, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol.

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 final de eliminación de contaminantes del orden del 80 % – 95 %, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol. Las constantes dieléctricas de las soluciones acuosas de metanol varían con la concentración de metanol y la temperatura. En las condiciones de la mezcla cera/agua de la presente invención las soluciones metanol-agua son, como se ha indicado, del orden de 12 – 14 % (V/V) a 70 °C, con una constante dieléctrica en el intervalo 54.6 – 57.4. Estos valores están comprendidos entre la constante dieléctrica del metanol ( $\epsilon=32.7$ ) y del agua ( $\epsilon=78.5$ ), lo que justifica que las soluciones metanol-agua tengan una capacidad para extraer acaricidas mejorando, sorprendentemente y de forma significativa, el rendimiento de eliminación de estos contaminantes.

Por tanto, la aplicación de las subetapas d) (eliminación del metanol o adecuación de la cera) proporciona un rendimiento cera descontaminada/cera contaminada de entre el 95 % y el 98%.

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  $\mu$ m de tamaño medio.

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 encuentra partículas de cera en suspensión de 540 nm de tamaño medio.

El cambio de escala de los equipos y la mayor carga contaminante de la muestra de cera, respecto a las descontaminaciones llevadas a cabo en procesos para menos carga inicial de abeja (por ejemplo 10 – 20 Kg de cera), modifican los valores de concentración de contaminantes y tamaños de partícula de los residuos primero y segundo, no así el rendimiento cera descontaminada/cera contaminada que sigue manteniéndose en el orden del 95 %.

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, sometiénolos 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  
5 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  
10 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.

También se realiza un tratamiento separado de los residuos. EL primer residuo es una  
15 solución de metanol que representa un valor entre el 3.5% - 4.5 % del volumen de metanol empleado en la extracción. Una estrategia de tratamiento puede ser acumular el primer residuo procedente de un determinado número de procesos de descontaminación, hasta conseguir un volumen que hagan viable la recuperación del metanol por destilación, y utilizar el metanol recuperado en nuevos procesos de  
20 extracción. Este procedimiento generaría un nuevo residuo de gran toxicidad, con un volumen que podría minimizarse, dependiendo de las condiciones de la operación de la destilación. Debido a la gran toxicidad de este nuevo residuo, la incineración sería la opción más eficiente. EL segundo residuo es una solución acuosa con una concentración de metanol del 14 % (V/V). El tratamiento anaerobio sería la propuesta  
25 de elección para la gestión de este residuo, atendiendo al hecho que el metanol es la fuente de carbono de elección de los microorganismos anaerobios.

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

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, en la fusión de  
35 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.

5 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.

10 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la extracción de la etapa (b) se realiza a una temperatura de 65°C. En dicha realización se maximiza la transferencia de acaricidas de la cera al metanol, ya que la temperatura de ebullición del metanol a presión atmosférica (64,7 °C) está dentro del intervalo de fusión de la cera de abeja (62 – 65 °C). Este hecho, determina la temperatura de operación más baja posible (65 °C) para conseguir unas condiciones de reflujo que, junto con la agitación, permitan una extracción eficiente de los acaricida de la cera. Las características de la  
15 dispersión cera fundida en metanol líquido, donde el metanol se encuentra en equilibrio con su vapor, que condensa y se incorpora continuamente como reflujo al medio, junto con la agitación, crean unas condiciones de mezcla que favorece la transferencia de acaricidas de la cera al metanol. Las microburbujas de vapor de metanol que se generan en cualquier punto del medio disperso, debido a las superficies de contacto que crea la  
20 agitación, generan turbulencias que aceleran los procesos de transporte de acaricidas hacia el metanol. Así mismo, la incorporación de un reflujo de metanol libre de acaricidas mejora los gradientes de concentración interfase-metanol de los contaminantes, contribuyendo a mejorar el transporte de los acaricidas al metanol. No es suficiente que el punto de fusión de la cera no sea superior al de ebullición del alcohol, lo correcto es  
25 que sean tan próximos como sea posible, siendo el metanol el que cumple el requisito. Cualquier alcohol de cadena corta puede extraer contaminantes polares de la cera de abeja. Aunque esta condición es necesaria, no es suficiente en un planteamiento industrial donde el balance energético y de materiales determina su viabilidad. La ventaja del metanol como el alcohol más eficiente para la eliminación de contaminantes  
30 de la cera de abeja va más allá de su peso molecular, ya que el disolvente utilizado, además de eliminar sustancias tóxicas, proporciona una cera de abeja descontaminada que cumple las especificaciones de la farmacopea.

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 (b) el metanol se recircula mediante un condensador situado en la parte superior  
5 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  
10 mismo, la 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 al menos una vez.  
15

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), dicha cera descontaminada de la segunda extracción se centrifuga a la temperatura de 20 °C  
20 – 25 °C y una velocidad de entre 2500 rpm y 3500 rpm durante un tiempo de entre 10 min y 20 min. De esta manera se evitan procesos de cristalización que dificultaría la separación de la cera como consecuencia de un aumento de resistencia del gel metanol-cera o de la torta de filtración, evitándose dicho efecto con la centrifugación descrita.

En otra realización más preferida se repiten al menos una vez los pasos (b), (c) y (d) tras la obtención de la cera descontaminada tras el paso (d).  
25

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)  
30 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 tras el paso (d).

Otro aspecto de la invención es la cera de abeja obtenida según el procedimiento de eliminación de contaminantes descrito en la presente invención.  
35

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 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

10

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

15

**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.

20

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

**Figura 5.** Resultados de eliminación de contaminantes de lotes de cera de abeja de 75 kg según las condiciones de los procesos descritos 9 y 10.

25

**Figura 6.** Diagrama de flujo y balance de materia del proceso de Extracción con metanol de una muestra de cera de abeja 75 Kg (Proceso 9).

30

**Figura 7.** Diagrama de flujo y balance de materia del proceso de Eliminación de metanol de una muestra de cera de abeja 75 Kg (Proceso 9).

**Figura 8.** Balance de energía Proceso 9 (muestra de cera de abeja 75 Kg).

35

**Figura 9.** Valores de los estándares de la Farmacopea de muestras de cera de abeja contaminada y de la cera de abeja descontaminada obtenida mediante la aplicación de

los procesos 9 y 10.

**Figura 10.** Diferencias del rendimiento de eliminación de coumafós, clorfenvinfos y tau-fluvalinato al aplicar el proceso de extracción y el proceso de extracción/eliminación de metanol. Condiciones de operación las descritas para los procesos 1, 2, y 9.

**Figura 11.** Variabilidad de la diferencia de rendimiento de eliminación de contaminantes cera descontaminada – cera descontaminada húmeda. Condiciones de operación las descritas para los procesos 1, 2, y 9.

**Figura 12.** Termograma (Tecnología Calorimetría Diferencial de Barrido) de 24.10 mg de una muestra de cera de abeja húmeda descontaminada con metanol mediante el Proceso 9. Velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**Figura 13.** Resultados de la eliminación de acaricidas de una muestra de cera de abeja contaminada mediante extracción con metanol, etanol y acetonitrilo, a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 200 rpm, 3 h y masa de cera 0.2 kg/volumen de disolvente 0.4 L.

**Figura 14.** Parámetros de Farmacopea de las muestras de cera de abeja contaminada y descontaminada con metanol, etanol y acetonitrilo, que se muestran en la Figura 13.

## EJEMPLOS

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

### Ejemplo 1

#### Proceso de descontaminación 1 (Figura 1)

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

Las condiciones de operación aplicadas en el proceso son:

- 5 • Una 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 • 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 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 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):

20

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

25

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

30 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 %); 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 (%)

35 cumafós: 215,25 µg/kg (88,64 %); clorfenvinfos: 22,93 µg/kg (90,23 %); tau-fluvalinato: 30,98 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: proceso de extracción con metanol (Figura 2).

- 5 Se realiza una operación de fusión (1) de la cera. 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  
10 °C). Una vez que la cera está 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  
15 abeja a la temperatura de ebullición del metanol, 65 °C en el intervalo de presión de 0,9 atm – 1,1 atm. 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  
20 extracción de los contaminantes de la cera; volúmenes menores, generan dispersiones de metanol en la cera, formando geles que impiden o dificultan la extracción de los contaminantes. Una vez alcanzados los  $65 \pm 0.3$  °C la temperatura se estabiliza, coincidiendo con la temperatura de cambio de fase a vapor del metanol. Estas condiciones,  $65 \pm 0.3$  °C y 200 rpm, se mantienen durante 30 min, periodo suficiente  
25 para conseguir valores estacionarios de reducción de contaminantes en la cera. Durante la 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 constante de metanol líquido al sistema.

30

A continuación, se realiza una centrifugación (3), para la separación del disolvente de la cera 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  
35 suspensión de partículas de cera 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/permeabilidad 62/12/4 L/dm<sup>2</sup>·min y 15 min de ciclo de centrifugación, obteniéndose un filtrado de metanol, en un valor > 85 % del metanol utilizado para la extracción (17 L), que contiene  
5 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 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 µg/kg; 51,7 – 3554,6 µg/kg; 4,4 – 320,6 µg/kg y 4,4 – 420,4, respectivamente.  
10 La torta de cera descontaminada húmeda retiene cantidades de metanol del orden 3 L (300 mL/kg de cera) (<15 % del volumen de metanol utilizado en la extracción).

Para terminar la etapa de extracción se realiza una destilación simple (4). Dicha etapa tiene como objetivo la regeneración del metanol procedente de la  
15 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<sup>7</sup> – 10<sup>10</sup> órdenes de magnitud inferiores a la presión de vapor del metanol (127 mm Hg a 25 °C); estos valores permiten llevar a cabo una destilación simple, a 65 °C, del metanol filtrado para  
20 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 puede llegar a valores < 4% del volumen del metanol  
25 procedente de la centrifugación.

Se continua con la segunda parte: proceso eliminación del metanol para el uso de la cera obtenida (Figura 3).

30 Para ello, se inicia con una dispersión (5) en agua. 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  
35 inicial/L de agua 1:2, manteniéndose la temperatura a 70 °C y la agitación de 200 rpm.



Después 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.

- 5 Se realiza la decantación (6) para separar las fases, solución acuosa de metanol/cera. Transcurridos los 30 minutos de contacto cera-agua, de la etapa anterior, el sistema se enfría 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  
10 de metanol en el rango de 12 – 14 % (V/V), con partículas de cera en suspensión de 540 nm de tamaño medio; y una fase cera, denominada cera descontaminada, en la parte superior del sistema decantado, en una cantidad del orden de 9,5 kg.

- 15 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 – 95 %, según se hayan realizado 1 o 2 extracciones con metanol.

- 20 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 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.

- 25 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  
30 solución acuosa, obtenido mediante prensado, es del orden 1 L (< 5 % del volumen de solución acuosa obtenida en la decantación).

- 35 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, 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.

5

## Ejemplo 2

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, pero siendo la carga de cera de abeja de 20 Kg en cada proceso. Los tres procesos se 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, 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):

15

### Proceso de descontaminación 2

20 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

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

cumafós: 405,43 µg/kg (72,86 %); clorfenvinfos: 63,56 µg/kg (80,08 %); tau-fluvalinato: 14,47 µg/kg (50,59 %); tetrametrina: 5,01 µg/kg (70,08 %)

30 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 %)

35

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

5 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 %)

Proceso de descontaminación 4

10

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

15 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)

20 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

25 **Ejemplo 3**

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  
30 cera con metanol para maximizar los rendimientos de descontaminación. A continuación, se indican los resultados obtenidos:

35

### Proceso de descontaminación 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:

5

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

10

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.

15

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):

20

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

25

Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)  
cumafós: 52,41µg/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

30

Se realizó sometiendo la cera (proceso 6 de la figura 4) 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.

35

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

5 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 acoplada a espectrometría de masas (SFC-MS):

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

Cera descontaminada: composición (µg/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)  
20 cumafós: 193.96 µg/kg (93,82 %); clorfenvinfos: 14,42 µg/kg (93,38 %); tau-fluvalinato: 28,39 µg/kg (89,42 %)

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  
25 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 eliminación de metanol, rebajando la concentración de cada uno de los contaminantes a valores  $\leq 0,05$  ppm. En el proceso 6 la eliminación de los contaminantes aumenta en 10 puntos porcentuales (89% – 94 %), respecto al Proceso  
30 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

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

#### Proceso de descontaminación 7

5

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

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 15 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;

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

30

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

#### 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

35

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 descritos en el proceso 1.

- 5 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 el proceso 8, excepto en el caso del clorfenvinfos que se  
35 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
- 15 en el caso del proceso sencillo de etapas no duplicadas.

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

20

25

30



**Ejemplo 5**Proceso de descontaminación 9

Se realizó sometiendo una muestra de cera de abeja de 75 kg, al mismo proceso de extracción con metanol y de eliminación de metanol con agua (Figura 5) descrito en el ejemplo 1. En este proceso tuvo lugar un cambio de escala, respecto a los ejemplos 1, 2, 3 y 4, tanto por la mayor cantidad de cera tratada como por los equipos para llevar a cabo el tratamiento. Se utilizó un tanque agitado de 400 L, para llevar a cabo los procesos de extracción con metanol y eliminación de metanol con agua, y se modificaron los parámetros urdimbre/trama/permeabilidad ( $65/33/300 \text{ L/dm}^2 \cdot \text{min}$ ) del tejido filtrante, respecto de los utilizados en el Proceso 1 ( $62/12/4 \text{ L/dm}^2 \cdot \text{min}$ ), lo que dio lugar a modificaciones en la composición de los residuos primero y segundo. Otra diferencia importante fue la carga contaminante de la cera tratada ( $10,54 \text{ mg/Kg}$ ), muy superior a la utilizada en el Proceso 1 ( $2,90 \text{ mg/Kg}$ ).

Cera contaminada (sin tratar): composición ( $\mu\text{g/kg}$ )

cumafós:  $2602,81 \mu\text{g/kg}$ ; clorfenvinfos:  $143,64 \mu\text{g/kg}$ ; tau-fluvalinato:  $181,55 \mu\text{g/kg}$ ; acrinatrina:  $293,35 \mu\text{g/kg}$ ; propiconazol:  $68,62 \mu\text{g/kg}$ ; fenpiroximato:  $4,65 \mu\text{g/kg}$ ; DMF\*:  $7245,24 \mu\text{g/kg}$

Cera descontaminada húmeda: composición ( $\mu\text{g/kg}$ ) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)

cumafós:  $577,89 \mu\text{g/kg}$  (77,80 %); clorfenvinfos:  $20,71 \mu\text{g/kg}$  (85,58 %); tau-fluvalinato:  $53,60 \mu\text{g/kg}$  (70,48 %); acrinatrina:  $17,29 \mu\text{g/kg}$  (94,11 %); propiconazol:  $15,99 \mu\text{g/kg}$  (76,76 %); fenpiroximato:  $0,83 \mu\text{g/kg}$  (77,80 %); DMF\*:  $562,18 \mu\text{g/kg}$  (92,24 %)

Cera descontaminada: composición ( $\mu\text{g/kg}$ ) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)

cumafós:  $358,31 \mu\text{g/kg}$  (86,23 %); clorfenvinfos:  $14,92 \mu\text{g/kg}$  (89,61 %); tau-fluvalinato:  $33,89 \mu\text{g/kg}$  (81,33 %); acrinatrina:  $8,64 \mu\text{g/kg}$  (97,05 %); propiconazol:  $10,38 \mu\text{g/kg}$  (84,87 %); fenpiroximato:  $0,32 \mu\text{g/kg}$  (87,66 %); DMF\*:  $351,43 \mu\text{g/kg}$  (95,15 %)

\*DMF (N-2,4-dimetilfenilformamida) es un producto de la hidrólisis del amitraz

Los rendimientos de eliminación de contaminantes siguen la misma tendencia que la observada en el Proceso 1: rendimientos de descontaminación superiores al 70 % como resultado de la extracción con metanol y un incremento hasta valores superiores al 80 % como resultado de la eliminación del metanol con agua (adecuación de la cera descontaminada)

Las figuras 6 y 7, muestran, respectivamente, los diagramas de flujo y balances de materia del proceso de extracción con metanol y de eliminación de metanol con agua relativos al Proceso 9. La Figura 8 muestra el balance de energía relativo al Proceso 9. La Figura 9 muestra los índices de calidad de la cera descontaminada obtenida aplicando el Proceso 9, donde se muestra que cumple con los estándares de la Farmacopea.

Además, en las Figuras 6 y 7 se muestra los diagramas de flujo y balances de materia del proceso de descontaminación realizado para una cantidad de cera de 75 Kg con la carga contaminante (10539,24  $\mu$ /Kg) que se indica en el Proceso 9 (Figura 5). El cambio de escala de los equipos y la mayor carga contaminante de la muestra de cera, respecto a las descontaminaciones llevadas a cabo en 10 Kg de cera (Proceso 1, Figura 1), modifican los valores de concentración de contaminantes y tamaños de partícula de los residuos primero y segundo, no así el rendimiento cera descontaminada/cera contaminada que sigue manteniéndose en el orden del 95 %.

#### Proceso de descontaminación 10

Además, se realizó sometiendo a el mismo proceso de extracción con metanol y de eliminación de metanol con agua que el llevado a cabo en el Proceso 9 (Figura 5) a una muestra de cera de abeja de 75 kg que se considera “ecológica” y que presenta una carga contaminante muy inferior a las que contenían las otras muestras de cera utilizadas en los procesos anteriores. Los rendimientos de descontaminación siguieron la misma tendencia que en el Proceso 9

Cera contaminada (sin tratar): composición ( $\mu$ g/kg)

cumafós: 55,8  $\mu$ g/kg; clorfenvinfos: 4,3  $\mu$ g/kg; tau-fluvalinato: 21,85  $\mu$ g/kg

Cera descontaminada: composición ( $\mu$ g/kg) y rendimiento de eliminación de contaminantes (%)  
cumafós: 7,01 $\mu$ g/kg (87,47 %); clorfenvinfos: 0,60  $\mu$ g/kg (86,03 %); tau-fluvalinato: 2,30  $\mu$ g/kg (89,47 %)

**Ejemplo 6**

Influencia de la eliminación del metanol por adición de agua para la adecuación de la cera a distintas escalas.

5

En la Figura 10 se muestran los valores de los rendimientos de eliminación de contaminantes de los procesos 1, 2 y 9, llevados a cabo sobre 3 muestras de cera de diferentes procedencias y carga contaminante. Así mismo las cantidades procesadas fueron 10 kg (Proceso 1 y 2) y 75 kg (Proceso 9). Todas las muestras se sometieron al proceso de extracción con metanol y de eliminación de metanol con agua, tal como se describe en este ejemplo 1. Se observa que hay un aumento significativo del rendimiento de eliminación de acaricidas como consecuencia de la eliminación del metanol con agua. Siendo el resultado de la eliminación de la contaminación superior al 80 %, valor que garantiza el procedimiento de la patente P201931125, independientemente de la variabilidad de procedencia de la cera contaminada, carga contaminante de las ceras, y escala del proceso de descontaminación.

Además, en la Figura 11, se muestran con mayor detalle el incremento del rendimiento de descontaminación, como la diferencia entre el proceso de extracción con metanol y el proceso total, donde también se incluye la eliminación del metanol con agua. Esta diferencia tiene un valor medio que se encuentra en el intervalo de 6 – 12 unidades porcentuales en el caso de los acaricidas Coumafos, Clorfenvinphos y tau-Fluvalinato. La variabilidad de estas diferencias (Desviación Estándar y Coeficiente de Variación) son consecuencia de la variabilidad de las ceras tratadas, tanto de su procedencia como de la carga contaminante. La variabilidad de los rendimientos de eliminación de contaminantes debido a la procedencia de la cera es un factor difícil de estimar, ya que las que ceras que se procesan son en un alto porcentaje el resultado de procesos de reciclaje de ceras ya utilizadas.

30 **Ejemplo 7**

Estimación del rango de temperaturas óptimo para llevar a cabo la centrifugación-filtración

35 Se realizó un termograma, mediante la tecnología Calorimetría Diferencial de Barrido

(Heat Flow DSC), sobre una muestra de cera de abeja de 25 mg que ya había sido descontaminada con metanol según el Proceso 1. En la Figura 12 se observan los cambios que tiene lugar en la muestra de cera cuando se calienta a una velocidad constante de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . En el intervalo de  $0 - 30^{\circ}\text{C}$  la relación entre el Flujo de Calor ( $\text{Wg}^{-1}$ ) y la Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) es una línea recta de pendiente próxima a 0, que está relacionada con el debilitamiento de la estructura cristalizada de la cera. Cuando la temperatura excede de los  $30^{\circ}\text{C}$ , la mayor pendiente Flujo de calor/Temperatura, indica que se comienzan a producirse importantes cambios en la estructura cristalizada de la cera cuyo resultado final será su completa fusión. Se consideró que el intervalo de temperatura  $20 - 25^{\circ}\text{C}$  era el óptimo para llevar a cabo la centrifugación, considerando que la fuerza del gel sería mínima, conservando aún su estructura cristalizada. Por encima de esta temperatura tiene lugar un aumento de partículas de cera en el filtrado como consecuencia de la pérdida de la estructura cristalizada.

## 15 Ejemplo 8

Ejemplo comparativo de la utilización del metanol como extractante frente a la utilización del etanol y del acetonitrilo y la farmacopea de las ceras obtenidas para cada uno de los extractantes

20 En la Figura 13, se indican los rendimientos de eliminación de acaricidas mediante metanol, etanol y acetonitrilo, en una muestra de cera de 200 g utilizando 400 mL de disolvente, durante 3 horas de proceso a 200 rpm y  $65^{\circ}\text{C}$ . Los peores resultados son los obtenidos con el etanol, con rendimientos de eliminación inferiores en 6 – 15 unidades porcentuales a los obtenidos con el metanol, según el acaricida analizado.

Además, en la Figura 14 se indican los parámetros físico-químicos exigidos por la farmacopea y los obtenidos con las muestras de cera sin tratar y con las muestras de cera tratadas con metanol, etanol y acetonitrilo. Se observa que en el caso del etanol los índices de iodo, acidez, saponificación y ester, están fuera del rango de la Farmacopea, cumpliéndose los requisitos de la Farmacopea en el caso del metanol y del acetonitrilo.

Estos resultados determinan que el metanol presenta unas ventajas al utilizarse como extractante debido a los rendimientos de eliminación de contaminantes obtenidos, que por ejemplo al aplicar el procedimiento de la patente P201931125. Por lo tanto, el

metanol es la substancia de elección para llevar a cabo un proceso de descontaminación de la cera de abeja a escala industrial.

### **Ejemplo 9**

5

#### Aplicación de la cera descontaminada

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.

10

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 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).

15

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

20

## 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);donde la etapa (c) de separación que comprende las subetapas de
  - 15 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;
  - c2) centrifugar y filtrar la dispersión obtenida en la etapa (c1) a una velocidad de entre 1000 rpm y 12000 rpm, durante un tiempo de entre 10 min y 30 min, a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C, obteniéndose una cera descontaminada húmeda y un filtrado de metanol;
  - 20 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; y25 donde la etapa (d) de eliminar el disolvente polar retenido en la cera descontaminada húmeda comprende las subetapas de
  - 30 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;
  - 35 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
- 5 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.
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 acrinatrina, cumafós, clorfenvinfos, tau-fluvalinato,
- 10 tetrametrina, propiconazol, bromopropilato, clorpirifós, cipermetrina, diazinón, fenamifos y cualquier combinación de los anteriores.
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
- 15 mantiene dicha agitación durante al menos 10 minutos desde que toda la cera se encuentre en estado líquido.
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
- 20 contaminada utilizada en el paso (b) es de entre 1,9 y 2,1 veces más.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (b) se realiza a una temperatura de 65 °C.
- 25 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.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la etapa (b)
- 30 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
- 35 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 a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C.

9. 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.

5

10. 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.

- 10 11. Cera de abeja obtenida según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.



PROCESO 1 (m etanol/agua)		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVIN FOS	eliminación	tau-FLUVALINATO	eliminación	ACRINATRINA	eliminación
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)
CERA 1 sin tratar		1895,22		234,74		193,56		475,07	
Cera húmeda descontaminada		405,70	<b>78,59</b>	42,94	<b>81,71</b>	56,74	<b>70,69</b>	79,90	<b>83,18</b>
Cera descolaminada		215,25	<b>88,64</b>	22,93	<b>90,23</b>	30,98	<b>84,00</b>	58,74	<b>87,63</b>
PROPICONAZOL									
			rem oval	TETRAMETRIN	rem oval	CIPERMETRIN	rem oval		
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)		
CERA 1 sin tratar		12,62		11,73		73,32			
Cera húmeda descontaminada		3,23	<b>74,40</b>	3,78	<b>67,81</b>	24,26	<b>66,92</b>		
Cera descolaminada		1,61	<b>87,28</b>	2,12	<b>81,90</b>	15,20	<b>82,95</b>		
PROCESO 2 (m etanol/agua)		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVIN FOS	eliminación	tau-FLUVALINATO	eliminación	TETRAMETRINA	eliminación
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)
CERA 2 sin tratar		1493,74		319,07		49,20		16,75	
Cera húmeda descontaminada		405,43	<b>72,86</b>	63,56	<b>80,08</b>	14,47	<b>70,59</b>	5,01	<b>70,08</b>
Cera descolaminada		263,23	<b>82,38</b>	46,40	<b>86,46</b>	8,49	<b>82,75</b>	3,26	<b>80,56</b>
PROCESO 3 (m etanol/agua)		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVIN FOS	eliminación	tau-FLUVALINATO	eliminación		
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)		
CERA 3 sin tratar		1950,19		139,74		188,20			
Cera descolaminada		221,69	<b>88,63</b>	14,81	<b>89,40</b>	34,78	<b>81,52</b>		
PROCESO 4 (m etanol/agua)		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVIN FOS	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 descolaminada		550,21	<b>82,74</b>	35,58	<b>83,92</b>	55,02	<b>79,49</b>	34,85	<b>79,36</b>

Fig. 1

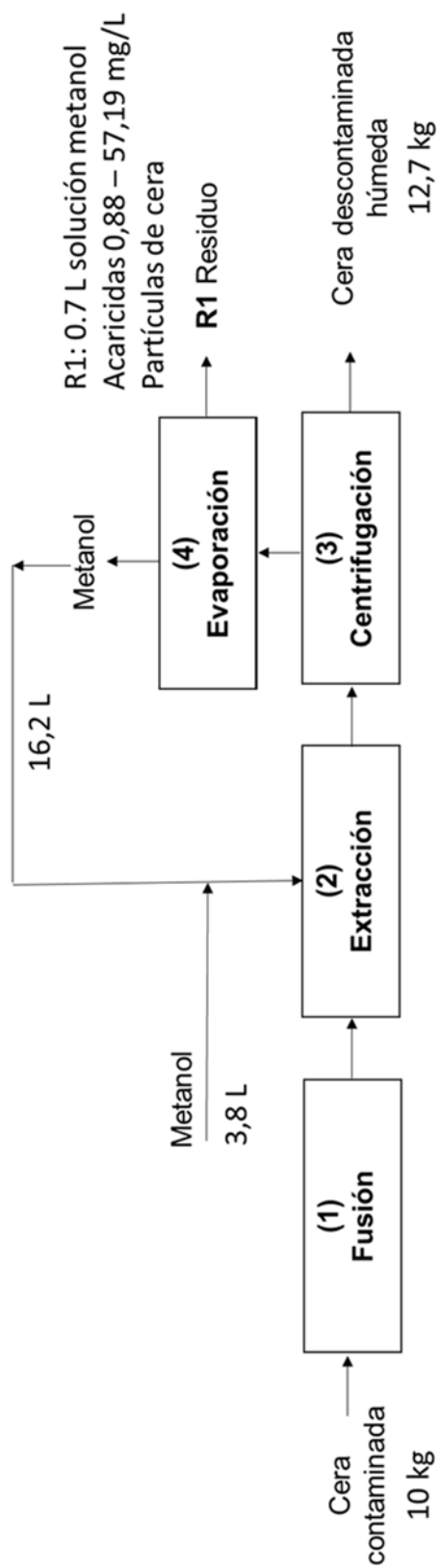


Fig. 2

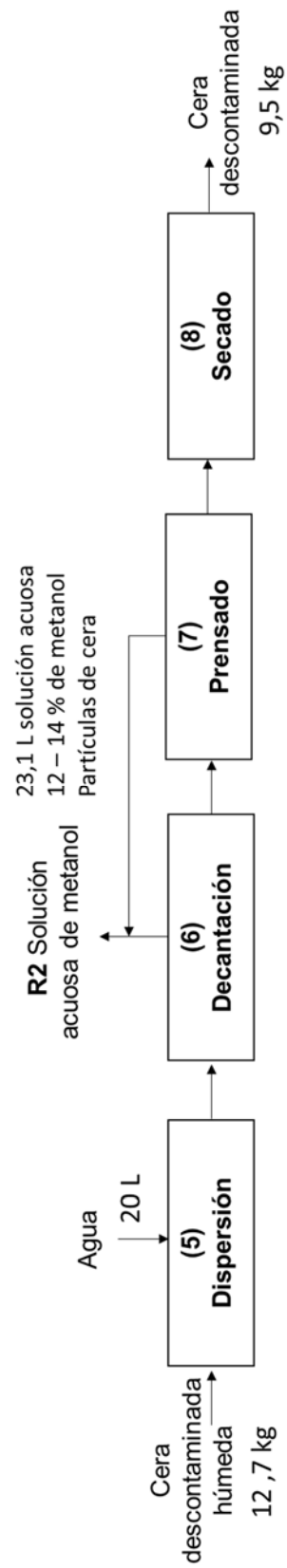


Fig. 3

PROCESO 5 2x( metanol/agua)		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVINFOS	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/agu		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVINFOS	eliminación	TAU-FLUVALINATO	eliminación		
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)		
CERA 4 sin tratar		3138,33		233,67		268,32			
CERA descontaminada		193,96	93,82	14,42	93,83	28,39	89,42		
PROCESO 7 metanol/metanol/ag		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVINFOS	eliminación	TAU-FLUVALINATO	eliminación		
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)		
15 min		3138,33		233,67		268,32			
CERA 4 sin tratar		446,62	85,77	28,33	87,88	53,54	80,05		
CERA descontaminada									
PROCESO 8 metanol/agua		CUMAFÓS	eliminación	CLORFENVINFOS	eliminación	TAU-FLUVALINATO	eliminación	TETRAMETRINA	eliminación
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)
oera/agua 1:1		1493,70		319,10		49,20		16,75	
CERA 2 sin tratar		349,50	76,60	51,50	83,86	12,00	75,61	5,40	67,76
CERA descontaminada									

Fig. 4

<b>PROCESO 9 (metanol/agua)</b>		<b>CUMAFÓS</b>	<b>eliminación</b>	<b>CLORFENVINFOS</b>	<b>eliminación</b>	<b>tau-FLUVALINATO</b>	<b>eliminación</b>	<b>ACRINATRINA</b>	<b>eliminación</b>
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)
CERA 5 sin tratar		2602,81		143,64		181,55		293,35	
CERA descontaminada húmeda		577,89	<b>77,80</b>	20,71	<b>85,58</b>	53,60	<b>70,48</b>	17,29	<b>94,11</b>
CERA descontaminada		358,31	<b>86,23</b>	14,92	<b>89,61</b>	33,89	<b>81,33</b>	8,64	<b>97,05</b>
<b>PROPICONAZOL</b>			<b>eliminación</b>	<b>FENPIROXIMATO</b>	<b>eliminación</b>	<b>DMF</b>	<b>eliminación</b>		
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)		
CERA 5 sin tratar		68,62		4,65		7245,24			
CERA descontaminada húmeda		15,94	76,76	0,83	82,10	562,18	92,24		
CERA descontaminada		10,38	84,87	0,32	87,66	351,43	95,15		
<b>PROCESO 10 (metanol/agua)</b>		<b>CUMAFÓS</b>	<b>eliminación</b>	<b>CLORFENVINFOS</b>	<b>eliminación</b>	<b>tau-FLUVALINATO</b>	<b>eliminación</b>		
		(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)		
CERA 6 sin tratar		55,88		4,30		21,85			
CERA descontaminada		7,01	87,47	0,60	<b>86,03</b>	2,30	<b>89,47</b>		

Fig. 5

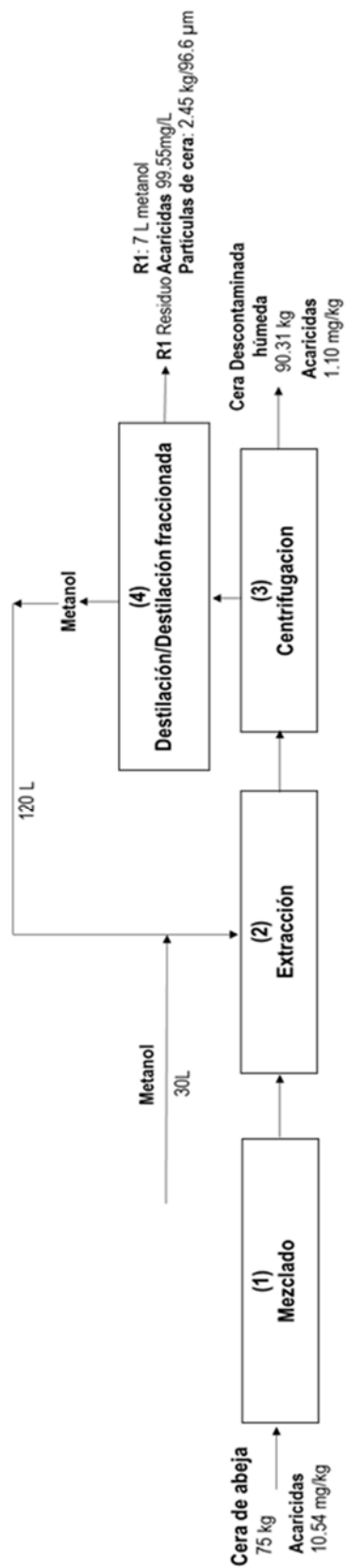


Fig. 6

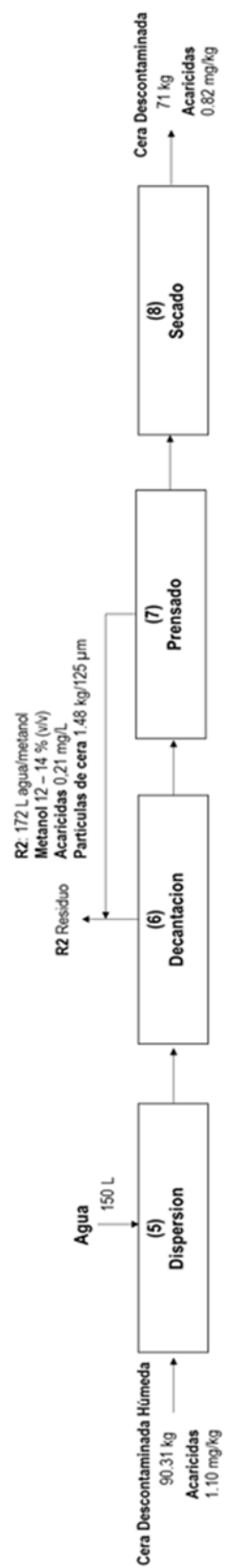


Fig. 7

<b>PROCESO DE EXTRACCIÓN</b>			
	<b>Potencia (Kw)</b>	<b>tiempo (h)</b>	<b>Energía (Kwh)</b>
Fusión y mezclado hasta alcanzar 65 °C	232.60	2.00	465.20
Extracción a 65 °C	11.63	0.50	5.82
Enfriamiento	47.00	1.50	70.50
Centrifugación	0.75	2.00	1.50
Agitación	1.62	4.50	7.29
<b>Total</b>			<b>550.31</b>
<b>ELIMINACIÓN DE METANOL</b>			
Fusión y mezclado hasta alcanzar 70 °C	232.60	2.00	465.20
Dispersión a 70 °C	11.63	0.50	5.82
Enfriamiento	47.00	1.50	70.50
Agitación	1.62	4.50	7.29
<b>Total</b>			<b>548.81</b>
<b>DESTILACIÓN</b>			
Calentamiento hasta 65 °C	232.60	1.50	348.90
Destilación a 65 °C	23.26	6.50	151.19
Agitación	1.62	9.50	15.39
Enfriamiento	47.00	1.50	70.50
<b>Total</b>			<b>585.98</b>
<b>ENERGÍA TOTAL</b>			<b>1685.09</b>

Fig. 8



Parámetros Fisico-Químicos	Especificaciones	Cera contaminada (Proceso 9)	Cera descontaminada (Proceso 9)	Cera contaminada (Proceso 10)	Cera descontaminada (Proceso 10)
Características Físicas	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel
Solubilidad	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos
Rango de fusión (°C)	61-66	62-66	62-66	62-66	62-66
Viscosidad a 100°C (mPa·s)	< 20	10.32	10.45	10.84	9.94
Contenido en cenizas (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100 g wax)	8-15	13.28	10.79	8.67	9.39
Índice de acidez (mg KOH/g)	17,0-22,0	20.02	16.94	21.02	18.21
Índice de saponificación (mgKOH/g)	87-102	89.76	87.65	92.91	90.33
Índice de esterificación(mg KOH/g)	70-80	69.74	70.71	71.89	72.11
Relación ester/ácido	3,3-4,3	3.48	4.17	3.42	3.95

Fig. 9

PROCESOS	Cera húmeda descontaminada eliminación (%)	Cera descontaminada eliminación (%)	diferencia (%)
<b>Proceso 1</b>			
CERA 1			
COUMAFÓS	78.56	88.64	10.08
CLORFENVINPHOS	81.71	90.23	8.52
tau-FLUVALINATO	70.69	84	13.31
<b>Proceso 2</b>			
CERA 2			
COUMAFÓS	72.86	82.38	9.52
CLORFENVINPHOS	80.08	85.46	5.38
tau-FLUVALINATO	70.59	82.75	12.15
<b>Proceso 9</b>			
CERA 5			
COUMAFÓS	77.80	86.23	8.43
CLORFENVINPHOS	85.58	89.61	4.03
tau-FLUVALINATO	70.48	81.33	10.85

Fig. 10

	<b>COUMAFOS</b> diferencia (%)	<b>CLORFENVINFOS</b> diferencia (%)	<b>tau- FLUVALINATO</b> diferencia (%)
<b>PROCESO 1</b>	10,08	8,52	13,31
<b>PROCESO 2</b>	9,52	5,38	12,15
<b>PROCESO 9</b>	8,43	4,03	10,85
<b>Valor Medio</b>	9,34	5,98	12,10
<b>Desviación Estándar</b>	0,84	2,30	1,23
<b>Coefficiente de Variación (%)</b>	8,98	38,56	10,17

Fig. 11

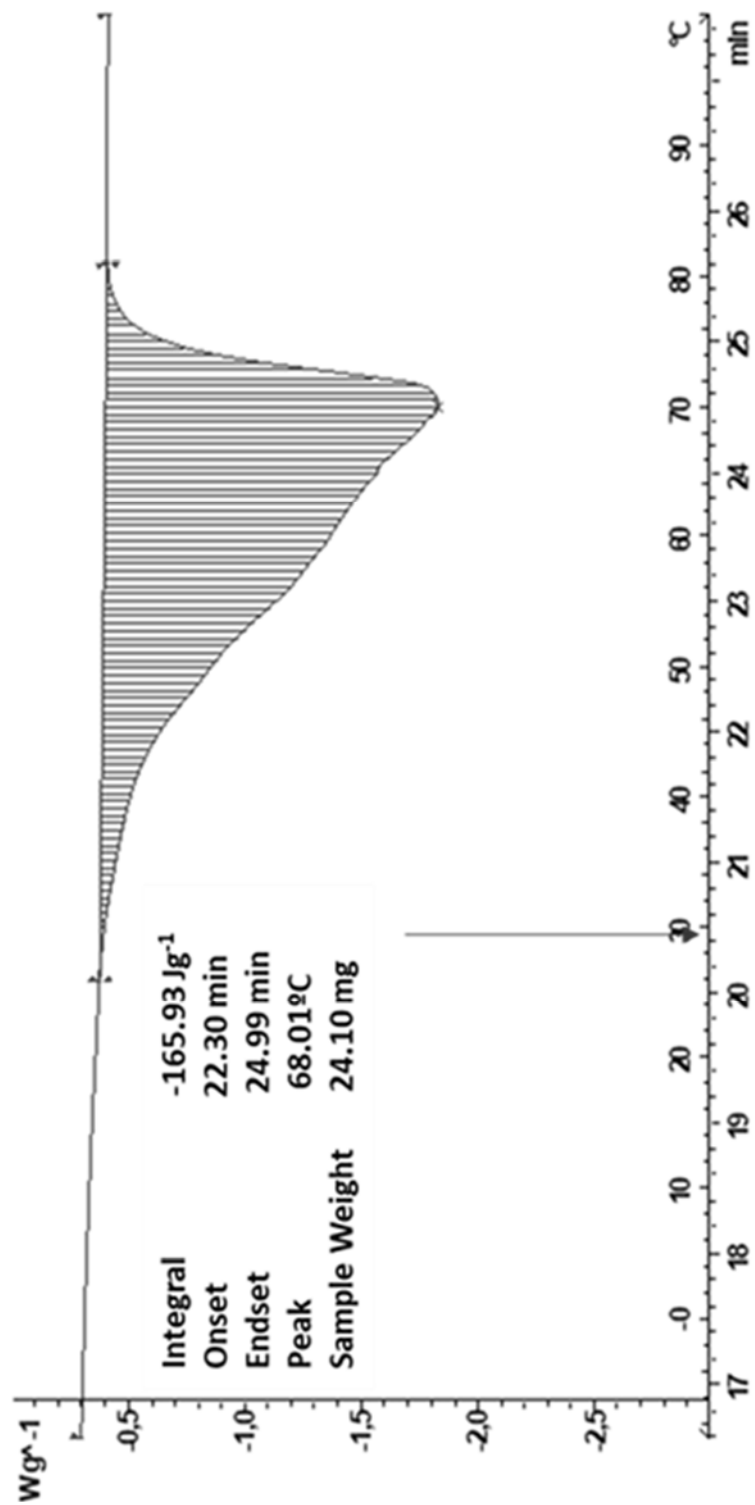


Fig. 12

<b>CONTAMINANTES</b>	<b>CUMAFÓS</b>	<b>tau-FLUVALINATO</b>	<b>ACRINATRINA</b>	<b>DIAZINON</b>
Cera sin tratar (µg/kg)	140.00	113.00	6.20	16.00
<b>EXTRACTANTE</b>	eliminación (%)	eliminación (%)	eliminación (%)	eliminación (%)
Metanol	89.80	80.10	69.70	75.00
Etanol	74.00	74.00	50.00	56.25
Acetonitrilo	87.20	89.90	75.80	75.00

Fig. 13

Parámetros Físico-Químicos	Especificaciones	Cera contaminada	Cera descontaminada (metanol)	Cera descontaminada (etanol)	Cera descontaminada (acetónitrilo)
Características físicas	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel	Sólido amarillo no cristalino. Ligero olor a miel
Solubilidad	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos	Parcialmente soluble en alcohol caliente y eter. Completamente soluble en aceites grasos
Rango de fusión (°C)	61-66	61-66	62-66	62-67	62-66
Viscosidad a 100°C (mPa·s)	< 20	11,48	9,85	8,28	8,38
Contenido en cenizas (%)	< 0,1	0,0075	0,0008	0,012	0,041
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100 g wax)	8-15	10,62	9,77	6,47	10,87
Índice de acidez (mg KOH/g)	17,0-22,0	20,18	17,71	14,35	19,99
Índice de saponificación (mgKOH/g)	87-102	91,33	90,71	72,31	88,6
Índice de esterificación(mg KOH/g)	70-80	71,05	73	57,96	68,61
Relación ester/ácido	3,3-4,3	3,52	4,12	4,04	3,43
Relación cera disolvente (p/v)			1:2	1:2	1:2
Disolvente		MeOH	MeOH	EtOH	AcN

Fig. 14