



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 776**

51 Int. Cl.:

C02F 3/34 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03386011 .5**

86 Fecha de presentación : **21.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1359125**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **Procedimiento combinado biotecnológico y químico para el tratamiento de los residuos líquidos de la producción de aceitunas de mesa.**

30 Prioridad: **30.04.2002 GR 021000208**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **Konstantia-Ekaterini Lazaridi**
Chr. Smyrnis 61
18547 Piraeus, GR
Adamantini Kyriacou;
Maria Kotsou;
Stavroula Tasiopoulou y
George Pilidis

72 Inventor/es: **Lazaridi, Konstantia-Ekaterini;**
Kyriacou, Adamantini;
Kotsou, Maria;
Tasiopoulou, Stavroula y
Pilidis, George

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 301 776 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento combinado biotecnológico y químico para el tratamiento de los residuos líquidos de la producción de aceitunas de mesa.

La patente se refiere a un procedimiento combinado biotecnológico y químico para el tratamiento de los residuos líquidos que se generan en la producción de aceitunas de mesa, de modo que estos residuos obtengan la certificación necesaria (norma) para poder ser aceptados en las plantas depuradoras biológicas clásicas municipales y/o industriales.

Normalmente, las plantas depuradoras clásicas solamente pueden aceptar los residuos industriales si éstos cumplen determinados requisitos en relación con las concentraciones máximas permitidas de distintos parámetros. Los residuos líquidos de la industria aceitunera, que presentan muy altos DQO (demanda química de oxígeno, 10-35 g/l), DBO (demanda biológica de oxígeno, 7-20 g/l), contenido de sal (4,5-16 dS/m) y contenido de sodio (0,4-6 g/l), así como también una alta concentración de fenol, están contaminados de tal modo que sin un tratamiento previo no pueden ser aceptados por una planta depuradora municipal y/o industrial. Los valores anteriores, considerablemente distanciados entre sí, se cuantificaron experimentalmente en distintos residuos y concuerdan con los valores de la bibliografía. En Grecia, las plantas depuradoras en las áreas industriales aceptan residuos líquidos con las siguientes concentraciones máximas: DQO < 1,12 g/l, DBO < 0,6 g/l y fenoles < 5 ppm. Unas concentraciones de entrada similares de los residuos industriales se aplican también para las plantas depuradoras municipales.

La producción mundial de aceitunas de mesa supera hoy en día 1.000.000 t, mientras que la producción griega es de algo más de 60.000 t. Desgraciadamente, los residuos líquidos que se producen en el procesado desde las aceitunas del árbol hasta las aceitunas de mesa se arrojan en su mayoría a entornos acuosos (ríos, mar) sin ningún tipo de tratamiento previo y, por tanto, suponen un gran problema ambiental para toda el área mediterránea. Alternativamente, estos residuos se disponen subterráneamente o se introducen en grandes depósitos de evaporación en la superficie (Kopsidas, 1994, Murillo y col., 2000). En el caso de la disposición libre de estos residuos, el elevado pH, el alto contenido de sal, la alta concentración de fenol y la fitotoxicidad que esto conlleva conducen a la contaminación del suelo, del mar y de las aguas subterráneas. Por las razones mencionadas anteriormente, las plantas depuradoras biológicas municipales e industriales no aceptan estos residuos sin un tratamiento previo, lo que a su vez origina problemas muy graves a las correspondientes unidades de producción en cuanto a la expedición de la licencia de funcionamiento necesaria por parte de la cámara de comercio e industria correspondiente.

Hasta hoy no se ha aplicado ningún procedimiento químico o biológico para el tratamiento de los residuos mencionados anteriormente en una instalación piloto, probablemente porque estos residuos representan un material biológico difícil para el desarrollo de microorganismos. Un procedimiento que se aplica fundamentalmente en España es la construcción de grandes depósitos en los que los residuos líquidos se evaporan con el tiempo. Sin embargo, este procedimiento va unido a problemas de olor, que pueden conducir a una discriminación ambiental del área circundante.

En la bibliografía se describen distintos ensayos experimentales para el pretratamiento de los residuos líquidos de la producción de aceitunas con agentes biológicos (anaerobios, aerobios o una combinación de aerobios y anaerobios) o químicos (oxidación con luz UV y/u ozono, reactivo de Fenton). Sin embargo, estos procedimientos usan tecnologías muy costosas y/o degradan el material orgánico y los compuestos fenólicos en pequeña proporción.

Aggelis y col. (2001), Rivas y col. (2000) y Borja y col. (1994) han usado procedimientos biológicos para el tratamiento de los residuos con poblaciones microbianas mixtas a partir de los lodos activados de las plantas depuradoras municipales. Aggelis y col. (2001) han usado tanto anaerobios, aerobios, así como una combinación de anaerobios y aerobios con los siguientes resultados: en el primer caso se degradó el 49% de los contaminantes orgánicos y el 12% de los compuestos fenólicos, en el segundo caso, el 75% y el 0%, respectivamente, y en el caso de la combinación de anaerobios y aerobios se degradó el 83% de los compuestos orgánicos y el 28% de los fenoles. En esta publicación no se proporciona ninguna información sobre los costes; pero se sabe que en el caso de una combinación de dos etapas biológicas, los costes de construcción y de funcionamiento son relativamente altos. Para eludir el efecto antimicrobiano del fenol, Rivas y col., (2000) han investigado disoluciones de los residuos líquidos de la producción de aceitunas junto con disoluciones sintéticas de residuos municipales en una relación de 1:40 a 1:10 y en ello han observado una reducción del contenido DQO del 45-80% y de la concentración de fenol del 10-66%. Sin embargo, según la ley, no se permite la dilución de los residuos y, por tanto, esta solución no es válida para fines reales. Los resultados del grupo de trabajo de Borja y col. (1994) fueron similares.

La disposición directa de los residuos en distintas diluciones para el riego de los olivos (una planta relativamente resistente) tuvo un efecto negativo para el suelo, ya que la productividad de los árboles mostró una tendencia descendente (Murillo y col., 2000).

Beltran y col., (1999, 2001) han investigado la oxidación fotoquímica de estos residuos, es decir, han investigado la degradación de los contaminantes orgánicos y, en particular, de los componentes fenólicos por medio de la luz ultravioleta, con o sin el uso de oxidantes, como por ejemplo, ozono o peróxido de hidrógeno.

En las dos publicaciones, los investigadores usaron residuos líquidos preparados por ellos mismos, que después diluyeron en la relación 1:25, con el razonamiento de que durante los procesos de producción tienen lugar diluciones análogas (operaciones de lavado). Nuestra experiencia procedente de tres grandes fábricas griegas que conservan

aceitunas de mesa ha demostrado que la dilución máxima no supera una relación de 1:3. En este procedimiento, los autores indican una reducción de la DQO del 9 al 10% para los residuos diluidos del desamargado y del 27 al 31% para los residuos líquidos de la primera operación de lavado. En una publicación aparecida recientemente, los autores (Beltran y col., 2001) subrayan que su estudio está orientado fundamentalmente al rendimiento cuántico de las reacciones fotolíticas en relación con la degradación de sustancias modelo y no al procesamiento de los residuos. Adicionalmente, reconocen los altos costes y la baja capacidad del procedimiento. En una publicación algo más antigua, los mismos autores (Beltran y col., 1999) han empleado una combinación de ozono con peróxido de hidrógeno o radiación ultravioleta (proceso de oxidación avanzada, POA) sobre residuos líquidos diluidos y en ello han alcanzado una reducción del 80 al 90% para la DQO y del 90% para los componentes fenólicos. En ello, la concentración de ozono usada fue de 3-4 g/l, con una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 2,5 g/l y/o radiación UV a 254 nm. La aplicación práctica de los resultados de estas investigaciones se enfrenta a un problema financiero y de procedimiento. Los residuos que los autores han procesado tenían una concentración DQO después de la dilución de 1.000 mg/l, mientras que las concentraciones DQO reales son superiores a 10.000 mg/l. La obtención de un alto grado de degradación en los residuos diluidos no significa que en los residuos reales puedan esperarse resultados similares, sin tener en cuenta que la dilución de los residuos está prohibida por la ley. Adicionalmente, los costes de la oxidación son muy altos, debido al ozono y a la radiación ultravioleta.

Finalmente, en la bibliografía se mencionan también publicaciones que proponen una combinación de tratamientos biológicos y químicos para los residuos anteriores (Beltran-Heredia y col., 2000, Benitez y col., 1999, Rivas y col., 2001a, b). Los siguientes puntos son característicos en todos los trabajos:

- El uso de una población microbiana mixta de lodos activos procedentes de plantas depuradoras municipales.
- La oxidación con ozono antes de la etapa de depuración biológica para la degradación selectiva de los componentes fenólicos que reducen la actividad de la población microbiana en la etapa biológica.
- El uso de los residuos de lavado procedentes del tratamiento de aceitunas negras.
- En el tratamiento biológico de los residuos previamente oxidados químicamente se consigue por término medio una reducción de la concentración DQO de aproximadamente el 82% y de la degradación de fenoles de aproximadamente el 76%.
- En la etapa de depuración biológica la concentración DQO se reduce del 73 al 81% y los polifenoles del 44 al 51%. En la oxidación química con ozono la DQO se degrada en el 24-33% y los polifenoles en el 30-67%.

El procedimiento que se describe detalladamente a continuación en la presente patente alcanza, después del procesamiento de los residuos líquidos de la producción de aceitunas, una reducción de la concentración DQO del 90% y de los polifenoles, que impiden la actividad microbiana de las plantas depuradoras municipales y/o industriales, de más del 98%, en comparación con las concentraciones iniciales de estos parámetros. De esta manera es posible desechar posteriormente sin problemas los residuos líquidos procesados en las plantas depuradoras municipales y/o industriales. Las mejoras y/o modificaciones fundamentales de la patente solicitada en comparación con los procedimientos ya mencionados son:

- Un mayor rendimiento en la eliminación de los contaminantes orgánicos, en particular de los compuestos fenólicos.
- La etapa de procesamiento biológico, en la que se degrada la mayor parte de los compuestos orgánicos se realiza antes de la etapa química, para destruir selectivamente el resto de los fenoles que en parte no pueden degradarse biológicamente y/o sus metabolitos. En esta secuencia es posible controlar el grado de purificación del producto final según las necesidades, mediante la cantidad de oxidante y el tiempo. Dado que éste está estrechamente relacionado con los costes de funcionamiento, es ventajoso hacer funcionar la etapa de procesamiento biológico en las condiciones ideales.
- En la etapa de depuración biológica no se usa una población microbiana mixta. Domina un microorganismo específico del género *Aspergillus* que hemos aislado de un suelo previamente contaminado con los mismos residuos líquidos. Este organismo posee la capacidad de degradar fenoles. La cepa madre de estos microorganismos se conserva en una colección de la universidad de Harokopios.
- El procedimiento se aplica en una mezcla de residuos del proceso de desamargado y de las operaciones de lavado, como se presentan en la realidad en las fábricas de tratamiento y producción de aceitunas de mesa. El procedimiento para el procesamiento de los residuos líquidos de la producción de aceitunas de mesa verdes que hemos desarrollado se compone de dos partes:

A. Tratamiento biológico de los residuos

B. Procesado químico.

ES 2 301 776 T3

Las características más importantes del procedimiento son:

1. La acidificación de los residuos hasta un valor de $\text{pH} < 5$.
2. El empleo de una población microbiana en la que domina una especie miscelánea del género *Aspergillus* aislada naturalmente, que posee la capacidad de descomponer los fenoles y el resto de contaminantes orgánicos.
3. La protección de las condiciones aeróbicas para la activación de los microorganismos.
4. La sedimentación de la biomasa que se produce en la etapa biológica, que retorna en parte al depósito de aireación para enriquecer la población microbiana.
5. La oxidación química de la fase acuosa sobrenadante con peróxido de hidrógeno y el reactivo de Fenton como catalizador, con o sin la adición de radiación ultravioleta y/o solar (foto-Fenton) o electrolisis (electro-Fenton).

En la primera fase los residuos se acidifican hasta que el pH alcanza un valor entre 3 y 5, en lo que a partir de los resultados experimentales, el valor de 4,5 se considera como ideal. Esta etapa es especialmente importante para el establecimiento de la población microbiana que posee la capacidad de degradar los contaminantes orgánicos, en particular los fenoles.

La segunda fase consta del procesado biológico de los residuos. Esta etapa tiene lugar en un biorreactor, para garantizar una buena aireación del sistema (concentración mínima de oxígeno disuelto, 2 ppm). A escala industrial, a causa de los costes de funcionamiento, el procedimiento se realiza para una concentración de oxígeno de 2 ppm exactamente. El biorreactor puede ser tanto del tipo de elevación por aire, lo que significa que la alimentación de aire y la agitación tienen lugar simultáneamente, como de cualquier otra forma, en que se hallen instalados un dispositivo agitador y una fuente de oxígeno. La alimentación del sistema con residuos puede ser continua o semicontinua.

El tiempo de permanencia hidráulica de los residuos en el biorreactor es de aproximadamente 48 horas.

Estas condiciones permiten la propagación selectiva de *Aspergillus* en comparación con otros microorganismos. De esta manera, sin costes y sin instalaciones complicadas, se asegura la imposición de una categoría de microorganismos que degrada los compuestos orgánicos en los residuos a partir de una población microbiana mixta.

La biomasa producida se elimina continuamente por sedimentación natural, ya que los micelios del hongo forman conglomerados que arrastran consigo los cuerpos sólidos flotantes de pequeño diámetro. En esta etapa se elimina una gran parte de los contaminantes orgánicos, medidos como DQO (76-86%), y de los compuestos fenólicos (de 13 fenoles cuantificados, 10 ya no son detectables y su concentración se redujo en el 34% y/o el 55%).

El líquido sobrenadante, es su mayor parte sin contaminantes orgánicos, se oxida químicamente en la etapa siguiente. En esta fase se oxidan compuestos que no pueden degradarse biológicamente. Para alcanzar esto se necesita un fuerte oxidante, como por ejemplo el reactivo de Fenton, en una concentración de aproximadamente el 0,2%, peróxido de hidrógeno con 250 ppm de una disolución de hierro (II) o electrolisis con electrodos de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno en una concentración del 2,5% (fenómeno electro-Fenton). El tiempo de permanencia en este estadio es de aproximadamente 1 hora. En caso del uso del reactivo de Fenton, el tiempo de permanencia está relacionado con la concentración del sulfato de hierro (II). La aplicación de luz ultravioleta o de luz solar acelera el procedimiento con el reactivo de Fenton y reduce las cantidades de sustancias químicas. La elección entre las distintas posibilidades de oxidación deberá tomarse desde el punto de vista económico y de la cantidad de residuos que ha de tratarse.

Este estadio tiene dos funciones con la misma importancia: la contaminación residual, medida como DQO, se “quema en líquido” y los compuestos orgánicos fitotóxicos que habían de detectarse después de la etapa biológica se descomponen.

En la última etapa, los residuos procesados se transfieren desde el reactor de oxidación a la cámara de sedimentación, donde se flocculan con hidróxido de calcio. Después de regular su pH a un valor entre 6 y 9, el líquido sobrenadante puede dirigirse a las plantas depuradoras de las áreas industriales y/o de los municipios. Esto último no solo se ha demostrado en ensayos de laboratorio, sino también durante el funcionamiento de una gran instalación piloto en una de las mayores fábricas griegas (Asociación de las cooperativas para aceitunas y aceite de oliva de Stylida) para la producción de aceitunas de mesa en el área industrial de la ciudad Lamia, situada en Grecia central.

Como ilustración, en este punto se mencionan dos del gran número de ensayos que se realizaron.

ES 2 301 776 T3

Ejemplo de referencia

Los residuos líquidos de los lugares de producción de la cooperativa de aceite de oliva “Peta Artas”, con una concentración DQO inicial de 8.600 mg/l se fermentaron en un cultivo cerrado de 200 ml. El valor del pH se ajustó a 5 antes de la inoculación. La fermentación tuvo lugar en un espacio de tiempo de 4 días con agitación a 150 rpm, en condiciones aeróbicas a una temperatura de 28°C.

El líquido sobrenadante, que después de una sedimentación natural tenía una concentración DQO de 1.225 mg/l (rendimiento del 86%), se sometió a continuación a electrolisis (uso de electrodos de hierro) durante 45 minutos en presencia de una disolución de peróxido de hidrógeno al 2,5%. A continuación se sedimentó con óxido de calcio acuoso hasta un valor de pH de 11 a 12. El líquido sobrenadante tenía una concentración DQO de 120 mg/l, lo que significa que el rendimiento del procedimiento en total fue del 98%. Después de la electrolisis, de los 13 fenoles y ácidos fenólicos presentes inicialmente solamente pudo detectarse ácido D-3-fenil-láctico con una concentración reducida en el 79%.

Ejemplo

La misma metodología se aplicó con los residuos líquidos de la misma fábrica en una instalación piloto con el uso de un biorreactor de elevación por aire de 13 m³. La aireación y el agitado de los residuos se consiguen por medio de la alimentación de aire a presión, mientras que la fermentación tuvo lugar a temperatura ambiente. Los residuos con una concentración DQO inicial de 17.100 mg/l se ajustaron a pH 4,5 y se inocularon con el microorganismo ya mencionado a una concentración de 10⁷ esporas/cm³. Después de 2,5 días, la concentración DQO del líquido sobrenadante después de una sedimentación natural fue de 5.000 mg/l (rendimiento del 71%). A continuación, los residuos líquidos se sometieron a una oxidación química de una hora con 250 ppm de reactivo de Fenton [sulfato de hierro (II)] y el 0,2% de peróxido de hidrógeno.

Finalmente tuvo lugar una floculación con una disolución acuosa de óxido de calcio, en lo que después de la sedimentación pudo asignarse al líquido sobrenadante una concentración DQO de 430 mg/l (rendimiento del 91%). A la vista de la reducción de la DQO, el rendimiento total de las etapas biológica y química fue del 97%.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para el procesado de residuos líquidos de fábricas que producen y conservan de aceitunas de mesa, **caracterizado** por: a) la acidificación de los residuos líquidos hasta un valor de $\text{pH} < 5$, b) el procesado biológico en un biorreactor con una población microbiana del género *Aspergillus*, c) condiciones aeróbicas para la activación de los microorganismos, d) la sedimentación de la biomasa que se produce y e) la oxidación química de la fase acuosa con peróxido de hidrógeno y un catalizador.

10 2. Procedimiento para el procesado de residuos líquidos según las reivindicaciones 1 (y 2), **caracterizado** porque actúan microorganismos especiales que no están modificados genéticamente.

3. Procedimiento para el procesado de residuos líquidos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la oxidación química de la fase acuosa se realiza con peróxido de hidrógeno y el reactivo de Fenton como catalizador.

15 4. Procedimiento para el procesado de residuos líquidos según las reivindicaciones 1 y 4, **caracterizado** porque la oxidación química se realiza con energía solar.

20 5. Procedimiento para el procesado de residuos líquidos según las reivindicaciones 1 y 4, **caracterizado** porque la oxidación química se realiza con luz ultravioleta.

6. Procedimiento para el procesado de residuos líquidos según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque la oxidación química se realiza con electrolisis.

25

30

35

40

45

50

55

60

65