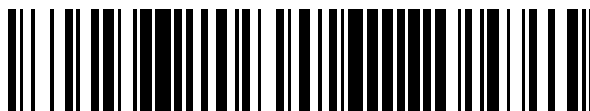


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 267**

51 Int. Cl.:

A23B 7/015 (2006.01)

A23B 7/148 (2006.01)

A23B 7/158 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009** **E 09804151 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2358208**

54 Título: **Método para prolongar la vida media de productos agrícolas y alimenticios**

30 Prioridad:

16.12.2008 US 122748 P

02.09.2009 US 239097 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.06.2016

73 Titular/es:

MEGAIR LTD. (100.0%)
26 Saharov Street
75707 Rishon Le-Zion, IL

72 Inventor/es:

ITZHAK, DAVID

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 573 267 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

Método para prolongar la vida media de productos agrícolas y alimenticios

- 5 La calidad de los productos agrícolas tiende a deteriorarse muy rápidamente después de la cosecha. Específicamente, la contaminación microbiana en el aire es una de las causas principales responsables del acortamiento de la vida de la fruta y las hortalizas después de la cosecha. En consecuencia, existe una necesidad de proteger diversos productos alimenticios, tales como la fruta y las hortalizas frescas, del daño microbiano durante el almacenamiento y el envío. El control de la temperatura, es decir, la refrigeración, y los revestimientos de conservación son por supuesto métodos bien aceptados para la prolongación de la vida de la fruta y las hortalizas.

En el caso de las uvas, se sabe también introducir dióxido de azufre en los envases para inhibir el deterioro de la fruta. En el documento US 4.748.904 se describe el efecto del cloro en relación con la prolongación de la vida media de las uvas.

- 15 El documento WO 2007/026363 describe un método para reducir el nivel de microorganismos en el aire interior poniendo en contacto una corriente de aire interior con una solución salina concentrada, que es preferentemente una salmuera de haluro que tiene un potencial rédox (oxidación/reducción) en el intervalo entre 200 mV y 450 mV. La publicación identifica determinadas salmueras que son capaces de desarrollar dichos potenciales rédox en condiciones de aireación adecuadas y de forma alternativa o adicional, propone electrolizar la salmuera en una celda electrolítica, por lo cual, el potencial rédox de la salmuera se ajusta al intervalo especificado anteriormente.

- 25 El documento WO 00/24431 describe un método para aplicar una solución acuosa bactericida electroquímicamente activada al tratamiento bactericida de un medio contaminado, método caracterizado por incluir la etapa de atomizar y dispersar la solución acuosa electroquímicamente activada en la atmósfera alrededor de un medio contaminado que se va a tratar, formación de una niebla de gotículas transportadas en el aire de entre 1 y 100 micrómetros de una concentración bactericida adecuada alrededor del medio tratado.

- 30 La solicitud de patente internacional de titularidad compartida n.º PCT/IL2009/00227 describe un método para reducir la contaminación biológica del aire interior y desinfectar las paredes y superficies en un espacio cerrado, cuyo método comprende producir una corriente de aire que fluye en dirección ascendente a través de la zona de tratamiento, y ponerla en contacto con una corriente de solución de salmuera. En el documento PCT/IL2009/00227 se divulga también un equipo adecuado para llevar a cabo dicho método.

- 35 Se ha descubierto ahora que una solución acuosa que tiene un potencial rédox elevado, especialmente una solución de salmuera electrolizada que tiene un potencial rédox mayor de 450 mV, y especialmente entre 500 y 1000 mV, se puede usar en un tratamiento posterior a la cosecha de frutas y hortalizas en almacenes y, por tanto, para el alargamiento de la vida posterior a la cosecha de frutas y hortalizas. El término "almacén" se usa en el presente documento para indicar cualquier instalación o recipiente de almacenamiento donde se almacenan frutas u hortalizas, incluso durante el envío, donde la temperatura en dicho almacén es preferentemente menor de 45 °C, más preferentemente menor de 30 °C e incluso más preferentemente en el intervalo entre -1 °C y 14 °C (-1 °C y 12 °C) durante al menos una parte del periodo de almacenamiento, y preferentemente a lo largo de todo el periodo de almacenamiento. Cuando el aire de un almacén frío se trata con la salmuera anteriormente mencionada, la carga microbiana en el almacén se reduce significativamente después. Adicionalmente, se ha descubierto que el desarrollo de colonias fúngicas en el medio de crecimiento sólido (placas de agar) colocado en el almacén tratado puede evitarse esencialmente con dicho tratamiento de aire. De forma notable, las placas de agar inoculadas con hongos (específicamente conidios de *B. cinerea*, un hongo que produce el pudrimiento de las uvas en condiciones comerciales) y expuestas en el almacén frío al aire tratado mediante la salmuera electrolizada, no consiguieron desarrollar una colonia visible incluso después de un periodo de incubación de varios días a 25 °C. Se ha descubierto que el tratamiento del aire en el almacén con salmuera electrolizada consigue la destrucción de las esporas de hongos en el aire y el medio de crecimiento sólido colocado en el almacén.

- Además, el efecto del aire tratado con la salmuera electrolizada en el almacén se ha sometido a ensayo directamente en relación con la preservación de los productos agrícolas. Como se muestra en detalle en los siguientes ejemplos, el tratamiento del aire en el almacén por medio de la salmuera electrolizada se ha demostrado eficaz para inhibir el desarrollo del deterioro en diversos productos agrícolas, incluyendo fresas, tomates, uvas, patatas, batatas y cebollas. Se supone que diversas especies oxidantes, tales como halógenos, oxicompuestos de halógenos, oxígeno y radicales de los mismos producidos en la solución de salmuera electrolizada se transfieren al aire que pasa a través de dicha salmuera, dichas especies oxidantes se distribuyen a continuación por el aire en el almacén y se liberan en las paredes y otras superficies en el espacio tratado, consiguiendo la protección de las frutas y hortalizas almacenadas en el anterior.

- De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a un método para prolongar la vida media de los productos agrícolas y alimenticios (por ejemplo, para inhibir o reducir el crecimiento de hongos en la fruta y las hortalizas), que comprende forzar una corriente de aire para que fluya a través de una zona de tratamiento donde se proporciona una solución acuosa que tiene un potencial rédox superior a 200 mV, por lo cual dicho aire entra en contacto con

dicha solución, y suministrar el aire que sale de la zona de tratamiento al interior de un almacén donde se colocan dichos productos agrícolas o alimenticios. Preferentemente, la solución acuosa es una solución de salmuera electrolizada que tiene un potencial rédox superior a 450 mV, y más preferentemente en el intervalo entre 500 y 1000 mV. Más específicamente, el método comprende forzar a una corriente de aire para que fluya en dirección ascendente a través de la zona de tratamiento, de tal manera que entre en contacto con una corriente de una solución salina acuosa que tiene un potencial rédox de no menos de 450 mV sobre una superficie perforada alineada sustancialmente de manera horizontal, formando de esta manera una capa de líquido burbujeante localizada por encima de dicha superficie, y suministrar el aire tratado que sale de dicha zona de tratamiento al interior del almacén. El término "aire tratado" indica el aire que pasa a través de la capa activa proporcionada por el líquido burbujeante.

Una lista no limitante de productos agrícolas cuya vida después de la cosecha puede alargarse de acuerdo con la invención, incluye frutas y hortalizas tales como uvas, fresas, tomates, patatas, batatas, cebollas, arándanos azules, melocotones, mangos, melones, berenjenas, manzanas, albaricoques, cerezas, aguacates, pimientos y cítricos (incluyendo fruta y hortalizas recién cortados). Por el término "producto alimenticio" se entiende también carne fresca, pollo y pescado.

Debe señalarse que la fruta tratada según el método de la invención, y especialmente uvas, mantiene su frescura en la nevera durante varias semanas después del tratamiento. De esta manera, la presente invención ofrece una alternativa al tratamiento basado en dióxido de azufre para preservar las uvas. Las uvas almacenables durante largos periodos y exentas de dióxido de azufre que están protegidas frente al pudrimiento debido a B. cinerea, que se pueden obtener mediante el método de la invención, forman otro aspecto de la invención.

Se ha descubierto también que las patatas, batatas, cebollas y mangos expuestos al aire tratado según el método de la invención presentan una duración útil prolongada. Más específicamente, el aspecto global de dichas hortalizas ha mejorado tras una exposición de aproximadamente 24 a 96 horas al aire tratado, observándose una reducción en la infección fúngica de la piel de las hortalizas.

En la práctica, el aire del almacén se fuerza a fluir, preferentemente de forma continua, a través de la zona de tratamiento, donde entra en contacto con la salmuera electrolizada, como se describe con más detalle a continuación. La fruta y las hortalizas almacenadas se exponen al aire tratado durante un periodo de varias horas, por ejemplo, entre 1 y 96 horas, por ejemplo, entre 1 y 36 horas. Se pueden aplicar también periodos de exposición más largos. Deberá entenderse, sin embargo, que el tratamiento continuo se puede interrumpir ocasionalmente. Para generar el ambiente deseado en el almacén que permite la preservación eficaz de la fruta y las hortalizas, no es necesario realizar el método de la invención en condiciones en que una solución de salmuera que tiene un potencial rédox superior a 500 mV se pasa a través de la zona de tratamiento durante periodos de tiempo prolongados (de tal manera que una solución de salmuera se denomina algunas veces en el presente documento como una "salmuera oxidante fuerte"). En la práctica, en un modo rutinario de funcionamiento, una salmuera con un potencial rédox inferior a 500 mV (por ejemplo, entre 200-450 mV o incluso menos) se puede utilizar cuando se realiza el método de la invención. De vez en cuando, sin embargo, el aire en el espacio cerrado se pone en contacto, en las condiciones definidas anteriormente, con una solución de salmuera que tiene un potencial rédox superior a 500 mV. El tratamiento puede repetirse periódicamente, por ejemplo, o una vez o dos veces semanalmente, cada vez, durante varias horas o días, como se ha indicado anteriormente. El régimen de tratamiento exacto, a saber, la longitud de cada intervalo de tratamiento y su frecuencia depende del tamaño del almacén y las condiciones del interior del mismo (temperatura, humedad, el nivel de contaminación en la estancia), el producto agrícola almacenado en el anterior y su nivel inicial de contaminación, la variedad de la fruta o el vegetal, el lapso de tiempo entre la cosecha de la fruta o vegetal y la aplicación del método de la presente invención, el tipo de hongos al que se dirige la inhibición de los cuales y las características de la zona de tratamiento proporcionadas en el almacén para efectuar el contacto entre el aire y la solución de salmuera electrolizada, a saber, los parámetros de trabajo del equipo empleado para llevar a cabo el método de la invención.

Con respecto al último punto, se puede proporcionar una zona de tratamiento adecuada para llevar a cabo el contacto entre el aire en el almacén y una solución de salmuera electrolizada mediante cualquier columna adecuada para poner en contacto el gas y el líquido. Más específicamente, se coloca en el almacén una columna para poner en contacto el gas de flujo ascendente con el líquido que fluye hacia abajo (concretamente, la salmuera electrolizada), columna provista de entrada(s) y salida(s) para el gas, disponiéndose dichas aperturas en las secciones inferiores y superiores, respectivamente. Se introduce una placa perforada en dicha columna, sobre la cual se suministra la solución de salmuera electrolizada. El aire pasa a través de los orificios de la placa perforada en dirección ascendente, y se pone en contacto con la salmuera electrolizada sobre dicha placa, donde se forma una capa activa de líquido y burbujas. El aire tratado emerge de dicha capa y fluye hacia la parte superior de la columna, saliendo de la columna a través de la salida de gas. Se describe en detalle a continuación, con referencia a los dibujos, una columna particularmente adecuada para poner en contacto el aire y la solución de salmuera, columna que permite además la electrolisis de dicha solución de salmuera, la medida y el control de su potencial rédox y el suministro de dicha solución a través de tubos de suministro sobre la placa perforada en dicha columna. Una importante característica del método es la capa activa formada en la zona de tratamiento, capa donde se mezclan el aire y la solución de salmuera. El término "capa activa" indica el volumen de un líquido burbujeante (es

decir, un líquido a través del cual se hace pasar gas -aire en el presente caso-), que se forma sobre una superficie perforada alineada sustancialmente de forma horizontal en la columna. Las superficies perforadas que promueven la formación de un líquido burbujeante tienen generalmente en la forma de mallas o placas con un porcentaje variable de área abierta. El porcentaje de área abierta, en forma de perforación, debe estar en función de las cargas del líquido y el gas en la zona de tratamiento. La altura de la capa activa está preferentemente entre 1 y 7 cm (la altura depende de los parámetros geométricos de la columna y del área abierta de la superficie perforada). El aire penetra preferentemente en la zona de tratamiento a una presión no inferior a 350 Pa, preferentemente no inferior a 450 Pa por encima de la presión atmosférica ambiente (aunque puede aplicarse también el modo succión para forzar al aire a fluir hacia la zona de tratamiento).

Los términos "salmuera" o solución de salmuera", como se usan en el presente documento de forma indistinta, se refieren a soluciones salinas diluidas, concentradas, casi saturadas o saturadas; a saber, soluciones donde la concentración de la sal disuelta en la misma no es inferior al 0,1 % (en p/p), preferentemente no inferior al 1,0 %, más preferentemente no inferior al 10 % (en p/p), e incluso más preferentemente no inferior al 20 % (en p/p), y hasta la saturación a la temperatura relevante. Desde el punto de vista de la composición, la solución salina concentrada operativa en la presente invención es una solución acuosa que contiene una o más sales solubles en agua representadas por las fórmulas MX, M₂X y MX₂, donde X se selecciona entre el grupo que consiste en aniones cloruro, bromuro, yoduro, sulfato y nitrato, y M indica un catión metálico, que se selecciona de forma más preferente entre el grupo que consiste en litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y cinc, y mezclas de los mismos. Las soluciones salinas preferidas incluyen soluciones concentradas de cloruro sódico (con una concentración no inferior a un 10 % en peso, y preferentemente no inferior a un 20 % en peso, o más preferentemente aproximadamente un 30 % en peso), y también su mezcla con cloruro de calcio. Otra solución salina concentrada preferida que se va a usar de acuerdo con la invención comprende una mezcla de al menos una sal de bromuro o yoduro, combinada con al menos una sal de cloruro de uno o más de los siguientes metales: Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺. Una solución especialmente preferida contiene una mezcla de sales de bromuro y cloruro disueltas en la anterior en una concentración total de 30 a 40 % en peso, siendo las especies catiónicas Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ y K⁺. Más específicamente, las concentraciones de los iones anteriormente mencionados son como sigue: Mg²⁺: 30-50 g/litro; Ca²⁺: 10-20 g/litro; Na⁺: 30-50 g/litro; K⁺: 5-10 g/litro; Cl⁻: 150-240 g/litro; Br⁻: 3-10 g/litro. Se proporciona un ejemplo de dicha solución por la salmuera del Mar Muerto, que tiene la siguiente composición mineral típica (promedio): Mg²⁺: aproximadamente 40,6 g/litro; Ca²⁺: aproximadamente 16,8 g/litro; Na⁺: aproximadamente 39,1 g/litro; K⁺: aproximadamente 7,26 g/litro; Cl⁻: aproximadamente 212,4 g/litro; Br⁻: aproximadamente 5,12 g/litro, siendo la concentración total de sales disueltas en el anterior del 33 % en peso. Otra solución salina concentrada preferida comprende una mezcla de sales de bromuro y cloruro disueltas en agua en una concentración total de 30 a 40 % en peso, siendo las especies catiónicas Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ y K⁺, donde la concentración del cloruro de calcio en dicha solución es eficaz para reducir la tasa de evaporación de agua de la misma, y está preferentemente comprendida en el intervalo entre 20 y 200 g/litro.

Como se ha indicado anteriormente, la solución de salmuera operativa de acuerdo con la presente invención tiene un potencial rédox no inferior a 450 mV, y preferentemente entre 500 y 1000 mV. Los potenciales rédox notificados en el presente documento se miden usando electrodos de Pt/Ag/AgCl, indicando de esta manera el potencial electroquímico que se desarrolla entre el electrodo Pt expuesto a la salmuera y un electrodo patrón de plata-cloruro de plata.

El método de la presente invención implica la circulación de la salmuera a través de una zona de tratamiento colocada en el almacén, donde una corriente de aire, que se fuerza a fluir a través de dicha zona de tratamiento, se pone en contacto con la salmuera. Más específicamente, la zona de tratamiento, en forma de una columna situada verticalmente que se describe con más detalle a continuación, se divide por una superficie perforada horizontalmente alineada en secciones inferiores y superiores. La solución de salmuera se alimenta a la columna en la sección superior, fluye hacia abajo a través de la columna, y se recoge en la sección inferior de la columna por debajo de la superficie perforada. Se produce una corriente de aire que fluye hacia arriba a través de la columna, para formar una capa activa sobre dicha superficie perforada alineada horizontalmente, capa donde se mezclan la salmuera y el aire. De este modo, la capa activa se forma sobre la superficie perforada alineada sustancialmente de forma horizontal, como resultado de un flujo ascendente del aire y un flujo descendente del líquido (solución de salmuera).

A fin de aumentar el potencial rédox de la solución de salmuera, a saber, para generar una solución de salmuera con el potencial rédox notificado anteriormente, la salmuera se electroliza preferentemente en una celda electrolítica. El término "celda electrolítica", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una configuración que comprende electrodos conectados a los polos opuestos de una fuente de suministro de una fuente directa de corriente eléctrica (DC). La celda electrolítica se coloca en cualquier localización adecuada en la ruta de la salmuera en circulación. En su configuración más sencilla, una celda electrolítica adecuada para su uso de acuerdo con la presente invención comprende dos electrodos que se prefijan en el depósito usado para almacenar la salmuera, o alternativamente, en el interior de un conducto usado para transferir la salmuera a la zona de tratamiento. Los electrodos se colocan preferentemente en paralelo entre sí, separados por un hueco de 0,3 a 2,0 cm, y más preferentemente de 0,5 a 1,0 cm. Los electrodos están preferentemente en la forma de placas o mallas que tienen una longitud y una anchura de aproximadamente 2 y 10 cm, respectivamente. Los electrodos están compuestos generalmente de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Nb y Ta, revestido con Pt, Ru, RuO₂ e Ir.

Se puede usar también platino, una aleación de platino e iridio y electrodos del tipo M-Mo (donde M designa un metal, y MO un óxido metálico, tal como Ir-TaO₂). La celda funciona normalmente a una densidad de corriente de 10³-10⁵ amperios por metro cuadrado de ánodo, y aplica una tensión en el intervalo entre 2 y 12 V, y preferentemente aproximadamente 3-5 V. Por ejemplo, cuando el volumen de la solución de salmuera empleada en el método de la presente invención está entre 10 y 20 litros y su densidad es aproximadamente de 1,3 g/cc, se usan entonces electrodos que tienen las dimensiones y otras características que se han definido anteriormente, siendo la corriente que pasa a través de la celda más de 1 A, lo que da como resultado, tras una electrolisis durante aproximadamente 10-20 minutos, en una solución de salmuera que alcanza un potencial rédox de aproximadamente 700-1000 mV. Una corriente menor, en el intervalo entre 0,2-0,5 A, es generalmente eficaz en la producción de una solución de salmuera que tiene un potencial rédox en el intervalo de 500-700 mV tras una electrolisis de aproximadamente 2-5 minutos. Los intervalos de trabajo rédox operables preferidos están por encima de 500 mV, preferentemente entre 500 mV y 1000 mV, más específicamente entre 500 y 900 mV. Debe señalarse que la mezcla eficaz con la corriente de aire y la formación de un líquido burbujeante como se ha descrito anteriormente contribuye al desarrollo y mantenimiento del potencial rédox de la solución de salmuera. Adicionalmente, determinadas salmueras (por ejemplo, salmueras que contienen yoduro), pueden desarrollar un potencial rédox mayor de 500 mV espontáneamente, tras haberse aireado con la corriente de aire que se va a tratar en las condiciones que se muestran anteriormente, y, además, dichas salmueras pueden mantener su potencial rédox en el tiempo, aunque de vez en cuando puede ser útil activar la celda electrolítica durante un corto periodo de tiempo y pasar dichas salmueras a través de la celda, para de estabilizar su potencial rédox en el intervalo deseado.

Para de disminuir el potencial rédox de la solución de salmuera, la salmuera se trata químicamente con uno o más compuestos secuestrantes de oxidantes. El término 'compuestos secuestrantes de oxidantes' se usa en el presente documento para indicar compuestos orgánicos e inorgánicos que son útiles para eliminar oxidantes (por ejemplo, oxígeno, halógenos, oxihalógenos y radicales de los mismos) de una solución acuosa. Los compuestos secuestrantes de oxidantes que actúan como agentes reductores, y específicamente, los agentes reductores que contienen azufre, tales como sales solubles en agua de sulfito, bisulfito, tiosulfato, metabisulfito, hidrosulfito o las mezclas de las mismas, así como otros agentes reductores tales como ácido ascórbico, están todas incluidas en el alcance de la presente invención.

Debería señalarse que los parámetros estructurales y de funcionamiento específicos que se muestran anteriormente se consideran adecuados para preservar los productos agrícolas almacenados en un almacén que tiene un volumen en el orden de aproximadamente 10-50 metros cúbicos. Para las instalaciones de almacenamiento a gran escala, sin embargo, el especialista puede realizar diversos ajustes a fin de realizar eficazmente el método de la invención. Por ejemplo, se puede usar un volumen más grande de solución de salmuera en circulación; se puede aumentar el caudal de aire que pasa a través de la zona de tratamiento; la celda electrolítica puede funcionar utilizando electrodos que proporcionan un elevada área superficial con corrientes eléctrica potenciadas. Es por supuesto posible también colocar en un almacén a gran escala una pluralidad de equipos tales como los que se ilustran con más detalle a continuación.

El potencial rédox de la salmuera es una propiedad fácilmente medible, que puede servir por tanto para supervisar el funcionamiento del método proporcionado por la invención. La medida del potencial rédox se consigue convenientemente poniendo en contacto la salmuera en circulación, o una muestra de la salmuera, con una configuración adecuada como se ha descrito anteriormente (electrodos Pt/Ag/AgCl). Dependiendo de los resultados del potencial rédox medido por la configuración que se muestra anteriormente, o una configuración alternativa, el potencial rédox puede ajustarse electrónica o químicamente, como se ha descrito anteriormente., o de forma mecánica, cambiando el flujo y las características de la mezcla. De esta manera, el método proporcionado por la presente invención puede comprender además medir periódica o continuamente el potencial rédox de la solución de salmuera, y ajustar de forma electrolítica, mecánica o química el potencial rédox de la salmuera basándose en el valor medido del potencial rédox.

La configuración que sirve para medir el potencial rédox de la salmuera se sitúa en cualquier localización adecuada en la ruta de la salmuera en circulación, por ejemplo, en el interior del depósito que mantiene la salmuera, o en un conducto usado para suministrar la salmuera a la zona de tratamiento. El potencial rédox medido puede utilizarse a continuación para proporcionar una o más señales de retroalimentación automáticas a la celda electrolítica a fin de ajustar su funcionamiento, o a un recipiente que mantiene una solución acuosa de un agente reductor, para permitir la alimentación de dicha solución a la salmuera y disminuir por lo tanto su potencial rédox. De forma alternativa o adicional, la electrolisis de la salmuera, para obtener una salmuera electrolizada que tiene un alto potencial rédox, y la alimentación de un agente reductor a dicha salmuera electrolizada fuerte para disminuir rápidamente su potencial rédox, pueden ajustarse por un operario humano basándose en el potencial rédox observado. Con este fin, la medida del potencial rédox puede utilizarse para generar una señal de alarma, para estimular la interferencia del operario humano una vez que la medida del potencial rédox indica un valor fuera de un intervalo de trabajo especificado.

De forma alternativa o adicional, la invención puede incluir además medir periódica o continuamente el nivel de compuestos que contienen cloro (oxidantes tales como cloro, dióxido de cloro y otros oxicompuestos de cloro) en el almacén, y ajustar de forma electrolítica, mecánica o química dicho nivel basándose en el valor medido. Los niveles

operables de compuestos que contienen cloro (a partir de ahora sencillamente "nivel de cloro") en el espacio cerrado tratado pueden variar entre 0,1 y 10 ppm, más preferentemente entre 0,1 y 3 ppm. Por ejemplo, si se consigue un nivel de cloro de aproximadamente 1 ppm y manteniendo dicho nivel durante un periodo de tiempo de aproximadamente 20-24 horas según el método de la invención, se ha descubierto esto permite una desinfección eficaz de un almacén de 25 m³. Un nivel de cloro de varias ppm, a saber, hasta 10 ppm, puede ser también algo práctico si se implantan las medidas de seguridad adecuadas. La reducción del nivel de cloro en el espacio cerrado puede llevarse a cabo interrumpiendo el contacto del aire con la solución de salmuera electrolizada, y haciendo que el aire fluya a través de una columna y entre en contacto con una solución de compuestos secuestrantes de oxidantes, solución que se ha descrito anteriormente. Con este fin, el aire puede bien tanto dirigirse a una segunda columna similar, donde se hace funcionar una solución de compuestos secuestrantes de oxidantes, o bien se puede emplear dicha solución en la zona de tratamiento de la invención y hacerse circular en la anterior, en lugar de la solución de salmuera electrolizada.

El método proporcionado por la presente invención requiere poner en contacto una corriente de aire y la solución de salmuera. Por lo general, como se ha señalado ya anteriormente, cualquier tipo de equipo que permita que el aire y la solución de salmuera entren en contacto puede adaptarse para realizar el método de la presente invención. Con este fin, el equipo también está provisto de una celda electrolítica como se ha descrito anteriormente, y preferentemente también con al menos un par de electrodos, a saber, un electrodo medidor y un electrodo de referencia, situados en el equipo para permitir la medida del potencial rédox de la salmuera. Se describirá ahora con más detalle un equipo particularmente útil donde el aire pasa a través del líquido, creando una capa activa como se ha definido anteriormente en el presente documento.

El equipo comprende un compartimento de contacto de gas-líquido (columna) que tiene una placa perforada prefijada en el anterior, de tal manera que dicha placa divide dicho compartimento en un primer espacio (por ejemplo, inferior), que está provisto de al menos una abertura de entrada de aire, y un segundo espacio (superior), que está provisto de al menos una salida de aire. Un medio soplante de gas se comunica con dicha abertura de entrada de aire, a fin de producir una corriente de aire que fluye en dicho primer espacio de dicho compartimento de contacto de gas-líquido y que atraviesa la placa perforada hacia el segundo espacio de dicho compartimento. Un depósito (adecuado para mantener una solución de salmuera) está en comunicación de fluidos con el compartimento de contacto del gas-líquido. El equipo comprende además una celda electrolítica, a saber, una configuración que comprende electrodos conectados a los polos opuestos de una fuente de suministro de una fuente directa de corriente eléctrica (DC). La celda electrolítica se coloca en cualquier localización adecuada dentro del equipo. En su configuración más sencilla, una celda electrolítica adecuada para su uso de acuerdo con la invención comprende dos electrodos que se prefijan en el depósito usado para almacenar la salmuera, o alternativamente, en el interior de un conducto usado para transferir la salmuera al compartimento. El equipo incluye además al menos un par de electrodos (un electrodo medidor y un electrodo de referencia) conectados a un voltímetro, electrodos que se disponen adecuadamente para medir el potencial rédox de la salmuera. El equipo comprende preferentemente un sensor de cloro, para determinar el nivel de cloro en el almacén:

Más específicamente, el equipo de la invención comprende una columna alargada, situada verticalmente, preferentemente cilíndrica. En el espacio interior de la columna se coloca una placa perforada, placa que se dispone perpendicularmente con respecto al eje longitudinal de dicha columna, y se fija a las paredes internas de la columna, dividiendo de esta manera la columna en espacios inferiores y superiores. Se proporciona una abertura en la superficie lateral del espacio inferior de la columna cilíndrica, abertura que sirve para la entrada de aire. El espacio superior de la columna comprende una abertura que sirve como salida de aire. Se proporciona preferentemente un depósito para mantener una solución de salmuera en la sección más inferior de la columna (donde el nivel de la solución de salmuera se mantiene por debajo de la abertura de la entrada de aire).

La unidad soplante de aire se conecta preferentemente a la abertura de entrada de aire lateral en la primera sección de la columna (preferentemente, pero no necesariamente, la conexión está en una dirección tangencial a la pared de la columna). Las unidades soplantes de aire adecuadas funcionan preferentemente a presiones no inferiores a 350 Pa (que corresponden a aproximadamente 35 mm de H₂O), preferentemente de no menos de 470 Pa (que corresponden a 48 mm de H₂O). Las unidades soplantes de aire que pueden alcanzar los valores de presión anteriormente mencionados son extractores de humos de centrifugas industriales, que están comercialmente disponibles (los valores de presión notificados en el presente documento están por encima de la presión atmosférica ambiente).

En funcionamiento, la solución de salmuera se impulsa continuamente desde la sección más inferior de la columna hacia su espacio superior, por encima de la placa perforada, para mantener una capa de dicha solución de salmuera sobre el lado superior de la placa perforada mientras que las corrientes de aire introducidas en la columna a través de la abertura de la entrada de aire se fuerzan a pasar a través de la placa perforada y ponen en contacto la solución de salmuera mantenida sobre ella. Las corrientes de aire que pasan a través de los poros de la placa perforada crean una capa relativamente espesa de líquido burbujeante en la parte superior de la placa perforada.

En referencia a los dibujos, la Fig. 1 ilustra esquemáticamente una realización preferida del equipo 10 de la invención que comprende una columna 12 nivelada verticalmente con respecto a la superficie de la base 7 por

medio de soportes laterales **125**, una placa perforada **12p** montada en el interior de la columna **12** en perpendicular a sus paredes **12w**, un soplante **18** que se comunica con la abertura de la entrada de aire **120** formada en la pared **12w** de la columna **12** por debajo de la placa perforada **12p**, y un sistema de tuberías **11p** adaptado a los fluidos de tuberías procedentes de la porción inferior **12b** de la columna **12** a su parte inferior **12u** por medio de una bomba **11** (por ejemplo, bomba rotatoria magnética).

Una columna **12**, que tiene preferentemente una forma cilíndrica, está fabricada de un material químicamente resistente tal como, pero sin limitación, aleaciones de acero inoxidable (tales como aceros inoxidables austeníticos, ferríticos y martensíticos, aleaciones de titanio, superaleaciones basadas en níquel y aleaciones de cobalto) o plásticos adecuados (tales como PVC, CPVC, polietileno, polipropileno, polibutileno, PVDF, teflón y poliéster). El diámetro interno de la columna está generalmente en el intervalo de 30 a 60 cm, preferentemente de aproximadamente 30 cm, su espesor de pared puede generalmente estar en el intervalo de 2 a 6 mm, preferentemente de aproximadamente 3 mm, y su longitud puede variar entre 0,8 a 2 m, preferentemente aproximadamente 1,2-1,5 m. El área de la abertura de entrada de aire **120** está generalmente en el intervalo de 100 to 400 cm². En una realización preferida de la invención, los lados opuestos de la abertura de la entrada de aire **120** son paralelos entre sí (por ejemplo, la proyección de la abertura es rectangular), con una longitud en el intervalo entre 20 y 50 cm, y una anchura en el intervalo entre 4 y 8 cm.

La placa perforada **12p** se fabrica preferentemente de un material metálico o plástico químicamente resistente, tal como los relacionados anteriormente. El espesor de la placa está preferentemente en el intervalo de 1 a 5 mm. La placa perforada **12p** está adaptada para encajar firmemente en la columna **12** y ocupa un área de la sección transversal de la misma, y se localiza por encima de la abertura de la entrada de aire **120**. Los poros de la placa perforada **12p** ocupan preferentemente un 30 %-90 % de su área superficial.

El soplante **18** es preferentemente un soplante centrífugo eléctrico capaz de proporcionar corrientes de aire en el intervalo de 100 a 3000 m³/h, preferentemente aproximadamente 300-800 m³/h.

La sección inferior **12b** de la columna **12** sirve para contener la solución **14**. Se proporciona una salida de aire tratado **12c** en el espacio superior **12u** de la columna **12**. En funcionamiento, la solución de salmuera **14** se dirige por tubería continuamente mediante una bomba de fluido **11** y se suministra al espacio superior **12u** de la columna **12**, mientras que las corrientes de aire ambiente **5** introducidas por el soplante **18** mediante la abertura de entrada de aire **120** a la columna **12** se fuerzan a pasar por la placa perforada **12p** y entran en contacto con la salmuera, por lo cual se forma una capa activa de líquido burbujeante **14b**, tras lo cual se hace pasar una corriente de aire purificado **5p** fuera de la columna **12** mediante una salida de aire **12c**.

El miembro de partición **6** se monta preferentemente en el interior de la columna **12** por debajo de la abertura de la entrada de aire **120**, donde dicho miembro de partición **6** tiene una forma similar a un embudo, estrechándose hacia abajo hacia una abertura **6p**. El miembro de partición **6** permite de esta manera que la solución de salmuera caiga desde el espacio superior **12u** para dirigirse convenientemente a, y recogerse en, el espacio inferior **12b** de la columna.

La salida del soplante **18** se comunica preferentemente con la abertura de aire **120** de la columna **12** mediante un paso **18t** (que tiene normalmente una sección transversal rectangular) adaptado para encajar en dicha abertura de tal manera que las corrientes de aire que pasan a su través se distribuyen a lo largo del área de la abertura de aire **120**. El diámetro de la salida de aire purificado **12c** puede estar generalmente en el intervalo de 10 a 30 cm, siendo preferentemente su área de la sección transversal esencialmente igual al área de la abertura de aire **120**, de tal manera que el caudal de la corriente de aire tratado **5p** que sale de la columna **12** a través de la salida de aire **12c** es esencialmente igual al caudal de la corriente de aire ambiente introducida en la columna **12** mediante la abertura de la entrada de aire **120** (por ejemplo, en el intervalo de 100 a 2000 m³/h). Como alternativa, el diámetro de la salida de aire purificado **12c** puede ser el mismo que el diámetro de la columna **12**.

La salida de aire tratado **12c** está conectada preferentemente a una sección cónica **12a** en el extremo superior de la columna **12**. Para minimizar el escape de las gotas de líquido a través de la abertura de aire, las gotas se pueden separar del aire tratado haciendo pasar el aire a través de un sustrato poroso o proporcionando una disposición de tipo ciclón como se conoce bien en la técnica.

Por ejemplo, se pueden instalar uno o más elementos separadores de gotas en, o adyacentes a, la sección cónica **12a**. En una realización preferida un miembro troncocónico **19** fabricado en un material poroso (por ejemplo, una esponja), se monta en el estrechamiento de sección **12a** mediante medios de soporte (no se muestran), de tal manera que su base pequeña **19n** está frente a la placa perforada **12p** y su base grande **19w** está frente a la salida de aire purificado **12c** y ocupa un área de la sección transversal de la sección cónica **12a**. De este modo, la corriente de aire tratado que pasa a través de la sección cónica **12a** se fuerza a pasar a través del miembro cónico **19**, separando por tanto las gotas de la solución de salmuera contenidas en su interior. De manera alternativa o adicional, la sección transversal de la columna **12** puede estar también ocupada por una pieza de material poroso **19a**, preferentemente adyacente a la sección cónica **12a** para separar adicionalmente gotas de salmuera de la corriente de aire tratado que pasa a su través.

Se puede proporcionar el separador de gotas como una unidad separada, que se va a conectar con la abertura de la salida de aire **12c**. Una disposición posible es un ciclón separador, que se ha mencionado anteriormente. Otra disposición posible para un separador de gotas comprende un conducto conectado a la abertura de la salida de aire **12c**, conducto que se dirige hacia abajo, conduciendo el aire tratado que contiene las gotas a un tanque adecuado, donde se pueden recoger las gotas. La salmuera recuperada de esta manera se puede recircular, a saber, suministrarse al depósito de salmuera.

El equipo **10** comprende además una celda electrolítica **17e**, electrodos RedOx **17r** y preferentemente medios determinadores de nivel **17s**, medios sensibles a la temperatura **17t**, y un elemento de calentamiento **17h**, todos montados en la sección inferior **12b** de la columna **12**, sumergidos en la solución de salmuera **14**, y conectados eléctricamente a una unidad de control **17**. La unidad de control **17** se adapta para supervisar y gestionar el funcionamiento del equipo **10** sensible a las señales indicadoras recibidas desde los electrodos RedOx **17r**, medios determinadores del nivel **17s**, y medios sensibles a la temperatura **17t**. Se emplea la celda electrolítica **17e** para electrolizar la solución de salmuera que pasa entre sus electrodos durante el funcionamiento, preferentemente sensible a las lecturas RedOx obtenidas los electrodos RedOx **17r**. El teclado numérico **17k** y el monitor **17d** (por ejemplo, la matriz de puntos o LCD) conectada a una unidad de control **17** pueden utilizarse respectivamente por la unidad de control **17** para recibir entradas desde un operario, y para proporcionar indicaciones de salida al operario con respecto al funcionamiento del sistema **10**. Por supuesto, el equipo **10** puede comprender medios adicionales conectados a la unidad de control **17** para generar indicaciones de salida (por ejemplo, indicadores LED, altavoces). La unidad de control **17** puede implementarse mediante una circuitería de control lógico diseñada especialmente, preferentemente mediante un microcontrolador programable. Puede ser necesario al menos un convertidor analógico-digital para que la unidad de control **17** convierta las señales recibidas desde el electrodo RedOx.

En su configuración más sencilla, una celda electrolítica **17e** adecuada para su uso de acuerdo con la presente invención comprende dos electrodos que se prefijan en el depósito usado para almacenar la salmuera. Los electrodos se colocan preferentemente en paralelo entre sí, separados por un hueco de 0,3 a 2,0 cm, y más preferentemente de 0,5 a 1,0 cm. Los electrodos están preferentemente en la forma de placas o mallas que tienen una longitud y una anchura de aproximadamente 4 y 10 cm, respectivamente. El área de los electrodos puede variar preferentemente en el intervalo entre 20 a 50 cm². Los electrodos se conectan eléctricamente a los polos opuestos de una fuente de suministro de energía eléctrica directa (DC), que se puede activar de acuerdo con las señales del control recibidas desde la unidad de control **17**. La celda funciona normalmente a una densidad de corriente de 10³-10⁵ amperios por metro cuadrado de ánodo, y aplica una tensión en el intervalo entre 2 y 12 V, y preferentemente, aproximadamente 3-5 V. La unidad de control y la fuente de energía eléctrica de los electrodos se adaptan preferentemente para permitir a la unidad de control alterar periódicamente la polaridad de los electrodos para eliminar los depósitos electrolíticos de los mismos.

Tal como se ha mencionado anteriormente, una configuración adecuada para medir el potencial rédox de la solución de salmuera comprende un electrodo de medida fabricado de un metal o aleación inerte (un electrodo de platino) y un electrodo de referencia (tal como Ag/AgCl o calomelanos). Están comercialmente disponibles los electrodos adecuados. El equipo puede comprender además un sensor de cloro (por ejemplo, un sensor CL2-B1).

Como se observa en la Fig. 2, que muestra una vista en sección transversal del sistema **10** tomada a lo largo de la línea X-X, el soplante **18** está unido a la abertura de la entrada de aire **120** de la columna **12** de tal manera que las corrientes de aire ambiente presurizado **5** introducidas en su interior se dirigen más o menos tangencialmente con respecto a la columna **12**.

La sección del extremo inferior **12t** de la columna **12** preferentemente se ahúsa hacia abajo para drenar los precipitantes formados en la solución de salmuera **14**. Un recipiente de eliminación de residuos desmontable **13** puede unirse a la sección del extremo inferior **12t** por medio de una tubería corta y una válvula **12v** empleada para bloquear el paso a su través cuando existe necesidad de un recipiente de eliminación de residuos desmontable **13** para eliminar los precipitantes residuales **13w** obtenidos en el interior del mismo. La tubería que conduce al recipiente de eliminación de residuos **13** puede comprender un sensor óptico (por ejemplo, un fotodiodo -no se muestra) conectado eléctricamente a la unidad de control para proporcionar indicaciones relativas a la turbidez de la salmuera en el recipiente de eliminación de residuos **13**, permitiendo por tanto a la unidad de control producir indicaciones siempre que se deba sustituir la salmuera en el recipiente de eliminación de residuos **13**.

La tubería **11p** que comunica con la sección inferior **12b** de la columna **12**, se introduce preferentemente en el espacio superior **12u** de la columna **12**, por encima de la placa perforada **12p**, y su abertura se dirige preferentemente hacia abajo, es decir, frente a la cara superior de la placa perforada **12p**. La placa perforada puede incluir una placa relativamente pequeña **11e** (por ejemplo, un disco metálico de aproximadamente 10 cm de diámetro, fabricado de un material adecuado, por ejemplo, acero inoxidable) unido a su cara superior por debajo de la abertura de la tubería **119** de tal manera que la solución de salmuera enviada mediante la tubería **119** se encuentra con la placa **11e**, para evitar el paso descendente de la solución de salmuera enviada a través de los poros de la placa perforada **12p**. Debe señalarse que la solución de salmuera puede pulverizarse en la parte superior **12u** de la columna **12** por medio de rociadores (no se muestra).

De acuerdo con otra realización preferida (no se muestra) de la invención, el soplante 18 se conecta a la salida de aire tratado **12c** y, en este caso, se adapta para aplicar succión para forzar una corriente de aire ambiente en el equipo **10** a través de la abertura de entrada **120**, y/u otra abertura(s) adecuada(s) (no se muestra) proporcionada(s) en el equipo 10.

Las señales recibidas por la unidad de control **17** desde los medios determinadores del nivel **175** proporcionan indicaciones relativas al nivel de solución de salmuera, y cuando se determina que el nivel de salmuera no está comprendido en un intervalo aceptable, la unidad de control **17** emite las correspondientes indicaciones mediante el monitor **17d** (y/o indicaciones vocales o visuales, si están disponibles dichos medios). De manera alternativa o adicional, la unidad de control **17** puede parar el funcionamiento del sistema **10** cuando se determina que el nivel de salmuera no está comprendido en un intervalo aceptable. Los medios sensibles a la temperatura **17t** y el elemento de calentamiento **17h** se usan por la unidad de control **17** para supervisar y calentar la solución de salmuera **14**.

Diversos aspectos del funcionamiento del equipo **10** pueden gestionarse por la unidad de control **17** de acuerdo con las lecturas recibidas de los electrodos RedOx **17r**, en particular, la supervisión y la gestión de la actividad de la solución de salmuera **14** por medio de la celda electrolítica **17e**, como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

El equipo **10** puede comprender además opcionalmente un recipiente **15**, para mantener una solución de compuestos secuestrantes de oxidantes, donde dicho recipiente se comunica con la parte inferior **12b** de la columna **12** a través de la tubería **15p**. La válvula **15v**, que se proporciona en la tubería **15p**, se puede usar para controlar la alimentación de la solución de los compuestos secuestrantes de oxidantes a la salmuera, para reducir el potencial rédox de la salmuera, si se desea. Preferentemente, la válvula **15v** es una válvula controlable conectada a la unidad de control **17**. De esta manera, la unidad de control **17** puede adaptarse para proporcionar señales de control a la válvula **15v** para alterar su estado y controlar por tanto el paso de la solución de compuestos secuestrantes de oxidantes a través de la tubería **15p** hacia la parte inferior **12b** de la columna **12**, para disminuir el potencial rédox de la salmuera. Los compuestos secuestrantes de oxidantes que actúan como agentes reductores, y específicamente, los agentes reductores que contienen azufre, tales como sales solubles en agua de sulfito, bisulfito, tiosulfato, metabisulfito, hidrosulfito o las mezclas de las mismas, así como otros agentes reductores tales como ácido ascórbico son de utilidad. El agente reductor puede mantenerse en un recipiente **15** en forma sólida o líquida (por ejemplo, como una solución acuosa). Por ejemplo, los agentes reductores basados en azufre anteriormente mencionados están fácilmente disponibles en forma de soluciones acuosas de sus sales de sodio, preferentemente con una concentración variable en el intervalo comprendido entre 1 y 30 % (p/p), más preferentemente de aproximadamente 5-10 % (p/p). Por ejemplo, cuando el volumen de la solución de salmuera empleada en el método de la presente invención está entre 10 y 20 litros, entonces se puede usar una solución de bisulfito sódico, o tiosulfato de sodio, que tiene una concentración de aproximadamente 5 % (p/v) para disminuir el potencial rédox de la salmuera.

El soplante 18 es preferentemente un tipo de soplante centrífugo controlable (por ejemplo, que tiene un valor de PWA o control del tensión) suficiente para recibir señales de la unidad de control y ajustar su funcionamiento de acuerdo con ello. De manera ventajosa, la unidad de control **17** se puede adaptar para producir señales de control para alterar los caudales de aire ambiente producidos por el soplante **18**, sensible a las lecturas recibidas desde el electrodo RedOx **17r**. Se ha observado que algunas soluciones de salmuera responden a condiciones de aireación potenciadas con un rápido aumento de su potencial rédox. De este modo, el potencial rédox de la solución de salmuera puede controlarse mediante la unidad de control **17**, por ejemplo, aumentando la velocidad de la corriente de aire ambiente.

En los ejemplos siguientes, el tratamiento posterior a la cosecha de acuerdo con la presente invención se llevó a cabo en un almacén frío (temperatura por debajo de la ambiente, por ejemplo, entre -1 °C y 14 °C).

Ejemplos

Ejemplo 1

Reducción de la carga de contaminación microbiana en el aire de un almacén y prevención del desarrollo de colonias de hongos en medio artificial

El equipo que se muestra en la Figura 1 se colocó en un almacén a 25 m³ (funcionamiento a una temperatura de 11,5 °C y una humedad relativa de 93,3 %). El almacén de control tenía un volumen similar y funcionaba a una temperatura de 8,9 °C y una humedad relativa del 94,4 %. Se hizo funcionar al equipo continuamente durante 96 horas, utilizando aproximadamente 15 litros de solución acuosa de cloruro de sodio que tenía concentraciones de aproximadamente 30 % en peso. La celda electrolítica funcionó con los siguientes parámetros: corriente - 4 amperios, tensión - 5 voltios. El potencial rédox de la salmuera se ajustó a aproximadamente 850 mV durante el periodo de tratamiento. Se introdujo el aire en el equipo mediante un soplante a una velocidad de 300 m³/hora.

Se muestreó el aire para determinar el efecto del tratamiento sobre la presencia de mohos en los almacenes fríos. Se llevó a cabo el muestreo con un muestreador de aire Biotest RCS configurado para 200 litros y equipado con tiras de medios para la detección de mohos y levaduras (Hy lab, Israel). El muestreo se llevó a cabo mediante un adaptador personalizado montado a través de la pared de ambos almacenes fríos. De esta manera, el aire se muestreo sin penetrar en los almacenes fríos. El muestreo se llevó a cabo antes de iniciar el funcionamiento del equipo y después de 24, 48, 72, y 144 h, por triplicado (el último muestreo se llevó a cabo 48 horas después de apagar el equipo). En la Figura 3 se presentan los resultados de las medidas.

La Figura 3 es un gráfico de barras donde las abscisas indican el tiempo (en días) donde se muestrearon el aire del almacén y la habitación de control, y las ordenadas indican las cantidades de mohos en el aire. Las dos barras de la izquierda corresponden a las medidas realizadas en el almacén, indicando un elevado nivel de carga microbiana antes del comienzo del experimento (día 0), y también seis días después del comienzo del experimento. En cuanto a las medidas notificadas para el almacén tratado de acuerdo con la invención, se señala que se consiguió una reducción significativa en el nivel de contaminación de aire ya 24 horas después del comienzo de los experimentos (día 1). Como se ha indicado anteriormente, el equipo se hizo funcionar durante 4 días; después de 72 horas (día 3), el nivel de contaminación se redujo a aproximadamente cero. Dos días después de la interrupción del funcionamiento del equipo, el nivel de contaminación de aire aumentó (día 6), pero siguió siendo inferior al nivel inicial medido en el día 0.

Además del muestreo de aire descrito anteriormente, se expusieron placas Petri de agar patata dextrosa (PDA) en ambos almacenes fríos durante 24 o 48 h. Se inocularon también la mitad de las placas con una gota de 10 ml que contenía 10^4 conidios de *B. cinerea*. Tras la exposición, las placas Petri se cerraron y se incubaron durante 5 días a 25 °C. La exposición de la placa Petri consistió en cinco réplicas.

La Figura 4 proporciona fotografías de placas Petri colocadas en el almacén de control y el almacén tratado de acuerdo con la invención (las columnas de la izquierda y la derecha, respectivamente). El desarrollo de colonias visibles (del hongo *B. cinerea* y aparentemente de otros hongos) se ilustra claramente en todas las placas de agar que se colocaron en el almacén de control (la Figura 4a se refiere a las placas de PDA no inoculadas, mientras que la Figura 4c se refiere a las placas de PDA inoculadas).

Por el contrario, no se observaron colonias bacterianas en las placas de agar colocadas en el almacén que se trató de acuerdo con la invención. (La Figura 4b se refiere a las placas de PDA no inoculadas, mientras que la Figura 4d se refiere a las placas de PDA inoculadas). Debe apuntarse que, en circunstancias normales, la exposición de las placas de agar durante un periodo de 15 min en una habitación contaminada es suficiente para infestar las placas completamente. Adicionalmente, los conidios de *B. cinerea* que se colocaron en el centro de las placas de agar durante 24 h, no desarrollaron colonias visibles incluso después de una semana de incubación, sugiriendo que se destruyeron activamente tras el tratamiento de la invención.

Ejemplo 2

Destrucción de colonias fúngicas mediante aire tratado con una salmuera electrolizada

Se llevó a cabo un experimento adicional para ilustrar que la exposición de conidios de *Botrytis* a aire tratado mediante la salmuera electrolizada da como resultado una destrucción esencialmente completa de dichos conidios.

Se hizo funcionar el equipo descrito en la Figura 1 en un almacén frío a una temperatura de $9,68 \pm 0,35$ °C y una humedad relativa de $92,9 \pm 0,8$ en las condiciones descritas en el Ejemplo 1. En el almacén de control utilizado a fines comparativos, la temperatura era de $9,66 \pm 0,19$ °C y la humedad relativa era de $96,1 \pm 1,9$.

Se prepararon los tres conjuntos siguientes de placas de PDA:

Conjunto 1: Conidios después de la germinación - se colocaron 10^4 conidios en el centro de una placa de PDA. Se incubaron las placas durante 24 h a 25 °C. A continuación, se expusieron las placas al aire tratado con la salmuera electrolizada durante periodos de tiempo especificados como se describe a continuación.

Conjunto 2: Se colocaron conidios de *Botrytis* cosechado recientemente sobre placas de PDA y se sometieron inmediatamente al aire tratado con la salmuera electrolizada durante periodos de tiempo especificados como se describe a continuación.

Conjunto 3: placas de PDA del control sin conidios.

Se expusieron las placas (de todos los conjuntos) al aire tratado mediante la salmuera electrolizada en el almacén frío durante los siguientes periodos de tiempo: 0 (control), 1, 3, 6, 12, y 24 h. Posteriormente, las placas se cerraron y se transfirieron al almacén y, después de 24 h, todas las placas se incubaron a 25 °C durante 4 días. Se documentó el desarrollo de las colonias mediante la medida del crecimiento radial y mediante fotografía. El experimento se llevó a cabo en 5 réplicas.

Con respecto al segundo conjunto, los resultados se ilustran en las Figuras 5 y 6. La Figura 5 proporciona fotos de las placas de PDA (las fotos se tomaron seis días después del comienzo del experimento; se indica el tiempo de exposición (en horas) a cada placa del aire tratado antes de la incubación a continuación de cada placa). Es evidente que la exposición de los conidios al aire tratado con la salmuera electrolizada durante 24 horas da como resultado la completa destrucción de los conidios, ya que no pudieron en crecer y desarrollar una colonia 7 d después de incubación a 25 °C. La correlación entre la duración de la exposición de las placas de PDA al aire tratado con la salmuera electrolizada, y el grado de colonias desarrolladas en la placa de PDA se ilustra mediante el gráfico que se muestra en la Figura 6, donde el diámetro de la colonia formada se representa gráficamente frente a la duración de la exposición de la placa al aire tratado.

Con respecto al primer conjunto, donde los conidios se hicieron germinar en las placas de PDA a 25 °C durante 24 h antes de someterse al tratamiento, en la Figura 7 se ilustran los resultados, donde las fotos se tomaron tres días después de la exposición de las placas al aire tratado con la salmuera electrolizada. La eficacia del tiempo de exposición de 24 h es claramente evidente: no se observó crecimiento radial de la colonia, aunque se desarrollaron hifas en el punto del inóculo.

Ejemplo 3

Inhibición del pudrimiento en fresas

La fruta (60 canastillas de 400 g cada una) se obtuvieron directamente del granjero el día de la cosecha. La fruta de la mitad de las canastillas se rozó mediante una varilla metálica hasta una profundidad de 2 mm. Las canastillas de las frutas rozadas se dejaron abiertas durante el almacenamiento y la fruta se dispuso en una monocapa. A continuación, la fruta se dividió igualmente entre dos almacenes fríos en cajas de cartón que contenían 6 canastillas cada una. Las cajas de cartón se retiraron de los almacenes fríos después de 1, 2, 3, 6 y 10 días, y las frutas se comprobaron individualmente. Se clasificó el nivel de pudrimiento para *Rhizopus stolonii* y *B. cinerea* y los resultados combinados (en términos de porcentaje de frutas infectadas) se presentan en la Tabla 1. Después de 10 días, se registraron imágenes del almacenamiento de las frutas con pudrimiento y se registró la cantidad de frutas que contenían hifas externas visibles. Estos resultados se resumen también en la Tabla 1.

Tabla 1

Días en almacenamiento frío	Control /tratamiento	Sin rozaduras		Con rozaduras	
		Pudrimiento en %	hifas aéreas	Pudrimiento en %	hifas aéreas
1	Control	0		0	
	Tratamiento	0		0	
2	Control	0		0	
	Tratamiento	4,3±2,3		1,3±2,6	
3	Control	6,5		11,1	
	Tratamiento	2,5		5,6	
6	Control	47,2±11,5		22,2±15,8	
	Tratamiento	22,3±13,6		33,2±24,0	
10	Control	100	16,5±4,0	100	50,0±41,1
	Tratamiento	68,8±14,0	0	82,9±20,4	0

Además, algunas de las frutas se transfirieron durante 2 días más a 20 °C a una estancia con humedad del 80 %.

Tabla 2

Días en almacenamiento/temperatura		Control/tratamiento	% Sin pudrimiento de las rozaduras	% Con pudrimiento de las rozaduras
10 °C	20 °C			
1	2	Control	24,3±18,1	57,6±15,2
		Tratamiento	18,4±8,2	37,3±8,2
3	2	Control	93,5±3,5	86,6±6,1
		Tratamiento	55,9±3,7	67,1±15,2

Se pueden extraer las siguientes conclusiones de los resultados notificados anteriormente:

Las frutas sin rozaduras que se sometieron al aire tratado con la salmuera electrolizada de acuerdo con la presente invención sufrieron menos pudrimiento prácticamente en la totalidad de los puntos temporales de examen. Después de 10 días de almacenamiento, el control experimentó un 100 % de pudrimiento en comparación con un 69 % en las frutas tratadas. En este punto temporal, las frutas del control experimentaron el desarrollo de hifas aéreas de *B. cinerea* mientras que estos síntomas estuvieron completamente ausentes en las frutas tratadas. De esta manera, el tratamiento de acuerdo con la invención inhibió completamente la aparición de hifas aéreas de la fruta.

Como se ha indicado en la Tabla 2, la fruta se examinó también tras el almacenamiento frío combinado con un periodo de almacenamiento posterior de 2 días más a 20 °C. El pudrimiento observado en la fruta en el almacén fue consistentemente mayor en comparación con la estancia tratada.

Un análisis adicional (no se notifican los datos) indica que el pudrimiento no se atribuye a las rozaduras artificiales, y se desarrolló, de hecho, a partir de una fuente interna en la fruta. De acuerdo con ello, los resultados relacionados con la fuente sin rozaduras representan de forma más precisa la comparación entre la fruta tratada y la fruta no tratada.

Ejemplo 4

Inhibición del pudrimiento en uvas

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo para investigar el efecto de varios regímenes de tratamiento sobre la inhibición del pudrimiento en uvas 'RedGlobe'. Se usaron 3 conjuntos de uvas RedGlobal, comprendidos cada uno por 6 cajas, de 5 kg cada una.

Las uvas se colocaron en el almacén frío a 10 °C y se dejó que el equipo de la Figura 1 funcionara durante 24 horas en las condiciones que se muestran anteriormente (concretamente, la composición de la salmuera y todos los demás parámetros de trabajo permanecen inalterados). Un conjunto (con un total de 30 kg) se almacenó a 10 °C sin tratamiento adicional mientras que otro conjunto se expuso una vez semanalmente al aire tratado con la salmuera electrolizada durante un periodo de 24 horas.

Tras el almacenamiento durante 25 días a 10 °C, un conjunto de 3 réplicas de cada tratamiento y de las uvas mantenidas en el almacén se evaluó para determinar el pudrimiento y la calidad.

Los datos se resumen en la Tabla 3, donde la segunda columna indica el número de uvas con pudrimiento por 1 kg, como resultado de la botritis; la tercera columna indica el número de uvas con pudrimiento por 1 kg, como resultado de la botritis y otras infecciones; y la cuarta columna indica el porcentaje de racimos de uvas sanas (se notifica también la desviación estándar).

Tabla 3

TRATAMIENTO	Botritis (sin/kg)	Botritis + otras (sin/kg)	Racimos sanos (%)
Tratamiento periódico	0,00±0,00	2,17±2,31	75,00±33,07
Tratamiento único	0,25±0,25	2,05±1,08	74,17±10,10
Control	22,62±4,05	28,95±5,14	9,17±7,22

La observación principal que se puede realizar sobre la base de los datos recogidos es que tanto un único tratamiento, como sucesivos tratamientos llevados a cabo a intervalos de unos pocos días pueden prevenir el pudrimiento de las uvas asociado con el hongo *Botrytis cinerea*, sin infligir daño a las uvas. Es evidente que el control sufrió pudrimiento debido a una gran cantidad de *Botrytis*, mientras que un único tratamiento detuvo el pudrimiento producido por *Botrytis*.

Debe señalarse que las uvas se almacenaron a 10 °C durante 25 d, que es más de 3 veces el almacenamiento comercial a esta temperatura. En consecuencia, las uvas experimentaron un promedio de aproximadamente un 2 % de pudrimiento debido a otros hongos que usualmente no se desarrollan y atacan las uvas almacenadas a 0 °C. El índice de racimos sanos muestra diferencias muy significativas con respecto al control.

A la vista del hecho de que el tiempo de almacenamiento a 10 °C se considera equivalente para al menos dos veces el tiempo a 0 °C, los resultados notificados en la Tabla 3 anterior sugieren claramente que un único régimen de tratamiento puede preservar eficazmente las uvas almacenadas a 0 °C durante aproximadamente dos meses, periodo que es superior al que se requiere para el transporte por barco de uvas alrededor del mundo.

Ejemplo 5

Inhibición del pudrimiento en patatas, batatas y cebollas

- 5 El equipo que se muestra en la Figura 1 se colocó en un almacén a 25 m³ (funcionamiento a una temperatura de 14 °C y una humedad relativa de 92 %). Un almacén del control se mantuvo en condiciones idénticas de temperatura y humedad.

- 10 Patatas (Nicola), batatas (Georgia Jet) y cebollas (Orlando) se colocaron en el almacén tratado y en la estancia del control. El número total de hortalizas utilizadas en el experimento se dividió igualmente entre periodos de 0, 24, 48 y 96 horas de exposición al aire que se trató mediante el equipo de la invención. Con este fin, tres cuartos del número total de hortalizas se colocaron inicialmente en el almacén tratado y el cuarto restante en la estancia del control. Se dejó que el equipo funcionara continuamente en el almacén tratado durante un periodo de 96 horas, utilizando aproximadamente 15 litros de solución acuosa de cloruro de sodio que tenía una concentración de
- 15 aproximadamente 30 % en peso. La celda electrolítica funcionó con los siguientes parámetros: corriente - 4 amperios, tensión - 3 voltios. Se introdujo el aire en el equipo mediante un soplante a una velocidad de 200 m³/hora. Tras 24, 48 y 96 horas, un cuarto de la cantidad total de hortalizas se transfirió desde el almacén tratado a la estancia del control. Al final del periodo de 96 horas, todas las hortalizas se sometieron a condiciones que simulaban duraciones medias a 20 °C.

- 20 Por lo general, no se observó daño fitotóxico en las hortalizas durante el periodo de tratamiento. Más específicamente, tras comparar el grupo no tratado con los grupos expuestos a 24, 48 y 96 horas de exposición al aire tratado mediante el equipo de la invención, se señaló lo siguiente:

- 25 Batatas: el color de la piel mejoró, y el aspecto global de las batatas se volvió más estético.

Cebollas. las cebollas aparecieron más brillantes debido a la reducción de la infección fúngica de la piel. Las Figuras 8a y 8b muestran cebollas tratadas y no tratadas, respectivamente.

- 30 Patatas: el color de la piel se volvió más luminoso y se observó una reducción de aproximadamente 20 y 70 % de la cantidad del hongo *Rhizoctonia solani* en la piel de las patatas después de 24 horas y 96 horas de exposición al aire tratado, respectivamente. La Figura 9a muestra las patatas no tratadas mientras que las Figuras 9b y 9c muestran patatas que se trataron 24 y 96 horas, respectivamente. La figura 9d permite una fácil comparación entre las patatas.

35

Ejemplo 6

Inhibición del pudrimiento en limones y pomelos rojos

- 40 El equipo que se muestra en la Figura 1 se colocó en un almacén grande enfriado que tenía un volumen de aproximadamente 1000 metros cúbicos y que funcionaba a una temperatura de aproximadamente 7 °C y una humedad relativa superior al 90 %. Un almacén del control se mantuvo en condiciones idénticas de temperatura y humedad. Las frutas almacenadas fueron limones y pomelos rojos. Se dejó que el equipo funcionara continuamente en el almacén tratado durante un periodo de 96 horas, utilizando aproximadamente 15-20 litros de solución acuosa de cloruro de sodio que tenía una concentración de aproximadamente 30 % en peso. La celda electrolítica funcionó con los siguientes parámetros: corriente - 18 amperios, tensión - 7 voltios. Se introdujo el aire en el equipo mediante un soplante a una velocidad de aproximadamente 200 m³/hora. Durante el periodo de tratamiento, el potencial redox de la salmuera era aproximadamente de 900 mV.

- 50 El régimen de tratamiento durante los cuatro días fue como sigue: en el primer día, al comienzo del experimento, se dejó que el nivel de cloro alcanzara 2-3 ppm durante un periodo de dos-tres horas. Posteriormente, el equipo se hizo funcionar de tal manera que el nivel de cloro era aproximadamente de 0,3 ppm. Sin embargo, este modo rutinario de funcionamiento se interrumpió dos veces al día, generando cada vez un nivel promedio de cloro de aproximadamente 1-1,5 ppm durante un periodo de aproximadamente una hora.

- 55 Siete días después del comienzo del experimento, se observó un proceso de pudrimiento en la estancia del control, mientras que la fruta en la estancia tratada estaba intacta (véanse las fotografías que se muestran en la Figura 10 para la ilustración). Dos meses más tarde, la relación entre las cantidades de frutas podridas en las dos estancias era aproximadamente de 1:50 (durante el periodo de dos meses, el equipo se hizo funcionar ocasionalmente, una vez cada varios días durante algunas horas, siendo el nivel promedio de cloro de aproximadamente 0,3 ppm).

60

De forma notable, para los limones y pomelos podridos, que se colocaron en la estancia tratada y se expusieron al aire tratado de acuerdo con la invención, se observó una reducción significativa en la infección fúngica de la piel.

65

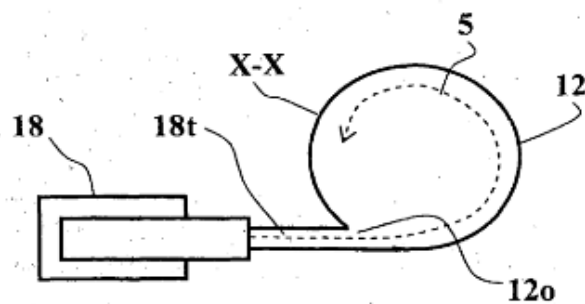
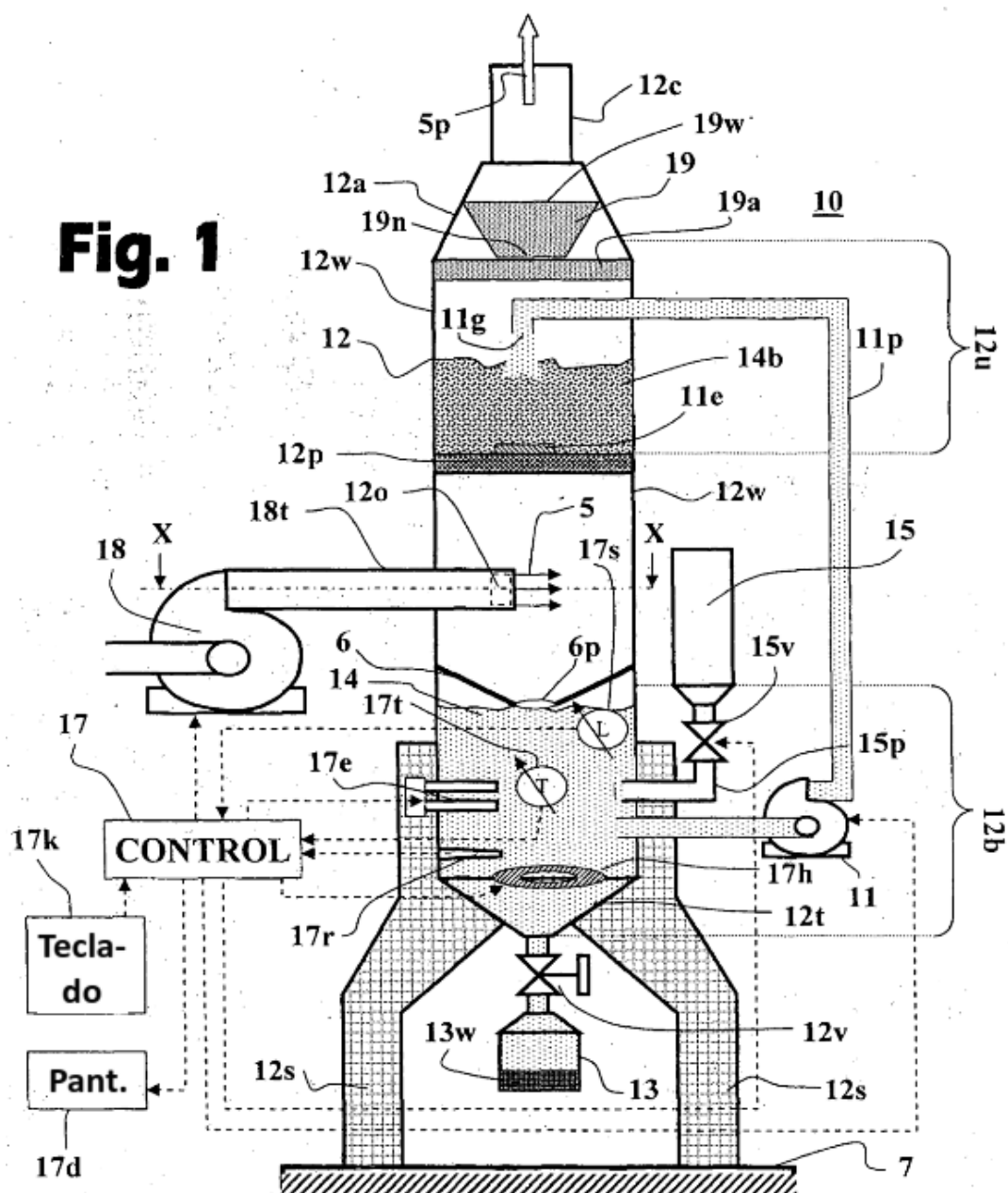
Ejemplo 7

Inhibición del pudrimiento en mangos

- 5 Los mangos se atacan tras la cosecha por diversos patógenos (por ejemplo, *Alternaria alternate*) y aproximadamente un 7 % de la cantidad total de la fruta queda dañada y no se puede comercializar. Se llevó a cabo el siguiente experimento para demostrar la eficacia del método de la invención como tratamiento después de la cosecha para los mangos.
- 10 Once pallets que transportaban aproximadamente 7.000 kg de mangos (Shelly) se colocaron en un almacén frío que funcionaba a 8 °C. Una semana después, el equipo que se muestra en la Figura 1 se colocó en la estancia fría y se dejó funcionar continuamente durante 18 horas en las condiciones que se muestran en los ejemplos previos.
- 15 15-20 días después, cuando la fruta se envasó para distribuirse en el mercado, se encontró que el nivel de pudrimiento en la fruta (producido principalmente por *Alternaria alternate*) era aproximadamente del 3,5 %. Debe señalarse que esta reducción significativa en el nivel del pudrimiento esperado en la fruta se consiguió a pesar de que el tratamiento después de la cosecha se había iniciado aproximadamente una semana después de la cosecha.
- 20 En otro experimento, 6000 kg de la fruta se colocaron en el almacén frío, pero esta vez, el equipo se hizo funcionar al inicio del periodo de almacenamiento. No se observó daño debido a *Alternaria alternate* cuando se transportó la fruta al mercado aproximadamente dos semanas después.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para prolongar la vida media de productos agrícolas y alimenticios, que comprende forzar una corriente de aire para que fluya en dirección ascendente a través de una zona de tratamiento, de tal manera que entre en contacto con una corriente de una solución salina acuosa que tiene un potencial rédox de no menos de 200 mV sobre una superficie perforada alineada sustancialmente de manera horizontal, formando de esta manera una capa de líquido burbujeante localizada por encima de dicha superficie, y suministrar el aire tratado que sale de dicha zona de tratamiento al interior de un almacén donde se colocan dichos productos agrícolas o alimenticios.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el potencial rédox de la solución salina acuosa no es inferior a 450 mV.
- 15 3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los productos agrícolas y alimenticios colocados en el almacén comprenden frutas u hortalizas.
- 20 4. Un método para prolongar la vida después de la cosecha de frutas y hortalizas de acuerdo con la reivindicación 3, donde la fruta y las hortalizas se seleccionan entre el grupo que consiste en uvas, fresas, tomates, patatas, batatas, cebollas, arándanos azules, melocotones, mangos, melones, berenjenas, manzanas, albaricoques, cerezas, aguacates, pimientos y cítricos.
- 25 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la fruta y las hortalizas se seleccionan entre el grupo que consiste en uvas, fresas, patatas, batatas, cebollas, cítricos y mangos.
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde el almacén es un almacén frío.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, donde la temperatura del almacén está en el intervalo entre -1 °C y 14 °C.
- 30 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, donde la solución salina acuosa es una solución electrolizada.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, donde la concentración de la sal disuelta en la solución electrolizada no es inferior al 10 % (p/p).
- 35 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, donde la solución acuosa contiene una o más sales solubles en agua representadas por las fórmulas MX, M₂X y MX₂, donde X se selecciona entre el grupo que consiste en aniones cloruro, bromuro, yoduro, sulfato y nitrato, y M indica un catión metálico seleccionado entre el grupo que consiste de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y cinc.
- 40 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde la sal es cloruro de sodio.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende medir de forma periódica o continua el potencial rédox de la solución salina, y ajustar de forma electrolítica, mecánica o química el potencial rédox de la solución basándose en el valor medido del potencial rédox.
- 45 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende medir de forma periódica o continua el nivel de los compuestos que contienen cloro en el almacén, y ajustar de forma electrolítica, mecánica o química dicho nivel de compuestos que contienen cloro basándose en el valor medido.



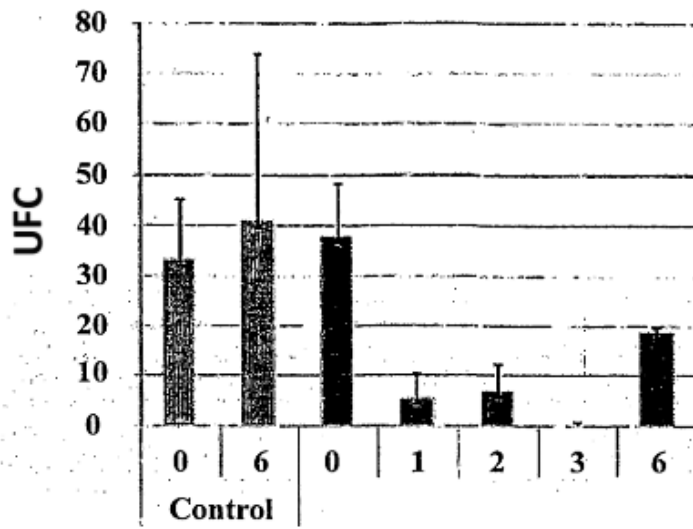


Fig. 3

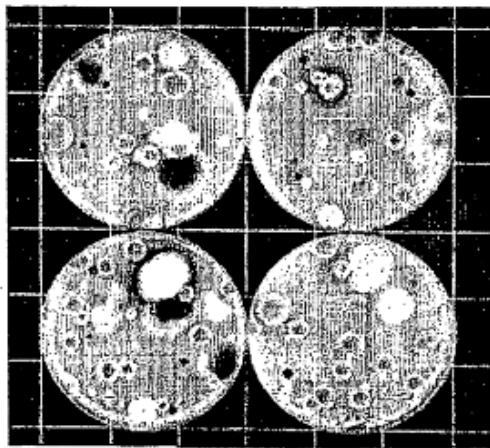


Fig. 4A Control

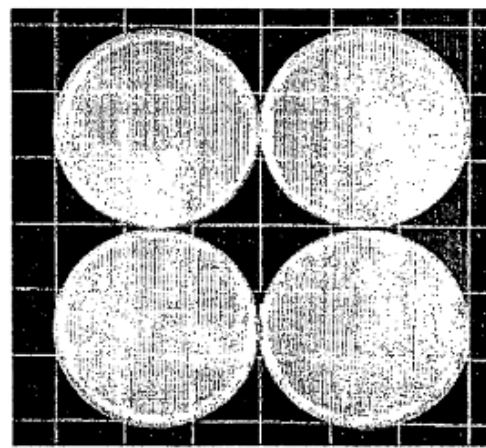


Fig. 4B

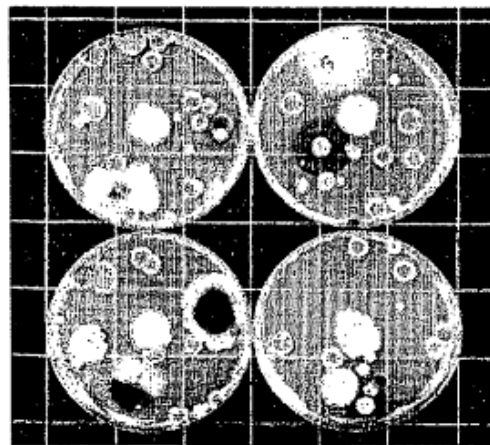


Fig. 4C Control

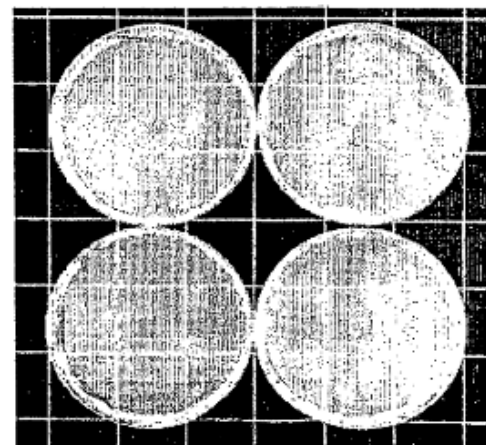


Fig. 4D

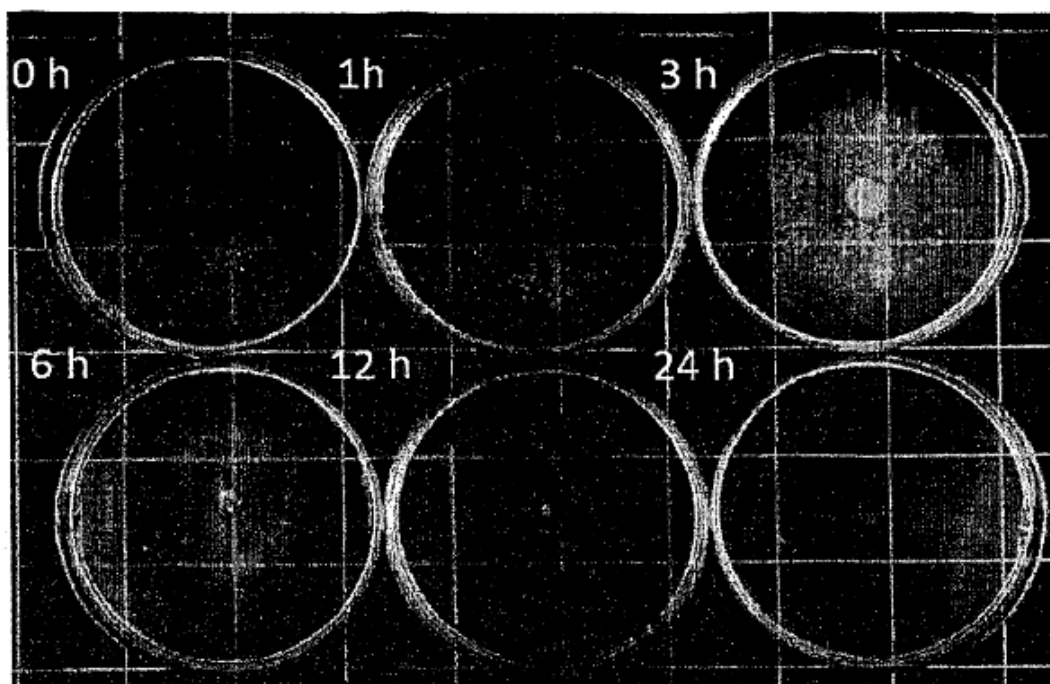


FIGURA 5

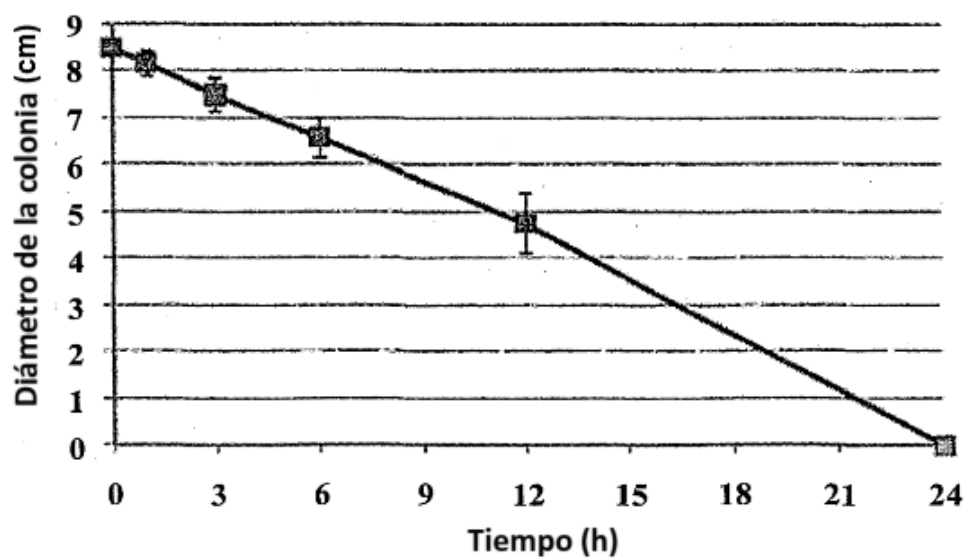


FIGURA 6

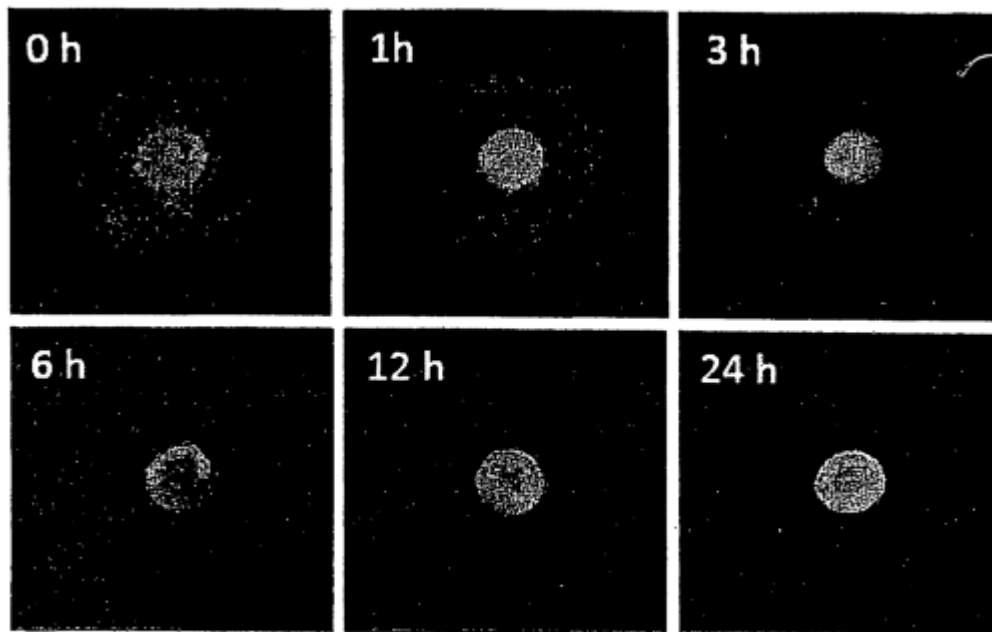


FIGURA 7

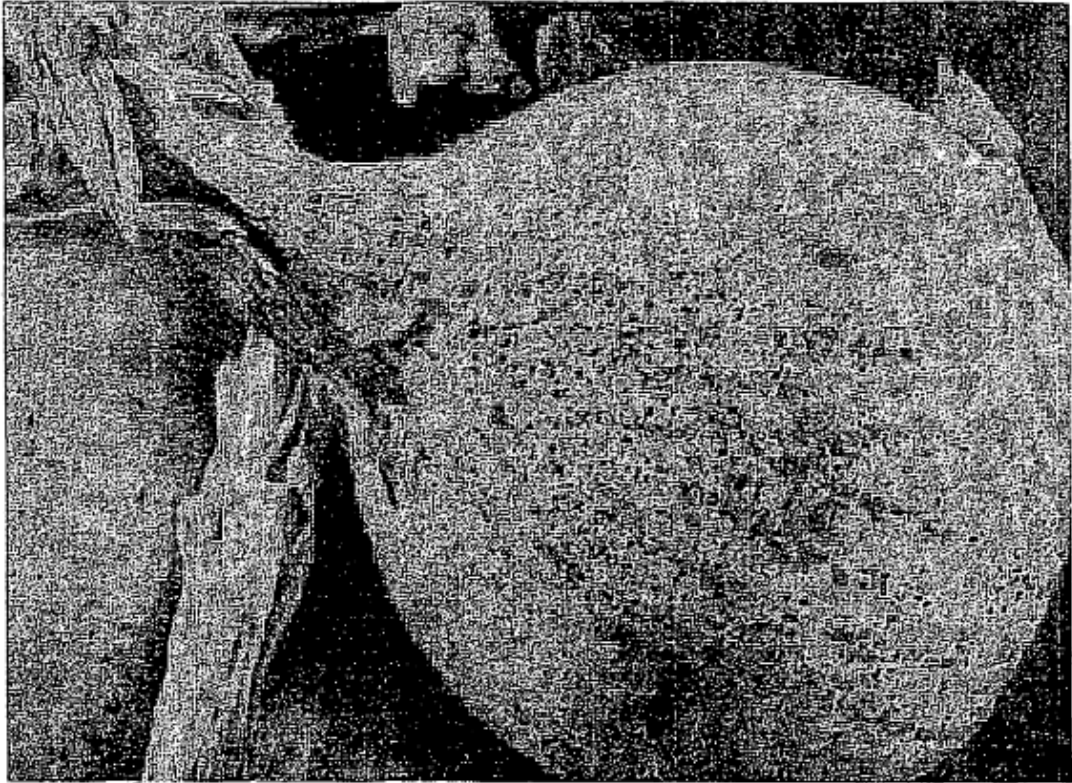


FIGURA 8A

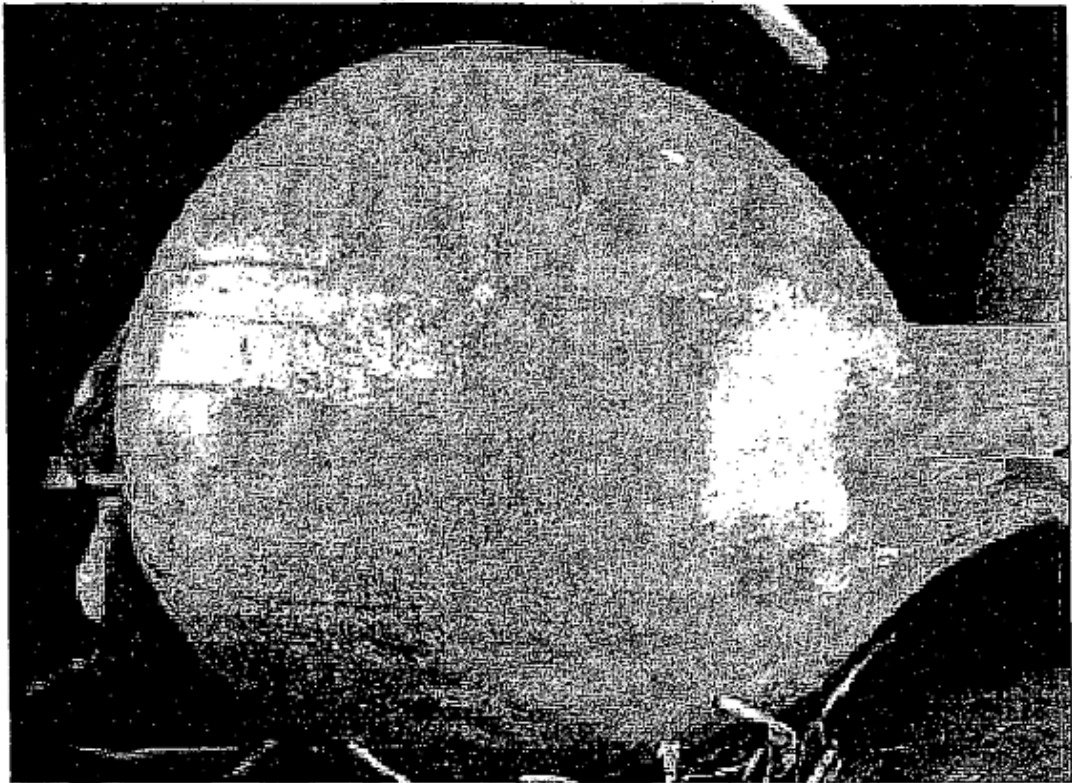


FIGURA 8B

0

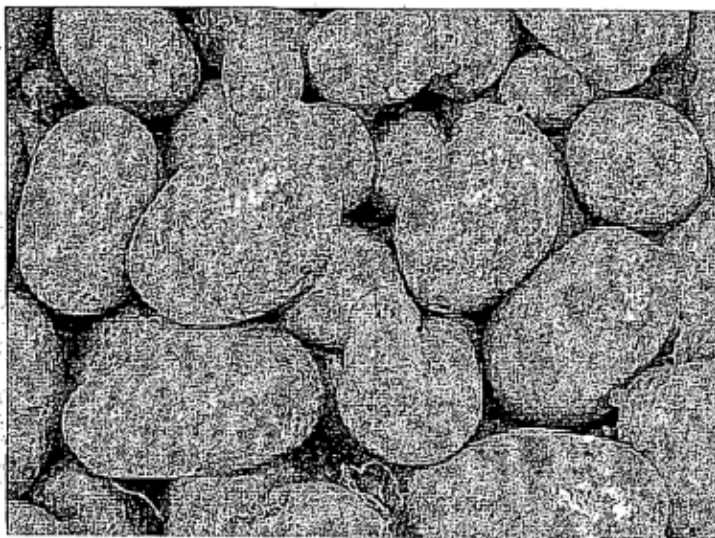


FIGURA 9A

24

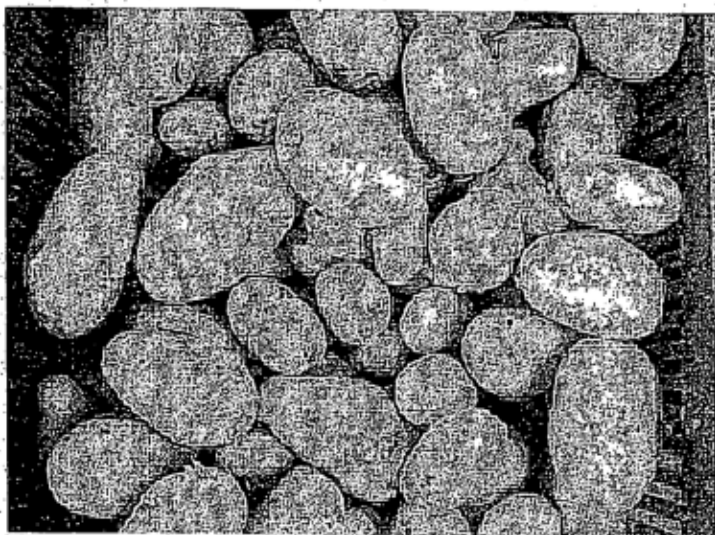


FIGURA 9B

96

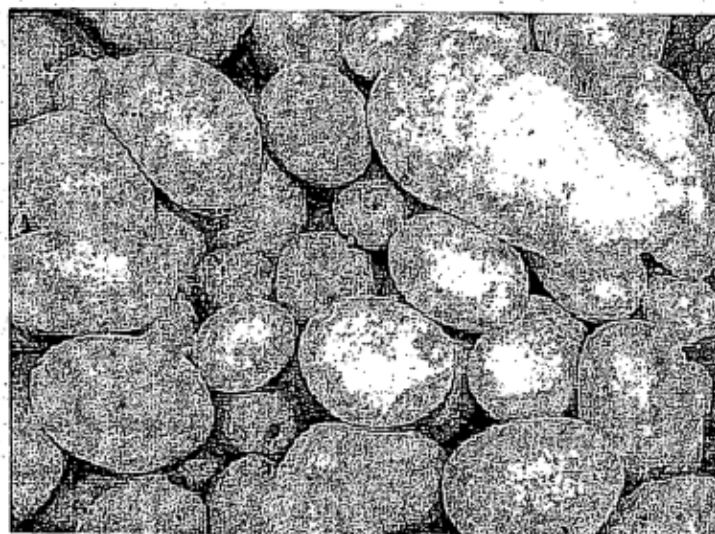


FIGURA 9C

0

24

96

FIGURA 9D

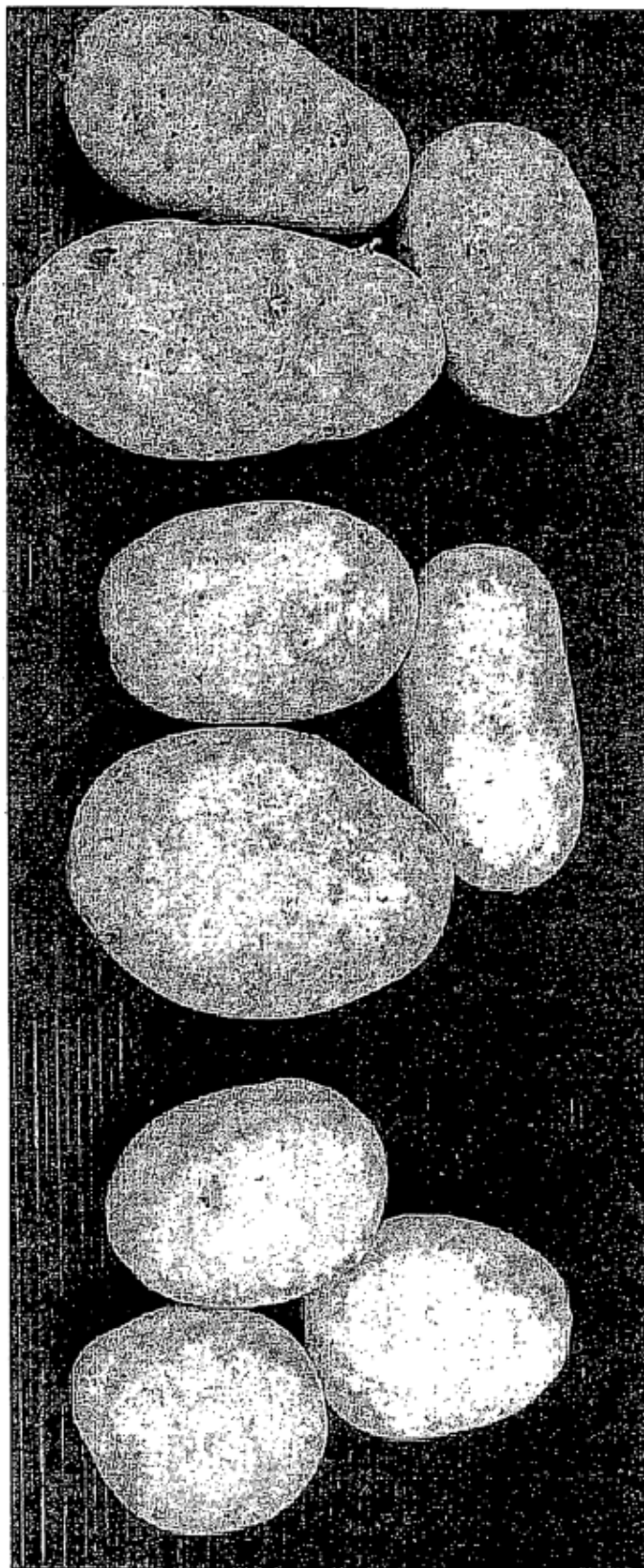




FIGURA 10