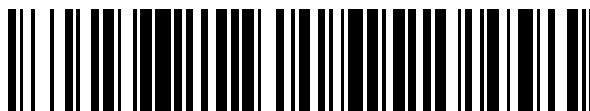


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 280**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/44** (2006.01)

**C02F 3/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05761486 .9**

96 Fecha de presentación: **10.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1773721**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR LOS COMPONENTES DE AGUA RESIDUAL  
PROCEDENTE DE ALMAZARA CON TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.**

30 Prioridad:  
**16.06.2004 IT RM20040292**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.02.2012**

73 Titular/es:  
**ENEA-ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E L'AMBIENTE  
LUNGOTEVERE GRANDE AMMIRAGLIO THAON  
DI REVEL, 76  
00196 ROMA, IT y  
VERDIANA S.R.L.**

72 Inventor/es:  
**PIZZICHINI, Massimo y  
RUSSO, Claudio**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recuperar los componentes de agua residual procedente de almazara con tecnología de membranas

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un proceso para recuperar totalmente los componentes químicos de agua residual procedente de almazara con tecnología de membranas. Del modo más específico, la invención se refiere a una proceso de separación selectiva de los componentes presentes en el agua residual procedente de almazara, que permite la recuperación de poli(compuestos fenólicos) presentes en la misma, la reutilización del concentrado para la producción de fertilizantes y posiblemente biogás, y la obtención de un producto acuoso altamente purificado que también se puede usar como componente básico en bebidas.

10 Como se sabe, la producción de aceite de oliva genera cantidades considerables de agua residual (es decir, agua residual procedente de almazara, OMW) cada año, así como también grandes cantidades de residuos sólidos – residuos de aceituna – cuya eliminación con respecto a la legislación vigente es uno de los mayores problemas ambientales de las zonas mediterráneas. Normalmente, la cantidad de agua residual procedente de almazara generada con respecto al producto procesado depende del tipo de aceituna procesado, el sistema de extracción empleado y las condiciones de procesado, pero se puede considerar que alcanzar un valor medio 70-120 % del peso de las aceitunas procesadas. El impacto contaminante de este agua residual, expresado como Demanda Química de Oxígeno (DQO) se estima como media entre 40 y 195 g/l de oxígeno, con una DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) de aproximadamente 35-100 g/l de O<sub>2</sub>.

15 En general, las aceitunas destinadas a la producción de aceite de oliva virgen extra en primer lugar son separadas para eliminar las hojas, lavadas con agua, machacadas usando varias técnicas (molinos de cuba y otras formas de dispositivos de machaqueo y prensas basadas en martillos, discos, rodillos, cortadoras o de tipo mixto) y posteriormente son sometidas a amasado, lo que sirve para re-mezclar la pasta de aceitunas con el fin de facilitar la agregación de las micro-gotas de aceite, que se separan del agua y de los componentes sólidos haciendo uso de medios mecánicos. Esta separación mecánica del aceite, que se puede obtener por medio de prensado y centrifugación, dar lugar al propio aceite, agua residual y residuos de aceituna.

20 En la producción de aceite de oliva se usan dos sistemas de extracción diferentes: el molino tradicional de aceituna, que produce un proceso de prensado discontinuo, y el sistema continuo, que trabaja por medio de centrifugación. Ambos sistemas incluyen una etapa inicial de procesado en el que las aceitunas son lavadas y posteriormente reducidas a pasta en el interior de un dispositivo mecánico de machaqueo. Posteriormente, la pasta experimenta prensado, en el caso de los molinos de aceituna tradicionales, para dar lugar a la producción de un residuo – residuos de aceituna – y un producto líquido denominado “mosto”. A continuación, se centrifuga el “mosto” para separar una fracción oleosa que constituye el aceite de primer prensado, mientras que la fracción acuosa es el agua residual de este proceso. Con respecto a los sistemas de tipo continuo, denominados “sistemas de tres fases”, que se encuentran más en uso en la actualidad, la pasta de aceituna se envía directamente a separación por medio de centrifugación, después de ser diluida de forma apropiada con agua caliente. Esta operación se desarrolla en tres fases: el aceite de primer prensado, los residuos de aceituna y el agua residual. Resulta obvio que, en este caso, la disolución acuosa obtenida como residuo es, con la misma cantidad procesada de aceitunas, cuantitativamente mayor, aunque con un menor contenido de sólidos disueltos.

25 Durante los últimos años, los países tradicionalmente productores de aceite de oliva han experimentado un desarrollo considerable de los procesos mecánicos de extracción de aceite de oliva virgen extra, con una tendencia gradual desde el proceso original de prensado discontinuo a otros procesos continuos más productivos basados en centrifugas horizontales (decantadores). La tendencia desde el proceso discontinuo hasta el proceso continuo de tres fases presenta un esfuerzo considerablemente menor y una mayor higiene de trabajo pero, como ya se ha mencionado, también da lugar a una mayor producción de agua residual. Además, mediante este proceso, también aumentan los contenidos de agua de los residuos de aceituna, yendo desde 24-30 % hasta 48-54 % aproximadamente.

30 La necesidad de mejorar la calidad del aceite de oliva y de reducir el impacto ambiental del agua residual ha llevado a considerar la posibilidad de modificar el proceso de extracción con decantador de tres fases mediante la reducción de la cantidad de agua de proceso añadida. Esto ha conducido al desarrollo de los denominados sistemas de extracción por centrifugación de “dos fases”, en los que no se añade agua al decantador y el sub-producto obtenido está formado por una única fase constituida por una mezcla de residuos sólidos y agua residual procedente de almazara.

35 La eliminación de OMW supone un importante problema para la industria de producción de aceite de oliva, debido al gran impacto ambiental de este residuo como tal y a la dificultad de recuperar cualesquiera sustancias útiles comercialmente a partir de la misma. En general, el agua residual procedente de almazara es un líquido turbio oscuro de olor intenso que es fácilmente fermentable. Es rico en sustancias orgánicas, debido a que contiene el agua presente en las aceitunas, con una amplia serie de compuestos orgánicos e inorgánicos en disolución y

- suspensión, así como también el agua usada para el lavado de las propias máquinas y – en el caso de los sistemas continuos de tres fases – como ya se ha mencionado – también hay una cantidad considerable de agua usada para diluir la pasta de aceitunas. Debido a la elevada concentración de sustancias orgánicas y a su naturaleza, que es difícilmente biodegradable y en algunos casos es incluso biotóxica, así como también a su acidez, la eliminación directa del OMW en el sistema de saneamiento no está permitida. En primer lugar, debido a su elevado contenido en ácidos orgánicos, este agua residual provoca la corrosión de las tuberías y, en segundo lugar, los sólidos suspendidos (4-17 % de media) podría bloquear las tuberías cerca de la almazara y de este modo impedir la circulación de normal de residuos. Además, si se deposita el sedimento directamente en el alcantarillado, podría dar comienzo un proceso de fermentación anaerobia que daría lugar a malos olores y a un incremento de la acidez.
- Debido a que el impacto contaminante de OMW es, en grados de magnitud variable, mayor que el de las aguas residuales de origen doméstico (el impacto contaminante de 1 m<sup>3</sup> de agua residual procedente de almazara es aproximadamente equivalente a 100-200 m<sup>3</sup> de agua residual de origen doméstico), su tratamiento directo en las plantas comunes de procesado de aguas residuales urbanas resulta impensable, sobre todo, por su elevado contenido en sustancias difícilmente biodegradables y bacteriostáticas, que interfieren con el funcionamiento normal de las plantas de tratamiento de aguas residuales de tipo biológico. Además, el problema se agrava considerablemente por la naturaleza estacional de la producción de agua residual procedente de almazara que, al menos en la zona mediterránea, se acumula en grandes volúmenes justo en el período de noviembre-enero.
- Además, existe también el problema de los residuos de aceituna, que no presentan un mercado para la producción de aceite de residuos de aceituna. De este modo, estos productos residuales orgánicos constituyen otro problema de eliminación de residuos para las almazaras, y su eliminación por medio de combustión no resulta conveniente debido al bajo poder calorífico de la materia prima y a los olores desagradables de los gases generados.
- De manera más específica, a pesar de las variaciones de concentración y composición que dependen de las zonas de producción, las condiciones climáticas durante la maduración de la aceituna, las prácticas de recolección, el proceso de extracción de aceite y similares, se puede afirmar que el OMW contiene de 5 a 25 % en peso de sustancias disueltas o en suspensión, la mayoría formadas por material orgánico y con un menor grado de compuestos inorgánicos. En la mayoría de los casos, las sustancias orgánicas con azúcares, que hacen que resulta sencillos someter este agua residual a fermentación; y también poli(compuestos de fenol), que son responsables principalmente debido a su bio-toxicidad; ácidos orgánicos, que determinan su pH débilmente ácido; proteínas y compuestos azóticos en general, sustancias grasas, polímeros mixtos de fenol-polisacárido, polialcoholes, celulosa y hemicelulosa, pectinas y taninos. La sustancia inorgánica incluye principalmente potasio y en menor medida sodio, calcio y magnesio como cationes, y cloruros, fosfatos y sulfatos como aniones.
- Como ya se ha observado, un componente que hace que el agua residual procedente de almazara sea particularmente nociva si se elimina sin procesar, tal como el vertido directo en suelos como fertilizante (algo que muchos productores de aceite todavía hacen) es su contenidos en poli(compuestos de fenol). Estos son componentes naturales de OMW, los cuales actúan como agente de protección en las aceitunas, con funciones antioxidantes y bacteriostáticas hasta que se produce la maduración de la aceituna. Por el contrario, dichos polifenoles también presentan acción fito-tóxica (dentro de ciertos límites) y resultan nocivos para la flora bacteriana del suelo, de manera que el uso incontrolado de agua residual procedente de almazara como fertilizante puede, en casos particulares, constituir una amenaza para cultivos y para la calidad de las fuentes de agua subterránea. Los microbios del suelo pueden metabolizar pequeñas cantidades de polifenoles, incluso con un cierto nivel de fertilización, pero las dosis empleadas nunca deben ser excesivas. En particular, la legislación italiana establece actualmente dosis máximas de 50 m<sup>3</sup>/ha para agua residual procedente de almazaras discontinuas tradicionales y de 80 m<sup>3</sup>/ha para agua residual procedente de procesos continuos. Además, los terrenos situados a menos de 300 m de zonas de recogida de agua vigiladas destinadas consumo humano y para uso de cultivos hortícolas se encuentran excluidas de esta práctica, así como zonas con una profundidad de nivel freático menor que 10 m de profundidad y, finalmente, zonas nevadas o saturadas de agua.
- También se han comprobado los efectos negativos de verter directamente agua residual procedente de almazara en suelos sobre las propiedades del suelo, tal como la inmovilización del nitrógeno disponible, la formación de anfsioles mediante la sustitución de potasio en los complejos de calcio, el incremento de la salinidad y la reducción del magnesio disponible para las plantas, probablemente debido al efecto antagónico del potasio.
- Debido a la presencia de poli(compuestos fenólicos) en OMW, otros métodos convencionales tales como el almacenamiento en tanques de evaporación con la producción de un lodo parcialmente oxidado no resuelve el problema ambiental por completo ya que el lodo termina en el suelo. Además, la misma legislación establece que el almacenamiento de agua residual en las almazaras no debe exceder los 30 días – un límite posterior ampliado hasta 3 meses.
- El problema de la eliminación de OMW ha sido ampliamente objeto de investigación científica y aplicaciones experimentales, y se han propuesto muchos sistemas para evitar la eliminación directa e incontrolada de este sub-producto en el medio ambiente. Como se apreciará, el problema se agrava con el hecho de que la producción de aceite de oliva normalmente tiene lugar entre una gran número de productores a pequeña escala, de ámbito rural,

con acceso limitado a tecnologías industriales y disponibilidad limitada de personal cualificado para operar equipamiento sofisticado, y por el hecho de la estacionalidad de la producción.

5 Entre las soluciones para la eliminación de OMW, algunas de las cuales todavía se encuentran en fase experimental, en primer lugar se puede re-denominar la evaporación de efecto sencillo o múltiple a vacío, con la producción de un material residual concentrado y más fácilmente eliminable, que se puede reutilizar en la producción de piensos para animales o como fertilizante, y un condensado acuoso. Con el fin de que éste último se pueda eliminar como efluente líquido, de acuerdo con la actual legislación ambiental, en cualquier caso debe ser purificado, tal como por medio de un tratamiento biológico. Además, el consumo de energía considerable hace que este tipo de sistema sea viable únicamente para las almazaras industriales a gran escala.

10 También se han propuesto muchos tratamientos químico-físicos, tales como la separación de los componentes de las partículas sólidas mediante filtración, centrifugación o coagulación mediante la adición de agentes de coagulación apropiados, y floculación – normalmente llevada a cabo mediante al adición de floculantes de polielectrolito. De manera evidente, estas tecnologías permiten lograr un nivel de depuración limitado y en cualquier caso generan residuos que no se pueden eliminar de forma directa en el medio ambiente. De este modo, en este caso, también, es preciso combinar el tratamiento con fases de purificación posteriores.

15 Otros sistemas de tratamiento propuestos emplean varias técnicas biológicas – bien de manera sencilla o en combinación con otros métodos – con el fin de reducir el impacto contaminante del agua residual procedente de almazara. Se han experimentado tratamientos tanto aerobios como anaerobios, que permiten una disminución importante de DBO y DQO en el agua residual. El equipamiento relativo es difícil de manipular y de arranque temporalmente. En particular, la plantas de tratamiento anaerobio, que presentan la ventaja de ser mucho más robustas que la aerobias y de producir menores cantidades de residuos sólidos (a emplear como fertilizantes) y, sobre todo, de biogás (metano), presentan el problema de que requieren algunos meses para el arranque y de este modo no resultan apropiadas para el tratamiento de los residuos de alta estacionalidad de la producción de aceite de oliva. Estas plantas se podrían usar en otras plantas industriales que mezclan sus residuos con los de la producción de aceite de oliva.

20 Se han llevado a cabo varios intentos para convertir el OMW en sustrato fertilizante, lo que demuestra las propiedades fertilizantes del agua residual tratada y la minimización de los efectos tóxicos sobre el suelo. Además, se han sometido a estudio varios procesos de producción de compost para obtener fertilizantes a partir de agua residual procedente de almazara y residuos de aceituna sin uso. Mediante el uso de matrices orgánicas sólidas altamente absorbentes, tales como forraje triturado, hojas de aceituna o serrín, así como también residuos de aceituna sin uso y fracciones de sus procesos de separación, tal como polvo y piel, y mediante la absorción del agua residual sobre estos materiales (normalmente mediante la adición de agentes apropiados), es posible crear un proceso de producción de compost para convertir – con el tiempo – los productos residuales en compost para su uso como fertilizante orgánico. No obstante, resulta obvio, que dicho sistema puede permitir la eliminación de cantidades limitadas de OMW, debido a su gran dilución. Además, incluso este sistema presenta la misma limitación de no ser capaz de eliminar por completo la biotoxicidad de algunos de los componentes presentes en el agua residual, que interfieren con el proceso oxidativo aerobio de la producción de compost.

30 También se han estudiado los procesos de fermentación anaerobia que incluyen una fase de pre-tratamiento que usan cal, y éstos han aportado resultados interesantes tanto en términos de eliminación de DQO (91 %) como de producción de metano (0,80 g de CH<sub>4</sub>/g de DQO total). En este caso, como ya se ha observado, el problema radica en la escasa bioquímica del proceso anaerobio, junto con el hecho de que OMW únicamente se encuentra disponible 3-4 meses al año.

35 También se han propuesto los sistemas electroquímicos para oxidar, en reactores, todos los poli(componentes fenólicos) del agua residual, pero los costes energéticos son demasiados elevados.

40 Todavía con el objetivo de disminuir el componente orgánico del OMW con el fin de permitir su eliminación, purificada, en el medio ambiente, también se han propuesto procesos de separación de membranas, tales como ultra-filtración y ósmosis inversa. Por ejemplo, se han propuesto un sistema de depuración, en el que el agua residual procedente de almazara experimenta en primer lugar una fase de sedimentación preliminar para permitir que las gotas de aceite residuales y parte de las partículas sólidas en suspensión se separen del propio agua residual, y posteriormente se somete a ultra-filtración sobre membranas poliméricas (R. Borsani, B. Ferrando, Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries, *Desalination*, 108, pp. 281-286, 1996). El líquido permeado, que todavía presenta una DQO por encima de 30.000 ppm de O<sub>2</sub>, experimenta finalmente un tratamiento de depuración biológica junto con las aguas residuales de origen urbano.

45 No obstante, resulta evidente que con el fin de llevar a cabo el tratamiento por medio de membranas semi-permeables, el OMW debe experimentar un tratamiento preliminar, debido a que su elevada concentración en sólidos en suspensión y materiales coloidales impediría su paso a través de la membrana. Otro métodos de tratamiento que usa tecnologías de membrana incluye la separación preventiva de los sólidos en suspensión por medio de centrifugación, seguido de tratamiento de ultra-filtración del sobrenadante obtenido durante la centrifugación (E. Turano, S. Curcio, M. G. De Paola et al., An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the

treatment of olive mill wastewater, *J. of Membrane Science*, 209, pp. 519-531, 2002). El permeado de ultra-filtración obtenido de este modo consigue una reducción de DQO de aproximadamente 90 %. No obstante, este valor (de aproximadamente 5.000 mg de O<sub>2</sub>/l) todavía es demasiado elevado para permitir su eliminación directa en el sistema de saneamiento de acuerdo con la actual legislación ambiental europea.

5 De acuerdo con otro proceso, propuesto de manera general para el tratamiento de residuos líquidos procedentes de la industria agroalimentaria, que incluyen líquidos que contienen excrementos animales, aguas residuales de la industria del vino y agua residual procedente de almazara, descrito en la solicitud de patente internacional publicada con N.º. WO 96/09986 (Rhone-Poulenc Chimie), se trata de forma preliminar el agua residual con una operación de separación líquido-sólido (que consiste en centrifugación, decantación o prensado), seguido de un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación que proporciona una fase líquida con una menor cantidad de sólidos en suspensión. De acuerdo con el proceso propuesto, la fase líquida resultante de los tratamientos previos experimenta en primer lugar bien ultra- o micro-filtración y posteriormente un tratamiento final de ósmosis inversa sobre el permeado de la filtración anterior. De acuerdo con este documento, la ósmosis inversa da lugar a un líquido con una DQO suficientemente baja para permitir su eliminación directa en el medio ambiente, mientras que las corrientes de fracción retenida, bien de la ultra- o micro-filtración o de la ósmosis inversa, se alimentan de nuevo en la fase inicial de separación sólido-líquido. Todos los materiales sólidos obtenidos en el proceso se destinan a la producción de compost. No parece que el proceso descrito se haya aplicado de forma específica al agua residual procedente de almazara, por lo que no se puede saber si permite una disminución de DQO de acuerdo con la legislación vigente (Decreto Legislativo Italiano N.º. 152/99) para este tipo particular de agua residual. Además, el destino de los residuos sólidos para la producción de compost presenta los mismos inconvenientes ya mencionados anteriormente, debido a la presencia de poli(compuestos de fenol) bacteriostáticos en OMW.

La solicitud de patente de EE.UU. publicada con el N.º. 2002/0096473 (Ferro et al.) describe un método para el tratamiento de aguas residuales de patata que comprenden las etapas de (a) pre-tratar la corriente de agua de residual de patata que incluye sólidos en suspensión y disueltos con una enzima alfa amilasa para hidrolizar el almidón del agua residual, (b) someter a ultra-filtración el agua residual tratada con enzima de la etapa (a) para filtra y eliminar una parte de los sólidos en suspensión en una primera corriente de concentración separada del agua residual, y (c) filtración por ósmosis inversa del agua residual sometida a ultra-filtración de la etapa (b) para retirar al menos aproximadamente 70 % de los sólidos en suspensión y disueltos en el agua residual en una segunda corriente de concentrado.

30 Más recientemente, se ha propuesto el estudio más profundidad de aspectos relacionados con las propiedades biomédicas de las familias de polifenoles presentes en OMW (G. F. Montedoro, M. Servili, Recupero di polifenoli dalle acque di vegetazione delle olive e valutazione del loro potere antiossidante, *Industria Alimentari*, 28, 14-19, 1989; M. Servili et al., HPLC evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, vegetation waters and pomace, an d1-D and 2D-NMR characterization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, pp. 873-882, 1999), que destacan sus propiedades antioxidantes considerables y sus efectos beneficiosos en el mantenimiento de las propiedades organolépticas del aceite de oliva (evitando el carácter rancio) así como el valor nutritivo del producto que los contiene. Se han llevado a cabo varios estudios que han informado sobre el producto más importante de la hidrólisis de oleuropeína (un glucósido presente en el aceite de oliva); hidroxityrosol ((3,4-dihidroxifenil)etanol] presenta un marcado efecto quimio-protector (C. Manna et al., Biological effects of hydroxytyrosol, a polyphenol from olive oil endowed with antioxidant activity, *Adv. Exp. Med. Biol.* 472, pp. 115-130, 1999) y, en particular, inhibe la oxidación de LDL, un proceso implicado en la patogénesis de la arterioesclerosis (O. I. Auroma et al., Effects of hydroxytyrosol found in extra virgin olive oil on oxidative DNA damage and on low-density lipoprotein oxidation, *J. Agric. Food Chem*, 46, pp. 5181-5187, 1998), inhibe la agregación de plaquetas (F. Visioli et al., Antioxidant and other biological activities of olive oil mill waste water, *J. Agric. Food Chem.* 47, pp. 3397-3401, 1999) y presenta actividad anti-bacteriana in vitro (A. Bisignano et al., On the in-vitro antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol. *J. Pharmacol.*, 51, pp. 971-974, 1999).

La caracterización química anteriormente mencionada y los estudios biológicos y farmacológicos se llevaron a cabo sobre pequeñas cantidades de disolución y no implican un proceso de tratamiento específico para las enormes cantidades de aguas residual generadas en las almazaras. No obstante, no indican claramente una posibilidad rentable para el proceso de tratamiento de OMW, es decir, la valorización y comercialización de moléculas anti-oxidantes de tipo polifenol que se pueden separar de dicho agua residual.

A la vista de lo anterior, la presente invención pretende proporcionar un proceso de tratamiento de agua residual procedente de almazara que sea eficaz y fácil de poner en práctica desde el punto de vista de la instalación y la gestión, de manera que se use dentro de la propia almazara – permitiendo de este modo el transporte de enormes volúmenes de agua residual y de residuos de aceituna sin uso- al tiempo que, de forma simultánea, permita la recuperación de materias primas secundarias de valor comercial, de manera que los beneficios procedentes de la recuperación de este material refinado puedan compensar los costes del propio tratamiento de depuración.

A tal fin, y sobre la base de la composición química del agua residual procedente de almazara así como también de los objetivos estratégicos anteriormente mencionados, la presente invención propone en primer lugar controlar de forma apropiada el proceso de molienda y las fases inmediatamente posteriores con el fin de lograr la máxima

5 cantidad de poli(compuestos fenólicos) útiles comercialmente del agua residual antes de someterla al proceso de depuración. Para ello, de acuerdo con la presente invención, se considera que los poli(compuestos fenólicos) y los glucósidos que inicialmente los contienen (secoiridoides, de los cuales oleuropeína es el miembro más importante), que se encuentran presentes en la concentración más elevada en la aceituna madura, son degradados de manera progresiva por parte de enzimas oxidantes a medida que la aceituna envejece y que la OMW se deja inactiva tras la molienda. Esto es porque, de acuerdo con la presente invención, es preciso recoger la OMW tan pronto como sea posible con el fin de que experimente el tratamiento de depuración y de recuperar las sustancias útiles en un tiempo apropiado.

10 En primer lugar, se ajusta el pH del agua residual procedente de almazara producida de forma nueva hasta un valor dentro de 3 y 4,5, con el triple objetivo de: desactivar la enzima de polifenoloxidasas, que de otro modo tendería a oxidar los poli(compuestos fenólicos) útiles; favorecer la transformación de oleuropeína en hidroxitirosol, que tiende a tener lugar de forma espontánea en pH ácido; crear las condiciones óptimas para el posterior tratamiento enzimático. A continuación, el agua residual, de acuerdo con la presente invención, se somete a hidrólisis enzimática con el fin de degradar y separar los componentes micro-dispersos de celulosa, hemicelulosa y pectina del agua residual, de manera que sea posible separar los productos de degradación por medio de centrifugación con el fin de obtener una fracción líquida parcialmente depurada.

15 Todavía de acuerdo con la presente invención, la corriente líquida obtenida por medio de la centrifugación se somete a micro-filtración tangencial (MF), se lleva a cabo en condiciones hidráulicas de "retro-lavado", preferentemente seguido de ultra-filtración tangencial (UF), llevada a cabo sobre el permeado de la microfiltración. Tanto las operaciones de MF como la de UF están seguidas de la técnica de diafiltración (DF), que permite la maximización de la recuperación de los poli(componente fenólicos) de los respectivos permeados. Los efluentes concentrados de DF – tanto el de MF como el de UF – se añaden al residuo sólido final de la centrifugación y se pueden usar de manera ventajosa – posiblemente junto con los residuos de aceituna sin utilidad – como base para la producción de compost o tratamiento aerobio, o incluso para tratamiento anaerobio. Debido a que estos líquidos han sido desprovistos de sus poli(compuestos fenólicos), que gracias a los tratamientos llevados a cabo son actualmente altamente concentrados en las corrientes de permeado MF (y posteriormente UF), la inconveniencia debida a la bio-toxicidad de estos compuestos en los tratamientos biológicos y en la producción de compost ha sido atenuada usando el procedimiento de acuerdo con la siguiente invención.

20 El permeado procedente de MF (o preferentemente de la fase UF posterior), sobre el cual se han añadido los permeados procedentes de DF, es – todavía de acuerdo con la presente invención – sometido a tratamiento de nano-filtración tangencial (NF), con el fin de recuperar la mayoría de las moléculas de polifenol activas del permeado. El concentrado obtenido de NF también es sometido a la técnica de DF y posteriormente el permeado DF experimenta ósmosis inversa (RO).

25 Tras la diafiltración, el concentrado de NF contiene varias familias de polifenol, incluyendo hidroxitirosol, ácido caféico, ácido cumárico, tirosol, etc. Estos compuestos pueden encontrar aplicaciones útiles como anti-oxidantes en la industria agroalimentaria, en cosméticos y también en el sector de alimentación funcional.

30 El permeado NF, que contiene la cantidad máxima de hidroxitirosol y de otros polifenoles de interés biomédico, es sometido a una tratamiento final de membrana – ósmosis inversa (RO). Este proceso da lugar a un líquido concentrado rico en ingredientes activos, y a un permeado formado por agua extremadamente pura, ya que se encuentra prácticamente desprovista de sales minerales y de sustancias orgánicas, pero que todavía contiene una determinada cantidad de poli(compuestos de fenol) activos que puede resultar apropiada para producir bebidas especiales.

35 El tratamiento propuesto de acuerdo con la presente invención no solo proporciona la reducción del impacto contaminante del agua residual procedente de almazara, de manera que posteriormente pueda ser eliminada mediante incorporación al medio ambiente cumpliendo la legislación vigente, sino que también usa este OMW como materia prima para la obtención de los siguientes productos útiles comercialmente; fertilizantes orgánicos, anti-oxidantes basados en polifenol y agua ultra-pura que se puede usar como base para la producción de bebidas hipotónicas o bebidas de interés biomédico.

40 Por tanto, la presente invención se refiere de forma específica a un proceso para recuperar completamente los componentes químicos del agua residual procedente de almazara (OMW) que incluye, en secuencia, las siguientes operaciones:

- a) recoger el OMW de materia prima tras la molienda de la aceituna;
- b) ajustar el pH de dicho OMW dentro del intervalo de 3 – 4,5;
- c) tratar dicho agua residual obtenida en la operación anterior para la hidrólisis enzimática;
- 45 d) separar el agua residual procedente de la operación anterior para dar lugar a partículas constituyentes y componentes en suspensión, por una parte, y a un producto líquido parcialmente depurado, por otra;

e) tratar dicho líquido procedente de la operación d) mediante micro-filtración tangencial (MF) y proporcionar una fase de fracción retenida y una fase de permeado;

f) tratar el permeado procedente de la operación anterior por medio de nano-filtración tangencial (NF) y proporcionar una fase de fracción retenida y una fase de permeado;

5 g) tratar el permeado procedente de la operación f) por medio de ósmosis inversa (RO) y proporcionar una fase de fracción retenida rica en polifenoles purificados y un permeado formado por agua purificada;

10 siendo dicha fase sólida procedente de la operación d) y dicha fase de fracción retenida procedente de la operación e) reutilizables como sustrato para la producción de compost o para procesos de fermentación anaerobios, y siendo dicha fase de fracción retenida procedente de la operación f) reutilizable para la extracción de poli(compuestos de fenol) a partir de la misma.

Preferentemente, después de dicha operación e) de microfiltración tangencial (MF) se lleva a cabo la siguiente operación:

e1) tratar dicha fase de fracción retenida obtenida por medio de MF mediante la adición de agua y llevando a cabo otra microfiltración (diafiltración), con el fin de aumentar la extracción de polifenol del producto permeado

15 siendo el líquido sometido a la posterior operación f) de nano-filtración la suma del permeado y del diafiltrado procedente de la operación anterior.

Preferentemente, después de la micro-filtración y antes de la nano-filtración, sobre la tubería de permeado, el proceso también incluye la siguiente operación:

20 e2) tratamiento mediante ultra-filtración tangencial (UF) con el fin de obtener una fase de fracción retenida que se puede reutilizar como sustrato para la producción de compost o para procesos de fermentación aerobios o anaerobios y un permeado que se alimenta en el interior de la siguiente operación f) de nano-filtración.

25 Las características específicas de la invención, y en particular las procedimientos operativos relacionados de la depuración propuesta y los procesos de recuperación, estarán más claros haciendo referencia al diagrama de bloques que se ilustra en la Figura 1, que recoge tanto una realización preferida del proceso de la presente invención como los posibles destinos y usos de los productos obtenidos a partir del mismo.

30 De acuerdo con las versiones actualmente preferidas de la presente invención, la fase a) de la recogida de OMW se lleva a cabo entre 1 y 3 horas, como máximo, después de que se haya generado el agua residual en la almazara, con el fin de evitar la oxidación excesiva de los poli(compuestos de fenol) útiles, que se deben recuperar del líquido. En la operación b), se ajusta el pH del agua residual de forma que esté dentro del intervalo 3-4,5, preferentemente mediante la adición de ácido clorhídrico y ácido cítrico, mientras que la operación c) de hidrólisis enzimática se lleva a cabo mediante la adición de un complejo de enzima pectinasa al agua residual acidificada. De acuerdo con la realización actualmente preferida de la presente invención, dicho complejo de enzima pectinasa es un complejo enzimático de pectinasa extraído de *Aspargillus niger*, de manera específica Pectinex SMASH XXL (Novo Nordisk), y se deja reaccionar sobre el OMW a temperatura ambiente, o a 30-45 °C como máximo, durante 3-5 horas.

35 La operación d) de separación se lleva a cabo de manera ventajosa por medio de centrifugación continua, con la producción de un sobrenadante líquido parcialmente depurado – que posteriormente experimenta la posterior operación e) – y de un depósito denso que se retro-alimenta total o parcialmente a la operación c) de hidrólisis enzimática. El residuo sólido final, o parte del mismo, se puede reutilizar como sustrato para la producción de compost o para procesos de fermentación aerobios.

Todavía de acuerdo con la presente invención, la operación e) de micro-filtración tangencial se lleva a cabo con membranas cerámicas de tamaño molecular que varía entre 0,10 y 1,4 µm, preferentemente formadas por un bloque cerámico con 23 canales de filtración y una configuración de tipo margarita o girasol, presentando cada uno un diámetro de 3,4 mm y una longitud de 1,2 m, con una superficie de filtración de 0,35 m<sup>2</sup> por bloque cerámico.

45 Preferentemente, la operación e2) de ultra-filtración tangencial se lleva a cabo con membranas poliméricas de tamaño molecular que varía entre 1 y 20 kDalton, y con forma de espiral, formadas por uno de los siguientes materiales: polisulfona, poli(poliamida de étersulfona) o acetato de celulosa regenerado. Preferentemente, los conductos de filtración presentan los siguientes tamaños: 4 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (10,16 cm x 101,6 cm), 6 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (15,24 cm x 101,6 cm) u 8 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (20,32 cm x 101,6 cm).

50 Como se ilustra de manera más clara en la Figura 1, tanto aguas abajo de la operación e) de MF como aguas arriba de la operación e1) de UF se lleva a cabo una operación de diafiltración, alimentando las membranas relativas con agua purificada, preferentemente obtenida de la operación g) de ósmosis inversa, que se añade al efluente retenido de las respectivas membranas MF y UF.

- 5 Todavía de acuerdo con la presente invención, la operación f) de nano-filtración tangencial se lleva a cabo con membranas poliméricas de tamaño molecular que varía entre 150 y 250 Dalton, preferentemente de aproximadamente 200 Dalton, con forma de espiral y formadas de un material compuesto de poliamida o de nailon. La operación g) de ósmosis inversa se lleva a cabo con membranas poliméricas con forma de espiral de rechazo de disolución altamente salina fabricadas de un material compuesto de poliamida. Tanto para NF como para RO, los conductos de filtración presentan los siguientes tamaños: 4 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (10,16 cm x 101,6 cm), 6 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (15,24 cm x 101,6 cm) u 8 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (20,32 cm x 101,6 cm).
- 10 Aplicando el proceso descrito, el producto de agua purificada obtenido como permeado de la operación g) de ósmosis inversa presenta una DQO menor que 100 ppm de O<sub>2</sub>, y un COT (Carbono Orgánico Total) de aproximadamente 15 ppm.
- Se describen algunos resultados experimentales obtenidos mediante la aplicación de una realización específica del proceso de acuerdo con la presente invención con fines meramente ilustrativos en los siguientes ejemplos y también se ilustran en los dibujos adjuntos, en los que:
- 15 La Figura 1, ya comentada, muestra un diagrama de bloques de un proceso para la recuperación total de los componentes químicos procedentes de agua residual procedente de almazara de acuerdo con la invención;
- La Figura 2 muestra la tendencia con el tiempo del flujo de permeado a través de la membrana de micro-filtración descrita en el Ejemplo;
- 20 La Figura 3 muestra la tendencia con el tiempo del flujo de permeado a través de la membrana de ultra-filtración descrita en el Ejemplo;
- La Figura 4 muestra la tendencia con el tiempo del flujo de permeado a través de la membrana de nano-filtración descrita en el Ejemplo; y
- La Figura 5 muestra la tendencia con el tiempo del flujo de permeado a través de la membrana de ósmosis inversa descrita en el Ejemplo.
- 25 **Ejemplo**
- 1. Recogida de agua residual**
- Se recogen 200 l de agua residual de una almazara usando un proceso continuo de tres fases. Una hora después de que haya generado el OMW en la almazara, se somete a una serie de tratamientos de acuerdo con la presente invención, como se describe a continuación.
- 30 **2. Ajuste de pH**
- Para evitar la oxidación de los polifenoles presentes en el OMW, se rebaja el valor de pH desde el valor original de 5,7 a 3,5 con el fin de desactivar la enzima polifenol-oxidasa presente en el OMW de materia prima y de crear las condiciones óptimas para la enzima pectinas que se añade posteriormente. Se rebaja el pH mediante la adición de HCl concentrado y ácido cítrico (P/V 1 %), que sirve para proteger la oxidación del polifenol.
- 35 La operación se comprueba mediante el uso de un medidor de pH de laboratorio equipado con un electrodo de vidrio.
- 3. Tratamiento enzimático**
- Con el fin de reducir el efecto de obturación de las membranas provocado por los sólidos presentes en la matriz de OMW, se usa un complejo enzimático producido comercialmente, fabricado por la compañía Novo Nordisk y denominado Pectinex SMASH XXL extraído de *Aspergillus niger*.
- 40 Se añaden aproximadamente 20 ml de Pectinex sobre 200 l de disolución tomados del tratamiento previamente descrito, y se deja reaccionar la disolución durante aproximadamente 5,0 horas bajo agitación suave, a una temperatura de 40 °C. Se observa una estratificación al final de la reacción, con un sobrenadante suspendido y una disolución parcialmente depurada. Se somete toda la disolución a centrifugación.
- 45 **4. Centrifugación**
- La operación de centrifugación se lleva a cabo en lotes, a una velocidad de rotación de 4.330 revoluciones por minuto. Al final, después de 15 minutos, se han separado tres capas de material: una película superficial, formada por una emulsión oleosa, una disolución intermedia bastante opaca y un depósito oscuro que permanece en la parte inferior del tubo de ensayo.
- 50 La operación se puede llevar a cabo mediante centrifugación continua, preferentemente a 5.000 revoluciones por



minuto, obteniéndose un líquido parcialmente depurado que posteriormente es sometido a las operaciones de membrana posteriores y un residuo sólido que se puede retroalimentar en la fase de hidrólisis.

Mediante la centrifugación por lotes, los 200 l iniciales dan lugar a 185 l de permeado y 15 l de sedimento oscuro, que posteriormente se envía a la línea de producción de compost junto con los residuos de aceituna.

## 5. La operación de micro-filtración

Se filtra la disolución formada por aproximadamente 185 l por medio de una tecnología de micro-filtración, usando una membrana de bloques cerámicos con forma de girasol con una superficie de filtración de 0,35 m<sup>2</sup>.

Las condiciones del proceso son las siguientes:

- Caudal de alimentación: 4.000 l/h
- 10 • Presión de flujo de entrada: 2,5 bar
- Presión de flujo de salida: 2,3 bar
- Presión sobre el lado del permeado: 0,7 bar
- Temperatura: 25-30 °C
- Caudal de fluido en el interior de los conductos de membrana: 6 m/segundo.

15 Durante el ensayo, el flujo medio de permeado es de aproximadamente 65 l/m<sup>2</sup>h. Comenzando en 185 l de alimentación de líquido, se recogen 29 l de concentrado y 156 l de permeado. La planta MF contiene un sistema de intercambio de calor basado en agua que estabiliza la temperatura dentro del intervalo indicado.

20 Tras la operación de concentración, se lleva a cabo la diafiltración mediante la adición de 35 l de agua destilada al concentrado de MF, y se lleva a cabo el procedimiento de MF de nuevo con el fin de obtener otros 35 l de permeado. Esta operación sirve para extraer más el resto de poli(componentes fenólicos) del concentrado.

El diagrama de la Figura 2 muestra la tendencia del flujo de permeado con el tiempo (productividad de la membrana) con un VCR de aproximadamente 6,4.

## 6. La operación de ultra-filtración

25 Se filtra el permeado MF anterior por medio de una técnica de ultra-filtración usando una membrana con forma de espiral fabricada por MICRODYN – NADIR GmbH, de tipo Spiracel WS P005 4040 C, con un tamaño molecular de 5 kdalton, en acetato de celulosa regenerado, con un espaciador de malla de 45 milésimas de pulgada.

Las condiciones del proceso son las siguientes:

- Caudal de alimentación: 4.000 l/h
- Presión de flujo de entrada: 3-4 bar
- 30 • Presión de flujo de salida: 2,8-3,9 bar
- Presión sobre el lado del permeado: cero
- Temperatura: 15-25 °C
- Caudal de fluido en los conductos de membrana: 1,4 m/segundo.

35 La planta de UF contiene un sistema de intercambio de calor basado en agua que estabiliza la temperatura dentro del intervalo indicado. Durante el ensayo, el flujo medio de permeado es de aproximadamente 50-60 l/m<sup>2</sup>h. Comenzando en 156 l de alimentación de líquido, se recogen 20 l de concentrado y 136 l de permeado de UF.

Tras la operación de concentración, se lleva a cabo la diafiltración mediante la adición de 25 l de agua destilada al concentrado de UF, y se lleva a cabo el procedimiento de UF de nuevo con el fin de obtener otros 25 l de permeado. Esta operación sirve para extraer más el resto de poli(componentes fenólicos) del concentrado.

40 El diagrama de la Figura 3 muestra la tendencia del flujo de permeado con el tiempo (productividad de la membrana) en las condiciones de operación descritas.

Se pueden enviar el concentrado a la línea de producción de compost o a una línea aerobia para la producción de

metano y fertilizante. Posteriormente, se trata el permeado por medio de nano-filtración.

### 7. La operación de nano-filtración

Se sometió el permeado UF anterior a tratamiento de nano-filtración de flujo tangencial usando una membrana con forma de espiral fabricada por Osmonics (EE.UU), tipo DK 4040 F1020, de material compuesto de poliamida.

5 Las condiciones del proceso son las siguientes:

- Caudal de alimentación: 4.000 l/h
- Presión de flujo de entrada: 12 bar
- Presión de flujo de salida: 10 bar
- Temperatura: 20-25 °C

10 • Caudal de fluido en los conductos de membrana: 1,4 m/segundo.

La planta de NF, que es la misma que la planta de UF, contiene un sistema de intercambio de calor basado en agua que estabiliza la temperatura dentro del intervalo indicado. Durante el ensayo, el flujo medio de permeado es de aproximadamente 35 l/m<sup>2</sup>h. Comenzando en 136 l de alimentación de líquido, se recogen 17 l de concentrado y 119 l de permeado de UF.

15 El diagrama de la Figura 4 muestra la tendencia del flujo de permeado NF con el tiempo (productividad de la membrana) en las condiciones de operación descritas.

### 8. La operación de ósmosis inversa

20 Se sometió el permeado NF anterior a ósmosis inversa con el fin de concentrar todos los poli(compuestos de fenol) presentes. Comenzando con 119 l de permeado de NF, la ósmosis inversa da lugar a 12 l de concentración que contiene poli(familias de fenol), en particular hidroxitirosol y 107 l de permeado formado por agua ultrapura.

La membrana usada tiene forma de espiral con dimensiones de 4 x 40 pulgadas, fabricada por Osmotics (EE.UU.), tipo AG 4040 F 1305, poliamida de película fina, rechazo de disolución altamente salina, con una superficie de 6 m<sup>2</sup>.

Las condiciones del proceso son las siguientes:

- Caudal de alimentación: 2.000 l/h
- 25 • Presión de flujo de entrada: 30 bar
- Presión de flujo de salida: 25 bar
- Presión sobre el lado del permeado: cero
- Temperatura: 20-25 °C

30 Durante el ensayo, el flujo medio de permeado es de aproximadamente 25 l/m<sup>2</sup>h. La planta de ósmosis inversa contiene un sistema de intercambio de calor basado en agua que estabiliza la temperatura entre 20 y 30 °C.

Al final del proceso, se recogen aproximadamente 12 l de concentrado rico en polifenoles, en particular hidroxitirosol. En el concentrado de ósmosis inversa, de color ligeramente amarillo, la concentración total de polifenol es de aproximadamente 30 g/l.

35 El permeado de ósmosis inversa es de aproximadamente 107 l y presenta una DQO de 120 ppm de oxígeno. Se puede usar como base líquida para bebidas, con la adición de integradores salinos.

El diagrama de la Figura 5 muestra la tendencia de flujo de permeado de ósmosis inversa con el tiempo (productividad de membrana) en las condiciones de operación descritas.

40 En todos los procesos descritos en el ejemplo, se concentraron los polifenoles con un factor de 10, pero debe considerarse que los concentrados de MF y de UF pierden cantidades no despreciables que la diafiltración recupera en parte.

### 9. Lavado de membrana

Tras los ciclos de filtración, se re-acondicionaron las unidades de membrana para restaurar sus condiciones de flujo iniciales. El lavado de las membranas UF, NF y RO no requiere ningún procedimiento especial ya que el flujo inicial

5 queda restaurado de forma rápida. Se lavaron estas tres unidades en agua en una red de recirculación total, aproximadamente 20 l durante 10 minutos. Al final, se extrajo el agua y se lavaron de nuevo las membranas con una disolución de 20 l de hidróxido de sodio 0,05 M durante 20 minutos. Al final de este lavado, se enjuagaron las unidades con agua de red y posteriormente se llevó a cabo un lavado ácido usando ácido nítrico 0,5 % (20 l durante 20 minutos).

En este momento, se enjuagaron las membranas con agua destilada (permeado RO del proceso).

Las membranas cerámicas MF precisaron un lavado químicamente más agresivo, y los procedimientos fueron los siguientes:

- 10
- Lavado con agua de red, 30 l, durante 15 minutos: lavado con 20 l de hidróxido de sodio 0,5 M a 80 °C durante 35 minutos; enjuague con agua de red (20 l) y posterior lavado con 25 l de ácido nítrico 1,5 % a 80 °C durante 30 minutos. Finalmente, un enjuague con agua destilada (permeado RO) restaura las condiciones de flujo iniciales.

La descripción anterior muestra como la presente invención cumple de manera satisfactoria los siguientes objetivos:

- 15
- preparar un sustrato de materia prima, que es particularmente complejo en cuanto a composición química, apto para filtración sobre membrana;
  - separar de forma selectiva los componentes micro-dispersos (celulosa, hemicelulosa y pectina) de los solubles (proteína, polifenoles, glúcidos, sales minerales);
  - recuperar en particular los poli(componentes fenólicos) para usos biomédicos.
- 20
- reutilizar las fracciones separadas con membranas para diferentes usos (compost para agricultura y biogás);
  - racionalizar el consumo de agua en el proceso total de molienda de aceituna;
  - obtener beneficios del tratamiento de los productos residuales del proceso de obtención de aceite de oliva.

25 La presente invención resuelve un serio problema de tratamiento de agua residual procedente de almazara, reduciendo los problemas de transporte de enormes volúmenes de líquidos, con la consiguiente reducción de los costes de transporte y con beneficios ambientales evidentes, y concretamente evitando la dispersión del efluente industrial fitotóxico en el suelo y la contaminación de las fuentes de agua subterránea.

La presente invención se ha descrito con referencia particular a algunas de sus realizaciones específicas, pero debe entenderse que se pueden llevar a cabo modificaciones y cambios por parte de los expertos en la técnica sin que ello suponga apartarse del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un proceso para recuperar totalmente los componentes químicos del agua residual procedente de almazara (OMW) que incluye, en secuencia, las siguientes operaciones:
- a) recoger el OMW de materia prima tras el proceso de molienda de la aceituna;
  - 5 b) ajustar el pH de dicho OMW dentro del intervalo de 3 – 4,5;
  - c) tratar dicho OMW obtenida en la operación anterior por medio de hidrólisis enzimática;
  - d) separar los componentes de partículas y suspendidos, procedentes de la operación anterior, y un producto líquido parcialmente depurado;
  - 10 e) tratar dicho producto líquido procedente de la operación d) mediante micro-filtración tangencial (MF) y proporcionar una fase de fracción retenida y una fase de permeado;
  - f) tratar el permeado procedente de la operación anterior por medio de nano-filtración tangencial (NF) y proporcionar una fase de fracción retenida y una fase de permeado;
  - g) tratar el permeado procedente de la operación f) por medio de ósmosis inversa (RO) y proporcionar una fase de fracción retenida rica en polifenoles purificados y un permeado formado por agua purificada;
- 15 siendo dicha fase sólida procedente de la operación d) y dicha fase de fracción retenida procedente de la operación e) reutilizables como sustrato para la producción de compost o para procesos de fermentación anaerobios, y siendo dicha fase de fracción retenida procedente de la operación f) reutilizable para la extracción de poli(compuestos de fenol) a partir de la misma.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que después de dicha operación e) de micro-filtración tangencial (MF) se lleva a cabo la siguiente operación:
- e1) tratar dicha fase de fracción retenida obtenida por medio de MF mediante la adición de agua y llevar a cabo otra microfiltración (diafiltración), con la producción de un diafiltrado;
- siendo el líquido sometido a la posterior operación f) de nano-filtración tangencial la suma del permeado y del diafiltrado procedente de las operaciones anteriores.
- 25 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el permeado y el diafiltrado procedentes de las operaciones e) y e1) se someten a la siguiente operación;
- e2) tratamiento mediante ultra-filtración tangencial (UF) con el fin de obtener una fase de fracción retenida que se puede reutilizar como sustrato para la producción de compost o para procesos de fermentación aerobios o anaerobios y un permeado que se alimenta en el interior de la siguiente operación f) de nano-filtración.
- 30 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha fase a) de recogida de OMW se lleva a cabo después de menos que 1-3 horas de la generación de OMW en la almazara.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que en dicha operación b) se ajusta el pH de OMW dentro del intervalo de 3-4,5 por medio de la adición de ácido clorhídrico y de ácido cítrico.
- 35 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que dicha operación c) de hidrólisis enzimática se lleva a cabo mediante la adición de un complejo enzimático de pectinasa a la OMW acidificada.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la operación d) de separación se lleva a cabo por medio de centrifugación continua, con la producción de un sobrenadante líquido parcialmente depurado, que se somete a dicha operación posterior e) y de un depósito espeso que se retroalimenta de forma parcial o total en dicha operación c) de hidrólisis enzimática y/o se reutiliza como sustrato para la producción de compost o para procesos de fermentación anaerobios.
- 40 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que dicha operación e) de micro-filtración tangencial se lleva a cabo por medio de membranas cerámicas de tamaño molecular que varía entre 0,10 y 1,4 µm.
- 45 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichas membranas cerámicas para MF están formadas por un bloque cerámico con 23 canales de filtración en una configuración de tipo margarita o de tipo girasol.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichos canales de membrana cerámica presentan cada uno un diámetro medio de 3,4 mm y una longitud de 1,2 m, con una superficie de filtración de 0,35 m<sup>2</sup> por bloque

cerámico.

- 5 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que aguas abajo de cada una de dichas operaciones e) de micro-filtración tangencial, e2) de ultra-filtración tangencial y f) de nano-filtración tangencial, se lleva cabo una diafiltración alimentando la membrana con agua purificada obtenida de dicha operación g) de ósmosis inversa, que se añade a la fracción retenida de MF.
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que dicha operación e1) de ultra-filtración tangencial se lleva a cabo por medio de membranas poliméricas de tamaño molecular entre 1 y 20 kDalton.
- 10 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas membranas poliméricas para UF presentan forma de espiral y están hechas de uno de los materiales siguientes: polisulfona, poli(poliamida de étersulfona) o acetato de celulosa regenerado.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dichas membranas poliméricas con forma de espiral para UF presentan tamaños de canal de filtración de 4 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (10,16 cm x 101,6 cm), 6 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (15,24 cm x 101,6 cm) u 8 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (20,32 cm x 101,6 cm).
- 15 15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que aguas abajo de dicha operación e1) de ultra-filtración tangencial se lleva a cabo una operación de diafiltración alimentando la membrana con agua purificada obtenida de dicha operación g) de ósmosis inversa, que se añade sobre la fracción retenida UF.
- 20 16. El proceso de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 1-15, en el que dicha operación f) de nano-filtración tangencial se lleva a cabo por medio de membranas poliméricas de tamaño molecular que varía entre 150 y 250 Dalton.
17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dichas membranas poliméricas para NF tienen forma de espiral y están formadas por una poliamida de material compuesto o nailon.
- 25 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dichas membranas poliméricas con forma de espiral para NF tienen tamaños de canal de filtración de 4 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (10,16 cm x 101,6 cm), 6 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (15,24 cm x 101,6 cm) u 8 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (20,32 cm x 101,6 cm).
19. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en el que dicha operación g) de ósmosis inversa se lleva a cabo por medio de membranas poliméricas de rechazo de disolución altamente salina.
- 30 20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que dichas membranas poliméricas para ósmosis inversa tienen forma de espiral y están hechas de poliamida de material compuesto.
21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dichas membranas poliméricas con forma de espiral para ósmosis inversa tienen tamaños de canal de filtración de 4 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (10,16 cm x 101,6 cm), 6 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (15,24 cm x 101,6 cm) u 8 pulgadas de diámetro x 40 pulgadas de longitud (20,32 cm x 101,6 cm).
- 35 22. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto de agua purificada obtenido como permeado de dicha operación g) de ósmosis inversa presenta una DQO menor que 100 ppm de O<sub>2</sub>.

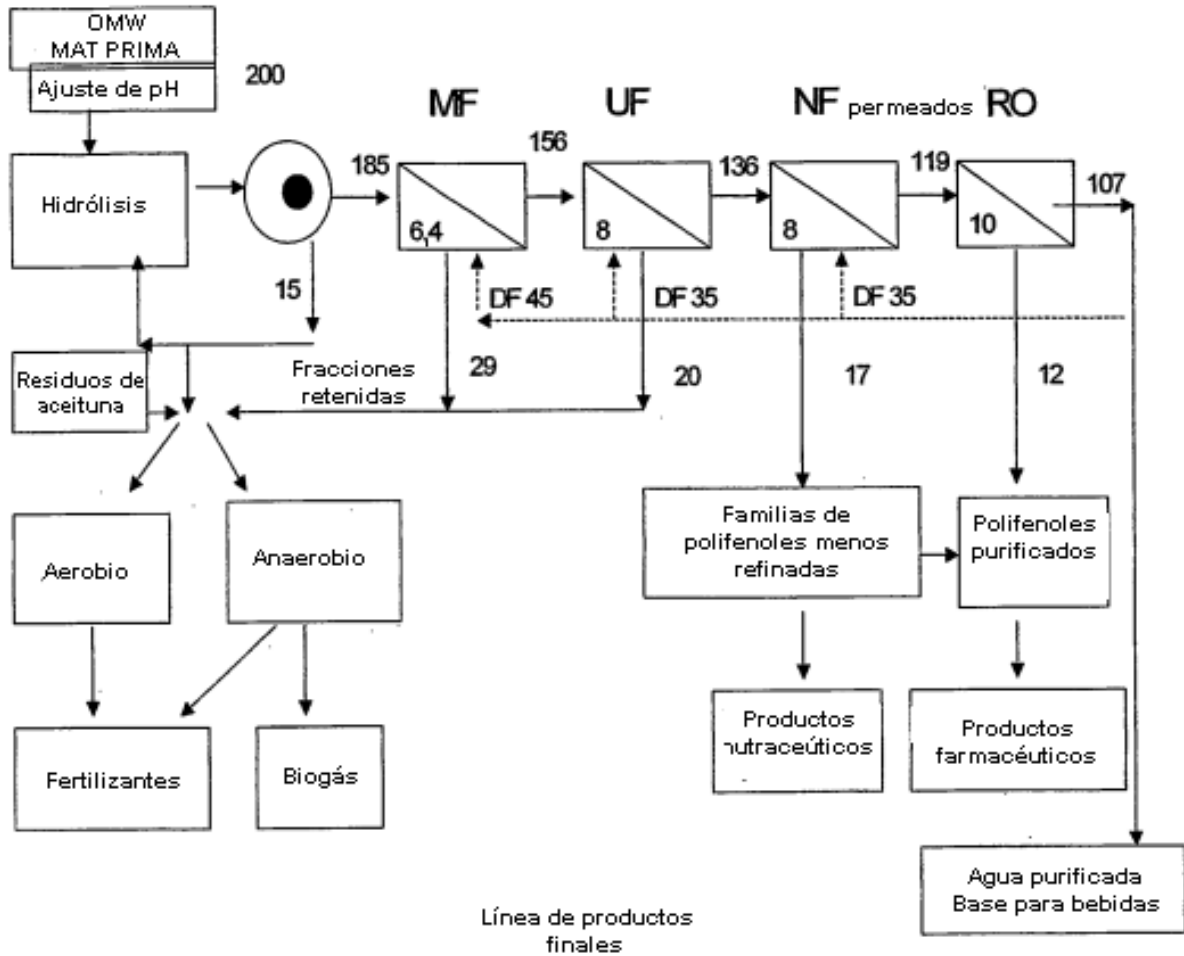


Fig. 1

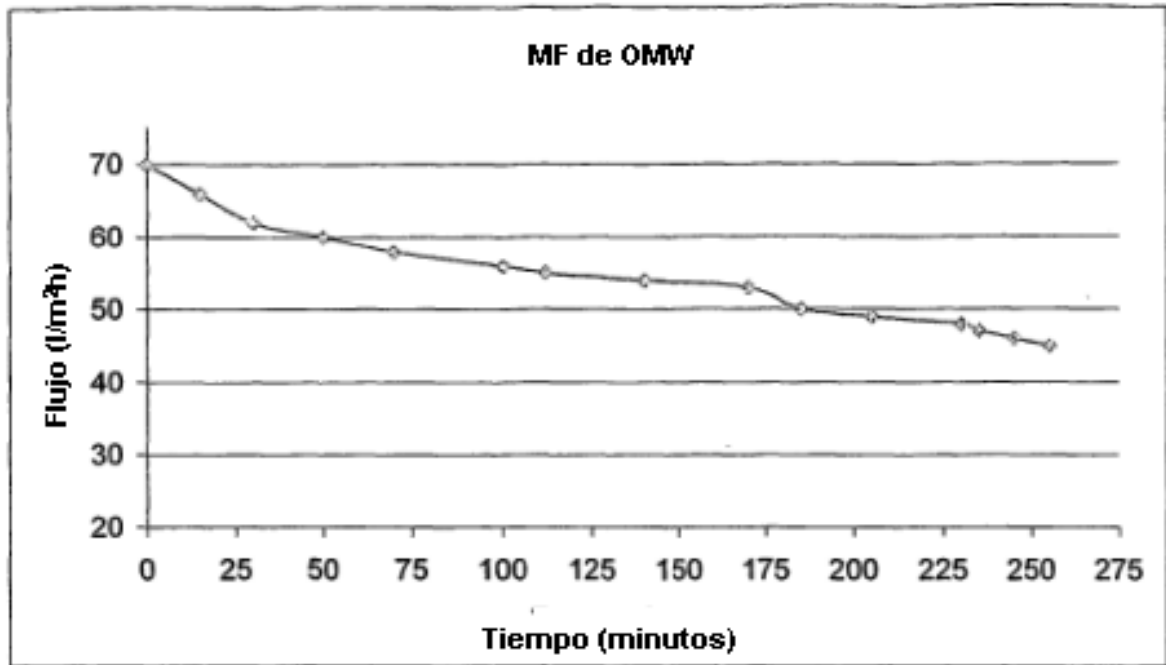


Fig. 2

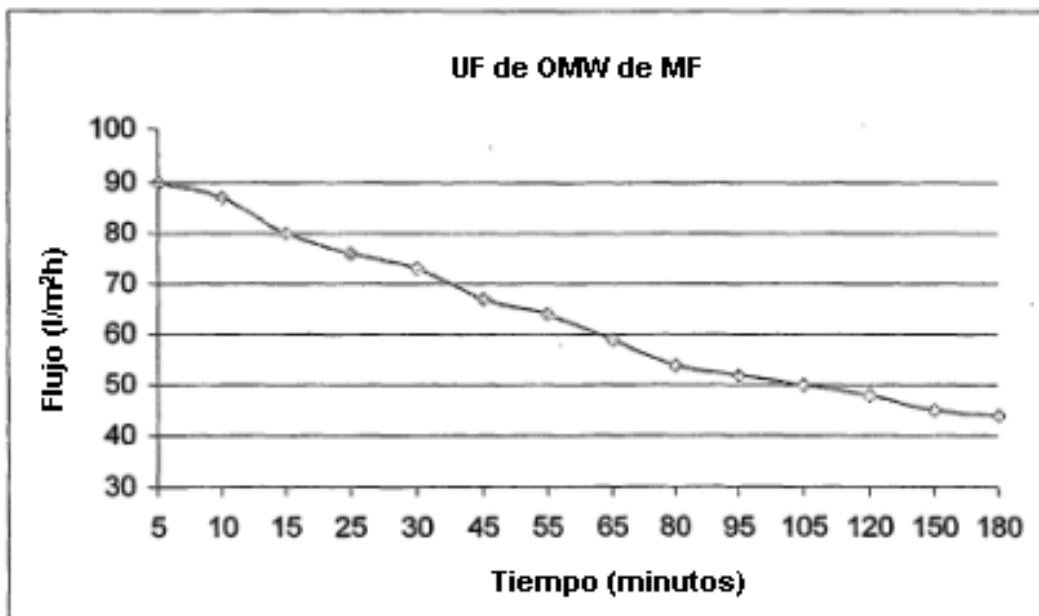


Fig. 3

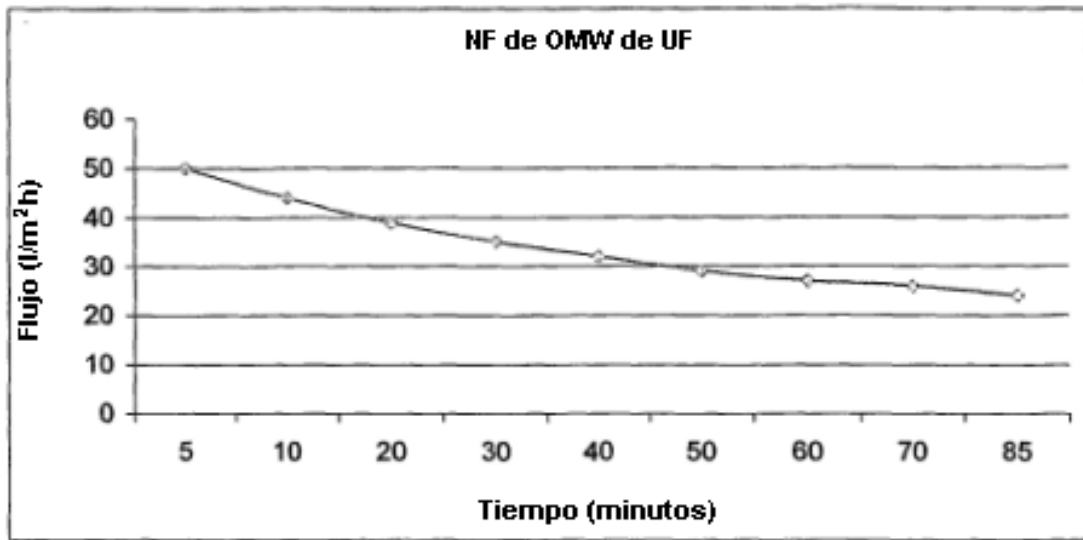


Fig. 4

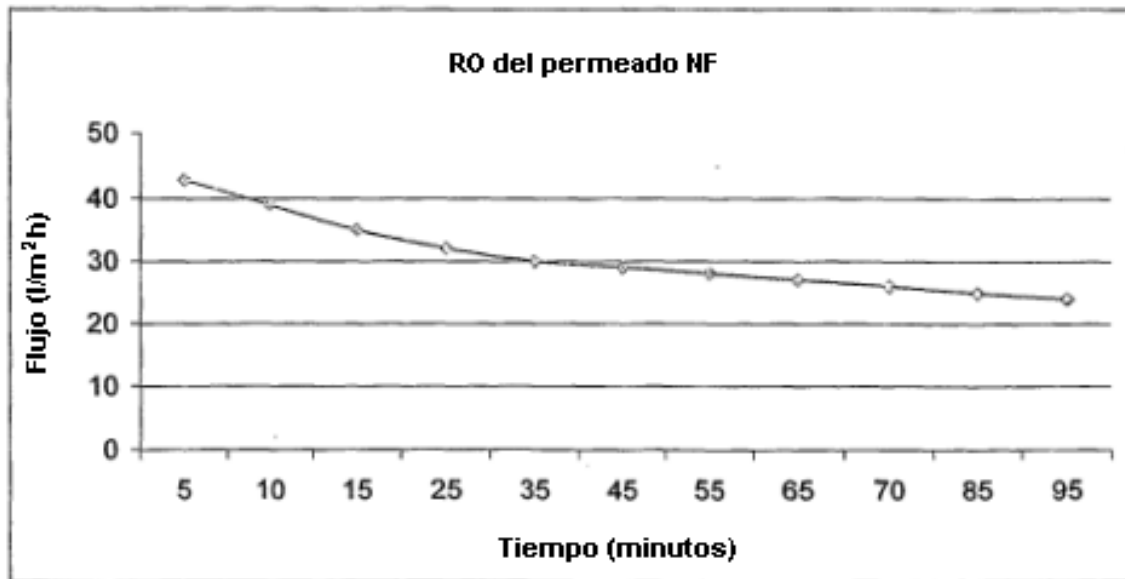


Fig. 5