

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 333**

21 Número de solicitud: 201730477

51 Int. Cl.:

**C11B 13/00** (2006.01)

**C05F 7/00** (2006.01)

**C02F 1/14** (2006.01)

**A23K 10/37** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**30.03.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.09.2017**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)  
HOSPITAL REAL. AVDA. DEL HOSPICIO S/N  
18071 GRANADA ES**

72 Inventor/es:

**OCHANDO PULIDO, Javier Miguel y  
MARTÍNEZ FÉREZ, Antonio**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS Y OBTENCIÓN DE SUBPRODUCTOS DE ALMAZARAS**

57 Resumen:

Procedimiento para el tratamiento de residuos y obtención de subproductos de almazaras.

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de residuos de almazaras y obtención de subproductos de interés industrial que comprende una etapa de mezclado de residuos sólidos y líquidos que contribuye a mejorar el proceso extractivo, una etapa de extracción y una etapa de separación sólido-líquido. De esta forma se ofrece una solución al problema que suponen los subproductos o residuos sólidos y líquidos de las almazaras, permitiendo valorizar los residuos contaminantes de los vertidos.

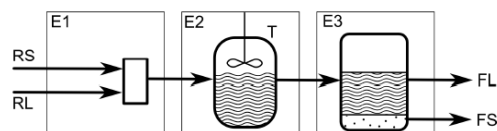


Figura 1

**DESCRIPCIÓN**

**PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS Y OBTENCIÓN DE  
SUBPRODUCTOS DE ALMAZARAS**

5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se puede incluir en el campo del tratamiento de residuos industriales en industrias que generan residuos que contienen mezclas de elementos sólidos y líquidos como puede ser la industria agro-alimentaria de extracción del aceite de oliva. En concreto, la presente invención trata de dar solución al problema que suponen los subproductos o residuos sólidos y líquidos de las almazaras.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15 Residuos generados en las almazaras

La producción de aceite de oliva ha aumentado significativamente durante las últimas décadas. Como efecto paralelo indeseado, las cantidades de residuos derivados del proceso de producción de aceite de oliva se han visto incrementadas de manera notable, especialmente debido al cambio de la tecnología tradicional de prensa en discontinuo por los sistemas en continuo empleados en la actualidad, basados en procesos de centrifugación.

La producción de aceitunas de mesa y aceite de oliva crece año tras año, y del mismo modo los residuos generados en el proceso. Anualmente se procesan aproximadamente 30 millones de metros cúbicos (m<sup>3</sup>) de residuos de la industria de la aceituna. Una almazara moderna de tamaño promedio genera a día de hoy entre 10 y 15 m<sup>3</sup> de aguas residuales diariamente, lo que sólo en España supone más de 9 millones de m<sup>3</sup> de estas aguas residuales anualmente, lo cual representa un volumen ingente de vertido de estos efluentes altamente contaminantes, así como de consumo de agua potable, además de aproximadamente 800 kg de residuo sólido por cada tonelada de aceituna procesada.

Los principales efluentes líquidos residuales que se generan en las almazaras están constituidos por el alpechín y las aguas de lavado de la aceituna, así como del lavado de aceite en las centrifugas, del baldeo del patio y puntualmente de la tolva. Por otro lado, se genera un residuo sólido denominado alpeorujo, con una humedad del 60-75%, que dificulta su ulterior tratamiento. Estos residuos presentan una serie de

características que hacen extremadamente difícil su tratamiento por medios físico-químicos convencionales.

5 La presencia de contaminantes fitotóxicos recalcitrantes - tales como taninos, compuestos fenólicos, ácidos orgánicos, ácidos grasos de cadena larga y compuestos organohalogenados - hace que estos efluentes sean altamente resistentes a su degradación microbiana y por tanto inhiben la eficiencia de los tratamientos biológicos. Además, su composición físico-química es muy variable, ya que depende de varios factores tales como el proceso de extracción empleado en la producción del aceite, 10 parámetros edafoclimáticos y de cultivo, así como del tipo, calidad y grado de madurez de las aceitunas procesadas.

Estos residuos se caracterizan por su fuerte olor, acidez, color violáceo oscuro intenso, salinidad considerable reflejada por altos valores de conductividad eléctrica, así como 15 un alto poder contaminante de origen orgánico. A esto se suman dificultades como el pequeño tamaño y la dispersión geográfica de las almazaras, así como la estacionalidad de la producción del aceite de oliva, lo cual complica aún más su tratamiento.

El vertido directo de estas aguas residuales y residuos sólidos a los cauces públicos 20 está prohibido en la actualidad, puesto que originan consecuencias contaminantes severas, y tampoco pueden ser reutilizadas directamente para regadío o como abono, respectivamente. Numerosos estudios han reportado que el vertido de estos efluentes da lugar a olores molestos en los alrededores, efectos fitotóxicos en el crecimiento de las plantas, alteración del balance de nutrientes del suelo, contaminación de los cuerpos 25 hídricos e impedimento de los procesos de auto-depuración, así como impactos dramáticos en la fauna acuática y en el estatus ecológico.

#### Soluciones para el tratamiento de residuos de almazaras.

30 En países como España, la solución generalmente adoptada ha sido la construcción de balsas artificiales para la evaporación natural de los residuos. Con el transcurso de los años esta medida se reveló ineficiente, ya que en las balsas este residuo se va concentrando, aumentando año tras año su poder de contaminación. Además, debido a la limitada capacidad de las balsas, cuando se colmatan surge la necesidad de construir 35 nuevas, ocasionando los siguientes problemas en el sector, como son el aumento de la superficie ocupada, desbordamiento, sanciones y paralización de la actividad, freno a la

implantación de sistemas de calidad, contaminación atmosférica, fugas al subsuelo contaminando el terreno y las aguas subterráneas, malos olores, plagas de insectos, además de problemas en zonas con elevada pluviometría.

5 La tecnología de obtención de aceite de oliva en continuo se basa en procesos de centrifugación de tres o dos fases. En el sistema de tres fases se obtiene un vertido residual denominado comúnmente alpechín, que comprende el agua de vegetación de la aceituna, el agua de adición y de lavado y un porcentaje variable de sólido, y un  
10 residuo sólido (orujo). En el procedimiento de dos fases, denominado sistema ecológico y ampliamente implementado en los últimos años, los decantadores empleados sólo tienen dos salidas, una por la cual sale el aceite, con algo de humedad, y por la otra el residuo sólido, denominado "alpeorujo", con 55-70 % de humedad aproximadamente. Posteriormente, el aceite se lava en la centrífuga vertical, mientras que el orujo sirve de base para la industria extractora.

15 Sin embargo, el problema en relación a estos residuos no ha sido aún solucionado. Los efluentes del sistema de producción de aceite de oliva de dos fases presentan todavía valores significativamente elevados de materia orgánica, detectados mediante la medida de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y la demanda química de oxígeno  
20 (DQO), entre 0,8 y 2,2 g/L en el agua residual de lavado de las aceitunas y entre 4 hasta incluso 18 g/L en el efluente del proceso de centrifugación. Por otra parte, la carga orgánica del alpeorujo es hasta más de diez veces superior.

25 En la actualidad se trabaja en la búsqueda de soluciones viables desde el punto de vista económico y aplicables a nivel industrial. Hasta el momento, se ha propuesto un abanico de procesos para solventar la gestión y tratamiento de estos residuos, desarrollando recientemente nuevas tecnologías para reducir su contaminación por procedimientos físicos, químicos y biológicos, así como combinaciones de ellos. [Sánchez, S., Martínez, M.E., Espejo, M.T., Pacheco, R., Espinola, F., Hodaifa, G., 2001. *Mixotrophic culture of*  
30 *Chlorella pyrenoidosa with olive-mill wastewater as the nutrient medium*. Journal of Applied Phycology 13 (5), pp. 443–449] realizaron un primer intento de aprovechamiento de las aguas residuales del proceso de centrifugación de tres fases (alpechín) en la producción de la biomasa de la microalga *Chlorella Pyrenoidosa*. Con posterioridad, [Hodaifa, G., Eugenia-Sánchez, M., Sánchez, S., 2008. *Use of industrial wastewater from olive-oil extraction for biomass production of Scenedesmus obliquus*. Bioresource  
35 Technology 99, pp. 1111-1117] estudiaron el posible aprovechamiento de las aguas

residuales de la industria oleícola que operan con el proceso de tres fases en la producción de la biomasa de la microalga de *Scenedesmus Obliquus*. Entre las soluciones propuestas, los procesos biológicos han demostrado una baja efectividad y por tanto no han sido escalados a nivel industrial, debido a la resistencia de estos  
 5 efluentes a la degradación biológica [Taccari, M., Ciani, M., 2011. *Use of Pichia fermentans and Candida sp. Strains for the biological treatment of stored olive mill wastewater*. *Biotechnoly Letters* 33, pp. 2385-2390].

Entre otros tratamientos propuestos encontramos procesos de evaporación natural o  
 10 forzada [Paraskeva P., Diamadopoulos E., 2006. *Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: A review*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, pp. 1475-1485], tratamientos con limos y arcillas [Aktas, E. S., Imre, S., Esroy, L., 2001. *Characterization and lime treatment of olive mill wastewater*. *Water Research* 35, pp. 2336-2340], compostaje [Papadimitriou, E. K., Chatjipavlidis, I., Balis, C., 1997. *Application of composting to olive mill wastewater treatment*. *Environmental Technology*  
 15 18 (1), pp. 101-107], coagulación-floculación [Sarika, R., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2005. *Treatment of olive mill effluents. Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes*. *Environmental International* 31, pp. 297-304] y electrocoagulación [Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A. S., Öğütveren, Ü. B., 2006. *Electrocoagulation of olive mill wastewaters*. *Separation and Purification Technology*, 52  
 20 (1), pp. 136-141].

Sin embargo, la complejidad, baja eficiencia y/o costes de implantación y operación elevados han impedido la transferencia de estos tratamientos a nivel industrial.

#### Valorización de residuos de almazaras

Muchos de los procesos propuestos para el tratamiento de los residuos de la industria oleícola resultan demasiado costosos, y este sector, compuesto por pequeñas fábricas,  
 30 no está dispuesto a asumir estos costes elevados. Sin embargo, dichos residuos pueden ser una fuente de antioxidantes naturales (polifenoles) muy importante y potencialmente viable económicamente. Sólo un 2 % del contenido fenólico total de las aceitunas se transfiere a la fase oleosa, perdiéndose la mayor cantidad en los residuos derivados. Los compuestos polifenólicos poseen excelentes propiedades antioxidantes,  
 35 antimicrobianas y anticarcinogénicas, favoreciendo la eliminación de radicales libres en las células y proveyendo protección contra el estrés oxidativo en biomoléculas como las

proteínas, los lípidos y el ADN. Otros compuestos polifenólicos con propiedades antioxidantes muy importantes presentes en los residuos residuales de la industria oleícola son el ácido vanílico, cafeico, p-cumárico, procatequínico, oleico y maslínico, oleuropeína, así como tirosol, aglicón, luteolina y ligstrósido, entre otros.

5

Hasta la fecha, estos compuestos, altamente demandados por los sectores agroalimentario, cosmético, farmacéutico y biotecnológico, se han venido sintetizando por procesos químicos, lo que contribuye a elevar aún más su precio en el mercado.

10

Además, si los compuestos polifenólicos permanecen en estos residuos sin ser tratados, se oxidan y/o polimerizan gradualmente, haciendo a estos efluentes altamente fitotóxicos y recalcitrantes a la degradación biológica. Por lo tanto, la recuperación de la fracción polifenólica puede proveer no sólo beneficios económicos, sino también disminuir la toxicidad para favorecer el ulterior tratamiento y vertido.

15

En el sistema de extracción de aceite de oliva de tres fases, se obtiene aproximadamente una producción de orujo entre 60 - 75 % y 25 - 30 % de alpechín. El orujo contiene un 25 - 35 % de humedad, 8 - 10 % de aceite y hasta un 1,5 % en peso de compuestos polifenólicos, siendo este porcentaje entorno al 0,4 - 0,7 % en el alpechín. En el sistema de extracción de dos fases el rendimiento de alpeorujo es del 70 - 80 %, conteniendo 55 - 70 % de humedad, hasta 6 % de aceite y aproximadamente 0,4 % de compuestos polifenólicos, mientras que estos porcentajes son inferiores en más de un 50 % en el agua de lavado del aceite. Algunas almazaras están provistas de sistemas de separación el hueso de aceituna, bien antes del proceso de extracción o posteriormente del alpeorujo u orujo. Habitualmente, el alpeorujo contiene entre un 10 - 20 % en peso de hueso de aceituna, en función de la variedad de aceituna y del tamaño de luz del clasificador o tamiz utilizado.

20

25

30

35

Se han propuesto varios métodos hasta la fecha para lograr la recuperación de los compuestos polifenólicos presentes en estas aguas residuales, como la extracción con disolventes [Bertin, L., Ferri, F., Scoma, A., Marchetti, L., Fava, F., 2011. *Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction*. Chemical Engineering Journal 171 (3), pp. 1287-1293]. Nuestro Grupo de Investigación, en ensayos preliminares con aguas residuales de centrifugación de dos fases, ha detectado, mediante extracción con distintos disolventes (etil acetato, hexano, etanol) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, niveles

significativos de concentración principalmente de tirosol e hidroxitirosol, así como de 3,4-dihidroxifenilglicol, pirocatecol, oleuropeína y ácido oleico. Otros métodos propuestos son adsorción con resinas, extracción con fluidos supercríticos, el uso de micropartículas y biofiltros, extracción en punto de nube y extracción asistida por ultrasonidos [Víctor-Ortega, M.D., Ochando-Pulido, J.M., Martínez-Férez, 2016. *Performance and modeling of continuous ion exchange processes for phenols recovery from olive mill wastewater*. Process Safety and Environment Protection 100, 242–251].

No obstante, los elevados costes y/o baja eficiencia de la mayoría de dichas propuestas ha impedido su escalado industrial definitivo. Entre las mismas, la extracción líquido-líquido con disolventes parece a priori la de más sencilla operación y escalado en las pequeñas almazaras existentes en los países de la Cuenca Mediterránea. Sin embargo, presenta el inconveniente de la utilización de disolventes orgánicos, que además de resultar muy costosos pueden generar problemas adicionales de índole medioambiental e inconvenientes de seguridad y complicada recuperación para su reutilización. En este sentido, la patente ES 2282027 B1 describe un procedimiento para la obtención industrial de extracto de ácido oleanólico y maslínico a partir de productos sólidos de almazaras, para su uso como productos naturales en medicina veterinaria. Por su parte, la patente ES 2291111 B1 describe un método de aprovechamiento de biofenoles de los residuos de almazaras mediante extracciones selectivas con disolventes.

#### Soluciones para la eliminación y aprovechamiento de residuos que emplean filtración

La patente US 6361803 B1 describe un método para la extracción de composiciones antioxidantes de aceitunas, pulpa de aceitunas, aceite de oliva, y agua residual del proceso de producción del aceite de oliva, mediante una matriz sólida para atrapar componentes antioxidantes, cuyo posterior lavado con disolventes polares orgánicos arrastraría los componentes antioxidantes.

La solicitud de patente EP 1369407A1 describe un método para la extracción de hidroxitirosol a partir de sub-productos del olivar, mediante métodos de separación cromatográficos en extractos acuosos con resinas de intercambio iónico y adsorbentes poliméricos seleccionados según polaridad y tamaño molecular, resultando en el aislamiento de un compuesto polifenólico único, para su utilización en aplicaciones agroalimentarias.

En este respecto, la tecnología de membranas, que comprende la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI), puede ofrecer una serie de ventajas en comparación con los procesos de separación convencionales, erigiéndola en una tecnología muy prometedora para el objetivo de recuperar la fracción polifenólica contenida en las aguas residuales de la industria oleícola y la remediación de estos efluentes.

Entre las importantes ventajas de la tecnología de membranas podemos destacar que es una tecnología verde y limpia puesto que no implica el empleo de reactivos químicos, tales como disolventes, para conseguir la separación y concentración; sus menores costes de capital y consumo energético que la mayoría de los procesos de separación convencionales, pero aun así garantizando una alta capacidad de purificación, selectividad y factor de recuperación; y también un fácil escalado industrial en virtud de su naturaleza modular, así como su diseño y operación sencillos, y bajos requerimientos de mantenimiento. Además, los procesos de membrana pueden ser proyectados para la recuperación de compuestos específicos, mediante la selección apropiada del material de la membrana y tamaño de poro adecuado, y con esta finalidad también pueden ser cargadas superficialmente en función del pH de la disolución, añadiendo de este modo a la exclusión por impedimento estérico un factor selectividad por efecto de carga electrostática muy relevante.

Un proceso para la reducción de la alta carga orgánica del alpechín de tres fases fue propuesto por [Borsani, R., Ferrando, B., 1996. *Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries*. Desalination 108, 281–286], consistente en una primera etapa de eliminación de sólidos en suspensión y aceite, ultrafiltración tangencial (membrana polisulfona de tamaño de corte de 30 kDa) y finalmente un tratamiento biológico de doble etapa, consiguiéndose una reducción media de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y de la demanda química de oxígeno del 65 - 70 % (DQO). Otro proceso de tratamiento del alpechín de tres fases [Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. *An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater*. J. Membr. Sci. 206, 519-531] consiste en un sistema integrado de centrifugación - para la reducción de sólidos en suspensión - seguida de ultrafiltración (membrana de polisulfona de 17 kDa), alcanzando hasta 80 % y 90 % de reducción global de la concentración de sólidos en suspensión y DQO, respectivamente. Algunos estudios preliminares con membranas para la recuperación de compuestos polifenólicos de bajo peso molecular han sido ya



propuestos: [Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., Drioli, E., 2013. *Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques*. J. Hazard. Mater. 248, 185–193], [Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E., 2010. *Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system*. Water Res. 44, 3883–3892], [Conidi, C., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2014. *Integrated membrane system for the production of phytotherapics from olive mill wastewaters*. J. Membr. Sci. 454, 322–329], [Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., 2007. *Membrane processing for olivemill wastewater fractionation*. Desalination 213, 218-229]. Como contrapunto, en ambos procesos se evidenció una rápida e irreversible colmatación de las membranas, que provoca la disminución de la productividad de las mismas y por tanto compromete seriamente la viabilidad económica del proceso.

En las solicitudes de patente EP 1773721 B1 y WO 2008/067976 A1 se propone la recuperación de compuestos químicos de las aguas residuales de la industria oleícola mediante una etapa de ajuste del pH seguida de hidrólisis enzimática, separación las partículas y sólidos en suspensión para obtener un producto líquido clarificado, y finalmente el tratamiento de éste por microfiltración (preferiblemente con membranas cerámicas de 23 canales, de tamaño de poro entre 0,1- 1,4  $\mu\text{m}$ ), ultrafiltración (preferiblemente con membranas poliméricas de polisulfona, acetato de celulosa regenerada o polietersulfona-poliamida, en espiral, de tamaño molecular entre 1 - 20 kDa), nanofiltración (preferiblemente con membranas poliméricas tamaño de corte entre 150 y 250 Da, en configuración espiral) y ósmosis inversa (preferiblemente con membranas poliméricas de poliamida compuesta, de alto rechazo salino, en configuración espiral), dando lugar a una fase retenido rica en polifenoles y agua purificada como permeado.

La solicitud EP 2044848 A1 describe un proceso de tratamiento del agua residual de vegetación del alpeorujo de dos fases, para recuperar un concentrado polifenólico y agua purificada mediante procesos de separación mecánicos combinados con membranas. El proceso propuesto comprende la des-humidificación del alpeorujo mediante centrifugación horizontal (hasta reducir la humedad a un 40 - 55 %) y extracción del aceite residual con disolventes orgánicos (hexano), tras lo cual se adicionan aditivos y/o floculantes para facilitar la separación de la fase sólida de la líquida por sedimentación, centrifugación horizontal y/o vertical y filtración, y finalmente

ultrafiltración (entre 50 y 60 °C) y nanofiltración, todas ellas finalizadas en diafiltración, y por último oxidación biológica.

5 EP 2338500 A1 propone un proceso de obtención de una solución concentrada o polvo consistente en distintos compuestos biológicamente activos (como oleuropeína, hidroxitirosol, verbacósido y pigmentos antociánicos) de residuos de la industria oleícola, en particular hojas y residuos de poda, pulpa de aceituna y orujo, mediante la integración de extracción simple en frío o caliente o neumática (preferiblemente con disoluciones hidro-alcohólicas, entre 60 y 95 °C), seguida de separación por membranas de microfiltración (membranas poliméricas de polisulfona, acetato de celulosa regenerada o nylon en configuración espiral, o cerámicas tubulares de alúmina internamente cubierta de zirconia o dióxido de titanio, de tamaño de poro entre 0,1- 3 µm, con entre 8 y 85 canales, temperatura de operación entre 45 y 50 °C, presión entre 5 y 6 bar), ultrafiltración (preferentemente con membranas espirales, con un tamaño de corte entre 0,5 - 50 kDa), nanofiltración (tamaño de corte entre 150 y 250 Da, en configuración espiral) y ósmosis inversa (en configuración espiral, de alta o baja salinidad, preferiblemente un máximo de 35 bar de presión operativa y hasta 60 °C de temperatura, con espaciadores de tamaño de luz entre 0,51 - 0,97 mm), finalmente completada con una etapa de refinamiento de los concentrados de las etapas de UF y NF mediante resinas cromatográficas

25 EP 2526785 A1 describe un proceso para la obtención de un extracto rico en compuestos biológicamente activos de alto peso molecular (> 500 Da) a partir del agua de vegetación y el orujo del proceso de molienda de la aceituna. El método combina métodos de pretratamiento físico-químicos y enzimáticos, tecnología de membranas de microfiltración (membranas cerámicas tubulares de tamaño de poro entre 0,1- 1,4 µm, con entre 8 y 85 canales, temperatura de operación entre 45 y 50 °C, presión entre 5 y 6 bar) y finalmente evaporación a vacío, obteniéndose un extracto caracterizado por una composición y propiedades específicas para su aplicación en los campos de las industrias de cosmética, alimentación y fitoterapia.

35 La patente ES 2277490 B1 describe un proceso de industrialización de alpeorujo fresco mediante deshidratación por centrifugación (entre 35 y 45 °C durante 40 - 60 minutos), de la cual la fracción líquida se centrifuga para separar sólidos y obtener un alpeorujo bruto para su sometimiento a centrifugado, tratamiento biológico fermentación alcohólica y filtrado, y finalmente es concentrado mediante un evaporador de múltiple

efecto a vacío (85 °C), obteniéndose un concentrado para múltiples aplicaciones, y por otra parte agua condensada que se somete a una columna depuradora de volátiles para separar el alcohol del agua, que finalmente serán depurada mediante columnas depuradoras.

5

En otra patente, ES 2374 675 B1, se describe un dispositivo y procedimiento para el tratamiento y aprovechamiento de subproductos de la obtención del aceite de oliva (alpeorujo u orujo), que comprende un precalentamiento (entre 100 y 200 °C durante un máximo de 180 minutos) de los mismos y posterior introducción en un reactor para su calentamiento directo con vapor de agua (presión entre 3 y 11 bares) y/o indirecto a través de una pared calefactora, y extracción de la fase volátil por condensación, y seguidamente se efectúa una separación en una centrífuga horizontal de tres fases.

10

15

En WO 2006/005986 A1 se detalla un proceso para obtener un concentrado en polifenoles oleicos de los sub-productos sólidos o semi-sólidos de almazaras usando un disolvente polar (temperatura máxima 85 °C durante 3 a 5 horas, ratio sub-producto/disolvente de 1/3 a 1/30) e hidrólisis enzimática (con estearasa y  $\beta$ -glucosidasa, temperatura entre 50 y 60 °C, pH entre 4 y 6,5), seguida de la extracción de polifenoles de dicha mezcla y posterior concentrado de la disolución por medio de ultrafiltración (tamaño de poro entre 0,01- 0,1  $\mu$ m) y nanofiltración (fibra hueca o espirales, tamaño de poro entre 1-10 nm) y finalmente destilación a vacío y secado por spray-dry (temperatura máxima 70 °C).

20

25

En WO 2007/013032 A2 se propone un proceso para la obtención de un concentrado rico en hidroxitirosoles a partir de los residuos y subproductos sólidos del olivar, mediante una etapa inicial de extracción preferentemente con mezclas hidroalcohólicas, seguida de otra etapa posterior de extracción con fluidos supercríticos (con CO<sub>2</sub> supercrítico a una temperatura entre 30 y 80 °C y presión entre 8 y 20 MPa), combinada con nanofiltración (tamaño de poro medio de la membrana de 300 Da, presión de operación entre 1.0 - 1.5 MPa) y ósmosis inversa (4.0 - 6.0 MPa), individual o integralmente, y finalmente una etapa de secado por atomización, liofilización o evaporación.

30

35

Por tanto, la necesidad de encontrar soluciones más eficaces y sostenibles para el tratamiento de estos efluentes es urgente, teniendo en cuenta la cada vez más exigente legislación en materia de tratamiento de aguas residuales y vertidos. En todas las invenciones descritas previamente se propone la adición de una corriente externa

(disolvente), lo que supone la generación de una nueva corriente residual. Por el contrario, con la presente invención no se genera corriente residual adicional alguna, puesto que son las propias corrientes residuales generadas en la almazara las que se procede a mezclar entre sí.

5

## **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de residuos procedentes de almazaras que permite obtener subproductos de interés industrial con alto valor añadido. Este procedimiento es sencillo, seguro y eficiente técnica, energética y por tanto económicamente, emplea tecnologías limpias consideradas “verdes”, evitando en todo momento la introducción de reactivos en el proceso.

15 Más concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de residuos procedentes de almazaras que comprende una primera etapa de mezcla de residuos sólidos y líquidos, tras la cual se procede a una etapa de extracción líquido-sólido de compuestos de interés, en la que la fase extractante es agua; procediendo a continuación a un proceso de separación sólido-líquido (S/L), de la cual se obtienen una  
20 fase sólida y una líquida que a su vez está compuesta por una fase acuosa altamente enriquecida en compuestos de interés (principalmente compuestos polifenólicos), más una fase oleosa compuesta por aceite de oliva residual.

El procedimiento propuesto evita la introducción de corrientes o reactivos adicionales en el proceso, reutilizando las propias corrientes de subproducto del proceso productivo para  
25 obtener una corriente rica en compuestos antioxidantes de alto valor añadido, así como una corriente con una carga orgánica minimizada para su reutilización en regadío o vertido, desprovista de la alta carga orgánica de los residuos de partida.

A diferencia de las invenciones citadas en la sección anterior, la presente invención permite realizar el tratamiento de los residuos y conseguir su aprovechamiento sin  
30 introducir ninguna corriente adicional en el proceso, sino reutilizando las propias corrientes subproducto del proceso productivo para obtener una corriente rica en compuestos antioxidantes de alto valor añadido (con un perfil en compuestos polifenólicos heterogéneo sinérgico) y una corriente con una carga orgánica reducida para su reutilización en regadío o vertido, en el que se obtiene un concentrado  
35 heterogéneo y rico en hidroxitirosol que presenta propiedades altamente antioxidantes,

antimicrobianas, antiinflamatorias y anticarcinogénicas, que permiten compensar el coste del proceso de tratamiento de esos efluentes.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

**Figura 1.-** Diagrama que representa las tres etapas que comprende el procedimiento de la invención. (E1) representa la etapa de mezclado de residuos sólidos (RS) y líquidos (RL). (E2) representa la etapa de extracción líquido-sólido de compuestos, realizada en un tanque de mezclado, (T). (E3) representa la etapa de separación sólido-líquido que da lugar a subproductos aprovechables industrialmente en fase sólida (FS) y fase líquida (FL).

10

**Figura 2.-** Diagrama que representa la tercera etapa del procedimiento de la invención junto con una etapa adicional (S) de separación de las fases acuosa (FL1) y oleosa (FL2).

15

**Figura 3.-** Diagrama que representa la tercera etapa del procedimiento de la invención junto con una etapa adicional (S) de separación de las fases acuosa (FL1) y oleosa (FL2) y una última etapa de nanofiltración que da lugar a subproductos (P) con alto contenido en polifenoles y un residuo líquido (R) con carga polifenólica minimizada.

20

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

### Definiciones

25

El concepto “*residuos procedentes de almazaras*” engloba a los residuos producidos por la obtención de aceite de oliva y de la producción de aceituna de mesa. A modo de ejemplo, se consideran “residuos procedentes de almazaras” el orujo, el alpeorujo, el hueso de aceituna, el alpechín, el agua de lavado de aceitunas, el agua de lavado del aceite y la salmuera. Entre los residuos de las almazaras, a efectos de la presente invención, se distingue residuos sólidos y residuos líquidos. Se considerarán “*residuos líquidos*” a aquéllos cuyo contenido en humedad supere el 80%, como el agua de lavado de aceite o de aceitunas, la salmuera o el alpechín; mientras que el término “*residuos sólidos*” se refiere a aquellos cuyo contenido en agua es igual o inferior al 80%, como el orujo, el alpeorujo, o el hueso de aceituna.

30

35

El término "comprende", que también podrá interpretarse como "consiste en", y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

### **Procedimiento de la invención**

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de residuos procedentes de almazaras, en adelante "procedimiento de la invención" (Figura 1), que comprende las siguientes etapas:

- Mezcla (E1) de residuos sólidos (RS) y residuos líquidos (RL) procedentes de almazaras
- Extracción (E2) líquido-sólido de compuestos, caracterizada porque la fase extractante comprende al menos un 5% de agua, preferentemente más de un 15% de agua, más preferentemente entre un 20 y un 30% de agua, y aún más preferentemente en torno a un 25% de agua.
- Separación (E3) sólido-líquido (S/L), por la que se separan el producto resultante de la fase anterior en una fase sólida y una fase líquida.

Mediante este procedimiento, tras la separación sólido líquido se obtienen una fase sólida (FS) y una líquida (FL) que a su vez está compuesta por una fase acuosa altamente enriquecida en compuestos de interés (principalmente compuestos polifenólicos), más una fase oleosa compuesta por aceite de oliva residual.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende una etapa de agitación/homogeneización tras la etapa de la mezcla de residuos.

Pasamos a continuación a exponer el procedimiento de forma más detallada:

#### **Mezcla de residuos sólidos y residuos líquidos procedentes de almazaras (E1)**

En este sentido ejemplos de residuos líquidos son el agua de lavado de aceitunas, el agua de lavado del aceite, el alpechín y la salmuera empleada en el procesado de aceitunas de mesa. Por otro lado, ejemplos de residuos sólidos son el orujo, el alpeorujo o el hueso de aceituna.

Los residuos sólidos (RS) y líquidos (RL) se mezclarán preferiblemente en una proporción entre 1:1 y 1:12, más preferiblemente entre 1:1 y 1:6, y aún más preferiblemente entre 1:1 y 1:4. Así, para cada litro, L, de residuos sólidos se añadirá a la mezcla entre 1 y 12 L de residuos líquidos, preferentemente entre 1 y 6L, más preferentemente entre 1 y 4L.

En una realización particular, destinada a almazaras que operan con el sistema de dos fases, se procederá al mezclado del residuo sólido, alpeorujo, obtenido como subproducto de la centrifugación horizontal de la pasta de aceituna, con la fase líquida obtenida a la salida de la centrífuga vertical del proceso de lavado del aceite (agua de lavado del aceite).

En otra realización particular, para almazaras que operen con el sistema de tres fases, se mezcla el orujo (residuo sólido) con el alpechín (residuo líquido), ambos generados en este caso en el proceso de centrifugación vertical.

De forma preferente, los residuos de las almazaras que se pretenden tratar se recogerán directa e inmediatamente a la salida del decantador horizontal y la centrífuga vertical, respectivamente, durante el proceso en continuo de obtención del aceite de oliva en las propias almazaras, para evitar procesos de auto-fermentación de los residuos que alteren la composición de los mismos que actuarían aumentando por un lado su fitotoxicidad y por el otro causando la pérdida de compuestos de alto valor añadido.

De forma opcional, el residuo sólido podrá ser previamente deshuesado antes de ser introducido en el tanque de mezcla.

De forma preferente, la mezcla de los residuos sólidos y líquidos se somete a agitación para conseguir una solución homogénea. Para ello, la mezcla se realizará preferentemente en un tanque de mezclado equipado con un agitador. Este agitador puede ser un agitador tipo hélice o tipo turbina, con varios elementos hélice o turbina a lo largo del eje longitudinal del agitador para una mezcla homogénea y perfecta de las fases sólida y líquida.

Extracción líquido-sólido de compuestos (E2)

A continuación, tiene lugar la etapa de extracción sólido-líquido (E2) en cualquier recipiente apto para llevar a cabo la fase de extracción, en adelante “tanque de mezclado” (T). En esta etapa se extraen compuestos de interés como, por ejemplo, compuestos bioactivos como hidroxitirosol, tirosol, 3,4-dihidroxifenilglicol, oleuropeína o pirocatecol.

5 Esta etapa se caracteriza porque la fase extractante comprende al menos un 5% de agua, preferentemente más de 10%, más preferentemente entre un 20 y un 30% de agua y aún más preferentemente en torno al 25% de agua.

10 De forma preferente, la fase extractante consiste únicamente en el agua contenida en los residuos mezclados.

15 En una realización particular, la fase extractante consiste mayoritariamente en el agua de lavado del aceite (fase líquida) y la fase extracto es el alpeorujo (fase sólida). Esta realización es particularmente conveniente si los residuos proceden de almazaras de dos fases.

20 En otra realización particular, conveniente si los residuos proceden de almazaras de tres fases, la fase extractante consiste mayoritariamente en el agua de lavado de las aceitunas.

25 De forma preferente, la duración del proceso de extracción sólido-líquido deberá estar comprendido entre 0,5 y 24 horas, preferiblemente entre 1 y 12 horas, más preferiblemente entre 1,5 y 4 horas. Asimismo, la velocidad de agitación deberá estar comprendida entre 20 - 1000 rpm, preferiblemente entre 20 - 500 rpm, preferiblemente entre 40 - 200 rpm, para asegurar un contacto lo más homogéneo posible en la interfase sólido-líquido.

30 Durante la etapa de extracción sólido-líquido de la fase extracto por la fase extractante la temperatura se mantiene preferentemente en un valor comprendido entre 15 - 50 °C, más preferiblemente entre 15 - 40 °C, y aún más preferiblemente entre 20 - 40 °C.

35 Esta temperatura se encuentra en el mismo rango que la temperatura de salida de los subproductos líquido y sólido en los procesos de producción de aceite (centrífugas vertical y horizontal) y por tanto no es necesario un calentamiento adicional en esta etapa, asegurando de este modo la eficiencia económica del proceso propuesto, en comparación con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica.



Si fuese necesario, para conseguir mantener la temperatura se emplean preferentemente medios de calefacción indirecta evitando los sistemas de calefacción directa, como sistemas de calefacción con vapor de agua, que darían lugar a la dilución de la mezcla.

Al mantener la temperatura, durante el proceso de extracción, dentro de los intervalos mencionados, se evita la pérdida de compuestos polifenólicos por volatilización o degradación.

En dicha etapa de extracción sólido-líquido, el tanque de mezclado estará, preferentemente, sellado herméticamente, para evitar la pérdida de compuestos bioactivos volátiles durante las etapas referidas de mezclado y extracción. Al final de la etapa de extracción sólido-líquido, la concentración de compuestos fenólicos totales extraída en la fase líquida será entre 5 y 10 veces mayor que la del efluente de partida (agua de lavado de aceite o aceitunas, salmuera o alpechín), llegando en algunos casos a ser 15 veces superior.

La forma de llevar a cabo la fase de extracción permite evitar añadir reactivos adicionales en el proceso, reutilizando los propios subproductos del proceso productivo para obtener, al final del procedimiento de la invención, un subproducto rico en compuestos antioxidantes de alto valor añadido, y por otro, un residuo acuoso con una carga orgánica minimizada que puede ser utilizada en regadío o vertido.

Tampoco es necesario añadir ningún disolvente exógeno orgánico o de otra índole, con las consiguientes ventajas económicas, medioambientales y de seguridad que esto supone respecto de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

#### Separación sólido-líquido (S/L) (E3)

En esta etapa (E3) se realiza un proceso separación por densidades o, preferentemente, un proceso de filtración, preferentemente un proceso de filtración usando vacío o centrifugación o una combinación de cualquiera de los procesos anteriores en cualquiera de las secuencias posibles, que da lugar a dos fases: una fase sólida (FS), compuesta mayoritariamente por alpeorujos u orujos agotados, entendiéndose como tal un residuo sólido con una cantidad despreciable o industrialmente no rentable de

compuestos de interés como polifenoles, y una fase líquida (FL) que a su vez está compuesta por una fase acuosa enriquecida en compuestos polifenólicos, y una fase oleosa.

5 La fase sólida (principalmente orujo o alpeorujo agotado) supondrá entre un 25 - 35 % en peso respecto del peso inicial de los residuos sólidos (alpeorujo u orujo) y líquidos (agua de lavado de aceite o aceitunas). La fase sólida podrá ser llevada a compostaje (para obtención de fertilizantes) o a digestión anaerobia (para obtención de biogás y/o biohidrógeno).

10

En una realización particular, la separación sólido-líquido se lleva a cabo mediante filtración usando vacío, ésta se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente, con un filtro de tamaño comprendido entre 1 - 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 1 - 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 50 - 100  $\mu\text{m}$ . Mediante la filtración a vacío se obtienen principalmente dos fases, (FS) una fase sólida y (FL) una fase líquida a su vez compuesta por una fase acuosa (FL.1) altamente enriquecida en compuestos bioactivos de interés (principalmente compuestos polifenólicos), más una fase oleosa (FL.2) compuesta por aceite de oliva residual extraído de ambos residuos iniciales, sólido y líquido.

15

20

En otra realización particular la separación sólido-líquido se realiza mediante centrifugación. La centrifugación se lleva a cabo a temperatura ambiente, en un decánter horizontal o vertical, preferiblemente en una centrífuga vertical, a una velocidad angular comprendida entre 100 - 10000 rpm, preferiblemente entre 200 - 5000 rpm, preferiblemente entre 1000 - 5000 rpm. Mediante la centrifugación se obtienen dos fases, (a) una sólida, que quedará en la parte inferior, y una (b) líquida a su vez compuesta por (b.1) una fase acuosa altamente enriquecida en compuestos bioactivos de interés que quedará en la parte intermedia, más (b.2) una fase oleosa compuesta por aceite de oliva residual extraído de ambos residuos sólido y líquido iniciales, que quedará en la parte superior, por diferencia de densidades.

25

30

### **Etapas adicionales**

El procedimiento de la invención puede optimizarse mediante la realización de varias etapas adicionales:

35

Separación de fase oleosa y fase acuosa (Figura 2, S)

5 En una realización particular el procedimiento de la invención comprende una etapa que separa una fase acuosa y una fase oleosa de la fase líquida obtenida tras la separación sólido-líquido.

10 Tras la etapa de separación S/L, la fase líquida resultante se mantiene en reposo de forma que la fase oleosa (FL.2) permanecerá en la parte superior de la suspensión sólido-líquido por diferencia de densidades (menor densidad del aceite respecto la fase acuosa), podrá ser retirada y recogida fácilmente mediante un sistema mecánico para su uso como aceite de oliva virgen, ya que no ha sufrido ningún proceso de tipo químico, y supondrá entre un 1 % y un 10 % p/p respecto la mezcla sólido - líquido inicial, preferentemente alpeorujo u orujo mezclados con agua de lavado de aceite o aceitunas.

15 La fase acuosa (FL.1) obtenida por el procedimiento de la invención, situada en la parte inferior, será dirigida a una etapa posterior de membrana para su fraccionamiento y concentración una vez separada la fase oleosa como se ha descrito. La fase acuosa obtenida supondrá entre un 65 % y un 75 % en peso respecto del peso inicial de la mezcla se residuos sólidos y líquidos.

20 Si tras la separación S/L quedasen residuos sólidos dispersos en la fase líquida, estos se depositarán por sedimentación en la parte inferior de depósito y se incorporarán al resto de la fase sólida obtenida en la etapa E3 tras la obtención de la fase acuosa.

25 Al final de la etapa de separación S/L, la concentración de compuestos fenólicos totales extraída en la fase acuosa será entre 10 y 20 veces mayor que la de los residuos líquidos de partida, llegando en algunos casos a ser 30 veces superior.

Nanofiltración

30 En otra realización particular, la fase líquida obtenida tras la etapa de separación S/L, y en particular las fases acuosa y oleosa, preferentemente la fase acuosa, se fracciona y concentra mediante nanofiltración, obteniéndose un producto con alta concentración en compuestos polifenólicos.

35

En el caso de la fase acuosa se puede obtener un producto con una concentración de entre 500 mg/L y 3000 mg/L, mayoritariamente hidroxitirosol, y perfil polifenólico heterogéneo.

5 Así, en una realización particular (Figura 3), la fase acuosa obtenida por separación, será sometida ulteriormente a una etapa de nanofiltración mediante membrana para su fraccionamiento y concentración, purificándola respecto de otros compuestos existentes en la mezcla.

10 La etapa de nanofiltración para llevar a cabo el fraccionamiento y concentración (purificación) de la fase acuosa consistirá en una operación de nanofiltración, con módulos de membranas bien en configuración plana, espiral, o tubular, preferiblemente en configuración espiral, con membranas de nanofiltración bien poliméricas o cerámicas, preferiblemente poliméricas.

15 La etapa de nanofiltración se llevará a cabo en modo por cargas o en semicontinuo, a una temperatura comprendida entre 15 - 50 °C, preferiblemente entre 15 - 40 °C, preferiblemente entre 20 - 40 °C, y a una presión de trabajo media-baja, entre 1 - 40 bar, preferiblemente entre 5 - 30 bar, preferiblemente entre 5 - 20 bar, en línea con las  
20 temperaturas de las etapas anteriormente descritas, para asegurar la eficiencia energética del proceso propuesto.

Aunque estudios previos han señalado que los métodos por membrana carecen de eficiencia técnica y económica cuando se utiliza alpechín como material de partida, en el proceso propuesto se ha encontrado sorprendentemente que la inclusión de las  
25 etapas previas a esta etapa, descritas con anterioridad, potencian la eficacia de la etapa de nanofiltración propuesta. Sin la eliminación de los sólidos en suspensión y fase oleosa conseguida en dichas etapas previas, la membrana tiende a colmatarse rápidamente, haciendo ineficiente el proceso propuesto. Además, el rango de temperaturas indicado es clave para evitar dañar la matriz, con la consiguiente pérdida  
30 de compuestos polifenólicos por volatilización o degradación, y además dicha temperatura durante el proceso de extracción se encuentra en el mismo rango que la temperatura de salida de los subproductos líquido y sólido en la centrífuga vertical y horizontal, respectivamente, y en el rango de las etapas previas propuestas, por tanto no es necesario un ulterior calentamiento en esta etapa de nanofiltración, asegurando  
35 de este modo la eficiencia económica del proceso propuesto, en comparación con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En este sentido es importante

señalar que estudios propuestos en el estado de la técnica operan a temperaturas muy elevadas, lo cual conlleva la degradación y pérdida de dichos compuestos bioactivos.

5 Al final de la etapa de nanofiltración de la fase acuosa, se obtendrá un residuo líquido (R) con una carga orgánica minimizada que puede ser vertido sin problemas o utilizado en regadío ya que su contenido en sólidos en suspensión y carga orgánica es inferior a 500 mg/L y 1500 mg/L; y un subproducto (P) en el que la concentración de compuestos fenólicos totales será entre 10 y 35 veces superior a la del efluente de partida, preferentemente entre 20 y 35 veces superior, donde el hidroxitirosol representará entre 10 un 5 - 10 % de la concentración total, llegando en algunos casos hasta el 15 %.

15 El concentrado obtenido presenta propiedades altamente antioxidantes, antimicrobianas, antiinflamatorias y anticarcinogénicas, con una alta concentración en compuestos polifenólicos de bajo peso molecular, particularmente en hidroxitirosol, pero con un perfil polifenólico heterogéneo y sinérgico, tal que le confiere una actividad biológica superior a la observada para hidroxitirosol aislado.

20 Este concentrado rico en hidroxitirosol podrá presentar una forma líquida, o bien sólida o en polvo mediante secado con spray-dry o liofilización. El concentrado rico en hidroxitirosol puede opcionalmente presentarse en forma de emulsión o vehiculizada en forma de nanopartículas sólidas lipídicas, posibilitando y potenciando su incorporación posterior en matrices sólidas o líquidas de carácter hidrofílico o lipofílico.

#### 25 Deshuesado previo

30 De modo previo a la etapa de mezcla y extracción sólido-líquido, la fase extracto (alpeorujo u orujo) podrá ser total o parcialmente deshuesada antes de acceder al reactor, haciéndola atravesar un tamiz con un tamaño de luz comprendido entre 0,1 - 5 mm, preferiblemente entre 0,1 - 3 mm, preferiblemente entre 0,5 - 2 mm, posibilitando además así la recuperación de los huesos de aceituna para su posterior uso directo o indirecto (pellets) para producción de energía.

#### 35 Hidrólisis Ácida

De manera opcional, y de modo previo, simultáneo o posterior a la etapa de extracción sólido-líquido de compuestos de interés de la fase extracto y la fase extractante se podrá llevar a cabo una etapa de hidrólisis ácida de la mezcla sólido-líquido, consistente en la adición un agente ácido bien (a) a la mezcla de residuos sólidos y líquidos, o bien (b) a los residuos líquidos (en una realización particular, agua de lavado del aceite) previamente a su mezclado con los residuos sólidos (en una realización particular, alpeorajo).

La etapa de hidrólisis ácida se llevará a cabo a temperatura ambiente, o bien a la temperatura del proceso de extracción sólido-líquido.

El agente ácido añadido en la etapa de hidrólisis es un ácido de grado alimentario, preferiblemente seleccionado entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido cítrico.

La finalidad de esta etapa es evitar la auto-fermentación de los subproductos que altere la composición de los mismos aumentando por un lado su fito-toxicidad y por el otro causando la pérdida de compuestos de alto valor añadido.

En esta etapa, parte de la carga presente en la matriz de ambos residuos, como fibras celulósicas, hemicelulósicas y lignínicas, glóbulos de aceite y residuos de la pulpa, es reducida y separada en suspensiones acuosas, facilitando su solubilización y transferencia a la fase líquida, mejorando su posterior filtrabilidad.

## **Sistema de la invención**

Finalmente, también es objeto de la invención un sistema para el tratamiento de residuos procedentes de almazaras y obtención de subproductos de interés industrial que comprende medios para llevar a cabo el procedimiento en cualquiera de sus posibles implementaciones.

En una realización particular, este sistema comprende un sistema de deshuesado, un tanque de mezclado, un reactor de hidrólisis, un agitador, una centrífuga, un sistema mecánico de retirada de fase oleosa, un equipo de membranas de nanofiltración, un equipo de secado por spray-dry.

**MODO DE REALIZACIÓN****5 Procedimiento empleado en una almazara con proceso de extracción en dos fases**

El proceso propuesto comprende una primera etapa de mezcla del residuo sólido con el residuo líquido, que se realizará en un tanque de mezclado tipo reactor cerrado, equipado con un agitador tipo turbina. Se introducen en dicho tanque dos corrientes de muestras obtenidas in-situ, directa e inmediatamente a la salida del decánter horizontal y la centrífuga vertical, respectivamente, de una almazara que opera con el sistema de dos fases dando lugar a dos tipos de residuos: alpeorujo (residuos sólidos) y una agua de lavado del aceite (residuos líquidos), siendo la ratio peso:volumen de los residuos sólidos y líquidos igual a 1:2. El alpeorujo fue previamente deshuesado mediante un tamiz de 1 mm, obteniéndose un 15 % en peso de hueso de aceituna retirado y el restante de alpeorujo deshuesado.

A continuación, se lleva a cabo la etapa de extracción sólido-líquido de compuestos de interés (compuestos bioactivos) agitándose continuamente la mezcla de residuos sólidos y líquidos a una velocidad de agitación de 200 rpm, durante 1 hora y a una temperatura constante de 35 °C. Para conseguir mantener esta temperatura se utilizó un sistema de calefacción indirecta.

A continuación, se procede a un proceso de separación sólido-líquido (S/L) en un sistema de centrifugación vertical, a una velocidad angular de 3000 rpm, a la temperatura de salida de la etapa anterior. Tras esta etapa, se obtienen por sus diferentes densidades una fase sólida (alpeorujo agotado) en la parte inferior, una fase acuosa altamente enriquecida en compuestos bioactivos de interés que queda en la parte intermedia, y una fase oleosa compuesta por el aceite de oliva residual extraído de los residuos sólidos y líquidos de partida, que queda en la parte superior.

La fase oleosa, que no ha sufrido ningún proceso de tipo químico, se retira y recoge mecánicamente para su uso como aceite de oliva virgen, y supone un 5 % respecto del peso inicial de la mezcla sólido - líquido (alpeorujo u orujo - agua de lavado de aceite o aceitunas), mientras que el alpeorujo agotado supone un 30 % en peso respecto del

peso inicial de la mezcla sólido (alpeorujo u orujo)-líquido (agua de lavado de aceite o aceitunas).

5 La fase acuosa, una vez retirada la fase oleosa superior, será dirigida a una etapa posterior de nanofiltración (membrana polimérica, de capa compuesta "*thin film composite*" de poliamida sobre polisulfona, con un tamaño de corte de 300 Da). La operación de nanofiltración se lleva a cabo en semicontinuo, a la temperatura de salida de la corriente de las etapas precedentes (35 °C) y a una presión operativa de 20 bar, obteniéndose un flujo de permeado eficiente.

10

Al final de la etapa de nanofiltración, se obtiene una corriente de permeado con una carga orgánica minimizada en un 80 %, para su reutilización en regadío o vertido, y una corriente concentrada en la que la concentración de compuestos fenólicos totales es más de 20 veces superior a la del residuo líquido de partida, donde el hidroxitirosol

15 representa un 15 % en peso del total, con un perfil polifenólico heterogéneo.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de residuos de almazaras y obtención de subproductos de interés industrial que comprende las siguientes etapas:  
5
  - Mezcla de residuos sólidos y residuos líquidos procedentes de almazaras
  - Extracción líquido-sólido de compuestos, caracterizada porque la fase extractante comprende al menos un 5% de agua, preferentemente más de un 15% de agua, más preferentemente entre un 20 y un 30% de agua, y aún más preferentemente en torno a un 25% de agua.
  - 10• Separación sólido-líquido, por la que se separan el producto resultante de la fase anterior en una fase sólida y una fase líquida.
  
2. Procedimiento según reivindicación anterior que comprende una etapa de deshuesado de residuo sólido realizada antes de la mezcla de residuos.  
15
  
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que los residuos sólidos y líquidos se mezclan en una proporción entre 1:1 y 1:12, más preferiblemente entre 1:1 y 1:6, y aún más preferiblemente entre 1:1 y 1:4.  
20
  
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los residuos proceden de almazaras que operan con el sistema de dos fases, el residuo sólido es alpeorujo y el residuo líquido es agua de lavado del aceite o aceitunas.  
25
  
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3 en el que los residuos proceden de almazaras que operan con el sistema de tres fases, el residuo sólido es orujo y el residuo líquido es alpechín.
  
306. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la fase extractante consiste en el agua contenida en los residuos mezclados.
  
357. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la temperatura se mantiene durante la extracción sólido-líquido en un

valor comprendido entre 15 - 50 °C, más preferiblemente entre 15 - 40 °C, y aún más preferiblemente entre 20 - 40 °C.

- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la separación sólido-líquido se lleva a cabo usando filtración a vacío.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por que la separación sólido-líquido se lleva a cabo usando centrifugación.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por que la separación sólido-líquido se lleva a cabo usando filtración a vacío y centrifugación en cualquiera de sus secuencias posibles.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa que separa por diferencia de densidades la fase líquida obtenida tras la separación sólido-líquido en una fase acuosa y una fase oleosa.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa de nanofiltración de la fase líquida obtenida.
- 20 13. Procedimiento según reivindicación 11 que además comprende una etapa de nanofiltración de la fase acuosa obtenida.
- 25 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa de hidrólisis ácida de modo previo, simultáneo o posterior a la etapa de extracción.
- 30 15. Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que la hidrólisis ácida se realiza añadiendo un agente ácido a los residuos líquidos antes de mezclarlos con los residuos sólidos.
- 35 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15 caracterizado por que el ácido añadido en la etapa de hidrólisis es un ácido de grado alimentario, preferiblemente seleccionado entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido cítrico.

17. Sistema para el tratamiento de residuos procedentes de almazaras y obtención de subproductos de interés industrial que comprende medios para llevar a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5 .

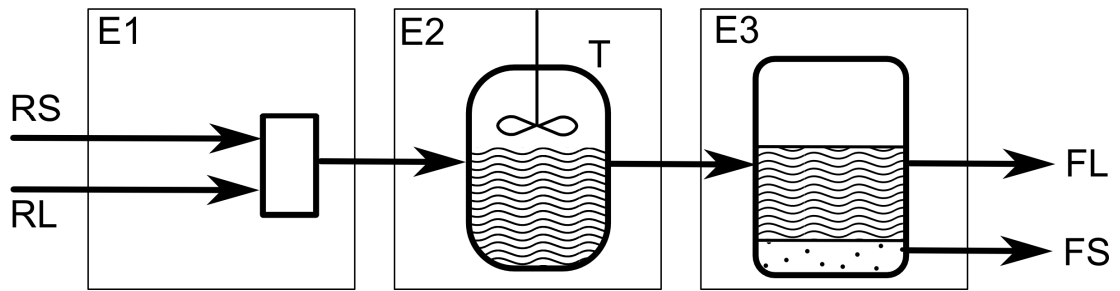


Figura 1

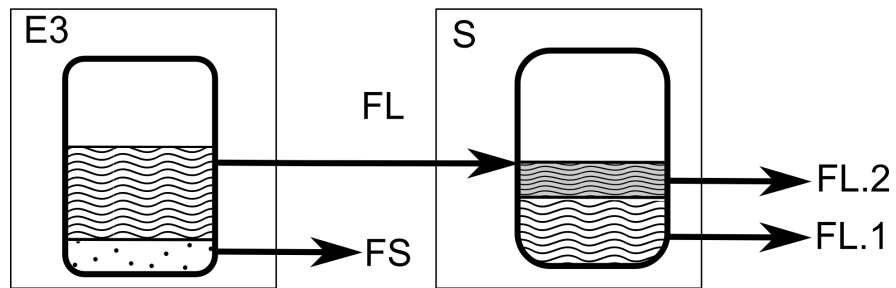


Figura 2

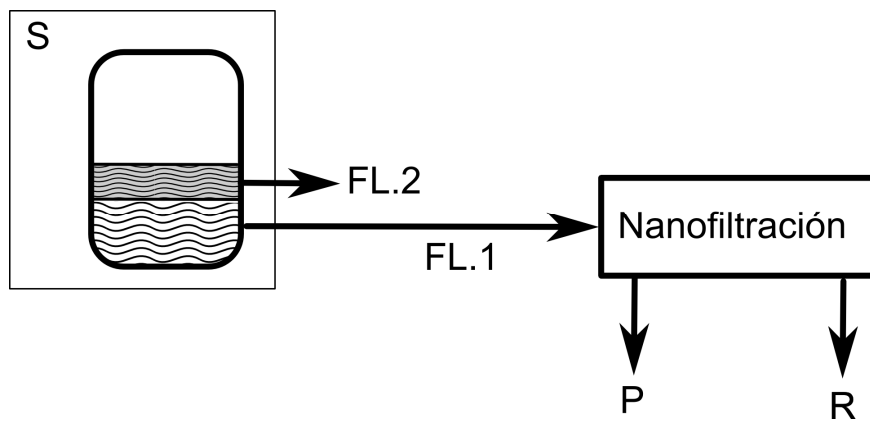


Figura 3



②① N.º solicitud: 201730477

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.03.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Bonetti A et al. INNOVATIVE METHOD FOR RECOVERY AND VALORIZATION OF HYDROXYTYROSOL FROM OLIVE MILL WASTEWATERS. 30/11/2015, Vol. 74, páginas 73 - 86, ISSN 0273-1223 (Print), <DOI: doi:10.2166/wst.2016.181 pubmed:27386985>. tablas 2, 3; página 12, columna derecha, conclusiones. tablas 2, 3; página 12, columna derecha, conclusiones.	1, 4, 5.
X	GB 2415136 A (NATRACEUTICAL SA) 21/12/2005, Reivindicaciones 1, 9, 11; ejemplo 1.	1-5, 7-17
Y		6
Y	ES 2051251 A6 (VALENZUELA RUIZ GONZALO) 01/06/1994, Reivindicación 1.	6
A	WO 03037096 A1 (BRIGHTWATER HORTICULTURE LTD et al.) 08/05/2003, Reivindicaciones 1-13.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
01.09.2017

Examinador  
J. Manso Tomico

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C11B13/00** (2006.01)

**C05F7/00** (2006.01)

**C02F1/14** (2006.01)

**A23K10/37** (2016.01)

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

C11B, C05F, C02F, A23K

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

INVENES, EPODOC, WPI, EMBASE, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.09.2017

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 2, 3, 6, 7, 11-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 4, 5, 8-10	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-17	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Bonetti A et al. INNOVATIVE METHOD FOR RECOVERY AND VALORIZATION OF HYDROXYTYROSOL FROM OLIVE MILL WASTEWATERS. Vol. 74, Páginas 73 - 86, ISSN 0273-1223 (Print), <DOI: doi:10.2166/wst.2016.181 pubmed:27386985>	30.11.2015
D02	GB 2415136 A (NATRACEUTICAL SA)	21.12.2005
D03	ES 2051251 A6 (VALENZUELA RUIZ GONZALO)	01.06.1994
D04	WO 03037096 A1 (BRIGHTWATER HORTICULTURE LTD et al.)	08.05.2003

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

Los documentos del estado de la técnica relacionados con el procedimiento de tratamiento de residuos de almazaras para la obtención de subproductos de interés industrial objeto de la invención serían los siguientes:

D01 divulga un procedimiento para la extracción de polifenoles a partir del orujo húmedo como residuo de almazara en un sistema combinado de 2+3 fases, que emplea agua a distintas concentraciones, valorándose la óptima cantidad de agua para la obtención de la máxima concentración de polifenoles (tabla 1). Mediante este método se consigue una recuperación del 79,6% de hidroxitirosol sin producir un gran impacto mediambiental, al usar como disolvente de extracción el agua. Además se recupera el agua que trae la parte líquida de los residuos utilizados para ser reutilizada en la instalación. Los polifenoles contenidos en el orujo inicialmente concentrado por absorción, se separan posteriormente empleando un concentrador que opera por ultrasonidos.

D02 se refiere a un procedimiento en el que se obtiene un concentrado de polifenoles a partir de un subproducto de la extracción de aceite de oliva que comprende las etapas de: a) mezclar el subproducto con un disolvente polar para dar una mezcla de subproducto / disolvente; b) extraer polifenoles de la mezcla de subproductos / disolventes para obtener una solución de polifenoles de oliva y sólidos extraídos; y c) concentrar la solución de polifenoles de oliva utilizando técnicas de separación por membrana para producir un concentrado de polifenoles de oliva en donde la concentración de polifenoles presentes es al menos 10% en peso y en el que el procedimiento incluye además una etapa de desgrasado (reivindicación 1). Se utilizaron la centrifugación o la filtración como técnicas de separación del apartado b). En concreto se mezclaron 1000 Kg de alpeorujo que contenía 60% de humedad, 0,85% de polifenoles totales y 0,1% de hidroxitirosol con 5000 Kg de agua destilada en un recipiente de acero inoxidable de 316 L de 20 m3. La mezcla se calentó a 85°C y 5 minutos (blanqueo) para inactivar polifenol oxidasa (ejemplo 1).

D03 divulga un procedimiento para la recuperación integral de subproductos de la almazara donde se lleva a cabo una recuperación de la fase o zumo acuoso de la aceituna para ser utilizado como diluyente para la masa de aceituna a su entrada a la almazara y en sustitución total o parcial del agua sanitaria. En este documento se menciona que en cualquier procedimiento almazarero es preciso aportar a la almazara un diluyente, que generalmente es agua potable, calentada a una temperatura comprendida entre los 35 y los 60°C. Este diluyente supone el gran inconveniente del gran consumo de agua y por otro la gran producción de alpechín. El reutilizar el agua procedente del propio proceso de prensado de la aceituna solucionaría ambos inconvenientes de consumo de agua, y de producción de mayores caudales líquidos al no aportar corrientes externas de agua.

D04 reivindica un método de extracción de compuestos biológicamente activos a partir de material botánico se emplea: 0 - 5 - 30% (en peso) de ácido cítrico; 0,5 - 30% (en peso) de ácido ascórbico; y agua.

Por tanto, a la luz de los documentos D01, o D02, las reivindicaciones 1, 4, 5, 8-10 carecerían de novedad tal y como se menciona en el art. 6 de la ley 11/1986, puesto que cualquiera de los documentos divulga un procedimiento de tratamiento de residuos de almazaras en las que se procede a hacer una extracción líquido-sólido con una fase extractante comprendiendo al menos agua, y una separación sólido-líquido.

Tomando en consideración D02 como el documento del estado de la técnica más cercano al objeto de la invención, la diferencia entre ambos sería que la fase extractante consistiría en el agua contenida en los residuos mezclados. El efecto técnico producto de esta diferencia sería que no se generaría una nueva corriente residual al no adicionar una corriente externa, sino que son las propias aguas generadas en la almazara las que se procede a mezclar entre sí. Por tanto el problema técnico que plantearía la invención sería la provisión de un procedimiento de extracción con solventes polares para el tratamiento de residuos de almazaras sin utilización de disolventes externos. La solución propuesta sería la adición del agua recuperada que se ha separado como subproducto.



Combinando los documentos D02 y D03, el experto en la materia se sentiría inclinado a utilizar el agua generada en el propio proceso de prensado, tal y como se menciona en D03, como fase extractante en el tratamiento de los residuos de la almazara con el fin de obtener un extracto rico en polifenoles, siguiendo el procedimiento de D02, teniendo muchas probabilidades de éxito. Por tanto, el objeto de la invención que aparece en las reivindicaciones 1, 6 no cumpliría con el requisito de actividad inventiva tal y como se menciona en el art. 8 de la ley 11/1986.

Ninguno de las otras reivindicaciones dependientes 2, 3, 7, 11-17 aporta característica técnica alguna que, junto a las del procedimiento de la reivindicación 1, supongan una aportación sobre el estado de la técnica, por lo que las mismas tampoco cumplirían el requisito de actividad inventiva tal y como se menciona en el art.8.