

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 002**

21 Número de solicitud: 201431617

51 Int. Cl.:

C02F 9/00 (2006.01)
C02F 9/08 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 101/34 (2006.01)
C02F 103/26 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

04.11.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.05.2016

71 Solicitantes:

DEPURACIÓN DE AGUAS DEL MEDITERRÁNEO (DAM) (100.0%)
Avda. Benjamín Franklin, 21 Parque tecnológico de Paterna
46980 Paterna (Valencia) ES

72 Inventor/es:

PASTOR ALCANÍZ, Laura;
DOÑATE HERNÁNDEZ, Silvia;
MENDOZA ROCA, José Antonio;
ÁLVAREZ BLANCO, Silvia;
VINCENT VELA, M^a Cinta y
BES PIÁ, M^a Amparo

54 Título: **Proceso de recuperación de polifenoles de la salmuera de fermentación de aceitunas verdes de mesa mediante tecnologías de membrana y adsorción**

57 Resumen:

Proceso de recuperación de polifenoles de la salmuera de fermentación de aceitunas verdes de mesa mediante tecnologías de membrana y adsorción. Se trata de la descripción de un proceso para la gestión integral de la salmuera residual de fermentación y del agua procedente del transporte de las aceitunas de mesa durante su envasado. Este proceso consiste en un conjunto de operaciones en serie (prefiltración, ultrafiltración, nanofiltración y adsorción), cuyo objetivo es la separación de los polifenoles (principalmente hidroxitorosol y tirosol) así como la reutilización de la salmuera en el proceso de fermentación del procesado de las aceitunas de mesa.

Además, se ha introducido un proceso de ósmosis directa para disminuir la conductividad de la salmuera entrante al proceso de nanofiltración. Por consiguiente, esta invención se enmarca en el área del tratamiento de aguas residuales.

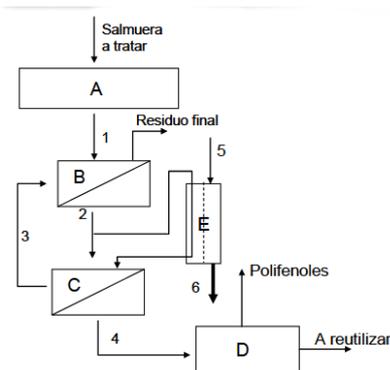


Figura 1. Esquema del proceso objeto de la invención

ES 2 569 002 A1

DESCRIPCIÓN

5 PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES DE LA SALMUERA DE FERMENTACIÓN DE ACEITUNAS VERDES DE MESA MEDIANTE TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA Y ADSORCIÓN

10 SECTOR DE LA TÉCNICA

La invención se encuadra en el sector técnico de procesos de tratamiento y depuración de aguas residuales, más concretamente en el relativo a la gestión integral de la salmuera residual de la fermentación y del agua procedente del transporte de las aceitunas de mesa durante el envasado, con recuperación de
15 polifenoles presentes en el agua (principalmente hidroxitirosol y tirosol) y reutilización de la salmuera en el proceso de fermentación del procesado de las aceitunas de mesa.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 Como ya es conocido, la producción mundial de aceitunas verdes de mesa está concentrada principalmente en el Región del Mediterráneo, y es muy importante para las economías de España, Italia, Grecia, Turquía, Túnez y Marruecos (G.C. Kopsidas et al., 1992). En particular, España es el primer país productor de aceitunas de mesa del mundo, seguido a mucha distancia de otros países de la cuenca mediterránea. La
25 producción media mundial en las campañas del 2005 al 2011 asciende a 2.150.000 toneladas, de las cuales 508.000 se produjeron en España, es decir, un 24% del total.

El objetivo del procesado de las aceitunas verdes de mesa es hacerlas comestibles, y para ello es necesario eliminar el amargor natural de la fruta, debido principalmente a la oleuropeína, que es un polifenol existente sólo en este fruto. En primer lugar, las
30 aceitunas se colocan en tanques y se sumergen en una disolución al 1-2 % (w/v) de hidróxido sódico (8-12 horas). Durante esta etapa, tiene lugar la hidrólisis de la oleuropeína, que es lábil en condiciones alcalinas (Marsilio et al., 1998). El hidróxido sódico penetra a través de las tres cuartas partes de la carne, dejando un pequeño volumen en torno al hueso que no se ve afectado. Esta parte de la carne, proporciona
35 los azúcares necesarios para la fermentación posterior. En el siguiente paso, las aceitunas se lavan con agua. Hoy en día, y debido a cuestiones ambientales, el lavado se lleva a cabo en una sola vez y durante 12-14 h. Operando de esta manera se

5 reduce el volumen global de las aguas residuales. Finalmente, las aceitunas se sumergen en una disolución de salmuera con un 4-8% (w/v) de cloruro sódico y con ácido láctico (añadido para el control del pH). Los restos de la disolución de NaOH de la etapa anterior forman una solución de regulación con el ácido láctico, que mejora de las propiedades organolépticas de las aceitunas. Al mismo tiempo, promueve el
10 crecimiento de bacterias del género *Lactobacillus* en la salmuera, que realizan la fermentación. El proceso de fermentación láctica dura cerca de dos meses, después de los cuales, las aceitunas están listas para su uso comercial. Si las aceitunas se han de transportar hasta los centros de envasado, y en ellos por las diferentes cintas transportadoras, el agua de transporte posee unas características muy similares a la
15 del agua de fermentación.

A lo largo del proceso se generan grandes cantidades de agua residual, entre 3,9 y 7,5 m³ por tonelada de aceitunas, dependiendo de la variedad (G.C. Kopsidas et al., 1992). La depuración de estas aguas constituye una preocupación importante para el medio ambiente en los países mediterráneos y principalmente el agua residual de la
20 etapa de fermentación con salmuera que, aunque suponen sólo un 20 % del volumen total de líquido generado, contienen el 80-85 % del total de la carga contaminante. La naturaleza corrosiva de la sal en las salmueras y el hecho de que estas aguas contienen sales no biodegradables y sólidos orgánicos, hace que su eliminación sea un problema especialmente difícil de resolver. La salmuera agotada, si se descarga de
25 forma incontrolada, pueda entrar en pozos o corrientes de agua utilizados para el riego, lo cual disminuye su calidad y, en casos graves, puede producir el deterioro del suelo, de modo que ya no se obtengan cosechas satisfactorias. Además, los ácidos orgánicos, tales como el ácido láctico, bajan el pH del suelo de forma considerable. También se ha demostrado que los iones sodio y cloruro ejercen una toxicidad
30 específica sobre algunas plantas. (Niaounakis y Halvadakis, 2006)

Bibliografía

G.C. Kopsidas, Wastewaters from the preparation of table olives, *Water Research* 26 (5) (1992) 629–631.

V. Marsilio, B. Lanza, Characterisation of an oleuropein degrading strain of
35 *Lactobacillus plantarum*. Combined effects of compounds present in olive fermenting brines (phenols, glucose and NaCl) on bacterial activity, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 76 (1998) 520–524.

- 5 G. Moussavi, B. Barikbin, M. Mahmoudi. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 498–504.

M. Niaounakis, C.P. Halvadakis. *Olive processing waste management: literature review and patent survey*. Second Edition 2006. Amsterdam; London: Elsevier.

- 10 E. Reid, Xingrong Liu, S.J. Judd. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 283 (2006) 164–171.

- A. Uygur, F. Kargi. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor, *Enzyme Microbiology and Technology* 34 (2004) 313–
15 318.

OBJETO DE LA INVENCION: PROBLEMA TÉCNICO-SOLUCIÓN PROPUESTA

Actualmente, los tratamientos que se utilizan para depurar este tipo de aguas son muy gravosos desde el punto de vista ambiental, como por ejemplo la evaporación solar en
20 balsas, que puede llevar a filtraciones en el suelo, o gravosas desde el punto de vista económico, como los tratamientos de oxidación avanzada, entre otros. Los tratamientos biológicos son muy complicados debido a las elevadas salinidades, y además, de realizarse de forma correcta supondría la destrucción de sustancias valiosas como son los polifenoles. Por tanto, debido a las características del agua
25 residual, estos tratamientos son de difícil aplicación tal y como ponen de manifiesto múltiples trabajos realizados (Gholamreza Moussavi et al., 2010; E. Reid et al., 2006; A. Uygur et al., 2004).

La invención que se propone combina una integración de procesos de membrana con un proceso de adsorción que permite, a diferencia de otros procesos, la recuperación
30 de sustancias valiosas (polifenoles tirosol e hidroxitirosol) y la reutilización de la salmuera residual.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención propuesta consigue obtener de la salmuera de fermentación del
35 procesado de la oliva de mesa un concentrado de polifenoles (tirosol e hidroxitirosol) y

5 una disolución salina para su reutilización, generándose además un residuo final. El proceso consta de 5 operaciones: filtración (A), ultrafiltración (B), nanofiltración (C), adsorción (D) y ósmosis directa (E) (Figura 1)

La salmuera a tratar se conduce a una etapa de pre-tratamiento basada en una filtración en serie (A), primero mediante un filtro de 60 micras y luego mediante un filtro
10 de 5 micras con el fin de eliminar los sólidos en suspensión de mayor tamaño. El filtrado (1), se conduce al proceso de ultrafiltración (B), eliminándose básicamente del agua el resto de sólidos en suspensión no eliminados en el pre-tratamiento, así como aceites y grasas que pudiera contener la muestra. El rechazo de la ultrafiltración supondrá entre el 10 y el 15% del volumen de agua tratada y será el único residuo
15 líquido (en forma de fango) del sistema. La corriente de permeado (filtrado) de la ultrafiltración (2) se conducirá en función de su conductividad a la etapa de ósmosis directa (E) o directamente a la etapa de nanofiltración (C).

En el proceso de ósmosis directa se empleará la corriente (2) como disolución de arrastre (con una elevada concentración de sales todavía). De este modo, este
20 proceso sirve para uniformizar el contenido en sal del agua a tratar en el proceso posterior de nanofiltración (C), ya que en función de la época del año la salmuera de fermentación y el agua de transporte de las aceitunas puede contener una conductividad entre 65 y 95 mS/cm. Bajar la conductividad del agua supone un beneficio en el proceso de nanofiltración desde el punto de vista del coste energético y
25 del ensuciamiento de la membrana. La ósmosis directa requiere otra corriente (5) que se concentre al mismo tiempo que se diluya la corriente concentrada en sales (2). Se propone que dicha corriente sea fango biológico de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), el cual se concentrará en el proceso, constituyendo la corriente (6). La concentración de esta corriente supone un beneficio adicional al proceso ya que
30 reduce costes de tratamiento de estos fangos.

Dado que los polifenoles presentes en la corriente 2 son predominantemente hidroxitirosol y tirosol, la membrana de nanofiltración (C) (membrana como la NF245 de Dow Chemical) apenas los rechaza, al igual que la conductividad pues mayoritariamente se trata de cloruro sódico. Sin embargo, la membrana rechaza un
35 porcentaje de materia orgánica, que fundamentalmente consiste en azúcares del proceso de fermentación. Por ello, el permeado (filtrado) de la nanofiltración (4) consistirá básicamente en una mezcla de polifenoles y cloruro sódico. La corriente de rechazo (aproximadamente el 25%), se recirculará (3) para su mezcla con el agua proveniente del pretratamiento (1) para su ultrafiltración.

- 5 El permeado de la nanofiltración (4) se conducirá a una etapa de adsorción (D) (en concreto por resinas como la MN200) para la separación de los polifenoles de la corriente salina. Los polifenoles separados se recuperarán posteriormente en la etapa de regeneración de la resina mediante disolvente.

10 EXPLICACIÓN DE LA FIGURA

A: prefiltración 1: salmuera prefiltrada

B: ultrafiltración 2: permeado salmuera ultrafiltrada

C: nanofiltración 3: rechazo salmuera nanofiltrada

15 D: adsorción 4: permeado salmuera nanofiltrada

E: ósmosis directa 5: fango biológico EDAR

6: fango biológico EDAR concentrado

Salmuera a tratar: salmuera proveniente del encurtido de aceitunas

20 Residuo final: rechazo del proceso de ultrafiltración

Polifenoles: polifenoles recuperados tras el proceso de adsorción

A reutilizar: salmuera compuesta de cloruro sódico exclusivamente

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la depuración de aguas residuales de alto contenido salino de la industria del procesado de la oliva, lo que incluye la salmuera de fermentación y el agua de transporte en la planta de envasado.

10

2. Procedimiento que permite la recuperación de polifenoles (tirosol e hidroxitirosol) del agua residual del procesado de la oliva y la reutilización de salmuera. Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

15

- Pretratamiento del agua residual consistente en una doble filtración a 60 y a 5 micras.

20

- Ultrafiltración del agua filtrada con una membrana de 5 kDa de corte molecular. El rechazo de la membrana de ultrafiltración constituirá el único residuo del proceso combinado de membranas.

25

- Aplicación de un proceso de ósmosis directa al agua ultrafiltrada, empleándola como disolución de arrastre. Dicho proceso permite concentrar un fango biológico de depuración de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas al mismo tiempo que se ajusta la conductividad del agua ultrafiltrada antes de su entrada al proceso de nanofiltración.

30

- Nanofiltración del agua ultrafiltrada, tras su paso o no por la etapa de ósmosis directa, con el fin de separar los azúcares presentes en el agua residual de los polifenoles. La corriente de rechazo de la nanofiltración se recircula a la entrada de la ultrafiltración.

35

- Adsorción mediante resinas de la corriente de permeado de la etapa de nanofiltración para la separación de los polifenoles de la salmuera, la cual podrá ser reutilizada.

- Desorción de los polifenoles de la resina para su recuperación final.

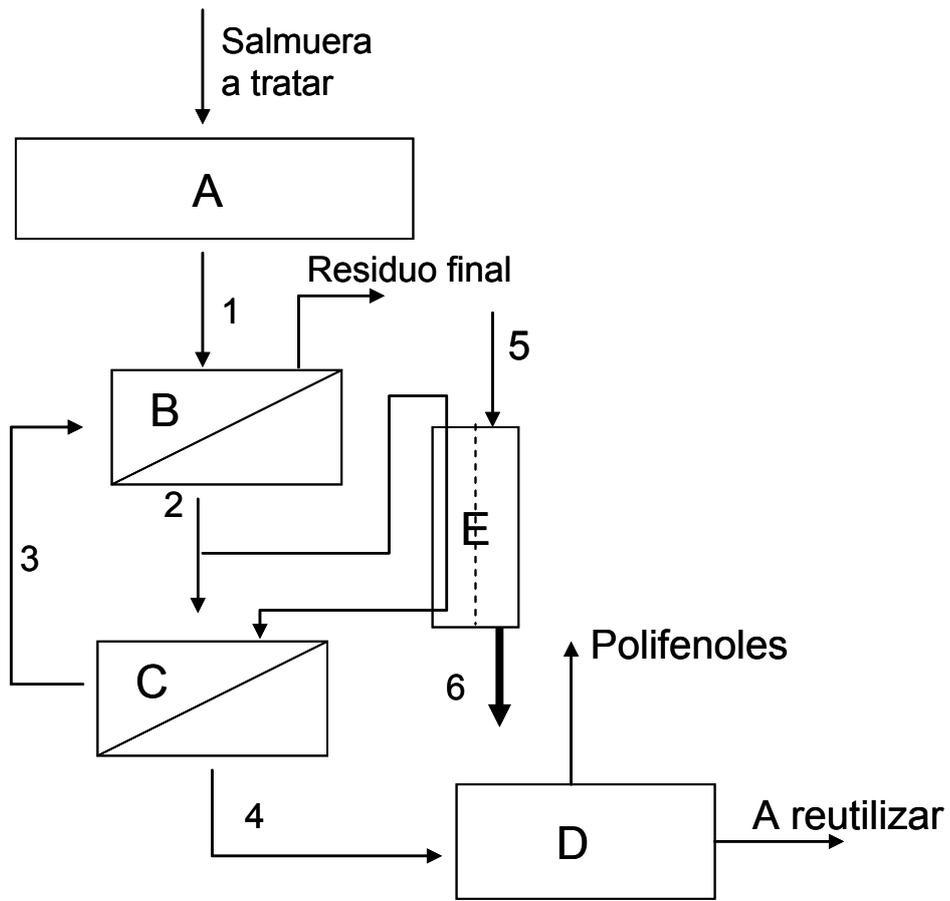


Figura 1. Esquema del proceso objeto de la invención



②① N.º solicitud: 201431617

②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.11.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2259870 A1 (TREICO MEDIO AMBIENTE S L) 16.10.2006, todo el documento; en particular, reivindicaciones.	1
X	NL 1005938C C2 (W J WIENDELS BEHEER B V) 03.11.1998, (resumen) BASE DE DATOS WPI [en línea], Thomson Corp., Philadelphia, USA, [recuperado el 03.03.2016]. Recuperado de WPI en EPOQUENET, (EPO), DW199908, N° DE ACCESO 1999-094214.	1
X	ROMERO BARRANCO C et al.: "Management of spent brines or osmotic solutions" (2001), J Food Engineering, vol. 49, pp.: 237-246.	1
A	GARCÍA-CASTELLO E et al.: "Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system", (2010), vol. 44, pp.: 3883-3892.	1-2
A	ELI-ABBASSI A et al.: "Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment", (2014), vol. 65, pp.: 432-438; disponible en la web desde agosto de 2013: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.016 .	1-2
A	RIVAS FJ et al.: "Joint aerobic biodegradation of wastewater from table olive manufacturing industries and urban wastewater", (2000), Bioprocess Engineering, vol 23, pp.: 283-286.	1-2
A	EP 1623960 A1 (LACHIFARMA SRL LAB CHIMICO FAR) 08.02.2006, todo el documento.	1-2
A	WO 2005123603 A1 (ENEA ENTE NUOVE TEC et al.) 29.12.2005, todo el documento.	1-2
A	ES 2186467 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 01.05.2003, todo el documento.	1-2
A	US 2012045406 A1 (URBAN NELLY et al.) 23.02.2012, todo el documento.	1-2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.03.2016

Examinador
A. Maquedano Herrero

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F9/00 (2006.01)

C02F9/08 (2006.01)

C02F1/28 (2006.01)

C02F1/44 (2006.01)

C02F101/34 (2006.01)

C02F103/26 (2006.01)

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

C02F

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

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.03.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2259870 A1 (TREICO MEDIO AMBIENTE S L)	16.10.2006
D02	NL 1005938C C2 (W J WIENDELS BEHEER B V)	03.11.1998
D03	ROMERO BARRANCO C et al.: "Management of spent brines or osmotic solutions" (2001), J Food Engineering, vol. 49, pp.: 237-246.	
D04	GARCÍA-CASTELLO E et al.: "Recovery and concentration of polyphenols from olive mil wastewaters by integrated membrane system", (2010), vol. 44, pp.: 3883-3892.	
D05	ELI-ABBASSI A et al.: "Application of ultrafiltration for olive processing wastewater treatment", (2014), vol. 65, pp.: 432-438; disponible en la web desde agosto de 2013: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.016 .	
D06	RIVAS FJ et al.: "Joint aerobic biodegradation of wastewater from table olive manufacturing industries and urban wastewater", (2000), Bioprocess Engineering, vol 23, pp.: 283-286.	
D07	EP 1623960 A1 (LACHIFARMA SRL LAB CHIMICO FAR)	08.02.2006
D08	WO 2005123603 A1 (ENEA ENTE NUOVE TEC et al.)	29.12.2005
D09	ES 2186467 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION)	01.05.2003
D10	US 2012045406 A1 (URBAN NELLY et al.)	23.02.2012

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

La solicitud reivindica un procedimiento para depurar aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa.

El procesado de la aceituna de mesa se lleva a cabo para eliminar el sabor amargo de las aceitunas nativas, del que es responsable la oleuropeína. Las aceitunas de mesa tras su cosecha son sometidas a una hidrólisis en presencia de hidróxido sódico. Tras lavar las aceitunas, se las introduce en una salmuera que contiene cloruro sódico y ácido láctico, de forma que se produzca una reacción de fermentación de las olivas. Las aguas residuales resultantes de este proceso constituyen un grave problema medioambiental.

La solicitud plantea la depuración de dichas aguas, a la par que se extraen de ellas dos polifenoles procedentes de la pulpa de las aceitunas. Estos polifenoles son el tirosol y el hidroxitirosol. Ambos de utilización en farmacia, medicina, cosmética, etc.

La solicitud comprende dos reivindicaciones. La primera, muy general, reivindica un procedimiento para la depuración de aguas residuales resultantes del procesado de la aceituna de mesa. La segunda describe el procedimiento de extracción de los polifenoles existentes en dicho agua residual. Este procedimiento consta de las siguientes etapas:

- Pretratamiento mediante doble filtración a 60 y a 5 u.
- Ultrafiltración del filtrado con una membrana de 5 kDa de corte molecular.
- Aplicación de un proceso de ósmosis directa al último filtrado. Etapa que se lleva a cabo de forma conjunta con la concentración de un fango biológico de depuración procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas.
- Nanofiltración del filtrado.
- Adsorción mediante resinas de la corriente de permeado.
- Desorción de los polifenoles de la resina para su recuperación final.

D01-D10 representan el estado de la técnica anterior.

Al haberse redactado la reivindicación 1 de forma tan abierta, los documentos que describen procedimientos para la regeneración de aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa son particularmente relevantes (D01-D03).

Por otro lado, no se ha encontrado un solo documento que incluya todas y cada una de las etapas reivindicadas en la reivindicación 2 para la extracción de polifenoles del agua residual del procesado de la aceituna de mesa. Sí que se han encontrado documentos que describen procedimientos para aislar polifenoles de dichas aguas residuales (D09) o de las aguas residuales procedentes de la extracción del aceite de oliva (D01). Hay que tener en cuenta que, aunque son dos procedimientos distintos el de procesado de la aceitunas de mesa y el de la extracción del aceite de oliva, la composición de las aguas residuales de ambos es bastante similar en cuanto a la naturaleza de los polifenoles que proceden de la aceituna

(D05). También se han encontrado documentos que relacionan la depuración de aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa con la de aguas residuales urbanas (D05). Por otro lado, se considera que un experto en la materia no llegaría al procedimiento reivindicado (reivindicación 2) de forma obvia a partir de lo revelado por el estado de la técnica anterior.

Por todo ello, se estima que la reivindicación 2 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad en el sentido del artículo 6.1 de la Ley 11/1986, y de actividad inventiva en el sentido del artículo 8.1 de la Ley 11/1986, pero no la reivindicación 1 que no cumple ninguna de las dos.