

RAMA QUÍMICA

CIP 1

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUAS

- 5 La presente invención pertenece al campo de la purificación de aguas, concretamente a una composición para purificar aguas que comprende un complejo fotoactivo de hierro y ácido hipocloroso (o su sal), y la invención se refiere tanto a la propia composición, como al método de purificación de aguas con dicha composición, como al dispositivo para realizar la purificación del agua con el uso de dicha
- 10 composición mediante el método de purificación de aguas de la invención.

Estado de la técnica

- La grave crisis del agua ha puesto de manifiesto la inminente necesidad de
- 15 desarrollar soluciones para afrontar dicha preocupante situación. Particularmente España, como país ubicado en la cuenca mediterránea, zona más afectada por la escasez hídrica en Europa, ha de establecer medidas urgentemente para paliar esta situación. En este contexto, la reutilización de aguas residuales destinadas a riego agrícola juega un papel fundamental en la reducción de la sobreexplotación de los
- 20 recursos hídricos. El nuevo Reglamento Europeo sobre los requisitos mínimos para la reutilización del agua (UE) 2020/741 [Comisión Europea, “Reglamento (UE) 2020/741 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de mayo de 2020, relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua,” D. Of. la Unión Eur., 2019, 2–32, 2020] exige mayores restricciones sobre los valores máximos permisibles de
- 25 determinados parámetros del agua con respecto a la normativa española vigente RD 1620/2007 [BOE MARM, “Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas,” boe 7 DICIEMBRE, 50639–50661, 2007]. Sobre todo, con respecto a la calidad microbiológica del agua regenerada. Se han incluido como microorganismos
- 30 indicadores de dicha calidad del agua no sólo *Escherichia coli* (*E.coli*) para las bacterias patógenas, sino también otros más resistentes como colífagos F-específicos, colífagos somáticos o colífagos para los virus patógenos, y esporas de *Clostridium perfringens* o bacterias formadoras de esporas reductoras de sulfato para los protozoos, con objetivos de desinfección ≥ 5 unidades logarítmicas en la
- 35 presencia de dichos microorganismos, o su ausencia cuando en las aguas residuales

un indicador biológico no se encuentra en cantidad suficiente para conseguir la reducción logarítmica requerida. Este reglamento también establece cuatro clases de calidad del agua recuperada para el riego de cultivos (A, B, C y D).

- 5 Además, la regeneración de aguas residuales debe considerar los contaminantes de preocupación emergente, compuestos que tienen efectos nocivos para la salud pública y el medioambiente [Helmecke, M., Fries, E., Schulte, C., 2020. Regulating water reuse for agricultural irrigation: risks related to organic micro-contaminants. Environ. Sci. Europe, 32, 4]. Por esta razón, también se contemplan en el plan de gestión del riesgo de la nueva normativa. Teniendo en cuenta que ésta se aplicará a partir de junio de 2023 en todos los países de la Unión Europea, las instalaciones de regeneración actuales, en servicio desde hace años, deben mejorar sus sistemas de tratamiento o incorporar nuevos tratamientos para cumplir con los nuevos requisitos de calidad.

15

Bajo estas circunstancias, es necesario el desarrollo de nuevos tratamientos sostenibles de purificación del agua que permitan al agua purificada cumplir con estas estrictas normativas de calidad del agua, es decir de nuevos tratamientos que eliminen tanto microorganismos como microcontaminantes. También hay una necesidad de nuevos tratamientos que no sean costosos en cuanto a recursos como materiales y energía, y a su vez no generen subproductos tóxicos. Todo ello no es posible con los tratamientos de purificación de agua convencionales actualmente implantados, como por ejemplo la cloración (que además genera subproductos tóxicos y no es capaz de eliminar microcontaminantes) y la ozonización (que además supone un coste energético muy elevado).

25

La presente invención tiene como objetivo presentar una composición y procedimiento para purificación de agua que supera las limitaciones de los procesos de purificación del agua del estado de la técnica, y presenta ventajas adicionales.

30

Descripción de la invención

La presente invención describe una composición basada en la combinación de al menos 2 compuestos a) un complejo fotoactivo de hierro orgánico que comprende

un complejo de hierro III (Fe^{+3}) y un quelante alquilenaminocarboxílico; y b) ácido hipocloroso o una sal derivada de este ácido.

5 Esta composición es útil para la purificación de aguas, particularmente de aguas que proceden de un tratamiento secundario de una estación EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). La invención también se refiere al método de purificación mediante el uso de esa composición, así como a un dispositivo en el que se utiliza dicha composición para purificar un agua.

10 Más particularmente, esta invención describe un proceso para la desinfección y/o descontaminación de cualquier tipo de aguas, aún más particularmente para efluentes secundarios de EDAR.

15 La composición se caracteriza por la combinación de los compuestos a) y b), si bien resulta aún más ventajosa una composición que comprende además de los compuestos a) y b), también un compuesto c) que comprende al menos un oxidante seleccionado de entre peroxoácido, o su sal, y/o H_2O_2 .

20 El método de purificación con la composición de la invención comprende la posibilidad de dosificar cada uno de los componentes de la composición de forma independiente al agua a purificar, y además opcionalmente hacerlo de forma continua a tiempo real adaptándose a las propiedades físico-químicas del agua a tratar, que puede ser tanto agua estancada como agua en flujo continuo.

25 También se contempla en la presente un dispositivo capaz de purificar el agua según la composición de la invención y el método de purificación del agua de la invención. Dicho dispositivo y sus elementos comprenderán ciertas especificaciones que aseguren el mantenimiento de los parámetros o condiciones específicas característicos de cada etapa del método de purificación del agua según la presente
30 invención.

Como resultado del uso de la composición de la presente invención, según el método de la presente invención, opcionalmente realizado en el dispositivo según la invención, se consigue purificar un agua, concretamente desinfectarla y/o

descontaminarla, pudiéndose mejorar su calidad hasta niveles que cumplan con la estricta normativa de calidad del agua según el Reglamento europeo (UE) 2020/741.

Además, la composición de la presente invención también es capaz de evitar la
5 generación de subproductos tóxicos característicos de otros procedimientos convencionales de purificación del agua, y con un menor uso de recursos tales como materiales y energía, comparado con otros procedimientos convencionales tales como la cloración o la ozonización, superando por tanto las limitaciones de los procedimientos convencionales de purificación del agua del estado de la técnica.

10

En resumen, en una primera realización de la invención se provee una composición fotoactivable para la purificación de aguas que comprende al menos:

a) un complejo de hierro (III) y un quelante alquilenaminocarboxílico; y

b) ácido hipocloroso o una sal del ácido hipocloroso.

15

Se ha observado que el uso únicamente de a) complejo fotoactivo de hierro orgánico que comprende un complejo de hierro (III) y un quelante alquilenaminocarboxílico, no es capaz de purificar el agua (ni de desinfectarla ni de descontaminarla). Por el contrario, la adición del compuesto b) al compuesto a) según la presente invención
20 consigue purificar dicha agua (desinfectarla y/o descontaminarla).

El compuesto a) es un complejo fotoactivo de hierro que puede ser cualquiera que comprenda un complejo de hierro (III) y un quelante alquilenaminocarboxílico. Dicho complejo fotoactivo de hierro, tras su fotoactivación mediante cualquier tipo de
25 radiación (preferiblemente radiación solar o ultravioleta), reacciona con el compuesto b) y/o el compuesto c) generando radicales capaces de eliminar o reducir microorganismos y/o microcontaminantes, si bien preferiblemente según la invención se utilizaran complejos fotoactivos de hierro policarboxílicos de hierro. La invención puede utilizar un único complejo fotoactivo de hierro orgánico o sus combinaciones.

30

Una segunda realización de la invención contempla como ejemplos del quelante alquilenaminocarboxílico del complejo fotoactivo de hierro (III) el NTA (ácido nitrilotriacético), EDDS (Ácido etilendiamina-N,N'-disuccínico), EDDHA (ácido N,N'-etilendiamino-bis[2-hidroxifenil]acético), EDTA (ácido etilendiaminotetraacético),

DTPA (pentaacetato de dietilentriamina) y BOPTA (un derivado del DTPA en el que uno de los grupos carboxi terminales -C(O)OH se reemplaza por C-O-CH₂C₆H₅; concretamente el ácido [9R,S]-2,5,8-Tris[carboximetil]-12-fenil-11-oxa-2,5,8-triazadodecano-1,9-dicarboxílico), o sus combinaciones; preferiblemente NTA. Si

5 bien la invención no se limita a estos quelantes.

También se contempla que el compuesto a) comprenda una combinación de complejos fotoactivos de hierro (III) con uno o más quelantes.

10 Ejemplos no limitativos de dichos complejos orgánicos policarboxílicos son Fe³⁺-EDDS (ácido etilendiaminodisuccínico), Fe³⁺-EDDHA (ácido etilendiamino-N, N'-bis (2-hidroxifenil)acético), o Fe³⁺-NTA (nitrilotriacetato férrico), o sus combinaciones; siendo Fe³⁺-NTA el complejo fotoactivo preferido según la invención.

15 El compuesto b) es ácido hipocloroso o sus sales (o compuestos químicamente relacionados). La sal del ácido hipocloroso (HClO) puede ser cualquiera, si bien preferiblemente según la invención se utilizará su sal de sodio (NaClO) o de calcio (Ca(ClO)₂).

20 Se ha observado que esta composición que comprende al menos los compuestos a) y b), cuando al menos al compuesto a) se le aplica radiación, preferiblemente radiación solar o ultravioleta, y cuando al menos los compuestos a) y b) se añaden a un agua a purificar, dicha composición es capaz de purificar el agua (es decir es capaz de eliminar tanto microorganismos como microcontaminantes presentes en

25 dicha agua a purificar). A modo de ejemplo no limitativo, se ha observado que una combinación de compuesto a (por ejemplo Fe³⁺-NTA en concentración 0.10 mM) y b (por ejemplo NaClO en concentración 0.13 mM), añadido a un agua a purificar procedente de un tratamiento secundario de una estación EDAR, en presencia de radiación solar, además de desinfectarla, también consigue en tan sólo una hora, por

30 ejemplo para un agua que inicialmente contiene una concentración 10³ – 10⁴ UFC/mL del patógeno *E.Coli*, y 50µg/L del antibiótico sulfametoxazol (SMX), reducir la concentración de *E.Coli* hasta al menos 10² UFC/mL y eliminar hasta el 40% de dicho antibiótico contaminante, de forma que tras dicho tratamiento el agua tratada ya cumple con el estándar de calidad B alcanzando el límite RD 1620/2007.

- De hecho, esto es una ventaja importante dado que en los tratamientos conocidos para la purificación del agua en el estado de la técnica, por ejemplo para purificar efluentes secundarios procedentes de estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), la etapa limitante es la desinfección ya que requiere de largos tiempos de
- 5** tratamiento, lo cual no es operativo desde el punto de vista de la aplicación industrial. Con el tratamiento del agua con la composición acorde con cualquiera de las realizaciones de la presente invención, se consigue reducir los tiempos de tratamiento asociados a la etapa limitante de desinfección, lo cual facilita su implantación a escala industrial.
- 10**
- Respecto a los microorganismos que pueden eliminarse del agua a purificar con la composición que comprende al menos los compuestos a) y b), estos incluyen bacterias, virus, protozoos, etc.
- 15** Respecto a los microcontaminantes que pueden eliminarse del agua a purificar con la composición que comprende al menos los compuestos a) y b), estos incluyen antibióticos, fármacos, plaguicidas, etc.
- Además, con el uso de esta composición que comprende al menos a) y b) para
- 20** purificar el agua se reduce o elimina la generación de subproductos tóxicos en el agua, tales como trihalometanos, ácidos haloacéticos, etc. que sí se forman en otros tratamientos convencionales de purificación del agua tales como la cloración y ozonización.
- 25** Ejemplos no limitativos de trihalometanos según la invención son el cloroformo, el bromodiclorometano, el dibromoclorometano, el bromoformo, o sus combinaciones.
- Ejemplos no limitativos de ácidos haloacéticos según la invención son ácido
- 30** dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA), ácido tribromoacético (TBAA), ácido bromocloroacético (BCAA), ácido dibromoacético (DBAA), ácido dicloroacético (DCAA), ácido diclorobromoacético (DCBAA), ácido dibromocloroacético (DBCBA), ácido monocloraacético (MCAA), ácido monobromoacético (MBAA), o sus combinaciones.

Cabe remarcar que la combinación de al menos a) y b) consigue también la eliminación de compuestos clorados (tales como los haloacetonitrilos, halo-aldehídos y halocetonas) que son subproductos tóxicos que sí se generan en tratamientos convencionales como la cloración o la ozonización. Cabe resaltar que purificar el

5 agua reduciendo o eliminando la generación de subproductos tóxicos no es posible con ningún tratamiento convencional de purificación del agua actualmente.

Ejemplos no limitativos de haloacetonitrilos según la invención son el cloroacetonitrilo, dicloroacetonitrilo, tricloroacetonitrilo, bromoacetonitrilo,

10 bromocloroacetonitrilo, dibromoacetonitrilo, o sus combinaciones.

Ejemplos no limitativos de haloaldehídos según la invención son el formaldehído, el acetaldehído, o sus combinaciones.

15 Ejemplos no limitativos de halocetonas según la invención son la clorociclohexanona, la propanona, o sus combinaciones.

En una tercera realización de la invención, la composición además de a) y b), adicionalmente también comprende un compuesto c) que es un oxidante

20 seleccionado de entre un peroxoácido, una sal de peroxoácido, o H_2O_2 , o cualquiera de sus combinaciones. Un ejemplo no limitativo de peroxoácido es el ácido peroxodisulfúrico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), y un ejemplo no limitativo de una sal de un peroxoácido es el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

25 Los peroxoácidos son compuestos ternarios formados por la combinación de algunos no metales, el oxígeno (de número de oxidación - 2) y el hidrógeno (+1), que resultan de la sustitución de uno de los oxígenos (grupo oxo O^{2-}) por un grupo peroxo O_2^{2-} . Su fórmula general es $\text{H}_x\text{X}_y\text{O}_z$, donde X es un no metal. En disolución acuosa los peroxoácidos liberan protones. La presente invención contempla utilizar como

30 compuesto a) uno o más peroxoácidos, así como su combinación con H_2O_2 .

Ejemplos no limitativos de peroxoácidos a utilizar como el compuesto c) de la presente invención incluyen el ácido peroxonítrico (HNO_4) el ácido peroxoclorico (HClO_5), el ácido peroxosulfúrico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$), etc. Por peroxoácidos según la invención también se entiende peroxodiacidos (por ejemplo ácido peroxodisulfúrico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

El compuesto c) a utilizar según la invención también puede ser una o más sales derivadas de dichos peroxoácidos. El compuesto b) a utilizar preferiblemente es el ácido peroxodisulfúrico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o su sal de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfato de sodio).

- 5 En caso de utilizar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como el compuesto c), este puede incluirse en la composición tanto de forma pura, como en disolución acuosa. La presente invención también contempla como compuesto c) la combinación de un peroxoácido (o su sal) y H_2O_2 .
- 10 También se pueden utilizar como compuesto b) y/o c) según la presente invención cualquier oxidante que mediante la reacción con el hierro del complejo de hierro fotoactivable orgánico a), genere radicales capaces de degradar o eliminar los contaminantes del agua.
- 15 Además, el uso de la composición que comprende al menos los 3 compuestos a), b), y c), que es la realización preferida de la invención, presenta el mayor número de ventajas:

- 20 consigue purificar el agua, descontaminándola y desinfectándola en mayor grado que la combinación de sólo a) y b), y además sin la generación de ningún subproducto tóxico, subproductos tóxicos como por ejemplo trihalometanos y/o ácidos haloacéticos y/o otros compuestos cloroderivados como los haloacetónitrilos, haloaldehídos y las halocetonas, que se suelen generar con otros tratamientos convencionales tales como la cloración, y todo ello en tiempos de tratamiento más
- 25 cortos que los necesarios mediante tratamientos convencionales. De hecho, con tiempos de tratamiento del agua tan bajos como 1 h con la combinación preferente de los 3 compuestos a), b), y c), se pueden alcanzar los estándares de calidad más rigurosos (B, e incluso A) marcados por el nuevo Reglamento Europeo sobre los requisitos mínimos para la reutilización del agua (UE) 2020/741.

30

A modo de ejemplo no limitativo de un tratamiento específico de un agua con la composición que comprende a), b) y c) según la presente invención, un agua proveniente de un tratamiento secundario de una estación EDAR se trató con a) 0,1 mM de Fe^{+3} -NTA; b) 0,13 de NaClO y c) 0,73 mM de H_2O_2 , durante 60 minutos de

tiempo de resiliencia hidráulico y 10 cm de profundidad del líquido, en presencia de radiación solar, consiguiéndose alcanzar la clase de calidad del agua B (si bien ajustándose dichas condiciones de operación o tratamiento del agua se puede también obtener la calidad del agua más restrictiva A).

5

Una cuarta realización de la invención se refiere al uso de la composición según cualquiera de las realizaciones anteriores para la purificación de aguas.

10

Una quinta realización de la invención se refiere a un método para la purificación de aguas que comprende añadir la composición de cualquiera de las realizaciones anteriores a un agua a purificar, mediante la dosificación de cada uno de los componentes de los que consta la composición, a dicha agua a purificar. La composición se fotoactiva mediante radiación, preferiblemente mediante radiación solar o ultravioleta a una longitud de onda de entre 100 y 400 nm.

15

De hecho, la composición según cualquiera de las realizaciones anteriores puede añadirse al agua a tratar con sus componentes ya previamente mezclados, o bien añadirse cada componente por separado simultáneamente o de forma independiente al agua. La composición también comprende la posibilidad de que al menos uno de los componentes, o 2 de los componentes, o los 3 componentes a), b) y c), se aporten en estado líquido o en forma de disolución acuosa. El añadir cualquiera de los componentes en estado líquido ayuda a la homogeneización de la composición del agua a purificar, y a una mayor efectividad del tratamiento dada la mayor dispersión de los componentes a), b) y/o c) en el agua a purificar.

25

Tras añadir la composición según cualquiera de las realizaciones de la invención al agua a purificar, dicha composición se puede fotoactivar mediante cualquier tipo de radiación que permita fotoactivar el compuesto a), preferiblemente mediante radiación solar o ultravioleta a una longitud de onda de entre 100 y 400 nm.

30

En una sexta realización de la invención, el agua a la que se añade la composición según cualquiera de las realizaciones anteriores, es un agua que proviene de un tratamiento de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR), preferiblemente de un tratamiento secundario de una EDAR.

La ventaja de purificar mediante la composición de la presente invención un agua procedente de una EDAR (preferiblemente de un tratamiento secundario), o de un agua de similares características, es que a dichas aguas se le han eliminado tanto componentes en suspensión como disueltos previamente, y puesto que cabe la posibilidad de que dichos componentes previamente eliminados pudieran interferir tanto física como químicamente con los componentes a), b) y c) y sus reacciones químicas, la eficacia de la purificación del agua según la invención es mayor para este tipo de aguas donde dichos compuestos presentes en el agua, que pudieran interferir con el proceso de purificación según la invención, se encuentran ausentes o en menor cantidad.

Es por ello que la composición de la presente invención se puede utilizar para realizar tratamientos terciarios de EDAR, pudiéndose obtener con ello un agua que cumple con las normas de vertido (evitándose la acumulación de microorganismos y microcontaminantes en el medio ambiente), y al mismo tiempo apta para ser reutilizada en una gran variedad de usos, por ejemplo el riego agrícola, de acuerdo con la nueva y restrictiva normativa europea 2020/741 de obligado cumplimiento a partir del 25 de junio de 2023 en la Unión Europea. Dicha normativa europea, que difícilmente se puede cumplir con los tratamientos convencionales conocidos hasta ahora dadas sus desventajas, y que se pueden superar mediante el uso de la composición de la presente invención para el tratamiento de aguas.

Por tratamiento secundario en una estación EDAR según la invención se entiende tratamientos del agua que incluyan al menos tratamientos biológicos, donde se eliminan o degradan microorganismos (por ejemplo bacterias) y/o al menos algún tipo de materia y/o al menos algún nutriente (por ejemplo nitrógeno y/o fósforo).

De hecho, se ha observado que si se purifican aguas procedentes de un tratamiento secundario EDAR con la composición de cualquiera de las realizaciones de la presente invención, preferiblemente con la composición que incluye al menos los 3 compuestos a), b) y c) según la presente invención, se consigue eliminar la totalidad o prácticamente la totalidad de los microorganismos (eliminándose más de 5 unidades logarítmicas de dichos microorganismos tales como bacterias, patógenos, virus, esporas; tales como *E. coli*, colifagos, *Enterecocos faecalis*, *C. perfringens*,

etc.) y los microcontaminantes (tales como fármacos, antibióticos, plaguicidas, productos de higiene personal y doméstica, edulcorantes artificiales, entre otros.) presentes en el agua.

- 5 Otra ventaja del uso de la composición según la presente invención, tanto de la combinación de los compuestos a) complejo de hierro y b) ácido hipocloroso, como de la composición que adicionalmente y opcionalmente incorpora el compuesto c) oxidante seleccionado de entre peroxoácido o su sal, y/o H_2O_2 , es que esta composición tiene efectos desinfectantes, por lo que se pueden tratar también aguas
- 10 que presenten microorganismos tales como bacterias sin necesidad de realizar tratamientos antibacterianos previos a dicha agua.

- En una séptima realización de la invención, la concentración del compuesto a) complejo de hierro fotoactivable, en el agua a tratar es baja, y más particularmente
- 15 es de entre 0,1 mM y 0,2 mM.

- Sorprendentemente, se ha observado que una concentración baja del compuesto a), preferiblemente entre 0,1 mM y 0,2 mM, tanto para la realización que comprende a) y b), como para la realización que comprende a), b) y c), resulta en una mayor
- 20 purificación del agua (mayor desinfección y mayor descontaminación), comparado con concentraciones superiores a 0,2 mM del compuesto a) que resultan en una purificación menos eficiente (menor desinfección y menor descontaminación). Esto es sorprendente dado que cabría esperar a priori que mayores concentraciones del reactivo de purificación a) resultaran en una mayor purificación del agua (al contrario
- 25 de lo que ocurre). Además, cabe decir que el proceso de purificación también funciona para concentraciones más elevadas de a).

- En una octava realización de la invención, la concentración del compuesto b) ácido hipocloroso o una sal del ácido hipocloroso, o sus combinaciones, en el agua a tratar,
- 30 es baja, y preferiblemente es de entre 0,13 mM (es decir 10 mg/L) y 0,39 mM (es decir 30 mg/L).

Se ha observado que añadir una concentración baja del compuesto b), preferiblemente entre 0,13 mM y 0,39 mM, tanto para la realización que comprende

a) y b), como para la realización que comprende a), b) y c), resulta en la generación de un menor número de subproductos tóxicos tales como trihalometanos y/o ácidos haloacéticos o subproductos clorados; subproductos tóxicos que por el contrario se forman habitualmente de los tratamientos de purificación del agua conocidos en el estado de la técnica tales como cloración o/y ozonización. Todo ello a la vez que dicha baja concentración del compuesto b) en la composición según la invención consigue purificar el agua de una forma muy significativa (ver ejemplo de realización descritos en la presente memoria, tanto para la combinación a) + b) indicado anteriormente, como para la combinación a) + b) + c) descrito más adelante al final de la presente memoria), cuando dicha composición se añade al agua a purificar. Esto es sorprendente porque a priori no cabría esperar que concentraciones bajas del reactivo de purificación b) (por ejemplo de 10 mg/L para el NaClO) resultaran en una desinfección tan significativa (de hasta 5 reducciones logarítmicas para *E.coli*, colifagos y *Enterococos faecalis*). Además, cabe decir que el proceso de purificación también funciona para concentraciones más elevadas de b).

En una novena realización de la invención, la concentración del compuesto c) peroxoácido, y/o su sal, y/o H₂O₂, o sus combinaciones, en el agua a purificar, es baja, y es de entre 0,73 mM (25 mg/L) – 1,47 mM (50 mg/L).

Sorprendentemente, se ha observado que una concentración baja del compuesto c), es decir del oxidante seleccionado de entre un peroxoácido o su sal, y/o H₂O₂, concretamente una concentración baja entre 0,73 mM y 1,47 mM, para la realización que comprende a), b) y c), consigue purificar el agua de una forma muy significativa (ver ejemplo de realización al final de la memoria, en la que con concentraciones de 0,73 mM de H₂O₂ se consigue una desinfección donde se reducen hasta 5 reducciones logarítmicas para *E.coli*, colifagos y *Enterococos faecalis*; y una descontaminación del 50-78% de los microcontaminantes presentes en el agua). Este descubrimiento es especialmente útil para cuando el compuesto c) es H₂O₂, dado que en este rango de concentraciones de oxidante, no se aporta toxicidad al agua y se evita el recrecimiento microbiológico, por lo que es ventajoso conocer que aún a concentraciones bajas se consigue incluso una purificación del agua mayor. Además, cabe decir que el proceso de purificación también funciona para concentraciones más elevadas de c).

En una décima realización de la invención, la adición de al menos uno de los compuestos a), b) y c) al agua a purificar se realiza y regula de forma continua. Particularmente, se regula la cantidad y/o concentración y/o tiempo en que se añade cada uno de los compuestos a), b), y c) en función de las propiedades físico-químicas de dicha agua a purificar.

Dichas propiedades físico-químicas del agua a purificar pueden haber sido medidos previamente o in-situ mediante métodos convencionales del estado de la técnica para caracterizar dichas propiedades físico-químicas del agua. Ejemplos no limitativos de dichas propiedades físico-químicas del agua a purificar son por ejemplo el flujo de agua, la composición, los aniones y cationes, el pH, la turbidez, la conductividad, los sólidos en suspensión, etc.

El hecho de poder controlar la cantidad y momento en el que se suministran cada uno de los compuestos a), b) u opcionalmente c), tanto de forma conjunta como de forma separada, permite adaptar la cantidad, la concentración y el tiempo de adición de la composición a las propiedades físico-químicas de dicha agua, lo cuál permite además de optimizar el uso de reactivos y energía, también optimizar tanto la desinfección como la descontaminación de dicha agua en tiempo real, tanto para agua a purificar estancada como para agua a purificar en constante flujo.

La fotoactivación de la composición según cualquiera de las realizaciones anteriores se puede realizar tras añadir sus componentes al agua a purificar, al menos tras añadir el compuesto a) al agua a purificar, o bien tras añadir al menos sus componentes a) y b), o bien tras añadir al menos sus componentes a), b) y c).

De hecho, la fotoactivación de la composición o el complejo de hierro fotoactivable a) puede realizarse tanto antes como después de añadir la composición al agua a purificar. No obstante, se ha observado que este complejo de hierro se fotodegrada con la fotoactivación, y por ello si la composición fotoactivable o el compuesto a) se fotoactiva antes de ser añadida del agua, la purificación del agua pierde eficacia. Es por ello que preferiblemente, la fotoactivación de la composición se realiza después de añadir la composición al agua a purificar, al menos tras añadir el compuesto a) complejo fotoactivo de hierro orgánico al agua a purificar.

En una décimo primera realización de la invención, la fotoactivación de la composición fotoactivable se realiza mediante radiación solar o radiación ultravioleta, preferiblemente mediante radiación ultravioleta-C (UV-C) a una longitud de onda de entre 100-280 nm.

5

De hecho, se ha observado que longitudes de onda bajas, concretamente radiación solar y radiación ultravioleta (100-400 nm), y aún más particularmente radiación UV-C (100-280 nm), para cualquiera de las realizaciones según la invención, tanto para composiciones que comprenden a) y b), como para composiciones que comprenden a), b) y c), resultan en una mayor purificación del agua, comparado con el uso de otras radiaciones de diferente longitud de onda.

10

En el caso de la radiación solar, preferiblemente se utilizará una radiación entre 10 W/m² y 40 W/m², que opcional y preferiblemente será de 320 - 400 nm. En el caso de radiación UV-C/LED preferiblemente se utilizará una radiación por encima de 8 W/m², que opcional y preferiblemente será de 276 nm.

15

La cantidad de radiación que está siendo aplicada según cualquier realización de la presente invención se puede medir con cualquier aparato capaz de detectar dicha radiación, por ejemplo un radiómetro. En el caso de utilizarse radiación solar, se puede utilizar un radiómetro solar.

20

En una duodécima realización de la invención, se provee un dispositivo para realizar el método de purificación de aguas con la composición de la invención, donde el dispositivo comprende:

25

- i. Medios (1) de pretratamiento del agua,
- ii. Medios (2) de purificación del agua, preferentemente un reactor tipo "raceway".
- iii. donde opcionalmente, los medios (2) comprenden medios de agitación (2a).
- iv. donde opcionalmente, los medios (2) comprenden una fuente de radiación (2b).
- v. Medios (3a) de almacenamiento y dosificado del componente a),
- vi. Medios (3b) de almacenamiento y dosificado del componente b),

30

- vii. Opcionalmente, medios (3c) de almacenamiento y dosificado del componente c),
 - viii. Medios (4) de control del dispositivo.
 - ix. Medios (5) de filtrado del agua purificada de salida.
- 5 Un ejemplo no limitativo de un dispositivo según la presente invención se muestra en la Figura 1. Los medios (1) de pretratamiento del agua pueden ser un tanque de pretratamiento de agua, que puede pretatar el agua mediante cualquier método de pretratamiento conocido en el estado de la técnica. Los medios (2) de reacción pueden ser cualquier tipo de reactor, por ejemplo, un reactor de tipo “raceway”. Las
- 10 paredes de dicho reactor (2) pueden ser transparentes a la luz solar, en cuyo caso se utilizará la luz solar como fuente de radiación para fotoactivar la composición. Alternativamente, el dispositivo puede comprender medios de agitación (2a) para homogeneizar tanto el agua como la presencia de los componentes a), b) y opcionalmente c) en dicha agua. El dispositivo también puede incluir opcionalmente
- 15 uno o más emisores de radiación (2b), preferiblemente de radiación UV y más preferiblemente UV-C, para poder fotoactivar la composición de la presente invención. Además, el dispositivo puede comprender medios de almacenamiento y dosificado (3a, 3b, 3c) de los componentes a), b), y c) de la composición respectivamente, si bien el dispositivo puede comprender medios adicionales de
- 20 almacenamiento y dosificación de componentes adicionales. Un ejemplo no limitativo de dichos medios son tanques de almacenamiento (3) que dosifican cada componente de forma independiente mediante una válvula. Tras la dosificación de al menos los componentes a), b) y opcionalmente c) al reactor (2), y la homogeneización de la mezcla mediante el agitador (2a), ocurre la reacción de
- 25 purificación del agua en dicho reactor (2). Finalmente, el agua purificada se filtra mediante medios de filtrado (5) del agua purificada de salida, para así filtrar impurezas de dicha agua tales como el hierro precipitado consecuencia de la reacción de purificación del agua con la composición de la invención en el reactor (2). A su vez, el dispositivo puede comprender medios de control del dispositivo (4) para
- 30 controlar a tiempo real los parámetros del proceso.

Se entiende por purificación del agua según la invención, a la desinfección y/o descontaminación de dicha agua.

Se entiende por desinfección la eliminación o reducción en la concentración en el agua de microorganismos tales como bacterias, virus, protozoos, esporas, etc.

Se entiende por descontaminación la eliminación o reducción en la concentración de contaminantes en el agua, es decir de compuestos que se consideran nocivos para la salud pública y/o el medioambiente, al menos de aquellos contaminantes presentes en el agua a descontaminar identificados como contaminantes de preocupación emergente (Helmecke, M., Fries, E., Schulte, C., 2020. Regulating water reuse for agricultural irrigation: risks related to organic micro-contaminants. Environ. Sci. Europe, 32, 4.), y/o la conversión de dichos compuestos contaminantes en otros que no se consideren contaminantes. Ejemplos no limitativos de estos compuestos contaminantes incluyen compuestos orgánicos contaminantes tales como fármacos, antibióticos, plaguicidas, productos de higiene corporal y edulcorantes artificiales. Cargas iniciales típicas de dichos microcontaminantes en el agua a purificar según la presente invención son por ejemplo cargas en torno a 20 – 200 µg/L.

Según la realización más preferida de la presente invención, se añade simultáneamente a un agua a purificar a) el complejo fotoactivo de hierro Fe^{3+} -NTA; b) NaClO ; y c) peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante, en bajas concentraciones. bajo radiación solar o LED UVA, en un dispositivo adecuado según la undécima realización de la invención. Más particularmente, los compuestos a), b) y c) se añaden en bajas concentraciones entorno a 0,1 mM – 0,2 mM para Fe^{3+} -NTA (relación molar 1:1), 0,73 mM (25 mg/L) – 1,47 mM (50 mg/L) para H_2O_2 , y 0,13 mM (10 mg/L) – 0,39 mM (30 mg/L) para NaClO .

El uso de la composición de la presente invención para la purificación de aguas, mediante el ajuste de las concentraciones de a) y b), y opcionalmente c), resulta en una desinfección y eliminación de microcontaminantes orgánicos simultáneas suficientes como para cumplir con clase de calidad del agua más estricta (clase B e incluso clase A) según el reglamento Europeo UE 2020/741, cumpliendo por lo tanto con el resto de clases de calidad del agua menos estrictas (B, C y D).

El agua obtenida según cualquiera de las realizaciones de la presente invención puede utilizarse para infinidad de usos, siendo estos usos muy variados.

Ejemplos no limitativos de dichos posibles usos del agua purificada con la composición de la presente invención incluyen el riego agrícola y de zonas verdes, los procesos industriales, la refrigeración de depósitos y tanques, la alimentación de calderas, el apagado de incendios, el lavado de vehículos, la limpieza de calles, el
5 campo de la construcción, etc.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" 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
10 la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Cabe también remarcar que este documento solo describe algunas de las realizaciones de la presente invención, y el experto en la materia entiende que
15 también se pueden llevar a cabo otras realizaciones equivalentes o alternativas dentro del alcance de la invención, así como modificaciones que sean equivalentes u obvias. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limitará a las realizaciones específicas descritas en el presente documento.

20

Descripción de las Figuras

La Figura 1 muestra un diagrama general de un dispositivo en el que se realiza un método para purificar agua mediante el uso de la composición de la presente
25 invención.

Ejemplo de realización de la invención

A continuación, se presenta un ejemplo de realización de la invención para purificar
30 agua con una composición según la invención, y mediante el dispositivo de la Figura 1.

En el ejemplo no limitativo particular de la Figura 1 de dispositivo para realizar la invención, los medios (1) de pretratamiento del agua pueden ser un tanque de
35 pretratamiento de agua, que puede pretatar el agua mediante cualquier método de

pretratamiento conocido en el estado de la técnica. Los medios (2) de reacción pueden ser cualquier tipo de reactor, por ejemplo, un reactor de tipo “raceway”. Las paredes de dicho reactor (2) pueden ser transparentes a la luz solar, en cuyo caso se utilizará la luz solar como fuente de radiación para fotoactivar la composición.

5 Alternativamente, el dispositivo puede comprender medios de agitación (2a) para homogeneizar tanto el agua como la presencia de los componentes a), b) y opcionalmente c) en dicha agua. El dispositivo también puede incluir opcionalmente uno o más emisores de radiación (2b), preferiblemente de radiación UV y más preferiblemente UV-C, para poder fotoactivar la composición de la presente

10 invención. En la figura 1 también se muestran los medios de almacenamiento de dosificado de los componentes a), b), y c) de la composición, si bien el dispositivo puede comprender medios adicionales de almacenamiento y dosificación de componentes adicionales. Un ejemplo no limitativo de dichos medios son tanques de almacenamiento (3) que dosifican cada componente de forma independiente

15 mediante una válvula. Tras la dosificación de al menos los componentes a), b) y opcionalmente c) al reactor (2), y la homogeneización de la mezcla mediante el agitador (2a), ocurre la reacción de purificación del agua en dicho reactor (2). Finalmente, el agua purificada se hace filtra mediante medios de filtrado (5) del agua purificada de salida, para así filtrar impurezas de dicha agua tales como el hierro

20 precipitado consecuencia de la reacción de purificación del agua con la composición de la invención en el reactor (2). A su vez, el dispositivo puede comprender medios de control del dispositivo (4) para controlar a tiempo real los parámetros del proceso. El agua a tratar, procedente del tratamiento secundario de una estación EDAR, es dirigida al tanque de pretratamiento (1) en el cual se adecúa para que cumpla con las

25 condiciones requeridas para el correcto funcionamiento del proceso. Este acondicionamiento realizado en el tanque de pretratamiento (1) consiste en la adición de la correspondiente cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico con el propósito de reducir el carbono inorgánico y evitar el efecto scavenger observado de los bicarbonatos sobre los radicales hidroxilo.

30 Por otra parte, en la Figura 1 los tanques (3) de adición de los reactivos 3a, 3b y 3c contienen respectivamente los compuestos a) complejo de hierro fotoactivable Fe^{+3} -NTA, b) NaClO y c) H_2O_2 ; todos ellos en forma líquida. El dispositivo donde se realiza el proceso de purificación del agua también comprende una unidad de control (4) de

35 los parámetros del dispositivo que permiten controlar el proceso en continuo y en

tiempo real, y un reactor tipo “*raceway*” (2) operado en modo continuo, bajo radiación solar. Las paredes del reactor son transparentes a la radiación solar externa que puede irradiar el agua a tratar mientras esta fluye desde el agitador 2a hasta su salida (5), para así fotoactivar la composición cuyos componentes están inicialmente almacenados en los tanques (3). Estos reactores están equipados con un sistema de monitorización y control. El agua de salida del reactor es dirigida a un filtro de arena (5) para retirar del agua el hierro precipitado durante el tratamiento.

Según el proceso de purificación de agua del presente ejemplo, se introdujo el agua pretratada (1) así como los reactivos de los tanques 3a, 3b y 3c, en el reactor *raceway* (2) en flujo continuo con un tiempo de residencia hidráulico de 60 min. y a temperatura ambiente, bajo una radiación solar media UVA de $35 \pm 1 \text{ W/m}^2$. El agua que se trató correspondía a agua procedente de un tratamiento secundario EDAR con la siguiente concentración inicial de microorganismos: 10^2 - 10^3 UFC (unidades formadas de colonias) /100 mL de *E. coli*; coliformes totales (10^4 UFC/100 mL), *Enterococcus faecalis* (10^1 - 10^2 CFU/100 mL), *Clostridium perfringens* (10^2 CFU/100 mL), y colífagos (10^7 - 10^{10} UFC/100 mL).

Las concentraciones de reactivos utilizadas para la purificación del agua fueron de 0,1 mM de a) complejo de hierro; de 10 mg/L de b) NaClO; y de 0,73 mM de H₂O₂. El tratamiento de dicha agua en el reactor (2) se realizó en modo flujo continuo con un tiempo de residencia hidráulico de 60 min.

Tras el tratamiento de purificación de dicha agua se consiguió una reducción de ≥ 5 unidades logarítmicas para *E.coli*, colífagos y *Enterococos faecalis*; y una reducción de 3 unidades logarítmicas de coliformes totales y de *C.perfringens*. Cabe mencionar que, ajustando las condiciones de purificación del agua según la composición y proceso de la presente invención, tales como la concentración y cantidad por unidad de tiempo de los componentes a) b) y c) que se proveen a la composición, en función de las características físico-químicas de dicha agua a tratar, podría conseguirse una mayor reducción de unidades logarítmicas de microorganismos en el agua tras su purificación.

Tras el tratamiento de purificación también se consiguió eliminar al menos más del 50% de la carga total de los microcontaminantes iniciales presentes en el agua antes de purificarla con la composición, procedimiento y dispositivo del presente ejemplo.

- 5 A continuación, presentamos la Tabla 1 en la que se muestran algunos de los microcontaminantes inicialmente presentes en dicha agua, y su porcentaje de eliminación tras el proceso de purificación del presente ejemplo:

	MICROCONTAMINANTES	Concentración en el efluente a tratar (ng/L)	ELIMINACIÓN (%)
Fármacos y antibióticos	4-acetilaminoantipirina (AAA)	1287	78
	4-formilaminoantipirina (4-FAA)	2942	66
	Tramadol	1899	87
	O-Desmethylvenlafaxine	1098	83
	O-Desmethyltramadol	1322	81
	9-Carboxymethoxymethylguanine	2302	63
	Hydrochlorothiazide	1730	65
Plaguicidas	Imidacloprid	339	65
	Acetamiprid	68	50

- 10 Tabla 1. Concentraciones de microcontaminantes en el efluente a tratar según el ejemplo de realización de la invención, tanto concentración inicial de contaminantes en el efluente, como el porcentaje de eliminación de dichos microcontaminantes tras el tratamiento de purificación según el ejemplo de realización

- 15 Como se puede observar el agua en cuestión en este caso procede de una EDAR próxima a un hospital, con lo cual los microcontaminantes predominantes son los fármacos y antibióticos. Estos son sólo algunos ejemplos de microcontaminantes, ya que la composición según la invención permite degradar muchos más fármacos, antibióticos y plaguicidas. Además, se eliminan productos de higiene personal como
- 20 el triclosán y edulcorantes como acesulfamo K, ciclamato de sodio, aspartamo, sacarina, etc.

REIVINDICACIONES

1. Composición fotoactivable para la purificación de aguas de forma continua que comprende:
 - 5 a. un complejo de hierro (III) y un quelante alquilenaminocarboxílico; y
 - b. ácido hipocloroso o una sal del ácido hipocloroso.

2. Composición según la reivindicación 1, donde el quelante alquilenaminocarboxílico se selecciona de entre NTA, EDDS, EDDHA, EDTA,
10 DTPA, BOPTA, preferiblemente NTA.

3. Composición según cualquier de las reivindicaciones 1 o 2, que adicionalmente comprende:
 - 15 c) un oxidante seleccionado de entre peroxoácido, sus sales, H_2O_2 , o cualquiera de sus combinaciones.

4. Dispositivo para la purificación de aguas con la composición de las reivindicaciones 1 a 3, donde el dispositivo comprende:
 - 20 i. Medios (1) de pretratamiento del agua,
 - ii. Medios (2) de purificación del agua, preferentemente un reactor tipo "raceway".
 - iii. donde opcionalmente, los medios (2) comprenden medios de agitación (2a).
 - iv. donde opcionalmente, los medios (2) comprenden una fuente
25 de radiación (2b).
 - v. Medios (3a) de almacenamiento y dosificado del componente a),
 - vi. Medios (3b) de almacenamiento y dosificado del componente b),
 - 30 vii. Opcionalmente, medios (3c) de almacenamiento y dosificado del componente c),
 - viii. Medios (4) de control del dispositivo,
 - ix. Medios (5) de filtrado del agua purificada de salida.

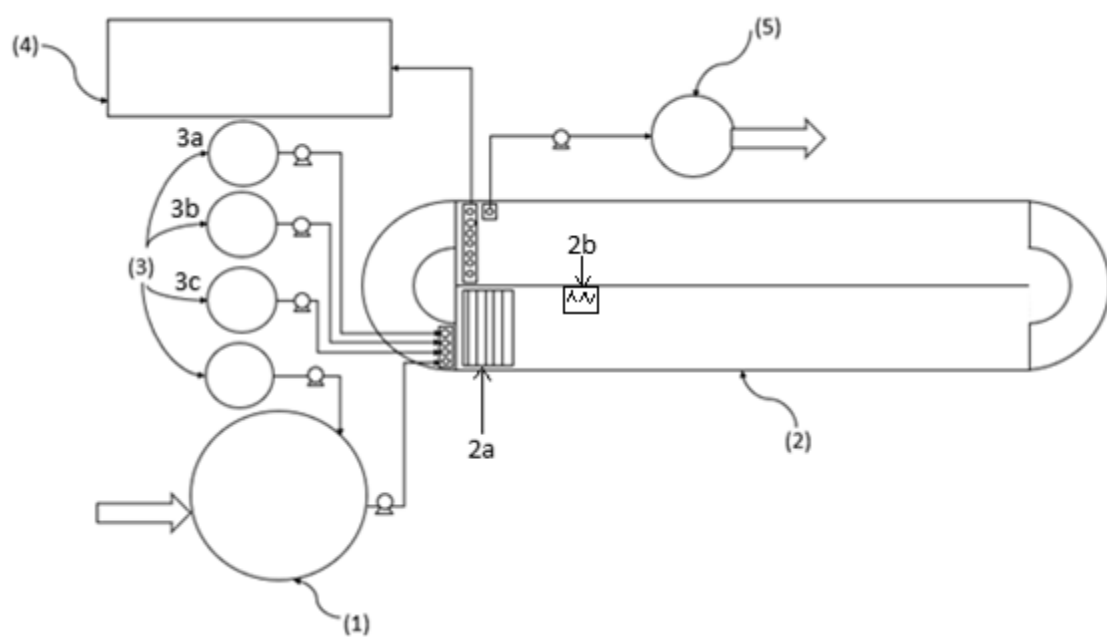


Fig. 1

RAMA QUÍMICA

CIP 2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de cerveza y cerveza obtenida por dicho procedimiento.

5 OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de cerveza que permite obtener una cerveza 0,0 % vol de alcohol, sin azúcar y apta para celíacos con capacidad para vehicular a la dieta sincronizadamente probióticos viables y prebióticos.

10

Por tanto, la presente invención se refiere también a la propia cerveza obtenida conforme al procedimiento de fabricación desarrollado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La alimentación de la sociedad actual requiere una intensa manufactura de los alimentos para asegurar su seguridad evitando la transmisión de enfermedades. La necesidad de mantener su calidad a través de la larga cadena logística que traslada los alimentos a los puntos de consumo, mayoritariamente urbanos, tiene implicaciones adicionales que impactan en su coste y en el mantenimiento de su aporte nutricional. Fruto de esta situación, los alimentos procesados han ido perdiendo capacidad de aportar fibra y han disminuido su capacidad de mantener la cantidad y variedad asociada a una microbiota equilibrada y sana (Zinöcker MK, Lindseth IA. The Western Diet-Microbiome-Host Interaction and Its Role in Metabolic Disease. *Nutrients*. 2018 Mar 17;10(3):365. doi: 10.3390/nu10030365. PMID: 29562591; PMCID: PMC5872783.).

20

25

Numerosos estudios muestran la importancia de mantener una microbiota sana y equilibrada para evitar el desarrollo de enfermedades asociadas al modo de vida moderno (Yatsunenko, T., Rey, F., Manary, M. *et al.* El microbioma intestinal humano visto a través de la edad y la geografía. *Naturaleza* 486, 222–227 (2012). <https://doi.org/10.1038/nature11053>).

30

La incorporación de fuentes de probióticos a la dieta moderna se enfrenta a numerosas barreras tecnológicas, entre ellas la aceptación del sabor y su coste.

35

Hasta la fecha, los alimentos enriquecidos en probióticos del mercado están en su mayoría asociados a lácteos (Probiotics Market Size, Share & Growth Analysis Report 2030) ya que

tradicionalmente son las propias bacterias las encargadas de transformar la leche en productos con mayor duración; el yogurt es el ejemplo más representativo. Esa matriz alimentaria láctea limita la presencia de probióticos a aquellos microorganismos compatibles y excluye del consumo a la población intolerante a los lácteos o que evita el consumo de productos de origen animal.

La invención que se propone se refiere a una cerveza que puede ser consumida por un grupo de población general al no contener ingredientes de origen animal, constituyendo una cerveza, sin alcohol y sin azúcares, beneficiosa para la salud del consumidor por sus propiedades probióticas ventajosas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En la presente invención se propone una cerveza que no contiene alcohol ni azucares, mientras que incluye una concentración de probióticos relevante para el cuidado de la microbiota del consumidor.

La presente invención permite incorporar a la dieta bacterias probióticas viables a través de una cerveza sin alcohol, un alimento popular y asequible.

La presente invención posibilita la adición de bacterias probióticas a una matriz alimentaria, cerveza, elaborada a partir de cereales tradicionales como la cebada. Los probióticos son añadidos en su forma esporulada, lo que les permite mantenerse viables tanto durante el proceso de elaboración como en el de almacenamiento y gestión logística del producto terminado. La forma esporulada es también responsable de su capacidad para llegar al intestino grueso sin sufrir el ataque de jugos gástricos y enzimas digestivas.

La innovación de la invención se centra en proponer una cerveza que sea compatible con la presencia de las esporas bacterianas, para ello se debe eliminar la presencia de azúcar en la bebida ya que los azúcares sencillos constituyen una señal que estimula la germinación de las esporas. De hecho, si la germinación se produjese, el probiótico comenzaría su ciclo vital, perdiendo así las propiedades de resistencia que le aporta la forma esporulada.

La eliminación del azúcar de una cerveza sin alcohol requiere un proceso multietapa. En particular, es objeto de la presente invención el procedimiento de fabricación de cerveza formado por las siguientes etapas:

- elaboración de un mosto cervecero a partir de agua, malta y lúpulo que comienza y termina a una temperatura entre 78°C y 82°C -, minimizando la actividad de enzimas beta-amilasas lo que restringe la generación de azúcares sencillos fermentables por la levadura cervecera; acabado del mosto cervecero mediante la filtración, ebullición, lupulado, clarificado, enfriado e inoculación de levadura;
- eliminación de los azúcares mediante su transformación en etanol por la actividad metabólica de la levadura, obteniendo una cerveza con una concentración de azúcar menor de 0,5 g/100 ml;
- eliminación del alcohol de la cerveza por destilación a alto vacío por debajo de 80 mbar y a una temperatura entre 40°C y 50°C; y
- adición en régimen turbulento, por recirculación de la cerveza, de CO₂ y probióticos en formato esporulado de *Bacillus subtilis* y/o *Bacillus coagulans* dispersado en agua,
- Envasado y pasteurizado, donde el pasteurizado se realiza a una temperatura menor de 75 °C.

Entre las levaduras empleadas para la fabricación de la presente cerveza, se debe tener presente que se emplearán aquellas consideradas seguras para su uso en la cadena alimentaria (QPS, de sus siglas en inglés Qualified Presumption of Safety, por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria - conocida por sus siglas en inglés, EFSA). Por ejemplo, *Saccharomyces bayanus*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces pastorianus* con capacidad para asimilar por lo menos maltotriosa lo que asegura la eliminación de los azúcares del medio

Por tanto, a partir del procedimiento propuesto se obtiene una cerveza sin azúcar y sin alcohol contiene, al menos, 1×10^9 de *Bacillus subtilis* o *Bacillus coagulans* en formato esporulado dispersado en 330 ml de cerveza. Preferentemente, se emplea HU58 de la cepa *Bacillus subtilis*.

Las esporas de *Bacillus Subtilis* HU58 no son simplemente células en reposo; son una reserva biológica diseñada para sobrevivir a condiciones extremas de calor, desecación, radiación y agentes químicos durante décadas. Este estado de latencia es reversible mediante un proceso denominado germinación, el cual transforma la espora inerte en una célula vegetativa activa capaz de proliferar siguiendo su ciclo vital activo incluyendo la reproducción.

Para mantenerse en estado latente, las esporas no pueden estar en contacto con azúcares

ya que su presencia en formulaciones líquidas produciría la activación de estas esporas. Los azúcares no actúan meramente como fuentes de carbono para el crecimiento posterior, sino que funcionan como ligandos de señalización primaria que activan receptores específicos en la membrana interna de la espora.

5

Es conocido en el estado de la Técnica que el sistema de receptores de *B. subtilis* opera bajo una lógica de compuertas moleculares. El receptor específico de glucosa al activarse, coopera obligatoriamente con otros receptores para iniciar la germinación en respuesta a mezclas de nutrientes. Más aún, la presencia de glucosa genera un efecto alostérico positivo sobre receptores de aminoácidos que incrementa significativamente la sensibilidad de la espora a aminoácidos traza. En consecuencia, la eliminación de azúcares de la formulación no solo retira el combustible metabólico, sino que desactiva el mecanismo de "disparo" sensorial, manteniendo a la espora en un estado de "superlatencia" e impidiendo el inicio de la cascada que desencadena la actividad metabólica de la bacteria y con ella cambios en el producto que le llevarían a modificaciones indeseadas en propiedades organolépticas y nutricionales.

10

15

Ventajosamente, cabe señalar que la cerveza de la invención puede ser distribuida a través de redes logísticas a temperatura ambiente ya que no necesita refrigeración para mantener las células vivas de los probióticos contenidos en ella.

20

De forma opcional, durante la etapa de eliminación de los azúcares, explicada anteriormente, se elimina el gluten procedente de la cebada mediante la adición de enzimas *endo* peptidasas de origen fúngico, obteniendo una cerveza con una concentración en gluten menor de 10 ppm.

25

Igualmente, en el procedimiento desarrollado, es posible incluir en la fase de mezclado la adición de una fibra prebiótica en una cantidad de, al menos, 5.6 g por 330 ml de cerveza. Preferentemente, la fibra prebiótica añadida durante el procedimiento de fabricación de la cerveza de la invención tiene una concentración de 60% a 70% de materia seca.

30

Cabe señalar que la eliminación del gluten de la cerveza (hasta concentraciones menores de 10 ppm), así como la adición de una fibra prebiótica, son etapas opcionales, pudiendo tener lugar ambas en el procedimiento de fabricación de la cerveza de la invención para obtener una cerveza que presenta, al menos, 1×10^9 de *Bacillus subtilis* o *Bacillus coagulans* en formato esporulado dispersado en 330 ml de cerveza, sin incluir azúcar ni alcohol, y que, opcionalmente, incluye una concentración en gluten menor de 10 ppm, teniendo una cantidad

35

de fibra prebiótica de, al menos, 5.6 g por 330 ml de cerveza.

En este sentido, la incorporación de fibras solubles prebióticas - conforme a una de las realizaciones de la invención detalladas - aumenta las posibilidades de un desarrollo fructífero de los probióticos durante su tránsito por el intestino grueso del consumidor, por lo que la cerveza desarrollada, sin alcohol base, sin azúcares y sin gluten permite incorporar ambos beneficios a la dieta de una manera universal.

Finalmente, es necesario destacar que el procedimiento propuesto permite generar una cerveza sin alcohol y sin azúcar a costes socialmente asumibles, y se basa en un proceso de producción que aprovecha el 100% de la materia prima usada, un 60% de la materia prima se destina a la elaboración directa de esta cerveza y un 40% se desvía a la producción de cerveza con alcohol tradicional. Otros procesos tradicionales o no pueden garantizar la eliminación de los azúcares o sólo pueden aprovechar el 40% de la materia prima directamente para la elaboración de cerveza sin alcohol.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Resultados del ensayo realizado a temperatura de 4°C durante 12 meses para evaluar la supervivencia de los probióticos contenidos en la cerveza de la invención, conforme a la realización preferente detallada.

Figura 2. Resultados del ensayo realizado a temperatura de 20°C durante 12 meses para evaluar la supervivencia de los probióticos contenidos en la cerveza de la invención, conforme a la realización preferente detallada.

Figura 3. Resultados del ensayo realizado a temperatura de 26°C durante 12 meses para evaluar la supervivencia de los probióticos contenidos en la cerveza de la invención, conforme a la realización preferente detallada.

Figura 4. Resultados del ensayo realizado a temperatura de 30°C durante 12 meses para evaluar la supervivencia de los probióticos contenidos en la cerveza de la invención, conforme a la realización preferente detallada.

Figura 5. Muestra el contenido del probiótico HU58 de la cepa *Bacillus subtilis* por botella medido para las cuatro temperaturas de almacenamiento testeadas y en cada momento

tomada durante los 12 meses testeados (figuras 1-4) que permite evaluar la supervivencia de los probióticos contenidos en la cerveza de la invención, conforme a la realización preferente detallada.

- 5 Figura 6. Resultados de la extrapolación de concentración de UFC (unidades formadoras de colonias) en la cerveza de la invención conforme a los registros de temperatura mensual de 2024 de la ciudad de Zaragoza.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

10

Se detalla seguidamente un procedimiento preferente de fabricación de cerveza conforme al objeto de la presente invención.

15

Comienza por de la elaboración de un mosto cervecero bajo condiciones que minimizan la generación de azúcares sencillos. El procedimiento propuesto difiere de los tradicionales cerveceros que se caracterizan por aplicar temperaturas ascendentes que comienzan en el rango de los 40°C para continuar ascendiendo a valores que van de los 64 a los 72°C.

20

Sin embargo, en la presente invención, el procedimiento de elaboración del mosto cervecero se realiza a partir de agua, malta y lúpulo, y comienza y termina a una temperatura entre los 78 °C y los 82 °C (preferentemente 80 °C), lo que produce una mínima actividad de las enzimas beta-amilasas (generadoras de azúcares sencillos) otorgando todo el protagonismo para solubilizar el almidón a las alfa-amilasas y pullulanases.

25

El mosto cervecero elaborado pasa a una etapa de acabado mediante la filtración, ebullición, lupulado, clarificado, enfriado e inoculación de levadura, similar a una cerveza tradicional.

30

Al control habitual del progreso de la fermentación se añade el control de la evolución de los azúcares. Los azúcares del mosto son transformados en etanol por la actividad metabólica de la levadura, este proceso es crítico ya que esta transformación es la única oportunidad para eliminar a los azúcares del líquido. En particular, la eliminación de los azúcares se realiza mediante su transformación en etanol por la actividad metabólica de la levadura, obteniendo una cerveza con una concentración de azúcar menor de 0,5 g/100 ml;

35

De forma preferente, la fermentación es también el proceso en el que se elimina el gluten procedente de la cebada. El procedimiento de la presente invención se basa en la adición

de una *endo* peptidasa comercial de origen fúngico.

Una vez la cerveza está fermentada se controlan los valores de gluten y azúcar para confirmar que ambos están dentro de las estrictas especificaciones, <10 ppm para el gluten (medición mediante tiras cromatográficas y ELISA R5 competitivo) y <0,5 g/100 ml (medición mediante HPLC) para los azúcares.

La eliminación del alcohol de la cerveza se realiza tras su filtración por destilación a alto vacío (80 mbar) y baja temperatura (40-50°C).

Tras la eliminación del alcohol se debe reincorporar el CO₂ de la fermentación y reconstituir la parte aromática de la cerveza para hacerla organolépticamente atractiva. En este paso se realiza un mezclado en régimen turbulento, por la recirculación de la propia cerveza, que permite incorporar probióticos en formato esporulado de *Bacillus subtilis* o *Bacillus coagulans* dispersado en agua y la fibra soluble prebiótica.

Los probióticos en formato esporulado son adquiridos en formato polvo que debe ser dispersado en agua antes de incorporarlo a la cerveza. La fibra prebiótica se adquiere en solución a una concentración de 60 a 70% de materia seca.

La cerveza obtenida conforme al procedimiento detallado se envasa, pasteriza, etiqueta y empaqueta siguiendo los protocolos habituales.

Por otro lado, en cuanto a la dosificación de los probióticos y de los prebióticos, cabe señalar lo siguiente:

- Las bacterias se reciben en forma de polvo a razón de $1.5 \cdot 10^{10}$ bacterias/gramo por lo que se dosifican 0.4 g/L del polvo bacteriano.
- Los prebióticos se dosifican a razón de 20 g/L.
- Teniendo en cuenta que el contenido en fibra de la materia prima se establece en un 85%, una botella de 330 ml aporta 5.6 g de fibra. Teniendo en cuenta las recomendaciones nutricionales de la EFSA - de un mínimo 25 g/día para un adulto y los niveles actuales medios de ingesta en el rango de los 16 a los 24 g/día, la cerveza de la presente invención es una opción asequible para cubrir la deficiencia media observada (adjunto artículo que recoge las bases para los informes de la EFSA).

Finalmente, cabe señalar que se realizaron ensayos para determinar la supervivencia de los probióticos contenidos en la cerveza de la invención. Para ello, se realizó un estudio de estabilidad durante 12 meses a diferentes temperaturas. Las muestras han sido expuestas de manera constante a la temperatura de cada uno de los estudios.

5

Las figuras 1 a 4 muestran los datos obtenidos durante los ensayos llevados a cabo durante 12 meses con medición a los: 0 días (que corresponde a la barra “a” representada en las figuras 1-4), 2 meses (que corresponde a la barra “b” representada en las figuras 1-4), 3 meses (que corresponde a la barra “c” representada en las figuras 1-4), 4 meses (que corresponde a la barra “d” representada en las figuras 1-4), 6 meses (que corresponde a la barra “e” representada en las figuras 1-4), 9 meses (que corresponde a la barra “f” representada en las figuras 1-4) y 12 meses (que corresponde a la barra “g” representada en las figuras 1-4), en los que se ha medido el contenido del probiótico HU58 de la cepa *Bacillus subtilis* por botella.

15

Se realizaron los ensayos en a cuatro temperaturas de almacenamiento distintas, a saber: a 4°C (resultados representados en la figura 1), a 20 °C (resultados representados en la figura 2), a 26 °C (resultados representados en la figura 3) y a 30 °C (resultados representados en la figura 4).

20

Así, en el eje de abscisas de las figuras 1-4 se representa el tiempo, expresado en meses, mientras que en el eje de ordenadas se representa el contenido de UFC por porción de HU58

25

Así, la figura 5 recoge los valores de contenido de HU58 para las cuatro temperaturas de almacenamiento testeadas y en cada momento tomada durante los 12 meses testeados.

30

Así, en el eje de abscisas de la figura 5 se representa el tiempo, expresado en meses, mientras que en el eje de ordenadas se representa el contenido de UFC por porción de HU58 para cada temperatura ambiente testada

Los valores representados en la figura 5 también son reproducidos seguidamente:

Tabla 1: Contenido de UFC por porción de HU58 para cada botella de cerveza conforme al objeto de la invención, a diferentes temperaturas de almacenamiento y en diferentes momentos para evaluar la supervivencia de los probióticos con el tiempo.

Medición	4°C	20°C	26°C	30°C
0 días	2,29E+09	1,8E+09	1,71E+09	2,29E+09
2 meses	3,11E+09	2,47E+09	1,47E+09	2,25E+09
3 meses	2,06E+09	2,76E+09	1,88E+09	1,21E+09
4 meses	2,39E+09	1,98E+09	1,28E+09	8,95E+08
6 meses	2,5E+09	2,75E+09	1,22E+09	3,86E+08
9 meses	2,67E+09	2,47E+09	1,67E+09	2,86E+08
12 meses	2,81E+09	2,26E+09	1,09E+08	1,22E+08

5

Así, los ensayos detallados permiten concluir que a temperaturas de almacenamiento bajas (es decir, de 4 °C y 20 °C conforme a lo representado en las figuras 1 y 2), no se observa pérdida de estabilidad durante los 12 meses testeados.

10

Por otro lado, los ensayos realizados permiten concluir que a temperaturas de almacenamiento que no superan los 26°C (conforme a lo representado en la figura 3), se observa estabilidad durante al menos los primeros 9 meses. Sin embargo, a temperaturas de 30°C hay una pérdida de estabilidad tras los 6 meses de almacenamiento (conforme a lo representado en la figura 4).

15

Cada botella que contiene 330 ml de cerveza de la presente invención contiene 2×10^9 bacterias (en forma esporulada). El mínimo requerido por la autoridad para poder señalar la presencia de bacterias probióticas es de 1×10^9 , dosificamos el doble para compensar tanto las variaciones de dosificación como la incertidumbre del conteo analítico de las bacterias.

20

25

Finalmente, y como muestra práctica de la invención, se aplican las curvas obtenidas en los ensayos realizados (representados en las figuras 1-5) a las temperaturas anuales de la ciudad de Zaragoza, a modo de ejemplo, pudiendo concluir en dicha extrapolación que la bacteria presente en la cerveza de la invención es capaz de sobrevivir durante la vida útil prevista de 12 meses. El resultado de la extrapolación llevada a cabo se representa en la figura 6 y en la siguiente tabla 2.

Así, en el eje de abscisas de la figura 6 se representa el tiempo, expresado en meses, mientras que en el eje de ordenadas se representa la previsión del contenido de UFC por porción de HU58 para cada botella de cerveza conforme al objeto de la presente invención.

5

Tabla 2: Concentración de UFC (unidades formadoras de colonias) por botella de cerveza de la invención, datos obtenidos mediante extrapolación para cada temperatura media mensual registrada en la ciudad de Zaragoza en 2024.

Mes	Tª Media (°C)	Tª Máxima (°C)	Tª Mínima (°C)	Concentración esperada (ufc/330 ml)
ene-24	7,5	20,1	2,0	2,32E+09
feb-24	10,9	20,5	1,6	2,48E+09
mar-24	13,0	27,8	1,2	2,67E+09
abr-24	15,5	30,5	6,4	2,50E+09
may-24	18,8	32,1	6,6	2,03E+09
jun-24	23,4	37,2	11,9	1,66E+09
jul-24	27,7	41,7	15,1	9,79E+08
ago-24	27,4	40,7	16,6	9,50E+08
sep-24	20,4	31,4	8,6	2,31E+09
oct-24	17,2	27,9	8,2	2,49E+09
nov-24	12,5	22,4	1,9	2,54E+09
dic-24	8,0	19,5	0,1	2,65E+09

10

La cerveza de la invención mantiene la concentración del probiótico deseada durante, al menos, 9 meses sometido a una temperatura ambiente, es decir, menor de 26°C.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de cerveza que comprende las siguientes etapas:

- 5
- elaboración de un mosto cervecero a partir de agua, malta y lúpulo que comienza y termina a una temperatura entre 78°C y 82°C,
 - acabado del mosto cervecero mediante la filtración, ebullición, lupulado, clarificado, enfriado e inoculación de levadura;
 - eliminación de los azúcares mediante su transformación en etanol por la actividad
- 10
- metabólica de la levadura, obteniendo una cerveza con una concentración de azúcar menor de 0,5 g/100 ml;
 - eliminación de sólidos en suspensión, incluidas las levaduras de la etapa de fermentación por filtración.
 - eliminación del alcohol de la cerveza por destilación a alto vacío por debajo de 80 mbar
- 15
- y a una temperatura entre 40°C y 50°C; y
 - adición en régimen turbulento, por recirculación de la cerveza, de CO₂ y probióticos en formato esporulado de *Bacillus subtilis* y/o *Bacillus coagulans* dispersado en agua,
 - Envasado y pasteurizado.

20 donde la cerveza sin azúcar y sin alcohol contiene, al menos, 1×10^9 de *Bacillus subtilis* o *Bacillus coagulans* en formato esporulado dispersado en 330 ml de cerveza.

2.- Procedimiento de fabricación de cerveza, según reivindicación 1ª, caracterizado por que durante la etapa de eliminación de los azúcares se elimina el gluten procedente de la cebada

25 mediante la adición de enzimas *endo* peptidasas de origen fúngico, obteniendo una cerveza con una concentración en gluten menor de 10 ppm.

3.- Procedimiento de fabricación de cerveza, según reivindicación 1ª, caracterizado por que en la fase de mezclado se añade una fibra prebiótica en una cantidad de, al menos, 5.6 g por 330

30 ml de cerveza.

4.- Procedimiento de fabricación de cerveza, según reivindicación 3ª, caracterizado por que la fibra prebiótica añadida tiene una concentración de 60% a 70% de materia seca.

35 5.- Cerveza, obtenida conforme al procedimiento detallado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que presenta, al menos, 1×10^9 de *Bacillus subtilis* o

Bacillus coagulans en formato esporulado dispersado en 330 ml de cerveza, sin incluir azúcar ni alcohol.

5

6.- Cerveza, según reivindicación 5ª, caracterizado por que presenta una concentración en gluten menor de 10 ppm.

7.- Cerveza, según reivindicación 5ª o 6ª, caracterizado por que presenta una cantidad de fibra prebiótica de, al menos, 5.6 g por 330 ml de cerveza.

10

DIBUJOS

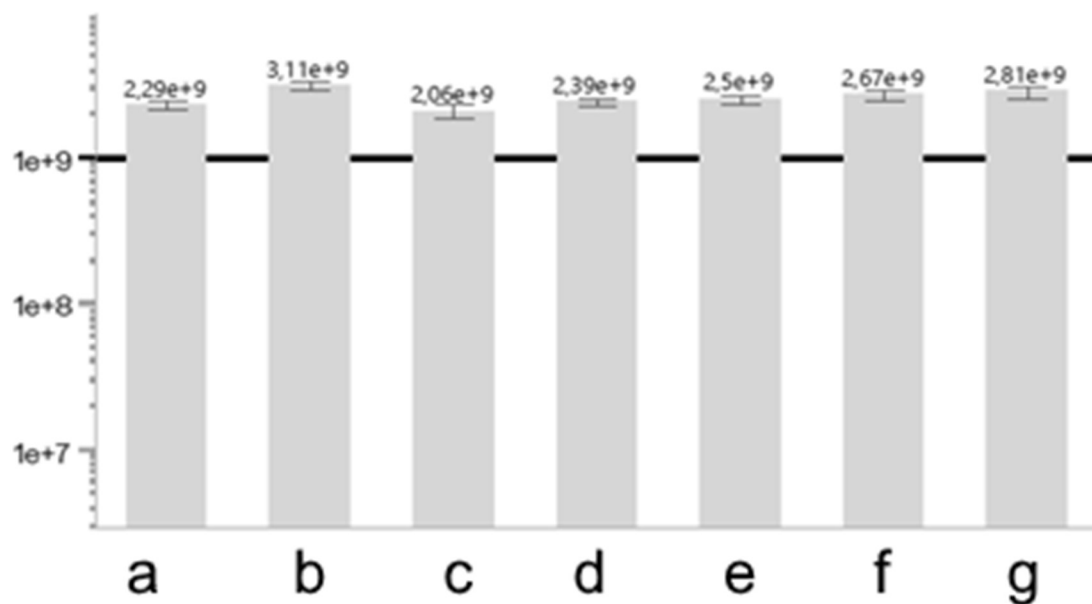


FIG. 1

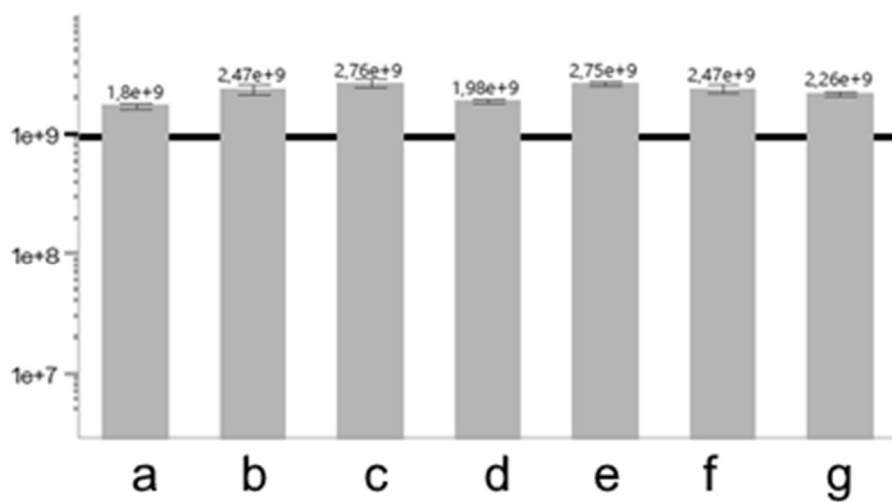


FIG. 2

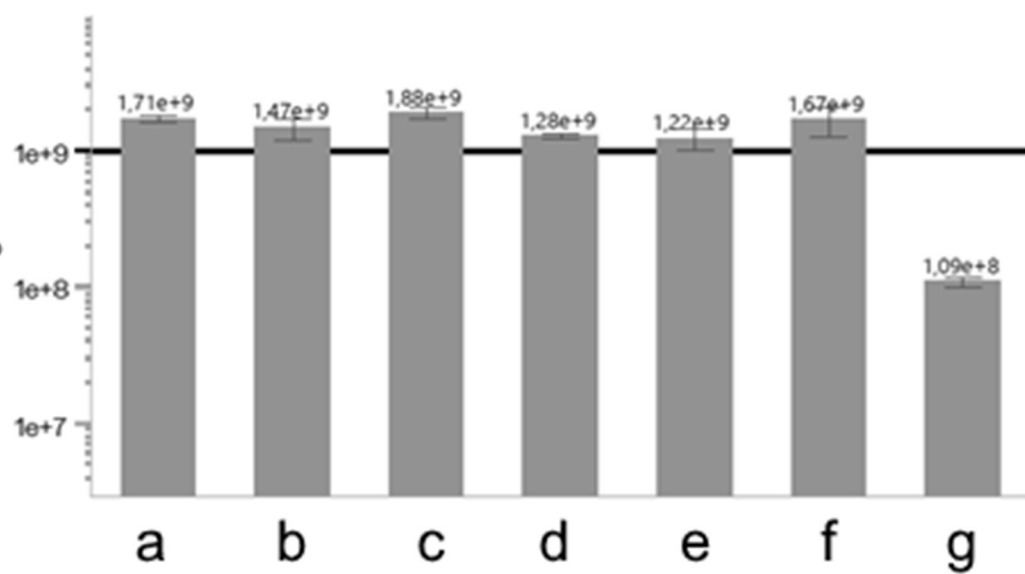


FIG. 3

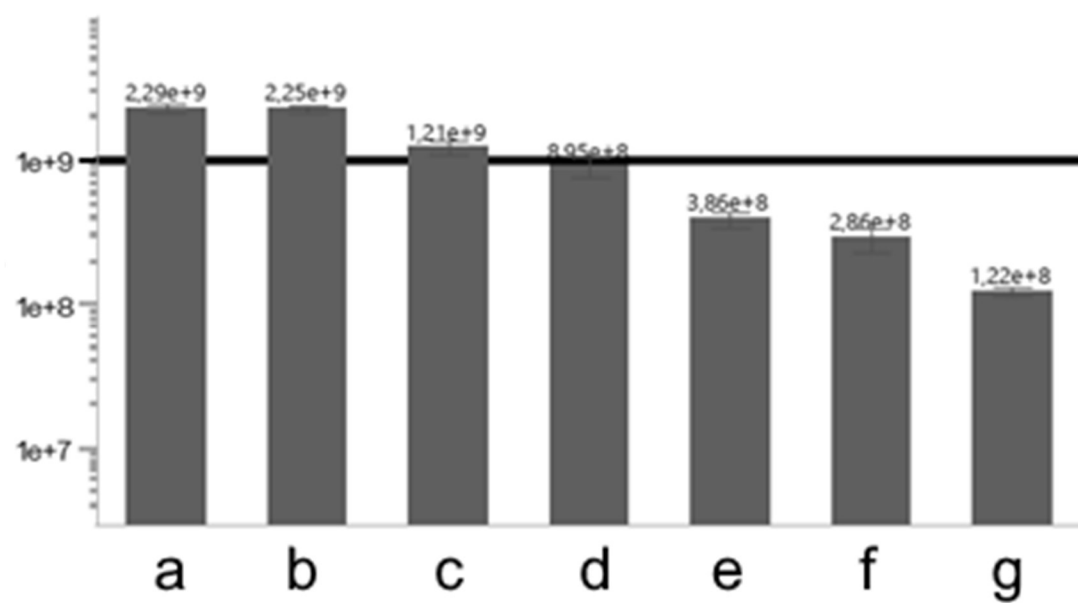


FIG. 4

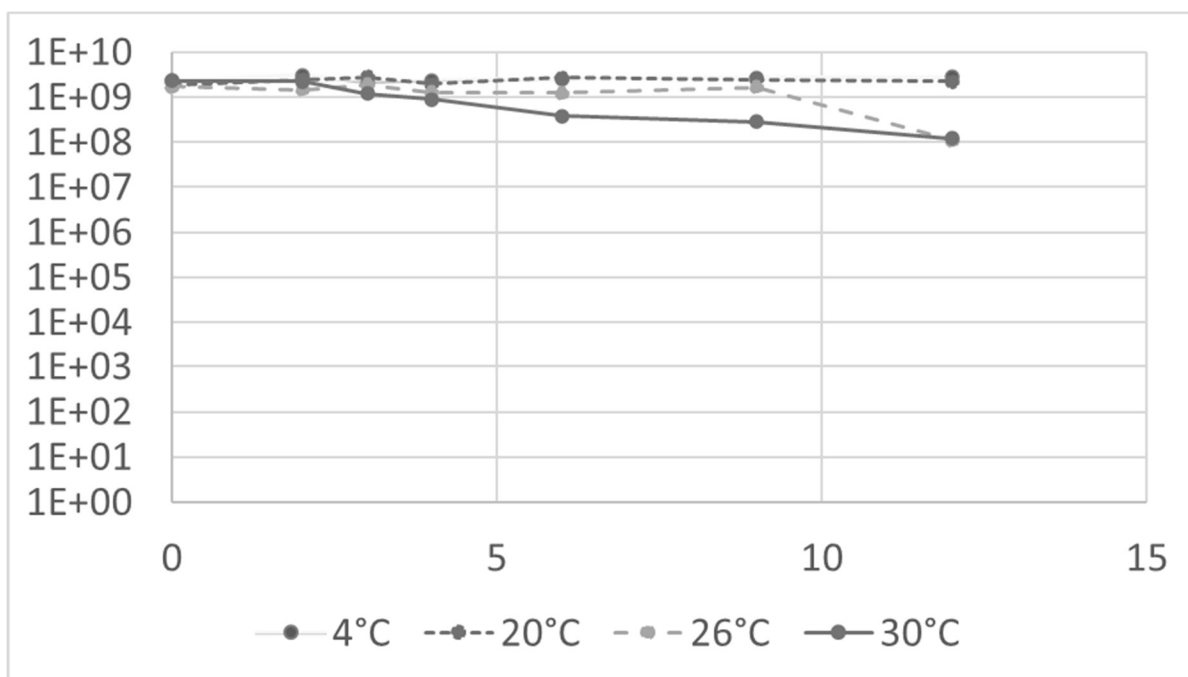


FIG. 5

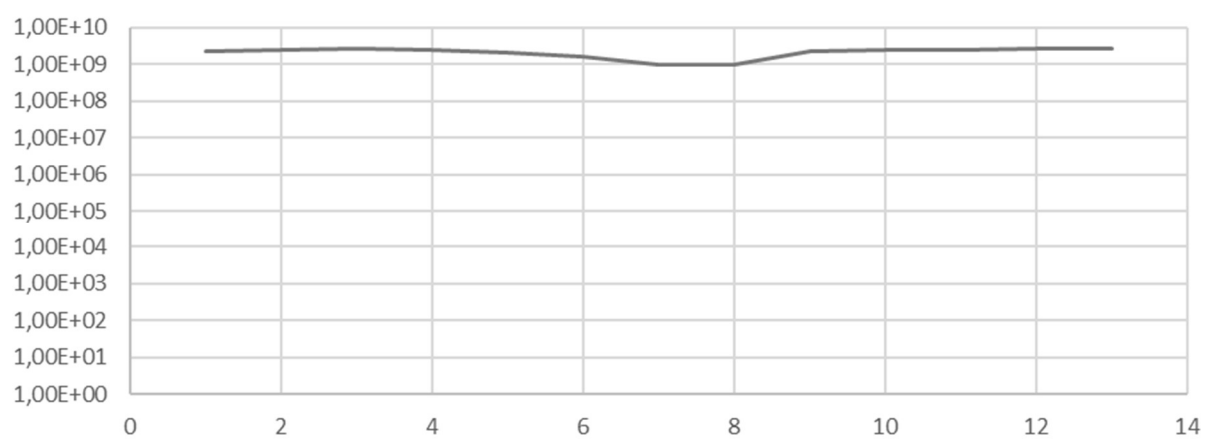


FIG. 6