

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
7 de agosto de 2014 (07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/119990 A2

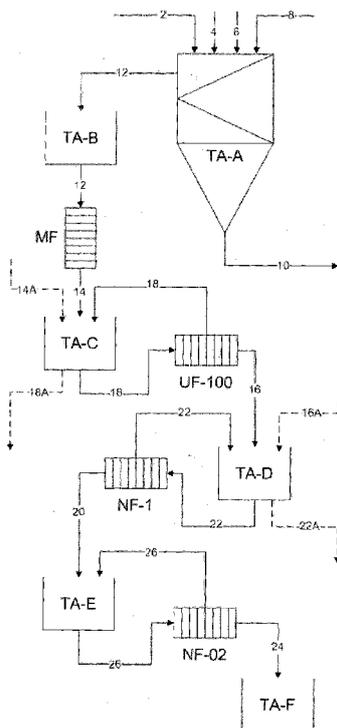
- (51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin clasificar
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/MX2014/000039
- (22) Fecha de presentación internacional: 31 de enero de 2014 (31.01.2014)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad: MX/a/2013/002096
1 de febrero de 2013 (01.02.2013) MX
- (71) Solicitante: CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ALIMENTACIÓN Y DESARROLLO, A.C. [MX/MX]; Carr. A la Victoria Km. 0.6, Ejido La Victoria, CP, 83304, Hermosillo, Sonora (MX).
- (72) Inventores: ASAFF TORRES, Ali Jesús; Babiera No. 34, Colonia Puerta Real, CP. 83170, Hermosillo, Sonora (MX).
- (74) Mandatario: SABORI SANDOVAL, Pedro Augusto; Ángel García Aburto 406, Colonia Olivares, C.P. 83180, Hermosillo, Sonora (MX).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR THE INTEGRAL TREATMENT OF WASTEWATER FROM THE MAIZE INDUSTRY

(54) Título : UN MÉTODO Y UN SISTEMA PARA EL TRATAMIENTO INTEGRAL DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA DEL MAÍZ

FIG. 2



(57) Abstract: The invention relates to a novel integral process for the treatment of wastewater, commonly known as nejayote, from the nixtamal, masa and tortilla industry, comprising an improved method for removing the insoluble fraction and a filtration system for separating and concentrating the fractions forming the nejayote. The method comprises the steps of: (a) neutralising the nejayote; (b) enzymatically hydrolysing the starch granules; (c) flocculating and separating the insoluble fraction. The system comprises the steps of (a) microfiltration; (b) ultrafiltration for concentrating long-chain carbohydrates; (c) ultra/nano filtration for concentrating medium-size compounds; (d) nanofiltration/reverse osmosis for concentrating small molecules and obtaining water of sufficient quality that it can be re-used or safely discharged into the environment. In one embodiment of the invention, in order to remove unwanted phenolic compounds, the process includes a method comprising the steps of: (a) acidifying the effluents at pH <4; (b) flocculating and separating the unwanted insoluble fraction.

(57) Resumen: Siendo un proceso integral novedoso para el tratamiento de las aguas residuales, conocidas comúnmente como nejayote, de la industria del nixtamal, la masa y la tortilla, formado por un método mejorado para remover la fracción insoluble y un sistema de filtración para separar y concentrar las fracciones que componen el nejayote. El método cuenta con los pasos de: (a) neutralizar el nejayote; (b) hidrolizar enzimáticamente

[Continúa en la página siguiente]

WO 2014/119990 A2

(84) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))*

los gránulos de almidón; (c) flocular y separar la fracción insoluble. El sistema comprende las etapas de (a) microfiltración; (b) ultrafiltración para concentrar carbohidratos de cadena larga; (c) ultra/nano filtración para concentrar compuestos de tamaño medio; (d) nanofiltración/ósmosis inversa para concentrar moléculas pequeñas y obtención de agua con la calidad suficiente para su reuso o para su descarga de forma medioambientalmente segura. En una de sus modalidades para remover compuestos fenólicos indeseados, el proceso incluye un método que comprende los pasos de: (a) acidificar los efluentes a pH <4; (b) flocular y separar la fracción insoluble indeseada.

UN MÉTODO Y UN SISTEMA PARA EL TRATAMIENTO INTEGRAL DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA DEL MAÍZ

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso integral para el tratamiento de aguas residuales resultantes del proceso de nixtamalización, comúnmente conocidas como nejayote. Más particularmente, se refiere a un método para separar eficientemente los sólidos en suspensión y un sistema de filtración para ir fraccionando y concentrando los componentes solubles contenidos en estos efluentes para su uso en diferentes campos y la obtención final de una corriente de agua con la calidad suficiente para su reuso o para su descarga de forma medioambientalmente segura.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La nixtamalización es un proceso ancestral que consiste en cocer granos de maíz en agua alcalina. Los granos cocidos luego son molidos y el producto conocido como masa, es empleado para la elaboración de la tortilla, alimento básico de la dieta de los pueblos mesoamericanos y cuyo uso se ha venido extendiendo por todo el orbe. En una modalidad industrial, la masa es secada y molida para su expendio como harina de maíz nixtamalizado. En cualquier caso, el agua del cocimiento alcalino y las aguas de lavado de los granos cocidos de maíz, son conocidas comúnmente como nejayote, que es un efluente rico en material orgánico formado, tanto por sólidos suspendidos, como por sólidos en solución. A diferencia del agua de remojo de maíz producida por la industria almidonera, la composición del nejayote es altamente compleja ya que contiene los productos resultantes de la hidrólisis alcalina del pericarpio y parte del endospermo del grano.

La relación, concentración y naturaleza de los componentes del nejayote formados o desprendidos durante la nixtamalización dependen de varios parámetros de proceso, que incluyen a la variedad de maíz, la dureza del endospermo, la calidad e integridad del grano, el tipo y la concentración de la cal (Rosentrater, 2006, Waste Management 26, 284-292), la temperatura y tiempo de cocción y de remojo. En la misma revisión se mencionan 12 reportes que permiten establecer un rango de 0.5-14.5% de pérdida (peso seco) de los componentes del maíz durante la nixtamalización que equivalen a un rango de 2500 a 50000 mg de sólidos totales/L de nejayote. De estas cantidades, los sólidos suspendidos pueden oscilar entre los 2350 a 5500 mg/L y el resto es material soluble formado principalmente por carbohidratos de diferente longitud de cadena, compuestos fenólicos y sales de calcio. Las altas concentraciones y complejidad del material orgánico, el pH y la temperatura elevados, hacen que el nejayote sea considerado un efluente altamente contaminante y difícil de tratar por métodos convencionales.

Por ejemplo, las plantas compactas para el tratamiento de aguas residuales han tenido poco éxito debido a que la presencia de compuestos inhibidores del crecimiento microbiano en el nejayote y su carga orgánica elevada, hacen que los tiempos de residencia hidráulico sean muy altos, además que se presentan problemas de incrustación por el alto contenido de calcio. Por otro lado, si bien las lagunas de oxidación son una opción técnicamente viable, en la mayor parte de los casos, las grandes industrias nixtamaleras o molinos medianos y pequeños se encuentran ubicados en centros urbanos. Esta ubicación no permite la instalación de lagunas porque en general no disponen del espacio suficiente y además generarían malos olores, provocando molestias en los habitantes de áreas circunvecinas. Otras estrategias se han dirigido a hacer reuso de este efluente, tal como describen Viniegra y Ramírez, 2007, MX/A/2007/010310, realizando la remoción parcial de los sólidos en suspensión del nejayote para reincorporarlos en

la masa y utilizando el efluente resultante nuevamente en el proceso de nixtamalización. Sin embargo, las industrias del ramo manifiestan que esta práctica ocasiona que el producto final contenga sabores y aromas desagradables no aceptados por el consumidor final por lo que esta estrategia ha tenido poco éxito en su aplicación. En estudios de laboratorio que hemos realizado, encontramos que las características organolépticas de olor y sabor indeseables se originan principalmente a partir de los compuestos fenólicos presentes en el nejayote, en las condiciones de pH y temperatura de la nixtamalización. Por ejemplo, se encontró que un compuesto fenólico conocido como ácido ferúlico se transforma en 4-vinilguayacol y que también se propician reacciones de acoplamiento orto oxidativo de fenoles. Ante la ausencia de tecnologías eficientes para el tratamiento del nejayote, otras estrategias han direccionado los esfuerzos al desarrollo de tecnologías alternas al proceso tradicional de nixtamalización con el propósito de reducir o eliminar la producción de nejayote (Wilkinson y Short, 1998, EP0883999; Sánchez y de la Cámara, 2004, WO/2004/023892, 2004; Figueroa y col., 2006, MX/A/2005/011797; Bejarano y col., 2009, WO/2009/143416). No obstante, dichas tecnologías han resultado poco atractivas para su implementación debido a sus altos costos de operación e inversión.

Recientemente, Asaff y col., 2013 (MX/a/2013/000943) desarrollaron una tecnología única para eliminar cualquier partícula o sólido en suspensión del nejayote, proceso que en una de sus aplicaciones permitiría el tratamiento integral del nejayote aplicando tecnología de membranas, cuyo uso es cada vez más común en el tratamiento de aguas residuales y diversos procesos industriales. Por ejemplo, en la patente de Potter, US 5,707,524, se describe un proceso y un sistema para el tratamiento de aguas residuales de diferentes industrias que contienen carbohidratos, como material fermentable para la producción de levaduras. En dicha patente se describe el uso de membranas de ultra filtración para concentrar

el material fermentable y generar agua para reuso o envío al drenaje conteniendo una cantidad mínima de contaminantes. Sin embargo, estudios recientes que hemos venido desarrollando muestran que en ambos casos existen una serie de limitantes que evitarían su aplicación industrial a costos razonables. En el primer caso referido al proceso de eliminación de sólidos en suspensión, la tecnología descrita refiere a que es necesario el uso de ácido fosfórico o una mezcla de ácido fosfórico o cualquiera de sus sales con otro ácido fuerte, como el ácido sulfúrico, con el propósito por un lado de disminuir el pH a un rango de 4 a 6.5, que es el rango óptimo de acción de cierto tipo de enzimas y por otro lado dar la fuerza iónica adecuada al medio para favorecer la floculación del material en suspensión. El uso de ácido fosfórico o cualquiera de sus sales ocasiona la formación de soluciones amortiguadoras o soluciones tampón que requieren un mayor consumo de ácidos para alcanzar el pH deseado. El ácido fosfórico, comparativamente con otros ácidos inorgánicos fuertes, tiene el mayor precio de mercado, aspecto que aunado al mayor consumo de ácidos, hacen que los costos de operación del proceso sean elevados. En el segundo caso, referido al uso de membranas de ultrafiltración, nuestros estudios mostraron que el nejayote contiene cierto tipo de compuestos que se van adsorbiendo en el material de construcción de las membranas, ocasionando que al cabo de cierto tiempo de operación sus poros se saturen y queden obstruidas o se deterioren por reacciones entre ciertos compuestos con carga positiva y el material de las membranas. Por tanto, el uso de cualquier tipo de membrana de ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa en el tratamiento del nejayote obtenido o acondicionado en las condiciones descritas en la solicitud MX/a/2013/000943, no es técnicamente factible.

Algunas otras tecnologías descritas pretenden solucionar de manera indirecta el problema del nejayote a través de la recuperación de productos de alto valor que contiene, como pentosanas feruladas o ácido ferúlico, con lo que se

disminuye su carga orgánica total. Carvajal-Millan y col., 2005, MX 278768 describen un proceso para la recuperación de pentosanas feruladas consistente en la adición de etanol a un nejayote libre de sólidos y con pH ajustado a 5, con el propósito de precipitar los carbohidratos de cadenas medianas y largas. Sin embargo, su aplicación a sistemas industriales de gran escala es muy limitada debido al alto costo que generaría la recuperación del alcohol añadido, cuya proporción es de al menos 2 a 1 (v/v) en relación al nejayote. Asimismo el producto final recuperado es heterogéneo porque contiene carbohidratos de diferente longitud de cadena, además de almidón, y su costo de recuperación es elevado por la cantidad de alcohol a emplear. Por otro lado, en la patente de Asaff y col., 2008, MX 259521 describen un proceso para la recuperación de ácido ferúlico a partir del nejayote mediante procesos de adsorción/desorción. El sistema descrito permite retener la fracción fenólica, dejando en solución la fracción orgánica mayoritaria formada por carbohidratos de diferente naturaleza. En ambas patentes, el material que logra ser removido oscila entre el 5 y el 20% por lo que en gran parte la problemática del nejayote continúa latente.

Debido que hasta la fecha no han existido alternativas viables para el tratamiento o manejo del nejayote, en la gran mayoría de los casos, este efluente es vertido al drenaje municipal o cursos naturales de agua con un tratamiento mínimo o sin ningún tratamiento. Este hecho hace que la actividad de la industria del nixtamal, la masa y la tortilla tenga un impacto medioambiental negativo, quedando vulnerable al pago de multas ante normativas ambientales cada vez más rigurosas. Por lo anterior resulta urgente generar alternativas efectivas que permitan un tratamiento integral del nejayote, facilitando su reuso o su descarga de forma medioambientalmente segura y promoviendo de esta manera el establecimiento de empresas socialmente responsables, una de cuyas directrices es el cuidado del medioambiente.

SUMARIO DE LA INVENCION

En vista de lo anteriormente descrito y con el propósito de dar solución a las limitantes encontradas, es objeto general de la invención proveer un método y un sistema, únicos, innovadores y eficientes para el tratamiento integral de los efluentes de una industria del maíz, conocidos como nejayote y que tienen una aplicación directa como última etapa de los procesos de las industrias del nixtamal, de la harina de maíz nixtamalizado y de la tortilla.

Es un objeto específico de la invención proveer un método único, innovador y eficiente para el acondicionamiento del nejayote con el propósito de obtener un producto libre de sólidos en suspensión, idóneo para ser empleado en procesos que tienen por objeto la recuperación de compuestos con valor comercial o estratégico contenidos en estas aguas residuales.

Es otro objeto específico de la invención proveer nejayote libre de sólidos en suspensión en condiciones que permitan su tratamiento a través de métodos físicos de filtración, particularmente ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, con el propósito de reutilizar el permeado como agua de proceso o para su descarga al drenaje o cursos naturales de agua de forma medioambientalmente segura.

Es otro objeto específico de la invención fraccionar y concentrar, de acuerdo a su peso molecular, compuestos de alto valor contenidos en el nejayote tal como pentosanas y pentosanas feruladas, ácidos fenólicos, particularmente ácido ferúlico, sus dímeros, trímeros, sus ésteres glicosilados, ácido p-coumárico y 4-vinil guayacol, entre otros.

Es otro objeto específico de la invención fraccionar y concentrar, de acuerdo a su peso molecular efectivo, carbohidratos de diferente naturaleza y longitud de cadena, sus monómeros, dímeros o trímeros de base, tal como glucosa, xilosa, arabinosa y galactosa, entre otros, con el propósito de emplearlos en diferentes campos, como por ejemplo en la producción de bioetanol.

Es otro objeto específico de la invención separar por precipitación o filtración o centrifugación, dímeros, trímeros algunos ésteres del ácido ferúlico y/o coumárico, que se insolubilizan variando el pH de acuerdo a su pKa y empleando floculantes adecuados, con el propósito de generar un producto idóneo para la recuperación de productos de alto valor como el ácido ferúlico.

En una de las modalidades preferidas de la invención, la cual incluye al menos algunos de los objetivos anteriormente presentados, comprende un método que permite eliminar los sólidos en suspensión del nejayote, disminuyendo el pH a un valor cercano a la neutralidad, adicionando una enzima del tipo amilasa adecuada al pH de trabajo y un floculante para favorecer la separación de los sólidos en suspensión. El sobrenadante libre de sólidos en suspensión luego es alimentado a un sistema formado por membranas de ultrafiltración y nanofiltración de diferente corte efectivo, donde los componentes van siendo fraccionados y concentrados de acuerdo a su peso molecular. A través de cada paso los efluentes van disminuyendo su carga orgánica hasta la obtención de un efluente o permeado final que puede ser reutilizado en el proceso de nixtamalización o descargado al drenaje o cursos naturales de agua de forma medioambientalmente segura. Además del agua tratada, como producto principal del proceso, se obtienen al menos tres fracciones concentradas, siendo la primera de ellas rica en contenido de pentosanas feruladas, la segunda en dextrinas, oligómeros de xilosa y arabinosa y ésteres glicosilados de compuestos fenólicos y la tercera conteniendo monómeros,

dímeros y trímeros de azúcares y compuestos fenólicos como el ácido ferúlico, sus dímeros y trímeros.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

Los detalles característicos de la invención se describen en los siguientes párrafos en conjunto con las figuras que lo acompañan, los cuales son con el propósito de definir al invento pero sin limitar el alcance de éste.

Figura 1 muestra un diagrama esquemático del método del presente invento para remover (a) los sólidos en suspensión del nejayote, separar y concentrar las fracciones solubles hasta obtener agua para reuso o descarga de forma medioambientalmente segura; (b) para remover compuestos fenólicos indeseados en los procesos de recuperación y purificación de ácido ferúlico.

Figura 2 muestra un diagrama de flujo que describe la secuencia de pasos del proceso integral del presente invento para el tratamiento del nejayote.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El presente invento comprende un método y un sistema, únicos, innovadores y eficientes que tiene por objeto el tratamiento integral efluentes de una industria del maíz, conocidos como nejayote y que tienen una aplicación directa como última etapa de los procesos de las industrias del nixtamal, de la harina de maíz nixtamalizado y de la tortilla. El método está referido al acondicionamiento del nejayote, consistente en la eliminación de todos los sólidos en suspensión que contiene, para poder tratar luego el efluente libre de dichos sólidos en un sistema de filtración por membranas. En dicho sistema se van fraccionando y concentrando

las fracciones solubles de acuerdo a su peso molecular hasta obtener como permeado final agua con calidad suficiente para su reuso en el proceso de nixtamalización o para su descarga de forma medioambientalmente segura.

El método en una de sus modalidades preferidas es descrito en referencia a la **FIG. 2**, que comprende a un método semicontinuo en el que se usan al menos dos tanques cónicos con agitación mecánica o neumática en los que se van alternando operaciones y que sirven para la recepción y almacenamiento del nejayote, neutralización, hidrólisis enzimática, floculación y sedimentación. Como primer paso, la corriente **2** proveniente del proceso de nixtamalización, usualmente con un pH entre 9 y 12 y una temperatura entre 70 a 90° C, es recibida y almacenada en el tanque **TA-A** y es mezclada o añadida con la corriente **4** que contiene alguna sustancia ácida, preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico o CO₂. La adición de ácido se realiza con el propósito de ajustar el pH entre 6.5 y 8.0, preferentemente entre 7.0 y 7.5. Como segundo paso, el producto neutralizado resultante del paso anterior es mezclado o añadido con la corriente **6**, conteniendo enzimas seleccionadas del grupo de las amilasas, preferentemente amilasas de origen bacteriano, con una actividad óptima a pH entre 6 a 8 y a temperaturas entre los 70 y 100 °C. El volumen de enzima añadido oscila entre los 10 a 200 µL por cada litro de nejayote y es función de la actividad específica de la(s) enzima(s) comercial (es), el contenido de material a hidrolizar en el nejayote y/o el tiempo deseado de hidrólisis, que en sistemas continuos corresponde al tiempo de residencia hidráulico. Como tercer paso, la mezcla resultante del segundo paso se incuba durante un periodo comprendido entre 1 a 60 minutos, preferentemente entre 10 a 30 minutos para permitir la hidrólisis enzimática del material amiláceo en suspensión contenido en el nejayote, periodo durante el cual va disminuyendo la temperatura de la mezcla. Tal como se describe en la solicitud **MX/a/2013/000943**, estas partículas son demasiado pequeñas para ser separadas

por métodos físicos a nivel industrial pero lo suficientemente grandes para tapar cualquier superficie filtrante. Por su relevancia en el invento, el segundo y tercer paso se consideran cruciales para lograr el efecto de clarificación deseado. Como cuarto paso, el producto hidrolizado resultante del tercer paso es mezclado o añadido con la corriente **8**, que comprende un floculante adecuado, preferentemente un floculante catiónico o aniónico como poliacrilamida o sus copolímeros o arcillas conteniendo minerales del grupo de los filosilicatos o de la familia de las esmectitas con otros ingredientes. En el caso de los floculantes catiónicos, la cantidad óptima a alcanzar para una floculación efectiva es de 5 a 100 ppm preferentemente de 15 a 50 ppm, añadidos a partir de una solución concentrada bajo agitación hasta lograr una mezcla homogénea. En el caso de la mezcla de arcillas con otros ingredientes, la cantidad óptima a alcanzar es de 200 a 2000 ppm, preferentemente de 300 a 700 ppm, añadidas como polvo y manteniendo la agitación en la mezcla heterogénea resultante durante 1 a 15 minutos, preferentemente de 3 a 10 minutos hasta conseguir la floculación del material en suspensión remanente. El quinto y último paso del método del presente invento consiste en la eliminación del material floculado. La separación de la fracción floculada del sobrenadante libre de sólidos en suspensión puede lograrse por sedimentación o decantación simple, centrifugación, filtración, flotación o una combinación de cualquiera de estas operaciones unitarias. La separación del material floculado da lugar a dos corrientes, que en la **FIG. 2** están representadas por las corrientes **10** y **12** respectivamente. La corriente **10** está formada por los sólidos insolubles floculados, que a diferencia de los obtenidos por el método descrito en la solicitud **MX/a/2013/000943** son muy densos y por tanto el flóculo es compacto. La corriente **12** a su vez contiene los sólidos solubles y una pequeña cantidad de material en suspensión que no logró ser removido, usualmente inferior a 50 ppm que es enviada al tanque de almacenamiento y alimentación **TA-B**. Durante esta operación, el nejayote con un contenido inicial de sólidos totales que

puede oscilar entre 10000 a 20000 ppm y una demanda química de oxígeno (DQO) entre 8000 a 18000 mg O₂/L, ve disminuidos estos valores entre un 10 a un 15% que corresponde a los sólidos en suspensión eliminados. De esta manera la corriente **12** resultante, contiene entre 8000 a 17000 ppm de sólidos solubles y una DQO entre 7000 a 15000 mg O₂/L. La fracción floculada o corriente **10** es un residuo que usualmente es dispuesto en rellenos sanitarios o empleado para la alimentación animal. Por su composición es una fracción que también puede ser hidrolizada química o enzimáticamente y sus azúcares empleados para la producción de bioetanol o proteína unicelular o en diversos procesos biotecnológicos.

El nuevo método para eliminar sólidos en suspensión del nejayote, objeto de la presente invención, plantea diferencias inventivas y ventajas considerables en relación con el método descrito en la solicitud **MX/a/2013/000943**. Primeramente, en dicha solicitud, el pH del nejayote es ajustado a valores entre 4.0 a 6.5, preferentemente entre 5.0 a 6.0, mediante la adición de ácido fosfórico o cualquiera de sus sales, solo o en mezcla con otros ácidos inorgánicos fuertes, como ácido sulfúrico. La adición de ácido fosfórico según describen sus autores, además de servir para disminuir el pH, tiene como finalidad incrementar la fuerza iónica del medio con el propósito de promover una buena formación de flóculos, ya que la adición de ácido sulfúrico solo no es suficiente. El acondicionamiento del pH se realiza con el afán de favorecer la actividad óptima de enzimas del grupo de las amilasas para hidrolizar principalmente gránulos de almidón. Según la solicitud **MX/a/2013/000943**, las enzimas son seleccionadas del grupo de amilasas de origen fúngico, con una actividad óptima a pH entre 4 a 6 y a temperaturas entre los 50 a 80 °C. En el presente invento, luego de una rigurosa selección se encontró que cierto tipo de enzimas amilasas, preferentemente de origen bacteriano pueden actuar efectivamente a pH entre 6 a 8 y a temperaturas entre los 80 y 100 °C,

aspecto que por sí solo ya representa una ventaja pues no requiere de enfriamiento del nejayote. Adicionalmente se encontró que a pH entre 7 y 10, la formación de flóculos de sólidos en suspensión remanentes es muy efectiva y no se requiere el ajuste de la fuerza iónica, tal como sucede cuando se trabaja a pH comprendido entre 4 a 6, por lo que se pueda usar únicamente ácido sulfúrico que es mucho más barato que el ácido fosfórico o cualquiera de sus sales. Sin embargo, por aspectos regulatorios, sobre todo si el agua a recuperar se va a destinar a reuso en el proceso de nixtamalización, el método del presente invento comprende también el uso de ácido fosfórico, sus sales o ácido cítrico en sustitución del ácido sulfúrico. Si bien estos ácidos son más caros que el ácido sulfúrico, de acuerdo al nuevo método desarrollado, el tener que ajustar el pH tan solo a valores cercanos a la neutralidad implica un menor gasto de ácidos a que si se trabaja a pH entre 4 a 5, tal como se describe en la solicitud **MX/a/2013/000943**. En el caso del ácido fosfórico o sus sales el ahorro es todavía mucho más marcado pues va formando buffers o soluciones amortiguadoras, siendo uno de los más estables el que forma a su segundo pKa de 7.2. El consumo de ácido fosfórico para disminuir el pH del nejayote hasta ese valor es menos de la tercera parte del que se requiere para alcanzar un pH entre 4 a 5. Además de la reducción de costos, una ventaja importante que se obtiene con el método desarrollado son las características físicas del flóculo obtenido. Bajo las condiciones del presente invento, los flóculos formados con la adición de ácido sulfúrico son densos y muy compactos facilitando enormemente el proceso de separación del material floculado, que una vez sedimentado, usualmente no representa más del 5% de volumen total tratado. Sin embargo, según el método descrito en la solicitud **MX/a/2013/000943**, dicho volumen suele ser superior al 50% lo que requiere de tiempos de sedimentación mucho más prolongados o el uso de equipos más sofisticados para lograr un grado de remoción satisfactorio. El uso de corrientes gaseosas de CO₂, provenientes del proceso de nixtamalización para neutralizar el pH del nejayote es posible aunque se

da una formación abundante de carbonato de calcio insoluble por lo que los sólidos suspendidos de naturaleza orgánica son reemplazados por otros de naturaleza inorgánica, siendo necesarios la adición de otros floculantes como alúmina para mejorar la clarificación del nejayote.

De acuerdo al objeto del presente invento, un aspecto fundamental de trabajar a pH ligeramente alcalino está referido con la operabilidad o factibilidad técnica del proceso global, particularmente relacionado con el uso de membranas de ultra y/o nanofiltración y/u ósmosis inversa. En su mayor parte, los elementos filtrantes de estas membranas en cualquiera de sus conformaciones están compuestos de polímeros de poliamida, polisulfona o polietersulfona, materiales que de acuerdo a sus especificaciones técnicas son incompatibles con surfactantes o floculantes catiónicos cargados positivamente ya que estos pueden causar daños irreversibles a las membranas. A pH alcalino, los floculantes catiónicos no están cargados positivamente y por lo tanto se minimiza el riesgo de daño a las membranas. No obstante y con el propósito de eliminar todo riesgo, en el presente invento también se encontró que otro tipo de floculantes, como cierto tipo de arcillas conteniendo minerales del grupo de los filosilicatos o de la familia de las esmectitas con otros ingredientes puede sustituir en su totalidad a los surfactantes catiónicos. Otro aspecto de gran relevancia y relacionado también con la operabilidad o factibilidad técnica del sistema es que se observó que en condiciones ácidas, la fracción fenólica del nejayote va quedando adsorbida en las membranas de ultra y/o nanofiltración ocasionando su taponamiento y la merma de material de interés. Probablemente los compuestos fenólicos se cargan positivamente en condiciones ácidas, al igual que los floculantes catiónicos, llegando a interactuar o incluso reaccionar con el material de construcción de las membranas.

Para un experto en el arte de la técnica resulta evidente que el método hasta aquí descrito puede desarrollarse también en un sistema por lotes, o continuo. En el caso de un sistema por lotes, los pasos 1, 2, 3, 4 y 5 puede realizarse en un solo tanque con agitación mecánica o neumática, con un fondo cónico para facilitar el drenaje de los sólidos en suspensión floculados. En una modalidad del sistema semicontinuo, los pasos del 1, 2 y 3 pueden desarrollarse en un tanque similar al de un sistema por lotes pero la adición de floculante (paso 4) puede hacerse en línea y la separación de fases (paso 5) realizarse en un equipo continuo. Por ejemplo puede usarse un hidrosedimentador, un filtro, una centrífuga o un sistema de flotación cuidando que el tiempo de residencia hidráulico en el sistema sea el adecuado para lograr una floculación y separación eficientes. Finalmente, en sistema continuo, el ajuste de pH puede realizarse en línea, al igual que la adición de enzimas, usando un tanque de paso con régimen continuo de carga y descarga y de un volumen tal que el tiempo de residencia hidráulico sea el necesario para lograr la hidrólisis del material de interés. En lugar de un tanque también puede usarse un reactor tubular de flujo pistón o su equivalente que sería una tubería de gran longitud pero confinada en un arreglo compacto con el número de pasos suficiente para alcanzar el tiempo de residencia hidráulico necesario para alcanzar la hidrólisis del material de interés. Luego, la adición de floculantes también puede realizarse en línea y realizar la separación de fases en los equipos ya descritos para un sistema semicontinuo. Resulta también evidente para un entendido en el arte de la técnica que en cualquiera de los regímenes de operación los sistemas podrán ser instrumentados y automatizados al nivel que se desee.

Habiendo descrito el método para la eliminación de sólidos en suspensión del nejayote, a continuación se describe el sistema de tratamiento en una de sus modalidades preferidas en referencia a la **FIG. 2**. La corriente **12** con un contenido inferior a 50 ppm de sólidos en suspensión ingresa a un sistema de microfiltración

MF, en cualquiera de sus conformaciones, que tiene como objeto la eliminación de los restos de material en suspensión. El efluente resultante, libre de sólidos en suspensión, en la **FIG. 2** corresponde a la corriente **14**, contiene habitualmente entre 8000 a 17000 ppm de sólidos solubles. Dicha corriente es enviada al tanque **TA-C** que sirve como tanque de balance o alimentación del siguiente elemento del sistema. Dicho elemento está formado por la unidad de ultrafiltración **UF-100** con membranas de 100 kDa de corte efectivo del peso molecular. Luego de evaluar membranas de diferente tamaño de corte, se encontró que las membranas de 100 kDa retienen una fracción de carbohidratos de cadena larga formados principalmente por arabinosa, xilosa y ácido ferúlico, razón por la cual se conocen también como arabinoxilanos ferulados o pentosanas feruladas al contener azúcares de 5 átomos de carbono y moléculas no hidrolizadas de ácido ferúlico o ácido *p*-coumárico. Se encontró que son justamente estos carbohidratos de cadena larga los mayores contribuyentes a la viscosidad del nejayote. Del elemento **UF-100** salen dos corrientes: a) el permeado o producto descrito en la **FIG. 2** como la corriente **16** que es enviada al tanque **TA-D** que sirve como tanque de balance o alimentación del siguiente elemento del sistema y b) el rechazo descrito en la **FIG. 2** como la corriente **18**, que es concentrada enviándola como recirculación al tanque **TA-C**. A medida que se va concentrando, la viscosidad de la corriente **18** tiene un incremento muy grande que ocasiona a su vez un descenso considerable en el flujo de la corriente **16**. Tanto el incremento de la viscosidad como el descenso del flujo describen una función del tipo hiperbólico. Se determinó que es posible concentrar la corriente **18** entre 10 a 20 veces, dependiendo del contenido de pentosanas feruladas de la corriente **14**. Usualmente luego de concentrada, la corriente **18** tiene un contenido entre 18000 a 22000 ppm de pentosanas feruladas y compuestos de bajo peso molecular, mientras que la corriente **16** tiene un contenido entre 7000 a 15000 ppm de sólidos solubles que representa una reducción en su contenido de aproximadamente 10 a 20%. De la misma manera, la

DQO de dicha corriente disminuye presentando valores entre 5000 a 12000 mg O₂/L.

La separación de esta primera fracción de carbohidratos resulta importante por razones de índole técnico y comercial. La importancia técnica radica en que esta fracción es la que contribuye de gran manera a la viscosidad del nejayote, dificultando los procesos corriente abajo. Comercialmente, las pentosanas feruladas tienen un valor de mercado importante por cuanto se usan en diferentes campos como el farmacéutico, en alimentos o pueden también usarse como fuente de azúcares para la producción de xilitol, bioetanol, proteína unicelular o diversos procesos biotecnológicos. Si el propósito es la obtención de pentosanas feruladas para su comercialización como un bien intermedio, se pueden usar alternativamente membranas de 50 KDa de corte efectivo del peso molecular con el propósito de recuperar una mayor cantidad de pentosanas feruladas aunque de mayor heterogeneidad en la longitud de cadena. Adicionalmente, la corriente **18** debe ser diafiltrada con el propósito de permear todos los compuestos de menor peso molecular a 50 o 100 kDa retenidos por efectos de equilibrio. Para la diafiltración se debe interrumpir momentáneamente la alimentación de la unidad **UF-100** con la corriente **14**, y en su lugar se debe alimentar el tanque **TA-C** con la corriente **14A** de agua ligeramente alcalina a pH entre 7.1 a 7.3, incorporando el permeado a la corriente **16**. Es aconsejable diafiltrar con al menos el doble de agua del volumen contenido en el tanque **TA-C** al momento de iniciar la diafiltración. Luego, el producto resultante de la diafiltración, representado en la **FIG. 2**, como corriente **18A**, conteniendo entre 15000 a 20000 ppm de pentosanas feruladas de alta pureza es secada o purificada por procesos ya descritos. Por ejemplo, la corriente **18A** puede ser secada directamente en un secador por aspersion, atomización o esparcido, conocidos también como "spray dryers". Igualmente, las pentosanas feruladas puras pueden ser precipitadas con etanol y secadas con

acetona tal como se describe en la patente **MX** 278768. Sin embargo, a diferencia del procedimiento descrito en dicha patente, se parte de un producto ya purificado conteniendo entre 10 a 20 veces más pentosanas feruladas de alto peso molecular que el nejayote. Para precipitar estos carbohidratos se recomienda la adición de al menos el doble de volumen de etanol por lo que el trabajar con un producto concentrado purificado representa un ahorro entre 10 a 20 veces en el uso de etanol, acetona y los costos inherentes a la recuperación y purificación de estos solventes. Se afirma que la corriente **18A** contiene un producto purificado porque se trata de una corriente que ya pasó por un proceso de hidrólisis con amilasas y al estar diafiltrado se encuentra libre de almidón o carbohidratos de bajo peso molecular como dextrinas, oligómeros de pentosas o monómeros de glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, ácido ferúlico u otras moléculas. Una ventaja adicional es que las pentosanas feruladas contenidas en la corriente **18A** son mucho más homogéneas en cuanto a su peso molecular que las que se pueden obtener mediante el procedimiento descrito en la patente **MX** 278768, ya que la ultrafiltración permite separarlas de aquellos carbohidratos con un peso molecular inferior a los 100 kDa de corte efectivo. El tener un producto más homogéneo en peso molecular tiene también una correlación directa con la homogeneidad de las propiedades fisicoquímicas de los productos a desarrollar o en sus posibles aplicaciones, por ejemplo como agente gelificante.

Resultará obvio para un entendido en el arte que membranas de cortes efectivos más bajos también son útiles para retener esta fracción de carbohidratos pero los fluxes (flujo por unidad de área de membrana) son más lentos por lo que se necesitará un mayor número de unidades de filtración. Asimismo, la homogeneidad del peso molecular de las pentosanas feruladas será menor al quedar atrapadas también moléculas de tamaño intermedio, lo que irá en desmero de la calidad del producto final o pentosanas feruladas de cadena larga que son la

que tienen las mayor cantidad de aplicaciones por las propiedades fisicoquímicas de sus soluciones.

Resultará también obvio para un entendido en el arte que las fracciones de pentosanas de cadena larga podrán ser hidrolizadas química o enzimáticamente y así evitar este paso de ultrafiltración aunque no necesariamente será lo más atractivo al considerarse estos compuestos, productos de alto valor.

Luego de atravesar el primer elemento de ultrafiltración, el permeado resultante representado en la **FIG. 2** como la corriente **16**, es enviado al tanque **TA-D** que sirve como tanque de balance o alimentación del siguiente elemento del sistema. Dicho elemento está formado por la unidad **NF-1** con membranas de nanofiltración de 1 kDa de corte efectivo de peso molecular y del que salen dos corrientes: a) el permeado o producto descrito en la **FIG. 2** como la corriente **20** que es enviada al tanque **TA-E** que sirve como tanque de balance o alimentación del siguiente elemento del sistema y b) el rechazo descrito en la **FIG. 2** como la corriente **22**, que es concentrada enviándola como recirculación al tanque **TA-D**. A diferencia de la corriente **18**, la viscosidad de la corriente **22** no cambia de forma sustancial y solo se observa un ligero descenso en el flujo, que describe además, una función lineal proporcional al incremento de la concentración de sólidos solubles. Se determinó que es posible concentrar la corriente **22** entre 15 a 20 veces, dependiendo del contenido de sólidos solubles de la corriente **16**. Usualmente luego de concentrada, la corriente **22** tiene un contenido entre 16000 a 21000 ppm de pentosanas feruladas de peso molecular medio y bajo, dextrinas y u oligómeros de arabinosa, xilosa y otros azúcares. Por su parte, la corriente **20** tiene un contenido entre 6000 a 12000 ppm de sólidos solubles que representan una reducción en su contenido de aproximadamente 10 a 20%. De la misma manera, la DQO de dicha corriente disminuye presentando valores entre 4000 a 9000 mg O₂/L.

Nuestros estudios también demostraron que las membranas de nanofiltración de 1 kDa de corte efectivo pueden ser reemplazadas por membranas de ultrafiltración de 3 o hasta 5 kDa, sin alterar sustancialmente la composición y contenido de sólidos solubles de esta segunda fracción. La decisión de usar membranas de 1, 3 o 5 kDa radica principalmente en su disponibilidad y sobre todo su precio ya que el costo de su reemplazo al cabo de su vida útil, usualmente entre 1 a 3 años, constituye uno de los costos de operación del proceso.

La separación de esta segunda fracción de carbohidratos resulta importante también por razones de índole técnico y comercial ya que contiene compuestos que inciden con los procesos corriente abajo, pero que a su vez pueden ser aprovechados para la obtención de otros productos. De acuerdo a nuestros estudios desarrollados con el objeto de la presente solicitud, esta fracción está formada por pentosanas de peso molecular intermedio, oligómeros de xilosa y arabinosa, dextrinas, ésteres de carbohidratos de cadena media o corta con compuestos fenólicos, como el ácido ferúlico, sus dímeros o ácido *p*-coumárico y otros compuestos de bajo peso molecular. La importancia técnica radica en que esta fracción de carbohidratos no está completamente hidrolizada y puede ser separada de la siguiente fracción formada por monómeros o dímeros de azúcares. De esta manera, la cantidad de sólidos disueltos en el permeado o efluente de esta operación, representado en la **FIG. 2** por la corriente **20**, es bajo y por tanto facilita el flujo por el tercer elemento de nanofiltración u ósmosis inversa que es descrito más adelante. Otra ventaja radica en el hecho de que dicha corriente **20**, luego de atravesar el tercer elemento de nanofiltración u ósmosis inversa podrá ser concentrada en mayor proporción sin que se produzca la precipitación de compuestos por su excesiva concentración. Este hecho permite un mayor porcentaje de recuperación de agua para su reuso o descarga de forma medioambientalmente segura y una mayor concentración de material que puede

servir para diferentes procesos biotecnológicos. Otro aspecto a resaltar es que, como se mencionó anteriormente, esta fracción contiene ésteres de ácido ferúlico o sus dímeros o trímeros con cadenas de pentosas de cadena media o corta, que de acuerdo a nuestros estudios, son las que confieren un color café característico a las soluciones acuosas alcalinas que las contienen. Se observó que estos ésteres también son adsorbidos durante los procesos de recuperación de ácido ferúlico como el que se describe en la patente **MX 259521**, interfiriendo en los procesos de recuperación y purificación del ácido ferúlico, por lo que son considerados como contaminantes de dicho proceso. Por tanto, el permeado o corriente **20**, al encontrarse libre de dicho material y también de pentosanas feruladas de cadena larga retenidas en la unidad de ultrafiltración **UF-100**, se considera un producto ideal para su uso como materia prima en el proceso mencionado para la recuperación de ácido ferúlico. Adicionalmente, se encuentra en gran parte libre de sales que pueden competir por sitios activos cuando los procesos emplean resinas de adsorción, facilitando por tanto la eficiencia del proceso. A su vez, los ésteres de ácido ferúlico o sus dímeros o trímeros retenidos y concentrados en la corriente **22** pueden ser tratados posteriormente mediante enzimas del tipo feruloilesterasa o químicamente con el propósito de promover la liberación de una molécula de alto valor, como es el ácido ferúlico, para su posterior recuperación mediante procesos ya conocidos. Estas moléculas también pueden ser empleadas como nutracéuticos por las múltiples actividades biológicas que presentan, tal como se describe por ejemplo en la publicación electrónica sobre arabinosilanos de cadena corta provenientes de salvado de arroz (<http://www.biobran.org/overview/>). También pueden ser empleadas como prebióticos ya que se ha descrito que la hemicelulosa, compuesta por pentosas, afecta de modo beneficioso al hospedero estimulando selectivamente el crecimiento y/o la actividad de una o de un limitado número de bacterias del colon. En otra de sus aplicaciones, estos carbohidratos pueden ser digeridos química o enzimáticamente junto con las dextrinas u oligómeros de

glucosa, que componen esta segunda fracción, con el propósito de emplear sus azúcares constituyentes para la producción de bioetanol o como sustrato para diferentes procesos biotecnológicos.

La segunda fracción puede o no ser diafiltrada, dependiendo de los usos que se pretenda dar a esta fracción o al permeado. Si es de interés la recuperación de moléculas de alto valor, como ácido ferulico libre, el diafiltrado es necesario. También si se pretenden aislar y purificar pentosanas de cadena corta y media para su uso como nutracéuticos y/o prebióticos, previa digestión enzimática o química de dextrinas u oligómeros de glucosa. Para la diafiltración de esta segunda fracción, se debe interrumpir momentáneamente la alimentación de la unidad **NF-1** con la corriente **16**, y en su lugar se debe alimentar el tanque **TA-D** con la corriente **16A** de agua ligeramente alcalina a pH entre 7.1 a 7.3, incorporando el permeado a la corriente **20**. Es aconsejable diafiltrar con al menos el doble de agua del volumen contenido en el tanque **TA-D** al momento de iniciar la diafiltración. Luego, el producto resultante de la diafiltración, representado en la **FIG. 2**, como corriente **22A**, conteniendo entre 14000 a 19000 ppm de pentosanas de cadena corta o media, sus ésteres con ácido ferúlico o sus dímeros o trímeros pueden ser tratados de acuerdo a los intereses del usuario. La corriente **22A**, puede contener o no dextrinas u oligómeros de glucosa dependiendo de si se aplica o no una hidrólisis enzimática con enzimas del tipo dextrinasa y/o glucosidasa de manera previa a la diafiltración con la cual se eliminan también los monómeros o dímeros de glucosa.

Luego de atravesar el primer elemento de nanofiltración (segundo del sistema), el permeado resultante representado en la **FIG. 2** como la corriente **20**, es enviado al tanque **TA-E** que sirve como tanque de balance o alimentación del tercer elemento del sistema. Dicho elemento está formado por la unidad **NF-02** con membranas de nanofiltración de 200 Da de corte efectivo del peso molecular y del

que salen dos corrientes: a) el permeado o producto descrito en la **FIG. 2** como la corriente **24** que es enviada al tanque **TA-F** que sirve como tanque de balance o alimentación del siguiente elemento del sistema o como tanque de almacenamiento de agua para su resuso en el proceso de nixtamalización o su posterior descarga de forma medioambientalmente segura y b) el rechazo descrito en la **FIG. 2** como la corriente **26**, que es concentrada enviándola como recirculación al tanque **TA-E**. Al igual que la corriente **22**, la viscosidad de la corriente **26** no cambia de forma sustancial y solo se observa un ligero descenso en el flujo, que describe además, una función lineal proporcional al incremento de la concentración de sólidos solubles. Se determinó que es posible concentrar la corriente **26** entre 6 a 12 veces, dependiendo del contenido de sólidos solubles de la corriente **20**. Usualmente luego de concentrada, la corriente **26** tiene un contenido entre 20000 a 55000 ppm de monómeros y dímeros de azúcares, ácido ferúlico libre y dímeros de ácido ferúlico principalmente. Esta corriente, rica en compuestos de alto valor como el ácido ferúlico o sus derivados, resulta idónea para su uso en procesos que tienen por objeto su recuperación ya que se encuentra libre en gran parte de material que interfiere en dichos procesos como arabinosidos de cadena media, larga y corta unidos a moléculas de ácido ferúlico, sus dímeros o trímeros. Al estar concentrada, esta fracción también reducirá el tiempo de tratamiento con la consecuente reducción de los costos de horas hombre y energía. Por su parte, la corriente **24** tiene un contenido entre 1000 a 2200 ppm de sólidos solubles, de los cuales aproximadamente el 40% son sales inorgánicas, que representan una reducción en su contenido de aproximadamente 75 a 85%. La DQO de la corriente **24** muestra una reducción sustancial presentando valores entre 400 a 1000 mg O₂/L y conforma una corriente de agua con una calidad aceptable, libre de compuestos fenólicos que puedan degradar y conferir características organolépticas no deseables al producto final, por lo que puede ser recirculada nuevamente en el proceso de nixtamalización.

Si lo que se busca es la descarga de la corriente **24** de forma medioambientalmente segura, las membranas del elemento **NF-02** pueden ser reemplazadas por membranas de 100 Da de corte efectivo del peso molecular o por membranas de ósmosis inversa. Resultará obvio para un experto en el arte que con el propósito de optimizar el funcionamiento del sistema, en otra modalidad del sistema, las membranas de 100 Da o de ósmosis inversa podrán ser ubicadas de manera secuencial como un cuarto elemento donde la corriente **24** es el influente. Con las membranas de 100 Da o de ósmosis inversa se obtienen permeados con un contenido de sólidos solubles menor a 300 ppm y DQO con valores inferiores a los 200 mg O₂/L; es decir, por debajo de los límites máximos establecidos por la mayoría de las Normas Ambientales para este parámetro de descarga.

El fraccionamiento de los componentes del nejayote hasta aquí descrito, además del componente comercial de separarlos en tres fracciones de valor, tiene como propósito técnico el eficientar el funcionamiento de las membranas. De acuerdo a nuestros estudios se observó que cuando se emplea una sola membrana de bajo corte molecular efectivo, por ejemplo de 200 Da, la saturación de los poros es casi inmediata provocando un flujo muy lento. Asimismo, a medida que el influente se va concentrando nuevamente empiezan a formarse partículas insolubles en suspensión, punto en el cual debe interrumpirse la operación. Este punto generalmente se da cuando el influente ha sido concentrado apenas entre 3 a 5 veces.

En una modalidad del presente invento, las corrientes **14**, **16**, o **26** conteniendo ácido ferúlico libre pueden ser sometidas a un tratamiento adicional con el propósito de eliminar otros compuestos fenólicos más complejos, como dímeros, trímeros o restos de lignina que usualmente interfieren en los procesos de

recuperación de ácido ferúlico, como el descrito en la patente **MX** 259521. El método consiste en bajar el pH a valores por debajo de 4.5, punto a partir del cual empiezan a formarse nuevamente partículas en suspensión, formadas justamente por los compuestos fenólicos complejos y que al corresponder a sustancias ácidas y con pKas por debajo de 5, el equilibrio es desplazado hacia su forma molecular, insoluble en agua. Se encontró que a valores de pH inferiores a 3.5 ocurre la mayor formación de estas especies insolubles; llegando a formar suspensiones o emulsiones estables difíciles de separar por operaciones unitarias convencionales como decantación, microfiltración o centrifugación. Encontramos que la adición de cierto tipo de arcillas conteniendo minerales del grupo de los filosilicatos o de la familia de las esmectitas y otros ingredientes favorecen la floculación de las nuevas partículas en suspensión o miscelas que forman las emulsiones. La cantidad óptima a alcanzar de la mezcla de arcillas es de 200 a 2000 ppm, preferentemente de 500 a 800 ppm, añadidas como polvo y manteniendo la agitación en la mezcla heterogénea resultante durante 5 a 25 minutos, preferentemente de 10 a 20 minutos hasta conseguir la floculación eficiente del material en suspensión. La operación resulta más eficiente si la temperatura se mantiene entre los 40 a 70 °C. El material floculado puede ahora ser removido por operaciones unitarias convencionales, como decantación o sedimentación, centrifugación, filtración, flotación o una combinación de algunas de ellas.

Resultará obvio para un entendido en el arte, que en otra modalidad menos deseada, las fracciones concentradas formadas por las corrientes **18**, **22** y **26** pueden ser reunidas y tratadas por métodos aerobios/anaerobios convencionales aunque en volúmenes mucho más reducidos ya que la suma de las tres subfracciones solo representa entre el 15 al 25 % del volumen total del nejayote a tratar.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La invención ahora será descrita con respecto a los ejemplos siguientes, los cuales son únicamente con el propósito de representar la manera de llevar a cabo la implementación de los principios del invento. Los ejemplos siguientes no intentan ser una representación exhaustiva de la invención, ni intentan limitar el alcance de esta.

Ejemplo 1

Se prepararon vasos de precipitado conteniendo 500 mL de nejayote, con pH inicial de 12 que fue inmediatamente ajustado al pH requerido por cada uno de los tratamientos. Se aplicaron 5 tratamientos y un control absoluto, midiendo al cabo de 30 minutos, como variables de respuesta, los sólidos suspendidos totales (SST) en los sobrenadantes, el volumen de los flóculos precipitados (V) y el volumen máximo (Vmax) que puede ser filtrado en un tiempo de 15 minutos a través de una membrana de nitrocelulosa de 0.45 mm de corte y 4.5 cm de diámetro, aplicando un vacío de 400 mbares. El tratamiento 1 corresponde al método descrito en la solicitud de patente **MX/a/2013/000943** empleando ácido fosfórico, una amilasa de origen fúngico y floculante de poliacrilamida; el tratamiento 2 corresponde a una modalidad del método del presente invento, empleando ácido sulfúrico, una amilasa de origen bacteriano y floculante de poliacrilamida; el tratamiento 3 corresponde a una modalidad del método del presente invento, empleando ácido sulfúrico, una amilasa de origen bacteriano y arcillas como floculante. El tratamiento 4 corresponde a una modalidad del método del presente invento, empleando ácido cítrico, una amilasa de origen bacteriano y floculante de poliacrilamida. El tratamiento 5 corresponde a una modalidad del método del presente invento, empleando CO₂, una amilasa de origen bacteriano y floculante de poliacrilamida.

Excepto el tratamiento 5, la remoción de sólidos suspendidos por cualquiera de los otros tratamientos fue superior al 97% pero el gasto de ácido fue al menos 9 veces menor en los tratamientos 2 y 3 en relación al tratamiento 1 y los sólidos floculados fueron 5 veces más compactos (menor volumen o mayor densidad) en relación a los obtenidos con el tratamiento 1.

	Control	Trat. 1	Trat. 2	Trat. 3	Trat. 4	Trat. 5
Floculante (ppm)	-	17	17	500	17	17
Enzima (μL)	-	50	50	50	50	50
T₀ (°C)	65	65	65	65	65	65
T_F (°C)	55	55	55	55	55	55
pH₀	12	12	12	12	12	12
pH_F	11	5.0	7.2	7.2	7.2	7.2
Acido añadido (mL)	-	2.2	0.8	0.8	0.8	NA
Costo ácido (\$us/m³)	-	5.3	0.6	0.6	1.8	--
SST (ppm)	920	23	18	27	31	368
V (mL)	<50	210	47	56	61	59
Vmax (mL)	<50	250	240	210	190	105

El costo de las enzimas de origen fúngico o bacteriano es más o menos similar mientras que el costo de las arcillas, si bien es mayor al del floculante de poliacrilamida, por la cantidad que es necesaria utilizar no contribuye en más del 20% del costo total del tratamiento.

Ejemplo 2

Para evaluar el efecto de los métodos de remoción de los sólidos suspendidos totales (SST) del nejayote sobre el porcentaje de recuperación de materia en los diferentes pasos de ultra/nano filtración empleados en el sistema, se

utilizaron alícuotas de 2 L de nejayote libre de SST obtenidos por dos métodos: 1) método descrito en la solicitud **MX/a/2013/000943** (condición ácida, pH 5.0) y 2) método descrito en el presente invento (condición alcalina, pH 7.2). Los balances de materia se realizaron considerando el contenido de sólidos solubles de los influentes a las membranas, de los permeados, de los rechazos de filtración y los volúmenes de cada uno de ellos.

Membrana	Balances de materia (% recuperación)	
	Condición ácida	Condición alcalina
30 KDa	90	96
5 KDa	75	95
1 KDa	70	100

Con las membranas de corte molecular efectivo más pequeñas, el porcentaje de recuperación de materia resultó inferior al 76%, mostrando una retención elevada de los sólidos solubles en el material de construcción de las membranas, posiblemente por fenómenos de adsorción física y/o química.

Ejemplo 3

Clarificación

Volumen nejayote = 10 L

Material en solución = 11.7 g/L

Compuestos fenólicos en solución = 1.2 g/L

Material en suspensión = 2250 ppm

pH ajustado nejayote = 7.3

Temperatura inicial nejayote = 72 °C

Volumen de amilasas bacterianas añadido = 1 mL

Tiempo de incubación = 10 min

Contenido de floculante de poliacrilamida final = 20 ppm

Sólidos suspendidos en nejayote clarificado = 21 ppm

Volumen de lodos de hidrosedimentador = 350 mL

Contenido sólidos en lodos = 64 g/L

Microfiltración

Q = 10 L/h

Área filtrante = 95 cm²; 20-25 μm poro

Sólidos suspendidos en nejayote clarificado/filtrado = 2 ppm

Sólidos en solución en nejayote clarificado/filtrado = 9.5 g/L

Compuestos fenólicos en solución = 1.2 g/L

Ultrafiltración

Corte efectivo del peso molecular = 100 KDa; área = 929 cm²

Permeado = 95% de Q = 1.8 L/h, conteniendo 8.5 g/L de sólidos solubles, de los cuales 12% son compuestos fenólicos libres y glicosilados, 14% carbohidratos conteniendo glucosa, 7% carbohidratos conteniendo xilosa y arabinosa, 39% cenizas y el resto carbohidratos conteniendo azúcares no cuantificados como galactosa o manosa.

Concentrado = 5% de Q = 1.8 L/h, conteniendo 24 g/L de sólidos solubles, formados por 65% de arabino xilanos ferulados de cadena larga, 16% de cenizas y 6% de carbohidratos conteniendo glucosa. La composición del concentrado luego de diafiltrado por membrana de 50 KDa fue de 80% de arabinoxilanos ferulados de cadena larga y 5% de cenizas. No se cuantificó el contenido de galactosa y manosa de los arabinoxilanos ferulados.

Nanofiltración 1

Corte efectivo del peso molecular = 1 KDa; área = 5574 cm²

Permeado = 95% de $Q = 6.6$ L/h, conteniendo 7.7 g/L de sólidos solubles, de los cuales 13% son compuestos fenólicos, 42% cenizas y 14% glucosa.

Concentrado = 5% de $Q = 6.6$ L/h, conteniendo 18 g/L de sólidos solubles, formados por 55% de arabinosilanos ferulados de cadena media y/o corta, 18% de cenizas y 12% de oligómeros de glucosa.

Nanofiltración 2

Corte efectivo del peso molecular = 200 Da; área = 76 ft²

Permeado = 85% de $Q = 220$ L/h, conteniendo 1.1 g/L de sólidos solubles, de los cuales 9% son compuestos fenólicos, 45% cenizas, 9% glucosa y otros carbohidratos de bajo peso molecular no identificados; DQO = **427** mg O₂/L; DBO = **290** mg O₂/L.

Concentrado = 15% de $Q = 220$ L/h, conteniendo 45 g/L de sólidos solubles, formados por 13% de compuestos fenólicos, 42% de cenizas, 12% de glucosa y otros carbohidratos de bajo peso molecular no identificados.

Osmosis inversa alterna a nanofiltración 2

Área = 76 ft²

Permeado = 80% de $Q = 180$ L/h, conteniendo 0.08 g/L de sólidos solubles, de los cuales 10% son compuestos fenólicos, 39% cenizas, 10% glucosa y otros carbohidratos de bajo peso molecular no identificados; DQO = **54** mg O₂/L; DBO = **25** mg O₂/L.

Concentrado = 20% de $Q = 180$ L/h, conteniendo 38 g/L de sólidos solubles, formados por 12% de compuestos fenólicos, 42% de cenizas, 12% de glucosa y otros carbohidratos de bajo peso molecular no identificados.

Ejemplo 4

Se comparó la recuperación de compuestos fenólicos a partir de la corriente 14 (**M14**), la corriente 20 (**M20**) y un sobrenadante obtenido luego de remover los sólidos en suspensión totales (SST) aplicando el método descrito en la solicitud **MX/a/2013/000943 (Mph5)**. Se tomó 1 alícuota de 1 L de cada uno de ellos y en el caso de M14 y M20 se ajustó el pH a 5. Luego las 3 muestras fueron añadidas con 30 g de resinas catiónicas para adsorber los compuestos fenólicos en solución, mantenidas en agitación en una agitadora orbital a 150 rpm durante 6 horas hasta alcanzar el equilibrio. Luego de dicho periodo, se drenaron los sobrenadantes, las resinas se lavaron con agua destilada y una vez drenadas fueron eluidas con tres alícuotas de 100 mL de alcohol al 95% (v/v). Las 3 alícuotas de elución fueron mezcladas en una sola, concentradas en rotavapor hasta alcanzar 30 mL y evaporadas hasta sequedad bajo una corriente de aire. El material recuperado se cuantificó por gravimetría. En todos los casos los compuestos fenólicos fueron cuantificados espectrofotométricamente por lectura a 320 nm sobre una curva estándar de ácido ferúlico.

	M14	M20	Mph5
Sólidos suspendidos (ppm)	15	0	22
Sólidos disueltos (g/L)	10.2	7.6	10.4
pH inicial	7.2	7.2	5.0
Cont. fenólicos inicial (g/L)	1.1	0.9	1.1
pH ajustado	5.0	5.0	5.0
Residuo sólido eluido etanólico (g)	1.2	0.8	1.3
Presencia de cristales	-	+++	-
Color residuo etanólico	Café	amarillo	café

En el caso de la fracción fenólica proveniente de M20 se observó la formación de una cantidad considerable de cristales agregados en algunos puntos de la caja Petri donde se evaporó la solución etanólica concentrada de elución. Asimismo el color del resto del material no cristalizado fue entre amarillo y café claro y se observó como una película depositada en algunas partes del fondo y paredes del recipiente. Por su parte, en el material proveniente de M14 y Mph5 no se observaron cristales encontrando la deposición de una película de color café oscuro en el fondo y paredes de los recipientes. El presente ejemplo es una clara representación del efecto de la remoción de ciertas fracciones del nejayote, a través del sistema de membranas de ultrafiltración de diferente corte molecular, sobre la cristalización de ácido ferúlico.

Ejemplo 5

Se removieron los sólidos en suspensión aplicando el método descrito en la solicitud **MX/a/2013/000943**, obteniendo un nejayote clarificado (NC1) y mediante el método objeto del presente invento, descrito en el ejemplo 1, obteniendo un nejayote clarificado (NC2). Cada uno de ellos fue dividido en dos alícuotas de 1 L. La primer alícuota de NC1 fue mantenida sin cambio alguno a pH 5 y corresponde a la muestra NC1A. Por su parte, a la primer alícuota de NC2 se le ajustó el pH a 5 y corresponde a la muestra NC2A. A las otras dos alícuotas se les rebajó el pH a 3, observando que a partir de pH 4.5, las soluciones inicialmente transparentes, nuevamente empezaban a tornarse opacas hasta formar una emulsión lechosa a pH 3. A cada alícuota se le agregaron 500 mg de arcillas conteniendo minerales de la familia de las esmectitas y se mantuvo en agitación durante 5 minutos, al cabo de los cuales los flóculos formados fueron separados por decantación y el sobrenadante filtrado con papel whatman 4. El sobrenadante libre de flóculos proveniente de NC1 corresponde a la muestra NC1B del presente ejemplo, mientras que el sobrenadante proveniente de NC2, corresponde a la muestra NC2B. Luego

las 4 muestras fueron añadidas con 30 g de resinas catiónicas para adsorber los compuestos fenólicos en solución, mantenidas en agitación en una agitadora orbital a 150 rpm durante 6 horas hasta alcanzar el equilibrio. Luego de dicho periodo, se drenaron los sobrenadantes y las resinas se lavaron con agua destilada. Una vez drenadas, las resinas fueron eluidas con tres alícuotas de 100 mL de alcohol al 95% (v/v). Las 3 alícuotas de elución fueron mezcladas en una sola y concentradas hasta alcanzar aproximadamente 100 g/L de compuestos fenólicos. En todos los casos los compuestos fenólicos fueron cuantificados espectrofotométricamente por lectura a 320 nm sobre una curva estándar de ácido ferúlico. Las soluciones concentradas se vertieron sobre agua destilada, evaporando el etanol mediante calentamiento a 80°C durante 10 minutos, dejando enfriar y colocándolas en reposo durante 24 horas. Al cabo de este tiempo se colectaron los cristales depositados en el fondo de los recipientes y se cuantificó por gravimetría luego de secar el material mediante una corriente de aire caliente.

	NC1A	NC1B	NC2A	NC2B
Sólidos suspendidos (ppm)	12	12	8	8
Sólidos disueltos (g/L)	9.0	9.0	9.6	9.6
pH inicial	5	5	7.2	7.2
Cont. fenólicos inicial (g/L)	0.97	0.97	0.96	0.96
pH ajustado	5	3	5	3
Sólidos suspendidos a pH ajustado (ppm)	12	420	8	395
Sólidos suspendidos d/floculación (ppm)	12	9	8	11
Cont. fenólicos final (g/L)	0.97	¹ 0.91	0.96	¹ 0.89
Cont. fenólicos d/adsorción (g/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cont. fenólicos etanol elución (g/L)	3.2	3.0	3.1	2.9
²Ácido ferúlico como cristales (g)	--	0.3	0.1	0.4

- (1) En el sobrenadante luego de acidificar a pH 3, flocular con arcillas y separar los flóculos formados.
- (2) Comprende únicamente el material formando cristales aciformes o microcristales (vistos al microscopio).

En el caso de la fracción fenólica proveniente de NC1A no se observó la formación de cristales, llegando a formarse inicialmente una emulsión que al cabo de 24 horas se rompió al quedar depositada, en las paredes y fondo del recipiente, una película café conteniendo la fracción fenólica. En el caso de NC2A se observó una pequeña cantidad de cristales depositados al fondo, que una vez separados y secados presentaron un color amarillo más intenso (menos puros) que los obtenidos de la muestra NC2B. El presente ejemplo es una clara representación del efecto de la remoción de compuestos fenólicos indeseables, a través del método de acidificación a pH 3 y floculación del nuevo material insoluble mediante el uso de arcillas, sobre la cristalización de ácido ferúlico.

Después de leer y entender la descripción detallada precedente de un método y un sistema, en las modalidades preferidas de la invención, para el tratamiento de efluentes del proceso de nixtamalización, conocidos comúnmente como nejayote, se podrán apreciar las varias ventajas que ofrecen dicho método y dicho sistema, para el objeto que fueron creados.

Sin pretender expresar todos los aspectos relevantes del invento, se pueden señalar las siguientes ventajas:

- la combinación de un método mejorado para la remoción de los sólidos en suspensión del nejayote y un sistema de filtración adecuado para la separación y concentración de sus fracciones solubles conforman un proceso integral que no solo permite el tratamiento de un efluente industrial, sino la generación de

una serie de bienes intermedios con valor comercial. Este aspecto hace que el presente invento tenga impactos positivos en los ámbitos tecnológico, económico, social y ambiental. Hasta ahora, los efluentes altamente contaminantes que resultan del proceso de nixtamalización del maíz no habían podido ser tratados eficientemente por métodos convencionales u otras tecnologías.

- a través del proceso para el tratamiento integral del nejayote se generan concentrados de fracciones que pueden ser empleadas con diferentes propósitos, incluida la generación de bioetanol a partir del material fermentable, por lo que dicho proceso integra el concepto de una biorefinería. Este enfoque busca asegurar la sustentabilidad económica de procesos destinados a la producción de biocombustibles al generar además coproductos de alto valor y resolver el problema de contaminación que ocasiona el nejayote, permitiendo la recuperación de agua con pH neutro o ligeramente alcalino y con la calidad suficiente para ser reusada en la nixtamalización o para su descarga medioambientalmente segura.
- el proceso integral es el resultado de estudios minuciosos para establecer condiciones idóneas para viabilizar y/o facilitar la operatividad del proceso global como: 1) pH que permita, por una parte, una remoción eficiente de los sólidos suspendidos y por otra, evite la adsorción o retención de compuestos como grasas, aceites, compuestos fenólicos y floculantes, en los materiales de construcción de las membranas de ultrafiltración o nanofiltración u ósmosis inversa; 2) uso de floculantes catiónicos en condiciones de alcalinidad o uso de otros floculantes como cierto tipo de arcillas con el propósito de evitar cualquier daño químico a las membranas; 3) selección de membranas con cortes efectivos de peso molecular, de manera tal que se vayan generando corrientes concentradas de fracciones de interés y efluentes que vayan facilitando el desempeño de los procesos subsecuentes en cascada que conforman en el

presente invento. La operación con membranas de un único tamaño de poro ocasionan su pronta colmatación, disminuyendo los fluxes y reducen su capacidad de concentración. Una mayor cantidad de sólidos solubles en una única fracción alcanzan rápidamente el punto de saturación promoviendo nuevamente la formación de sólidos en suspensión.

- se generan corrientes que pueden ser empleadas ventajosamente en procesos ya descritos que tienen por objeto la recuperación de compuestos de alto valor como pentosanas feruladas y ácido ferúlico. Incluso en una de sus modalidades, el presente invento incluye un método para eliminar compuestos fenólicos indeseables que interfieren con los procesos conocidos para la recuperación y purificación de ácido ferúlico a partir de los efluentes de la nixtamalización del maíz.

Basado en las realizaciones descritas anteriormente, se contempla que las modificaciones de los ambientes de realización descritos o sus configuraciones, así como los ambientes de realización alternativos o sus configuraciones serán consideradas evidentes para una persona experta en el arte de la técnica bajo la presente descripción. Es por lo tanto, contemplado que las reivindicaciones abarcan dichas modificaciones y alternativas que estén dentro del alcance del presente invento o sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo, semicontinuo o por lotes para el tratamiento integral de los efluentes del proceso de nixtamalización comúnmente conocidos como nejayote, que comprende los pasos de:
 - (a) eliminar o remover los sólidos en suspensión mediante un método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación;
 - (b) filtrar el nejayote a través de un sistema de microfiltración para eliminar los sólidos en suspensión remanentes del paso (a);
 - (c) filtrar el nejayote a través de un sistema de membranas de ultra filtración para dividir el efluente de desecho en una corriente de permeado y una corriente de concentrado, donde la corriente de permeado contiene agua, sales y sólidos solubles de peso molecular medio y bajo, mientras que la corriente de concentrado contiene agua y sólidos solubles de alto peso molecular y/o:
 - (d) filtrar el nejayote a través de un sistema de membranas de ultra o nano filtración para dividir el efluente de desecho en una corriente de permeado y una corriente de concentrado, donde la corriente de permeado contiene agua, sales y sólidos solubles de bajo peso molecular, mientras que la corriente de concentrado contiene agua y sólidos solubles de peso molecular medio y/o:
 - (e) filtrar el nejayote a través de un sistema de membranas de nano filtración y/u ósmosis inversa para dividir el efluente de desecho en una corriente de permeado y una corriente de concentrado, donde la corriente de permeado contiene agua, mientras que la corriente de concentrado contiene agua, sales y sólidos solubles de bajo peso molecular; y

- (f) disponer los sólidos en suspensión floculados y las corrientes de concentrados para la recuperación de productos con valor comercial o para su biotransformación en biocombustibles o proteína unicelular y la corriente de permeado como agua de reuso o para su descarga de forma medioambientalmente segura.
2. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 1, paso (a), caracterizado porque a su vez comprende los pasos de:
- (a) adicionar al nejayote una(s) sustancia(s) ácida(s);
 - (b) adicionar al nejayote enzimas del tipo hidrolasa;
 - (c) incubar el nejayote por un periodo de tiempo determinado;
 - (d) adicionar al nejayote hidrolizado un floculante; y
 - (e) separar el material floculado.
3. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, en donde el paso (a) se caracteriza por la adición de una(s) sustancia(s) ácida(s) para disminuir el pH a valores comprendidos entre 6.6 a 8.5, preferentemente entre 7.2 a 8.0.
4. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (a) donde la(s) sustancia(s) ácida(s) es (son) seleccionada(s) del grupo formado por el ácido cítrico, sulfúrico y fosfórico o alguna de las sales ácidas de este último, preferentemente fosfato monobásico de sodio o potasio.

5. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (a) donde la(s) sustancia(s) ácida(s) es (son) añadida(s) sola o en forma de mezclas.
6. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (b), donde las enzimas del tipo hidrolasa añadidas son seleccionadas del grupo formado por las exo glucanasas, endo glucanasas y/o β -glucosidasas, particularmente del grupo formado por las α -amilasas, β -amilasas y/o glucoamilasas de origen bacteriano con pH óptimo de actividad entre 6.5 a 8.
7. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (b), donde la(s) enzima(s) es (son) añadida(s) sola o en forma de mezclas o cocteles enzimáticos.
8. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (b), donde las hidrolasas son añadidas en una cantidad establecida con base al contenido de almidón del nejayote, la actividad específica de la enzima o coctel enzimático y el tiempo deseado para la hidrólisis.
9. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la

reivindicación 2, paso (c), donde el tiempo de incubación de la mezcla resultante es de 30 segundos a 90 minutos, preferentemente de 3 a 20 minutos.

10. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (c), donde la temperatura de incubación de la mezcla resultante es de 20 a 90°C, preferentemente de 60 a 85°C.
11. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (d), donde el floculante añadido es seleccionado del grupo de los floculantes catiónicos, particularmente del grupo de las poliacrilamidas no tóxicas o del grupo de arcillas conteniendo minerales de la familia de las esmectitas y otros componentes activos.
12. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (d), donde el floculante catiónico es añadido hasta alcanzar una concentración entre 5 a 80 ppm, preferentemente entre 12 a 40 ppm mientras que las arcillas son añadidas hasta alcanzar una concentración entre 200 a 2000 ppm, preferentemente entre 300 a 700 ppm.
13. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (d), donde el tiempo necesario para lograr una floculación adecuada de los sólidos en suspensión remanentes es de 5 a 60 minutos, preferentemente de 10 a 40 minutos.

14. El método mejorado de hidrólisis enzimática y floculación para eliminar o remover los sólidos en suspensión del nejayote de conformidad con la reivindicación 2, paso (e), donde la separación del material floculado se realiza mediante la aplicación de las siguientes operaciones unitarias:
- (a) sedimentación y/o
 - (b) filtración, tamizaje o cribado y/o
 - (c) centrifugación y/o
 - (d) flotación.
15. El sistema de filtración por membranas de conformidad con la reivindicación 1, paso (b), caracterizado porque comprende membranas de ultrafiltración de 50 o 100 kDa de corte efectivo del peso molecular en cualquiera de sus conformaciones.
16. El sistema de filtración por membranas de conformidad con la reivindicación 1, paso (c), caracterizado porque comprende membranas de ultra filtración o nanofiltración de 5 o 1 kDa de corte efectivo del peso molecular en cualquiera de sus conformaciones.
17. El sistema de membranas de conformidad con la reivindicación 1, paso (d), caracterizado porque comprende a membranas de nanofiltración de 100 o 200 Da de corte efectivo del peso molecular en cualquiera de sus conformaciones o membranas de ósmosis inversa en cualquiera de sus conformaciones.
18. Un método para la remoción de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren en los procesos de recuperación y/o purificación de ácido ferúlico a partir de nejayote por cualquier método o a partir de cualquiera de las

corrientes que lo contienen, obtenibles de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, caracterizado por:

- (a) adicionar a la corriente una sustancia ácida;
- (d) adicionar a la corriente acidificada un floculante; y
- (e) separar el material floculado.

19. El método para la remoción de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren en los procesos de recuperación y/o purificación de ácido ferúlico de conformidad con la reivindicación 18, en donde el paso (a), se caracteriza por la adición de una(s) sustancia(s) ácida(s) para disminuir el pH a valores comprendidos entre 2.0 a 4.0, preferentemente entre 2.5 a 3.5.
20. El método para la remoción de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren en los procesos de recuperación y/o purificación de ácido ferúlico de conformidad con la reivindicación 18, paso (a), donde la(s) sustancia(s) ácida(s) es(son) ácido sulfúrico y/o fosfórico y/o clorhídrico.
21. El método para la remoción de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren en los procesos de recuperación y/o purificación de ácido ferúlico de conformidad con la reivindicación 18, paso (b), donde el floculante añadido es seleccionado del grupo de arcillas conteniendo minerales de la familia de las esmectitas y otros componentes activos hasta alcanzar una concentración entre 200 a 2000 ppm, preferentemente entre 300 a 700 ppm.
22. El método para la remoción de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren en los procesos de recuperación y/o purificación de ácido ferúlico de conformidad con la reivindicación 18, paso (b), donde el tiempo necesario para lograr bajo agitación constante una floculación adecuada de los nuevos sólidos

en suspensión formados o de las micelas que forman una emulsión en el paso (a) es 5 a 40 minutos, preferentemente de 7 a 15 minutos.

23. El método para la remoción de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren en los procesos de recuperación y/o purificación de ácido ferúlico de conformidad con la reivindicación 18, paso (c), donde la separación del material floculado se realiza mediante la aplicación de las siguientes operaciones unitarias:

- (a) sedimentación y/o
- (b) filtración, tamizaje o cribado y/o
- (c) centrifugación

24. El concentrado diafiltrado o no, derivado del proceso de nixtamalización, obtenible de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, paso (c), caracterizado por:

- (a) un contenido de sólidos disueltos formados principalmente por polímeros de arabinosa, xilosa y ácido ferúlico o arabinoxilanos ferulados de cadena larga, entre 15 y 25 g/L.
- (b) un contenido de cenizas < al 3%

25. El permeado, derivado del proceso de nixtamalización, obtenible de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, paso (c), caracterizado por:

- (a) un contenido de sólidos disueltos, formados principalmente por arabinoxilanos ferulados de cadena media o corta, oligómeros de glucosa, arabinosa y xilosa, ácido ferúlico libre, dímeros, trímeros de este compuesto o sus ésteres glicosilados y glucosa u otros azúcares, entre 6 a 15 g/L.
- (b) un contenido de cenizas entre 3 a 3.5%.

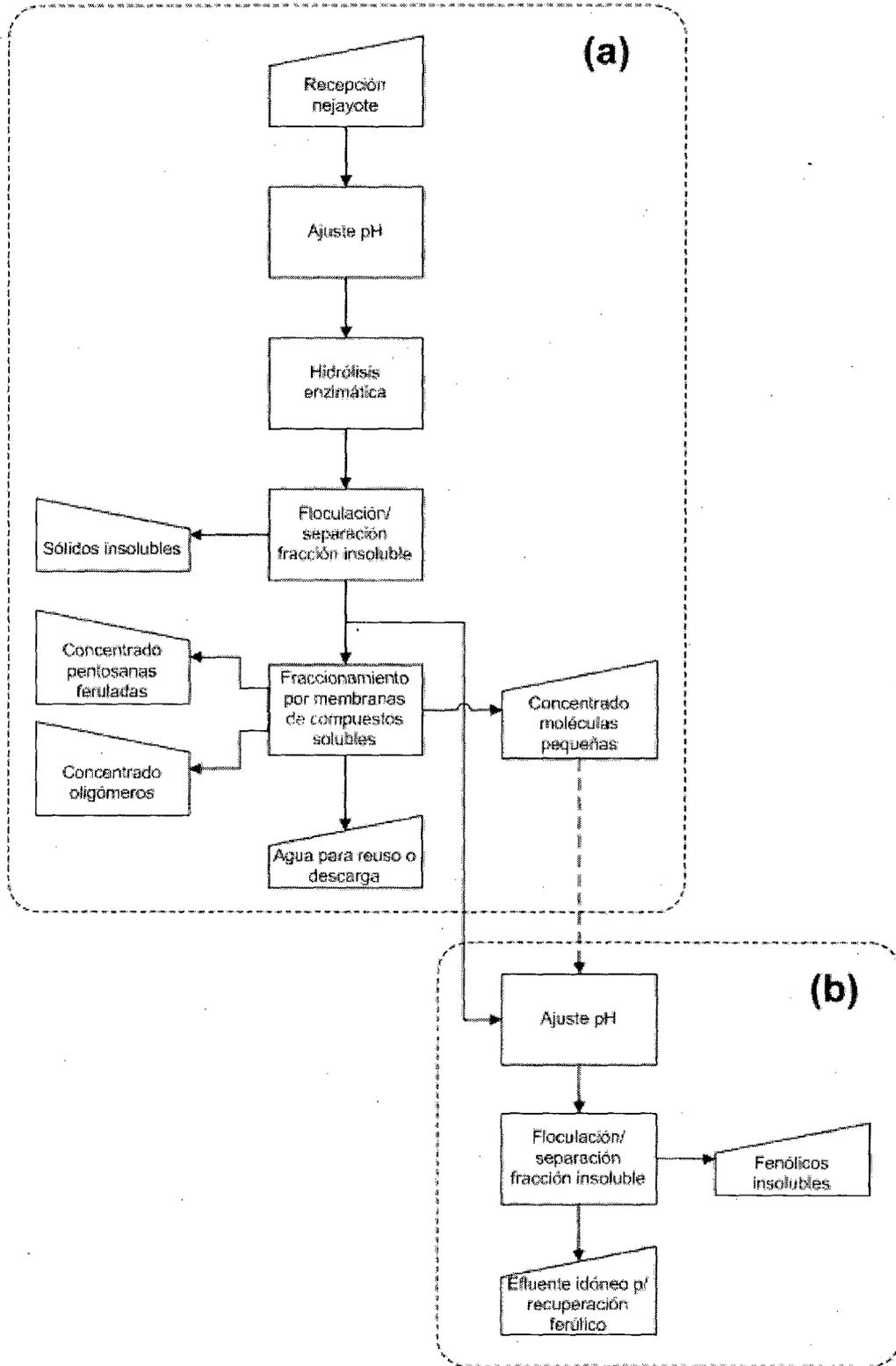
26. El concentrado diafiltrado o no, derivado del proceso de nixtamalización, obtenible de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, paso (d), caracterizado por:
- (a) un contenido de sólidos disueltos, formados principalmente por polímeros de arabinosa, xilosa y ácido ferúlico o arabinoxilanos ferulados de cadena media o corta o ésteres de ácido ferúlico con azúcares, oligómeros de glucosa, arabinosa, xilosa, entre 12 a 20 g/L.
 - (b) un contenido de cenizas 3 a 3.5%
27. El permeado, derivado del proceso de nixtamalización, obtenible de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, paso (d), caracterizado por:
- (a) un contenido de sólidos disueltos, formados principalmente por glucosa y otros azúcares, ácido ferúlico libre, dímeros y trímeros de este compuesto o sus ésteres glicosilados y glucosa u otros azúcares, entre 4 y 12 g/L.
 - (b) un contenido de cenizas entre 25 a 45%.
28. El concentrado, derivado del proceso de nixtamalización, obtenible de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, paso (e), caracterizado por:
- (a) un contenido de sólidos disueltos, formados principalmente por glucosa y otros azúcares, ácido ferúlico libre, dímeros y trímeros de este compuesto o sus ésteres glicosilados y glucosa u otros azúcares, entre 20 y 60 g/L.
 - (b) un contenido de cenizas entre 25 a 45%.

29. Un producto líquido, derivado del proceso de nixtamalización, libre de compuestos fenólicos contaminantes que interfieren con los procesos de recuperación o purificación de ácido ferúlico, obtenible de conformidad con el método de la reivindicación 18, caracterizado por:
- (a) un contenido de sólidos disueltos entre 5 y 60 g/L.
 - (c) un contenido de ácido ferúlico libre entre 0.3 a 5.0 g/L
 - (d) un pH entre 2.5 a 3.5
30. El uso de los permeados y concentrados, derivados del proceso de nixtamalización, obtenibles de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, en procesos más eficientes para recuperar compuestos de valor comercial o estratégico contenidos.
31. El uso de los permeados y concentrados, derivados del proceso de nixtamalización, obtenibles de conformidad con el sistema de la reivindicación 1, en donde los compuestos con valor comercial o estratégico comprenden a:
- a) compuestos fenólicos, particularmente ácido ferúlico, sus dímeros, trímeros, sus ésteres glicosilados, ácido *p*-coumárico y 4-vinil guayacol, entre otros.
 - (b) carbohidratos, particularmente arabinoxilanos ferulados.
 - (c) otros materiales fermentables, útiles para la producción de bioetanol u otros procesos biotecnológicos, incluyendo todo tipo de carbohidratos, proteínas o fracciones proteicas y sales inorgánicas.
 - (d) agua para reuso en el proceso de nixtamalización o descarga al drenaje de forma medioambientalmente segura.
32. El uso del producto líquido, libre de compuestos fenólicos contaminantes, obtenibles de conformidad con el método de la reivindicación 18, en procesos

que tienen por objeto la recuperación y purificación de ácido ferúlico a partir de efluentes del proceso de nixtamalización del maíz.

1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2

