

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 835**

51 Int. Cl.:

**A23B 7/00** (2006.01)

**A23B 7/022** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011** E 11166445 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016** EP 2893812

54 Título: **Método para tratar cítricos después de la cosecha**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2017**

73 Titular/es:

**WATERDIAM SÀRL (100.0%)  
Route de Moutier 65  
2800 Delémont, CH**

72 Inventor/es:

**GOBET, JEAN;  
ZAVANELLA, CIRO;  
HERMANT, NICOLAS;  
COMNINELLIS, CHRISTOS y  
IPPOLITO, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 602 835 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 tratar cítricos después de la cosecha

La presente invención se refiere a un método para tratar cítricos después de la cosecha.

**Antecedentes de la invención**

5 Los mohos verdes, azules y podredumbre ácida causados por *Penicillium digitatum* (Pers.:Fr.) Sacc., *Penicillium italicum* Wehmer, *Geotrichum citri-aurantii* Link ex Pers., respectivamente, son las enfermedades posteriores a la cosecha de mayor importancia económica de los cítricos en todas las áreas de producción. Las pérdidas reales debidas a estas enfermedades son muy variables y dependen de la zona de producción, variedad de cítricos, edad de los árboles y estado, condiciones climáticas durante el cultivo y temporada de la cosecha, el grado de lesión física a la fruta durante la cosecha y posterior manipulación, la eficacia de tratamientos antimicóticos, y el medio ambiente después de la cosecha.

10 Tanto *P. Digitatum* como *P. Italicum* son patógenos severos de heridas que pueden infectar la fruta en la arboleda, en el almacén de embalaje, y durante su distribución y comercialización. Se reproducen muy rápidamente, y sus esporas son ubicuas en la atmósfera y en las superficies de las frutas y se difunden fácilmente por las corrientes de aire. Por tanto, la fuente de inóculo fúngico en arboledas de cítricos y almacenes de embalaje es prácticamente continua durante la temporada. La superficie de prácticamente toda la fruta cítrica que llega al almacén de embalaje está contaminada con conidios y el inóculo puede acumularse a altos niveles si no se adoptan las apropiadas medidas de saneamiento de almacenes de embalaje en las operaciones de procesamiento de cítricos.

15 A nivel mundial, las enfermedades de los cítricos se han controlado durante muchos años principalmente mediante la aplicación de fungicidas convencionales en la línea de embalaje que incluyen, a modo de ejemplo pero sin limitarse a, imazalilo, tiabendazol (TBZ), orto-fenilfenato sódico (SOPP), orto-fenilfenato (OPP), o diferentes mezclas de estos compuestos formuladas especialmente como tratamiento ceroso y/o para aplicación de pulverización, remojo y tanque de inmersión.

20 Sin embargo, las preocupaciones sobre la contaminación del medio ambiente y riesgos para la salud humana asociados con residuos de fungicidas condujeron periódicamente a revisiones reguladoras y potenciales restricciones o cancelaciones. Del mismo modo, los mercados tradicionales de exportación de cítricos demandan cada vez más productos con menores niveles de plaguicidas con el fin de satisfacer las exigencias de seguridad del público en general.

25 Además, los nuevos mercados de mayor valor basados en productos agrícolas ecológicos, de cultivo biológico, sostenible, respetuoso del medio ambiente, están surgiendo actualmente y haciéndose más populares. Además, el uso generalizado y continuo de estos compuestos sintéticos ha dado lugar a la proliferación de biotipos resistentes tanto de *P. digitatum* como de *P. italicum* y a la acumulación de aislados de población mono, doblemente e incluso triplemente resistentes. Por tanto hay una clara y creciente necesidad de descubrir e implementar métodos de control alternativos a los fungicidas convencionales para el control de mohos verdes y azules de cítricos después de la cosecha.

30 Se han desarrollado ya algunas soluciones para inactivar microorganismos que pueden infectar a las frutas y verduras después de la cosecha.

35 Por ejemplo, la inactivación de microorganismos mediante electrolisis de agua que contiene iones cloruro es bien conocida y se describe en numerosas publicaciones como se documenta por ejemplo en "La eficacia de agua oxidante electrolizada para la inactivación de microorganismos de deterioro en agua de proceso y en verduras mínimamente procesadas" por Duncan Ongeng et al., en *International Journal of Food Microbiology* 109 (2006) 187-197, o "Actividad de agua oxidante electrolizada frente a *Penicillium expansum* en suspensión y en manzanas dañadas", por D.O Okull y L.F. Laborde, en *Food Microbiology and Safety*, Vol. 69 Nr1 2004. La electrolisis de agua que contiene iones cloruro, presentes de forma natural o añadidos en forma de cloruro sódico, da como resultado la formación de "cloro libre", un término genérico que abarca las diversas especies disueltas de esta molécula (cloro disuelto, ácido hipocloroso y/o ión hipoclorito). Aunque el cloro no siempre es mencionado como tal y alguna vez se describe mediante otros nombres diferentes tales como "oxidante libre", se puede entender a partir de las condiciones de funcionamiento que de hecho es el desinfectante principal. La publicación Whangchai et al.; *Crop Protection*; 2010; pp. 386-389, se refiere al efecto del agua oxidante electrolizada y exposición continua al ozono en frutas de mandarina.

40 Como se describe en el documento "Desinfectantes para sistemas de agua recirculada de almacenes de embalaje de cítricos", Reimpresión 2001, Postharvest Information Network (Red de Información después de la Cosecha) (<http://postharvest.tfrec.wsu.edu/REP2001A.pdf>) por Mark A. Ritenour, el cloro es un biocida relativamente eficaz. Sin embargo, el cloro tiene dos inconvenientes principales. En primer lugar la materia orgánica (en forma disuelta o en suspensión), que se introduce en el tanque con y por las frutas, reacciona rápidamente con el cloro libre y lo destruye. Como un ejemplo, el solicitante ha medido que el lavado de 20 toneladas de cítricos añade 170 g de COD (demanda química de oxígeno). Como estas medidas indican que 1 g de COD del tanque de lavado de cítricos

destruye aproximadamente 0,4 de cloro, es necesaria una adición de una disolución de hipoclorito o una generación continua controlada de cloro a partir de la sal por electrolisis para mantener el nivel de 50-100 ppm necesario para desinfección. Esto hace complejo el proceso de desinfección y difícil de manejar. La segunda razón para evitar el cloro para desinfección de cítricos es la formación de subproductos orgánicos clorados. En presencia de un exceso de materia orgánica se formará una variedad de subproductos no deseados tales como los posibles carcinógenos triclorometano y ácidos cloroacéticos. El cloro en el agua y en el aire también puede causar diferentes alergias en trabajadores sensibles al cloro de almacenes de embalaje, como problemas respiratorios, irritación de los ojos, dolores de cabeza, etc., en relación con la concentración y duración de la exposición. La publicación Pangloli et al.; Journal of Food Protection; September 2009; Vol. 72; Nr. 9; pp. 1854-1861, describe el tratamiento de frutas y verduras frescas con agua electrolizada.

También es muy conocida la desinfección por electrolisis de agua que no contiene iones cloruro, tal como se documenta por ejemplo en "El papel de las especies de oxígeno reactivas en la inactivación electroquímica de microorganismos" por J. Jeong, J.Y. Kim, J. Yoon, en Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 6117-6122. Las especies de oxígeno reactivas formadas por electrolisis del agua, en particular sobre electrodos de diamante dopados con boro, incluyen desinfectantes tales como radicales OH y O<sub>3</sub>, y pueden causar una significativa inactivación de microorganismos incluso de microorganismos formadores de esporas que son difíciles de inactivar únicamente por el cloro. Sin embargo, los resultados publicados indican que la cantidad de carga eléctrica necesaria para lograr tal desinfección es muy alta, normalmente más de 0,4 Ah/L para una bacteria débilmente resistente tal como E. Coli. El mantenimiento de un bajo nivel de esporas de Penicillium muy resistentes en tanque de lavado de cítricos (> 1000 L) implicaría tiempos largos impracticables o grandes superficies específicas de electrodos antieconómicas.

Por tanto, es un objetivo de la invención proponer un procedimiento de saneamiento de cítricos después de la cosecha sin usar sustancias químicas convencionales y para conseguir el control satisfactorio del deterioro adoptando programas de manejo integrado de enfermedades (IDM) mediante el cual una o más sustancias químicas se reemplazan por una tecnología alternativa de desinfección libre de residuos.

#### 25 **Compendio de la invención**

La presente invención proporciona un método para tratar cítricos después de la cosecha que permite evitar los inconvenientes de la técnica anterior.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un método para tratar cítricos después de la cosecha, que comprende una etapa de lavado de cítricos, en el que dicha etapa de lavado de cítricos comprende:

- 30 a) una etapa de poner agua en contacto con los cítricos;
- b) una etapa de electrolisis de dicha agua que se ha puesto en contacto con los cítricos; y
- c) una etapa de utilizar dicha agua electrolizada como agua de lavado de los cítricos.

Convenientemente, el agua electrolizada es agua de lavado que se coloca en un tanque de lavado.

El método de desinfección innovador de la invención se basa en un procedimiento electroquímico que reemplaza a una o más sustancias químicas usadas tradicionalmente en la línea de embalaje por medio de un tratamiento continuo de agua de proceso con celdas electroquímicas y corriente, con el objetivo de minimizar las pérdidas por deterioro, con ningunos efectos adversos en la calidad de la fruta.

El método según la presente invención no comprende etapa alguna de añadir cloruro, como NaCl o cualquier otra sal, en el agua del tanque de lavado y no se basa en el cloro para el efecto de inactivación de microorganismos.

#### 40 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra una planta de línea de embalaje para tratar cítricos después de la cosecha según la invención;

La Figura 2 muestra la evolución del nivel de E. coli como una función del tiempo para agua electrolizada de lavado de lechugas recién cortadas que contiene diferentes cantidades de materia orgánica disuelta;

La Figura 3 muestra la evolución del nivel de Penicillium spp. como una función del tiempo para agua del grifo y agua de lavado de cítricos electrolizada; y

La Figura 4 muestra el porcentaje de frutos dañados para cítricos tratados por el método de la invención y por métodos estándar.

#### **Descripción detallada**

La presente invención se refiere a un método para tratar cítricos después de la cosecha, que comprende una etapa de lavado de cítricos, caracterizado por que dicha etapa de lavado de cítricos comprende:

- a) una etapa de poner agua en contacto con los cítricos, de tal manera que el agua se carga con materia orgánica natural soluble presente en los cítricos;
  - b) una etapa de electrolisis de dicha agua que se ha puesto en contacto con los cítricos, de tal manera que la materia orgánica liberada en el paso a) se oxida; y
- 5 c) una etapa de usar dicha agua electrolizada como agua de lavado de los cítricos.

El agua que se puede usar en la invención puede ser por ejemplo agua del grifo, agua natural, agua de lluvia. Preferiblemente, la composición del agua usada en la invención puede estar en conformidad con las normativas locales de calidad del agua potable, como por ejemplo con la directiva europea sobre agua potable 98/83/EC de 3 de Noviembre 1998.

- 10 Hay que señalar que el método de la invención es eficaz incluso si el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos no contiene o contiene una pequeña cantidad de iones cloruro. Por ejemplo, el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos puede contener una cantidad de iones cloruro inferior a 500 mg/mL, y preferiblemente inferior a 250 mg/L, y más preferiblemente inferior a 5 mg/mL.

- 15 Preferiblemente, la etapa de lavado de los cítricos no comprende etapa alguna de añadir un compuesto adicional en el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos. Convenientemente, el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos no contiene iones cloruro adicionales.

- 20 Convenientemente, la cantidad de agentes oxidantes que pueden estar presentes en el agua electrolizada (debido a la formación in situ durante la etapa b)) y se seleccionan del grupo que consiste en especies de oxígeno reactivas y cloro libre es inferior a 5 mg/L, y preferiblemente inferior a 1 mg/L. Las especies de oxígeno reactivas son OH, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub>.

Preferiblemente, el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos puede ser agua de lavado que ha sido usada para lavar los cítricos.

- 25 Convenientemente, el método de la invención usa una línea de embalaje que comprende un equipo para el lavado de los cítricos. Un ejemplo de tal planta de línea de embalaje se muestra en la Figura 1. Comprende una caja de fruta 1 que contiene cítricos, un tanque de lavado por inmersión 2 en el que los cítricos se sumergen y en el que está contenida el agua electrolizada que se usa para lavar los cítricos. Los frutos se lavan a continuación con agua del grifo 3. A continuación, la planta de línea de embalaje contiene además un secador 4, un equipo 5 para encerrar, y un equipo 6 para clasificar, calibrar y embalar los cítricos. La planta de línea de embalaje comprende además un equipo 7 para electrolizar el agua contenida en el tanque de lavado por inmersión 2.

- 30 En otra realización, que no se muestra, el agua de lavado, que se electroliza, se puede poner en contacto con los cítricos por medio de duchas en lugar de la inmersión.

Preferiblemente, el tanque de lavado y los electrodos usados en la etapa b) están diseñados de tal manera que la relación de la superficie total de electrodos sobre el volumen de tanque está comprendida entre 0,01 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> y 1,5 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, y preferiblemente entre 0,05 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> y 0,5 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

- 35 Según otra característica, el tanque de lavado y la corriente usada en la etapa b) se pueden diseñar de tal manera que la relación corriente/volumen de tanque está comprendida entre 0,0002 A/L y 12 A/L, preferiblemente entre 0,003 A/L y 3 A/L, más preferiblemente entre 0,01 A/L y 1 A/L, y más preferiblemente entre 0,03 A/L y 0,3 A/L.

- 40 Preferiblemente, el agua del tanque de lavado se puede electrolizar continuamente durante el proceso de lavado de los cítricos. O en otras realizaciones, el agua del tanque de lavado se puede electrolizar discontinuamente durante el proceso de lavado de los cítricos.

Preferiblemente, la temperatura del agua del tanque de lavado está comprendida entre 10°C y 65°C, más preferiblemente entre 20°C y 55°C, y preferiblemente durante un tiempo de contacto con los cítricos que varía de 10 s para las temperaturas más altas a 3 min para las temperaturas más bajas.

- 45 El tipo de celda no está sujeto a limitaciones particulares. Se pueden usar celdas monopares o bipolares con o sin separación o subdivisión. Los electrodos usados para el procedimiento según la invención pueden ser de cualquier forma, se pueden usar electrodos de placa, de metal expandido o malla. Son estables química y electroquímicamente. La celda puede funcionar con o sin inversión de polaridad. Si se aplica la inversión de polaridad, por ejemplo para eliminar periódicamente un depósito de escamas de carbonato sobre el(los) electrodo(s) negativo(s), entonces todos los electrodos serán preferiblemente del mismo material convenientemente seleccionado del grupo que comprende diamante dopado con boro, o cualquier otro material que no se disuelve por polarización anódica tal como platino, titanio platinado, carbono, titanio cubierto por un revestimiento que contiene al menos un óxido metálico seleccionado del grupo que comprende RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De lo contrario el material del cátodo se puede elegir convenientemente de otro material que es estable bajo polarización catódica, tal como acero inoxidable. Particularmente adecuados al procedimiento son los electrodos de diamante

5 dopados producidos según el conocido proceso de depósito en fase gaseosa (CVD). Convenientemente, la conductividad del diamante se obtiene mediante el uso de una fuente de dopante adecuado, tal como trimetilboro en fase gaseosa y se encuentra entre 0,005 Ohm.cm y 10 Ohm.cm. Preferiblemente, el diamante dopado se deposita sobre un material de base adecuado como una capa continua de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  de espesor. El material de base está hecho convenientemente de un material cerámico tal como el silicio, carburo de silicio hecho conductor mediante dopaje, o de un material de base metálico adecuado tal como niobio tántalo titanio y circonio.

Convenientemente, en la etapa b) la electrolisis se puede realizar usando una densidad de corriente que varía de 2  $\text{mA/cm}^2$  a 800  $\text{mA/cm}^2$  y preferiblemente de 10  $\text{mA/cm}^2$  a 200  $\text{mA/cm}^2$ .

10 Preferiblemente, una cantidad de cítricos superior a 1  $\text{t/m}^3$ , y más preferiblemente superior a 10  $\text{t/m}^3$  se pone en contacto con agua que se electroliza para lograr la eficacia del método. En tales condiciones, el tiempo de contacto de los cítricos con el agua está comprendido preferiblemente entre 10 s y 200 s, más preferiblemente entre 20 s y 60 s. El agua puede contener un valor de demanda química de oxígeno (COD) superior a 10 mg/L, preferiblemente superior a 100 mg/L. La demanda química de oxígeno se define como los mg de oxígeno consumidos por litro de muestra mediante el procedimiento de oxidación por un agente oxidante fuerte. La COD se mide con instrumentos portátiles simples, por ejemplo con el colorímetro Hach-Lange DR/890 según el correspondiente método 8000.

En realizaciones preferidas, utilizando una planta de línea de embalaje que comprende un tanque de lavado por inmersión, el agua contenida en el tanque de lavado por inmersión se usa para lavar los cítricos y se electroliza al mismo tiempo. La baja eficiencia inicial, hasta que se alcanza el valor correcto de la COD, no es problemática porque el agua dulce inicial no contiene cantidad alguna significativa de esporas.

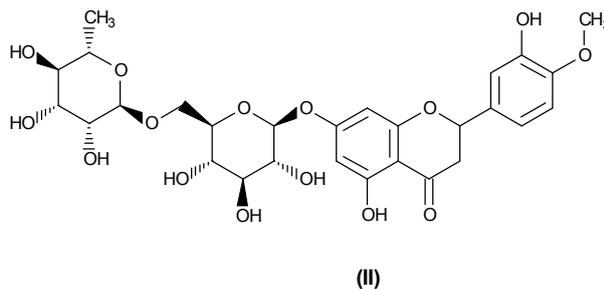
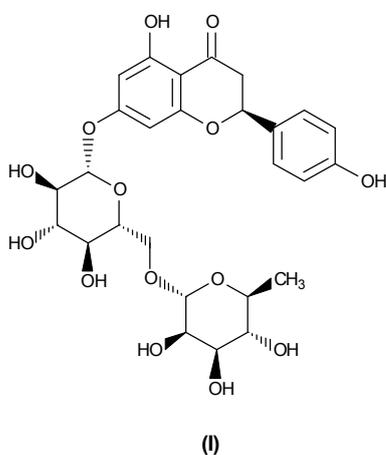
20 En otras realizaciones que comprenden por ejemplo duchas para lavar los cítricos, el agua se puede poner en contacto con los cítricos antes de comenzar la etapa de lavado hasta alcanzar el valor apropiado de COD.

Preferiblemente, el caudal sobre los electrodos está comprendido entre un volumen de 0,5 tanques de lavado por hora y un volumen de 20 tanques de lavado por hora, preferiblemente entre un volumen de 2 tanques de lavado por hora y un volumen de 10 tanques de lavado por hora.

25 Sorprendentemente, cuando el agua del tanque de lavado de los cítricos se electrolizaba según el método de la invención y se usaba para lavar cítricos en una línea de almacén de embalaje, se encontró que la proporción de fruto podrido tras almacenamiento a largo plazo era igual o inferior a la proporción obtenida con cítricos lavados en el tanque que contenía el fungicida comercial orto-fenilfenato sódico. Además, la inactivación de esporas de *Penicillium* spp. por electrolisis de agua de lavado de cítricos aumentó en más de un orden de magnitud en comparación con el mismo experimento hecho con agua no puesta en contacto con los cítricos. Gracias a esta mayor eficacia, es técnica y económicamente factible mantener bajos niveles de *Penicillium* spp. y otros patógenos electrolizando el agua del tanque de lavado de una planta de procesamiento de cítricos después de la cosecha sin ninguna adición de sustancias químicas.

35 Se puede hipotetizar que la etapa a) permite extraer de los cítricos, y más en particular de las cáscaras de los cítricos, compuestos orgánicos naturales solubles. En la etapa b) se electroliza agua que contiene tales compuestos orgánicos naturales. Los productos de oxidación electroquímica de estos compuestos orgánicos naturales parecen ser fungicidas muy eficaces.

Tales compuestos orgánicos naturales son por ejemplo nariturina (Fórmula I) y hesperidina (Fórmula II), que se pueden extraer de las cáscaras de naranjas.



En una realización preferida de la invención, en la que el agua contenida en el tanque de lavado por inmersión se usa para lavar los cítricos y se electroliza al mismo tiempo, el método de la invención permite formar in situ fungicidas activos mediante la oxidación electrolítica de los compuestos orgánicos naturales solubles presentes en los cítricos, por ejemplo en la superficie de los frutos y presentes en el agua de lavado después de haber sido puestos en contacto con dicha agua.

Esta hipótesis no limita en modo alguno las reivindicaciones hechas para la presente invención.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

### Ejemplos

El método de la invención se ha evaluado en estudios de laboratorio así como en aplicaciones de campo mediante análisis microbiológico del agua y siguiendo la integridad de los cítricos durante el almacenamiento.

#### Ejemplo 1

El Ejemplo 1 ilustra el efecto usual y esperado de una contaminación orgánica con materia orgánica disuelta no específica sobre la desinfección por electrolisis. Como un ejemplo típico, agua de lavado de lechuga recién cortada que contenía niveles crecientes de contaminación orgánica, compuesta principalmente por clorofila, aminoácidos, y azúcares y expresada como COD se electrolizó con electrodos de diamante dopados con boro. Se montaron dos electrodos monopolares y dos bipolares con un área superficial activa total de 540 cm<sup>2</sup> en una Diacell 401 producida por Adamant Technologies. El volumen de agua de lavado fue 5 L, la corriente fue 1,5 A (22 mA/cm<sup>2</sup>) y el caudal fue 800 L/h. El depósito de agua se inoculó con 100'000 unidades formadoras de colonias por mL (ufc/mL) de bacteria *Escherichia coli* y se midió la concentración de *E. coli* viva en función del tiempo de electrolisis. Se utilizaron procedimientos microbiológicos estándar para contar *E. coli*: las muestras de agua tratada se diluyeron cuando era necesario usando disoluciones tamponadas de peptona, se sembraron muestras en agar Chromocult coliform suplementado con NaCl usando un sembrador en espiral. Las placas se incubaron a 37°C durante 24 h antes de contar en un contador de placas automatizado y se registraron como log ufc/mL.

La Figura 2 muestra el logaritmo de la relación de *E. coli* viable sobre *E. coli* inicial en agua de lavado de lechuga recién cortada en función del tiempo de electrolisis. La curva A corresponde a una concentración COD de 250 mg/L, la curva B corresponde a una concentración COD de 588 mg/L, y la curva C corresponde a una concentración COD de 808 mg/L.

La Figura 2 muestra la gran disminución de la tasa de inactivación cuando la concentración COD aumenta de 250 mg/L a 800 mg/L. Por tanto, la inactivación de *E. coli* por electrolisis se impide fuertemente cuando aumenta la contaminación orgánica no específica.

Este es un comportamiento esperado y se obtienen resultados similares cuando se trata por ejemplo agua superficial o agua residual contaminada con compuestos orgánicos disueltos no específicos. Se supone generalmente que los agentes desinfectantes producidos por electrolisis son consumidos preferiblemente por la materia orgánica, como se describe por ejemplo por Duncan Ongeng et al. en "La eficacia del agua oxidante electrolizada para inactivar microorganismos de deterioro en agua de proceso y en verduras mínimamente procesadas", en *International Journal of Food Microbiology* 109 (2006) 187-197. Ongeng et al. indican que encuentran dificultades en la descontaminación de agua de procesos industriales de verduras debido al efecto negativo de la carga orgánica y que, no sorprendentemente, el agua con mayor carga orgánica era más difícil de descontaminar en comparación con el agua con menos carga orgánica.

#### Ejemplo 2

El Ejemplo 2 ilustra los resultados extraordinarios e inesperados obtenidos cuando la hidrólisis se aplica a agua contaminada con materia orgánica disuelta de agua de lavado de cítricos. Agua de lavado de cítricos de un almacén de embalaje comercial, que contenía 400 ppm de COD, y agua del grifo se electrolizaron con electrodos de diamante dopado con boro en condiciones idénticas. Se montaron dos electrodos monopolares con un área superficial activa total de 134 cm<sup>2</sup> en una Diacell 101 producida por Adamant Technologies. El volumen de agua fue 10 L, la intensidad de corriente fue 4 A (60 mA/cm<sup>2</sup>) y el caudal fue 300 L/h. La concentración inicial de esporas de *Penicillium digitatum* inoculadas fue 15'000 unidades formadoras de colonias por mL (ufc/mL) y la inactivación se midió en función del tiempo de hidrólisis siguiendo procedimientos microbiológicos estándar: se prepararon por triplicado placas semi-selectivas de agar de dextrosa de patata (PDA). Después para cada tiempo de muestreo, se colocó una alícuota de 100 µl. Las placas se incubaron a 20°C durante 48-96 h. Al final de la incubación, se contaron unidades formadoras de colonias (ufc/mL). Además, la concentración de oxidante libre en el agua se midió también durante la electrolisis mediante el método colorimétrico convencional de N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) usando un instrumento SWAN Chematest 20. En los dos ensayos, el valor máximo medido fue inferior a 1 mg/l expresado como cloro (Cl<sub>2</sub>).

La Figura 3 muestra la evolución del nivel de *Penicillium* en función del tiempo para agua del grifo (curva D) y agua de lavado de cítricos (curva E).

5 Este resultado muestra que, aunque la electrolisis no inactiva eficazmente las esporas de *Penicillium* u otras especies nocivas en agua de grifo o agua natural carentes de cloro libre u oxidantes libres, la electrolisis de agua de un tanque de lavado de cítricos da como resultado una inactivación muy rápida de estas especies. Esta eficacia notable e inesperada permite tratar el agua del tanque de lavado sin adición química de una manera eficiente y económica.

### Ejemplo 3

10 Se trataron naranjas con el método de la invención en equipos de almacenes de embalaje industriales. El tanque de lavado de 2500 L que contenía previamente agua con OPP al 2,5% se vació, limpió y enjuagó de manera que no contenía trazas residuales de OPP y se llenó con agua local del grifo. Se lavó continuamente una cantidad de 12 toneladas de naranjas por hora y el agua de lavado se electrolizó continuamente. El equipo de electrolisis estaba compuesto por 12 Diacells 401 de Adamant Technologies con un área superficial de electrodos total de 0,65 m<sup>2</sup>, se aplicó una densidad de corriente de 60 mA/cm<sup>2</sup> y se suministró un caudal sobre la superficie de los electrodos de 15 m<sup>3</sup>/h mediante un equipo de bombeo apropiado. Se tomaron muestras de naranjas (100 kg) a intervalos regulares durante el proceso y se almacenaron a temperatura ambiente. Después de 12 días de almacenamiento, los frutos almacenados se controlaron individualmente para la presencia de moho u otra degradación por observación visual. El porcentaje de cítricos dañados que se trataron con el método de la invención se comparó con los métodos de tratamiento comerciales estándar.

Los resultados se muestran en la Figura 4:

20 El Ejemplo J es un ejemplo comparativo y corresponde a cítricos tratados con orto-fenilfenato (OPP) biocida (2,5%) en el tanque de lavado.

El Ejemplo K es un ejemplo comparativo y corresponde a cítricos tratados con orto-fenilfenato (OPP) biocida (2,5%) en el tanque de lavado y con cera que contenía imazalilo aplicada sobre la piel de los cítricos.

El Ejemplo L es un ejemplo de la invención y corresponde a cítricos tratados con el método de la invención con agua electrolizada en el tanque de lavado.

25 El Ejemplo M es un ejemplo de la invención y corresponde a cítricos tratados con el método de la invención con agua electrolizada en el tanque de lavado y con cera que contenía imazalilo aplicada sobre la piel de los cítricos.

Estos resultados muestran que la eficacia del método de la invención resultó ser mejor o igual que los biocidas tradicionales.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para tratar cítricos después de la cosecha que comprende una etapa de lavado de cítricos, caracterizado por que dicha etapa de lavado de cítricos comprende:
  - a) una etapa de poner agua en contacto con los cítricos,
  - 5 b) una etapa de electrolisis de dicha agua que se ha puesto en contacto con los cítricos; y
  - c) una etapa de usar dicha agua electrolizada como agua de lavado de los cítricos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha agua que se ha puesto en contacto con los cítricos es agua de lavado que se ha usado para lavar los cítricos.
- 10 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el agua de lavado está contenida en un tanque de lavado.
4. Método según la reivindicación 3, caracterizado por que el tanque de lavado y los electrodos usados en la etapa b) están diseñados de tal manera que la relación de la superficie total de electrodos sobre el volumen de tanque está comprendida entre  $0,01 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y  $1,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , y preferiblemente entre  $0,05 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y  $0,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .
- 15 5. Método según la reivindicación 3, caracterizado por que la temperatura del agua de lavado está comprendida entre  $10^\circ\text{C}$  y  $65^\circ\text{C}$  y preferiblemente entre  $20^\circ\text{C}$  y  $55^\circ\text{C}$  para un tiempo de contacto con los cítricos que varía de 10 segundos a 3 minutos.
6. Método según la reivindicación 3, caracterizado por que el agua del tanque de lavado se electroliza continuamente.
- 20 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que le etapa de lavar los cítricos no comprende etapa alguna de añadir un compuesto adicional en dicha agua que se ha puesto en contacto con los cítricos.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de agentes oxidantes en el agua electrolizada y seleccionados del grupo que consiste en especies de oxígeno reactivas y cloro libre es inferior a  $5 \text{ mg/L}$ , y preferiblemente inferior a  $1 \text{ mg/L}$ .
- 25 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos contiene una cantidad de iones cloruro inferior a  $500 \text{ mg/mL}$ , y preferiblemente inferior a  $250 \text{ mg/L}$ .
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agua de lavado se electroliza con electrodos que comprenden un material seleccionado del grupo que comprende diamante dopado, platino, titanio platinado, carbono, titanio cubierto por un revestimiento que contiene al menos un óxido metálico seleccionado del grupo que comprende  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .
- 30 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa b) la electrolisis se realiza usando una densidad de corriente que varía de  $2 \text{ mA/cm}^2$  a  $800 \text{ mA/cm}^2$  y preferiblemente de  $10 \text{ mA/cm}^2$  a  $200 \text{ mA/cm}^2$ .
- 35 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agua que se ha puesto en contacto con los cítricos tiene un valor de demanda química de oxígeno superior a  $10 \text{ mg/L}$ , preferiblemente superior a  $100 \text{ mg/L}$ .
- 40 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el caudal está comprendido entre un volumen de 0,5 tanques de lavado por hora y un volumen de 20 tanques de lavado por hora, preferiblemente entre un volumen de 2 tanques de lavado por hora y un volumen de 10 tanques de lavado por hora.

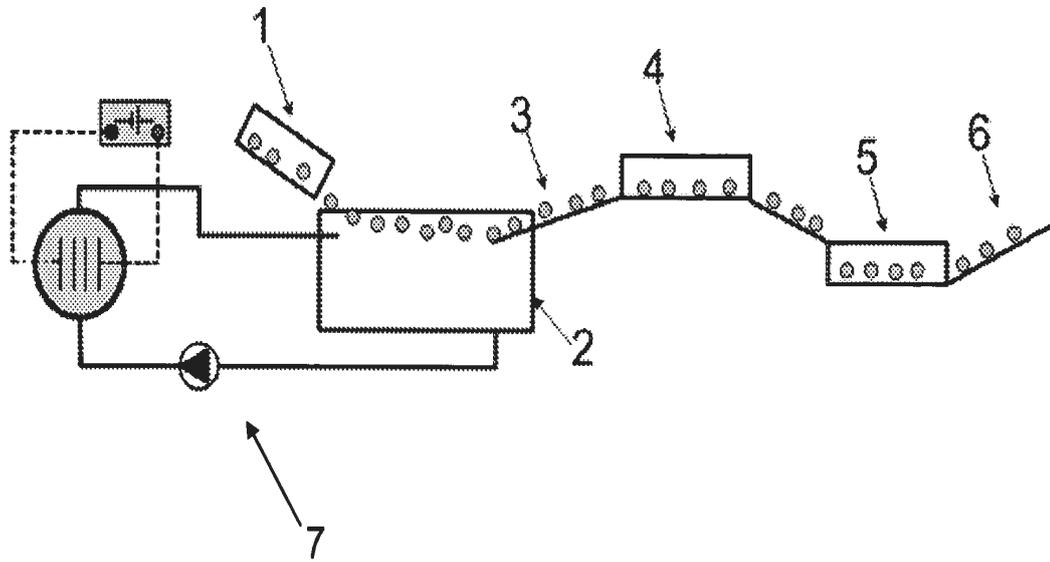


FIGURA 1

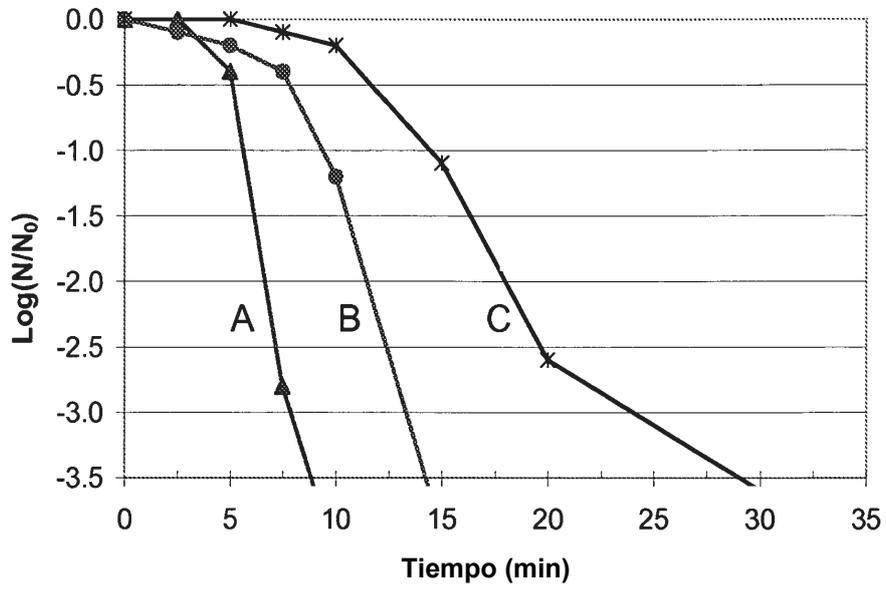


FIGURA 2

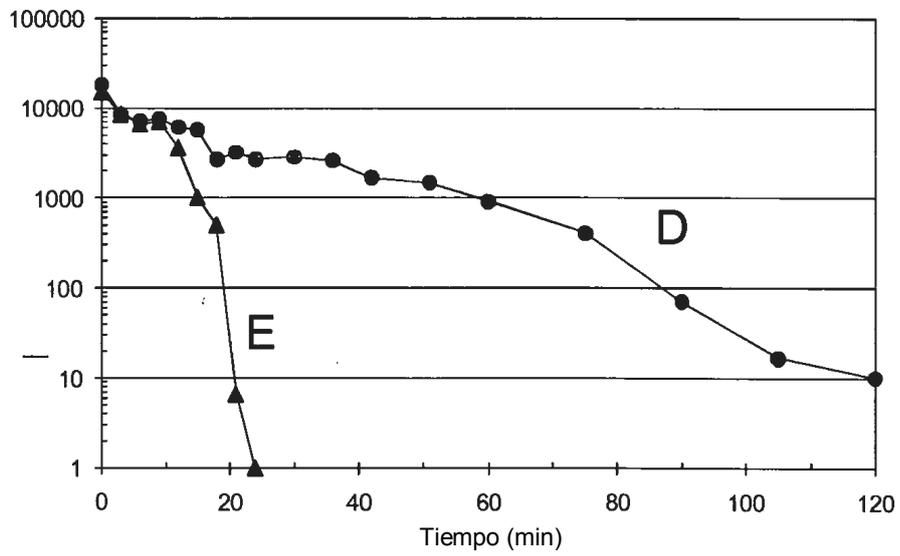


FIGURA 3

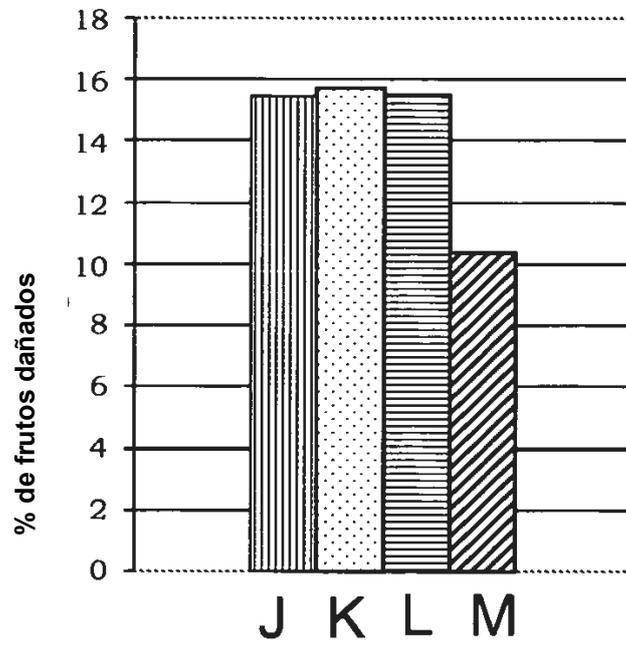


FIGURA 4