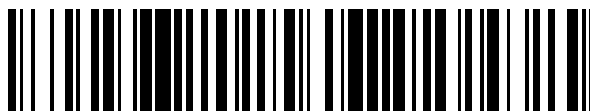


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 645**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/28** (2006.01)  
**B01J 20/06** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)  
**C02F 101/20** (2006.01)  
**C02F 101/10** (2006.01)  
**C02F 1/72** (2006.01)  
**C02F 1/62** (2006.01)  
**C01G 45/00** (2006.01)  
**B01J 20/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2011 E 11771273 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2621862**

54 Título: **Un método para la síntesis de feroxihita de manganeso tetravalente para la eliminación de arsénico del agua**

30 Prioridad:

**28.09.2010 GR 20100100541**

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

**11.11.2014**

73 Titular/es:

**LOUFAKIS CHEMICALS S.A. (100.0%)  
VI.PE.TH. Sindos  
570 22 Sindos, Thessaloniki, GR**

72 Inventor/es:

**MITRAKAS, MANASSIS;  
SYMEONIDIS, KONSTANTINOS y  
TRESINTSI, SOFIA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 520 645 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Un método para la síntesis de feroxihita de manganeso tetravalente para la eliminación de arsénico del agua

La invención pertenece al campo de la ingeniería química, y específicamente en la tecnología de tratamiento del agua mediante adsorbentes sólidos. En el actual estado de la técnica, los adsorbentes sólidos se usan como medios de relleno en un lecho de columna para la eliminación mediante adsorción de metales pesados, y especialmente arsénico, de agua potable y residuos.

La presencia de arsénico (As) en agua potable es uno de los problemas de contaminación más importantes y más ampliamente extendidos del agua. Se demuestra que el consumo a gran escala de agua con mayores concentraciones de arsénico está relacionado con el riesgo de enfermedades cardiovasculares, diabetes, así como cáncer de piel, de pulmón, de vejiga, y, como consecuencia, con el incremento de mortalidad. El límite para la concentración total de arsénico en agua potable se fijó en 10 µg/l desde 2001 en los Estados Unidos de América y desde 1998 en la Unión Europea. La aparición de arsénico es principalmente un problema que se produce en agua subterránea que se origina mediante fuentes naturales (sedimentos aluviales y lavado de minerales) o actividad antropogénica. Habitualmente se encuentra en forma de oxianiones  $[H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}]$  de As(V) pentavalente o en forma no cargada  $H_3AsO_3$  de As(III) trivalente, en una relación determinada por el rédox del entorno y la acidez (pH). Específicamente, en condiciones oxidantes, la presencia de oxianiones negativos de As(V) está favorecida, mientras que en un entorno reductor predomina la forma no cargada de As(III). El estado de oxidación del arsénico está directamente relacionado con su toxicidad, puesto que As(III) es 60 veces más tóxico que As(V).

Los procedimientos de eliminación del arsénico se categorizan en relativamente selectivos y no selectivos. El no selectivo (nanofiltración, ósmosis inversa) no es preferible debido a su coste elevado y a la alteración de la composición del agua. Entre los métodos relativamente selectivos de eliminación del arsénico, los predominantes son la coprecipitación con hierro trivalente y la adsorción. Más específicamente, aunque la coprecipitación tiene un coste de operación relativamente pequeño, exige una supervisión muy especializada de la operación, incluyendo la adición controlada de un reactivo químico de hierro trivalente, así como el espesamiento y el tratamiento deshidratante del lodo producido que contiene el arsénico eliminado. Por esta razón, el uso de adsorbentes consumibles es, actualmente, la tendencia predominante, puesto que es de lejos el método de eliminación de arsénico más simple.

Los principales procedimientos de adsorción de arsénico se refieren al uso de lechos activados de alúmina ( $Al_2O_3$ ) o de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) o de oxihidróxidos de hierro en columnas. Durante los últimos años, el uso de oxihidróxidos de hierro en un lecho de adsorción se prefiere generalmente debido a:

- la capacidad satisfactoria de adsorción que presentan,
- la reducción de la concentración de arsénico por debajo de 1 µg/l,
- el procedimiento demanda una atención mínima durante la operación, y
- el cumplimiento de requisitos de lixiviación para la eliminación segura de los oxihidróxidos saturados en los vertederos como un residuo inerte.

Sin embargo, los oxihidróxidos de hierro son capaces de eliminar eficientemente sólo las formas iónicas de As(V)  $[H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}]$ , mientras que su rendimiento con respecto a la forma no cargada  $H_3AsO_3$  de As(III) es muy limitado. La demanda de eliminación de As(III) hace a los oxihidróxidos de hierro menos competitivos, puesto que el coste del tratamiento se hace significativamente mayor debido a la baja capacidad de adsorción para el As(III), así como a la necesidad de adición de una etapa de oxidación extra para As(III).

Generalmente, hay dos enfoques para superar el problema de la eliminación de As(III) usando adsorbentes:

1. el uso de dos compuestos en el que el primero ( $MnO_2$ ) oxida As(III) a As(V), y el segundo (oxihidróxido de hierro) sorbe el As(V) producido,
2. el uso de un compuesto mixto (oxihidróxido de hierro/manganeso trivalente) que actúa como reactivo oxidante del As(III) y, al mismo tiempo, como medio adsorbente para el As(V) formado.

En el primer enfoque, para la eliminación eficiente de As(III) y As(V) igualmente, se usan adsorbentes bifásicos, un oxihidróxido de hierro y un dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ). El papel del  $MnO_2$  es oxidar As(III) a As(V), que entonces es adsorbido y unido al oxihidróxido de hierro. El procedimiento de producción para tales materiales es la precipitación de manganeso como  $MnO_2$  por la reducción de  $KMnO_4$  en un entorno alcalino ( $pH > 7$ ) y su fijación al oxihidróxido de hierro.

En consecuencia, el documento EP 2.168.677 describe el procedimiento sintético y la aplicación para la eliminación de As(III) de un óxido bifásico de hierro y manganeso. El desarrollo de este material tiene lugar en el sitio sobre un soporte a través de la reacción del sulfato de hierro ( $FeSO_4$ ) o tricloruro de hierro ( $FeCl_3$ ) o sulfato de manganeso

(MnSO<sub>4</sub>) y permanganato potásico (KMnO<sub>4</sub>). Esta patente se refiere a la síntesis de una mezcla de dos materiales distintos: el hidróxido de hierro y MnO<sub>2</sub>. Este adsorbente tiene éxito oxidando As(III) mediante MnO<sub>2</sub>, y adsorbe el As(V) obtenido mediante una fase de hidróxido de hierro. En las publicaciones G. Zhang et al., *Water Research* 41 (2007) 1921 y G. Zhang et al., *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 820, en las que se describe el procedimiento para una síntesis de óxido bifásico de hierro y manganeso mediante adición de disolución FeSO<sub>4</sub> a una disolución de KMnO<sub>4</sub> a un pH 7-8 en un reactor discontinuo, se da información adicional por el mismo investigador. La estructura del producto se caracteriza como una mezcla de oxihidróxido de hierro y MnO<sub>2</sub> en un estado amorfo. La capacidad oxidante de MnO<sub>2</sub> permite la mejora de la adsorción de As(III) por el oxihidróxido de hierro, aunque parece que la capacidad máxima de adsorción para As(V) es mucho menor que aquella para As(III). En conclusión, los materiales dados a conocer en los tres documentos anteriores contienen MnO<sub>2</sub>, que tiene una capacidad muy baja de adsorción para As(V) y, como resultado, el incremento de su porcentaje en la síntesis del óxido bifásico es la causa de la disminución de la capacidad total de adsorción y el mayor coste del tratamiento.

La patente CN101024160 es una aproximación muy cercana a las publicaciones de G. Zhang et al., *Water Research* 41 (2007) 1921 y G. Zhang et al., *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 820, pero se usa un pH muy alcalino en el intervalo de 9-11, en lugar de las condiciones alcalinas suaves (pH 7-8), añadiendo una base, principalmente NaOH, a una disolución de KMnO<sub>4</sub>. En estas condiciones, la reacción de la disolución de FeSO<sub>4</sub> gradualmente añadida a la disolución de KMnO<sub>4</sub> da como resultado la formación, bajo pH arbitrario y alteración rédox, de un material compuesto férrico-manganeso que consiste en MnO<sub>2</sub> y oxihidróxido de hierro. La reacción de síntesis es seguida por la inserción de diatomita, a fin de proporcionar un sustrato para la deposición del precipitado y obtener un gránulo adsorbente final, apropiado para uso en un lecho de adsorción. Sin embargo, el uso de sustrato implica la presencia de un porcentaje bajo de materiales activos, así como un tiempo de vida bajo y un incremento del coste del tratamiento, ya sea por la sustitución del material o por su regeneración. La capacidad de adsorción del material para As(III) (0,5 µg/ml a una concentración en el equilibrio de 10 µg/l, pH 6,7 y matriz de agua destilada) es incluso menor que aquella para oxihidróxidos de hierro comerciales (1,5-3 µg/mg), cuya insuficiencia para eliminar As(III) se pretende cubrir.

De forma similar, la publicación H. Zeng et al., *Water Research*, 42 (2008) 4629, presenta el estudio de un adsorbente de oxihidróxido de hierro que contiene alrededor de 20% de manganeso. El material consiste en dos fases separadas: oxihidróxido de hierro (ferrihidrita) y MnO<sub>2</sub> con estructura de bimesita. Además, la fase de manganeso se sitúa en el interior del material, lejos de la superficie, y por lo tanto el contacto con el agua tratada, así como la acción oxidante esperada, es limitado.

En el documento US 2010/0051555 se describe un procedimiento de eliminación de As(III) que usa como primera etapa un lecho en columna de MnO<sub>2</sub> para la oxidación de As(III) a As(V), seguido de una etapa de precipitación con Fe(III), en la que se captura As(V). Sin embargo, la aplicación de este método es más bien complicada, exigiendo la supervisión de los dos métodos principales de eliminación del arsénico: el procedimiento de adsorción y la precipitación mucho más complicada con Fe(III). El segundo método requiere (1) la adición controlada del reactivo químico de Fe(III), (2) una etapa de filtración del precipitado, y (3) otra etapa complicada de tratamiento del lodo de hierro (que contiene el arsénico eliminado) con el espesamiento y la deshidratación mecánica.

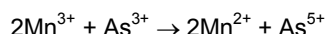
En el segundo enfoque, la eliminación de arsénico se lleva a cabo mediante un oxihidróxido de hierro sustituido con manganeso trivalente. En general, las publicaciones relacionadas preparan tales materiales en operaciones discontinuas, condiciones alcalinas (pH ~ 12), temperaturas elevadas y tiempos de reacción prolongados (>1 día). A fin de permitir la oxidación de Mn(II) a Mn(III) al burbujear oxígeno atómico, y la incorporación de Mn(III) a la estructura de oxihidróxido de hierro.

Mediante el uso de esta manera, en la publicación S. S. Mohanty et al., *Chemistry and Ecology*, 24 (2008) 23 se estudia una serie de ferrihidrita de manganeso en las que los átomos de hierro se sustituyeron por manganeso en un porcentaje de 0 a 100%. Para la síntesis, se coprecipitan dos disoluciones de manganeso y hierro trivalente en un valor de pH de alrededor de 12 y con burbujeo de oxígeno a 70°C durante un período de reacción de 24 h. El modo discontinuo, los valores elevados de pH y temperatura, y la duración prolongada de la reacción son responsables del mayor consumo de energía y de reactivos, así como de la baja productividad del procedimiento. Se proporciona muy poca información para los reactivos, y puesto que en las condiciones de reacción específicas (burbujeo de oxígeno, pH 12) no se espera la precipitación paralela de Fe(III) y la oxidación-precipitación de Mn(II) (M. Stumm y J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* 2ª Ed., 1981), no está claro si se formará un oxihidróxido de hierro y manganeso. Además, no hay medidas que apoyen la existencia de una fase de hidróxido de hierro y manganeso. Pero la desventaja más importante de estos materiales fue la baja capacidad de adsorción (q<sub>10</sub>) a la concentración de equilibrio igual al nivel máximo de contaminante de 10 µg/l, que es no mayor que 1 µg de As(V)/mg a pH 7, mientras que no hay dato para la capacidad de adsorción de As(III) sobre cuál es la apropiada para los sólidos de esta categoría.

En la publicación X. Sun et al., *Clays and Clay Minerals*, 47 (1999) 474, se preparó un oxihidróxido de hierro (goetita) sustituido parcialmente por átomos de manganeso (0-10%). La goetita de manganeso tuvo lugar en una operación discontinua mediante la coprecipitación de nitrato de hierro trivalente [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y nitrato de manganeso bivalente [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en un entorno fuertemente alcalino de NaOH 0,3 M y el envejecimiento prolongado durante 15 días a temperatura elevada de 60°C, a fin de oxidar Mn(II) a Mn(III) por oxígeno. Esta publicación estudia, por medio de

métodos de espectroscopía de rayos X, el mecanismo de oxidación de As(III) junto con la reducción de Mn(III). Los resultados mostraron que la velocidad de oxidación de As(III) por Mn(III) es muy lenta y, como se midió a temperatura ambiente, sólo se oxidó un 20% de As(III) a As(V) después de 5 días. Además, la oxidación de As(III) se combina con la reducción de Mn(III) a Mn(II) disuelto, empeorando la calidad del agua tratada.

5 En la publicación de P. Lakshminathiraj et al., Journal of Colloid and Interface Science, 304 (2006) 317, se estudió un oxihidróxido de hierro parcialmente sustituido por manganeso en un porcentaje de 13% ( $Mn_{0,13}Fe_{0,87}OOH$ ) para determinar su capacidad de adsorción sobre arsénico trivalente y pentavalente. Para su síntesis, se usaron  $FeSO_4$  y  $MnSO_4$  junto con  $Na_2CO_3$  y el tensioactivo SLS a pH 10-12, para asegurar condiciones para la precipitación paralela de hierro y manganeso. En estas condiciones y burbujeando oxígeno, se produjo una sal de carbonato de óxido verde intermedia, y después, la sustitución de átomos de hierro por Mn(III) condujo a la formación de  $Mn_{0,13}Fe_{0,87}OOH$ . La reducción de Mn(III) según la reacción:



15 dio como resultado la lixiviación de Mn(II) al agua tratada. Las medidas presentadas muestran que la capacidad de adsorción del material en comparación con los adsorbentes habituales de oxihidróxido de hierro es un orden de magnitud menor ( $q_{max} = 5,72 \mu g/ml$ ) para As(V) y 2-3 veces menor ( $q_{max} = 4,58 \mu g/ml$ ) para As(III) en agua destilada a pH 7.

La síntesis de oxihidróxido de hierro, en la que los átomos de hierro se sustituyeron parcialmente por Mn(III), como se describe en las publicaciones previas, satisface las siguientes desventajas:

- 20 • El elevado coste de producción debido a la aplicación de una operación discontinua, así como también debido a la temperatura elevada, el pH fuertemente alcalino y los tiempos de reacción prolongados a fin de asegurar la oxidación de Mn(II) a Mn(III) por un oxidante suave tal como oxígeno.
- La producción de oxihidróxidos a valores de pH elevados (concentración elevada de hidroxilos) da como resultado la presencia limitada de cargas positivas en su superficie, implicando una baja capacidad de adsorción con respecto a oxianiones de As(V).
- 25 • La baja capacidad oxidante de Mn(III) junto con la baja velocidad de oxidación de As(III) es responsable de la baja adsorción de As(III), respectivamente.
- Adicionalmente, la oxidación de As(III) por Mn(III) provoca la lixiviación de Mn(II) en el agua tratada.

30 La presente invención se refiere a un método para la síntesis de un material adsorbente que consiste en una feroxihita de manganeso tetravalente de una sola fase [ $Fe_{(1-x)}Mn_xOOH$ , con  $0,05 < x < 0,25$ ], en el que un porcentaje de 0,05 a 25% de átomos de hierro se ha sustituido por átomos de Mn(IV), en un reactor de flujo continuo en condiciones débilmente ácidas (pH 4-7) y elevado rédox (300-800 mV), seguido de una etapa de espesamiento.

La presente invención resuelve el problema mencionado de las siguientes maneras:

- El adsorbente consiste en una sola fase que puede adsorber eficientemente tanto As(V) como As(III), puesto que la misma estructura puede oxidar As(III) y después adsorberla en la estructura uniforme de oxihidróxido.
- 35 • En este caso, la oxidación de As(III) por Mn(IV), y por lo tanto la adsorción de As(V) en el oxihidróxido, es un procedimiento muy rápido. Además, el Mn(III) producido permanece en la estructura de feroxihita como trivalente sin lixiviar al agua.
- Su producción en un entorno ácido (concentración elevada de  $H^+$ ) asegura una densidad de cargas positivas elevada sobre su superficie y, como resultado, capacidades de adsorción elevadas de oxianiones de arsénico.
- 40 • La producción en un reactor de flujo continuo en condiciones ácidas débiles y temperatura medioambiental permite una productividad elevada, a coste bajo, y buen control de los parámetros de síntesis.
- Además, el control fácil y exacto del pH, y más importantemente del rédox, permite la producción de materiales con una variación de sustitución de Fe por Mn en un porcentaje que oscila entre 0,05 y 25%, que es equivalente a una variación de contenido de manganeso entre 0,2 y 13% y contenido de hierro entre 50 y 45 35% de material seco, respectivamente. Dependiendo del porcentaje de sustitución por Mn, es posible el control del rendimiento de la adsorción de As(III), manteniendo la adsorción de As(V) en niveles elevados.

La presente invención se puede entender mediante la siguiente descripción analítica del método de síntesis, los Figuras y los ejemplos de aplicación del método de síntesis del material de adsorción.

Los Figuras adjuntos describen:

- 50 • El diagrama de flujo del procedimiento de síntesis para el adsorbente según el método descrito (Figura 1).

- Un esquema del mecanismo para el crecimiento del grano del material de arquitectura hueca (Figura 2).
- El diagrama de XRD que verifica la estructura de feroxihita de manganeso tetravalente del producto (Figura 3).
- El diagrama que correlaciona la capacidad del adsorbente para As(III) y As(V) con el porcentaje de Mn y el pH del agua (Figura 4).

El objetivo de la presente invención es la producción de un adsorbente de feroxihita de manganeso tetravalente  $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}]$ , con  $0,05 < x < 0,25$  con una arquitectura esférica hueca que proporciona una capacidad de adsorción elevada para arsénico, especialmente para As(III), así como otros metales pesados del agua. Este objetivo se logró mediante el método de reacción de sales de Fe(II) y Mn(II) en un reactor de flujo continuo de dos etapas:

- en un entorno ácido débil, en el que el pH se ajusta a un valor constante en el intervalo 4-7 mediante la adición de disoluciones de NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- y un rédox elevado controlable, ajustado a un valor constante en el intervalo 300-800 mV mediante la adición de oxidantes fuertes  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

seguido de la aplicación de un procedimiento de envejecimiento en un tanque de mezclamiento.

En detalle, el método de síntesis del adsorbente de feroxihita de manganeso tetravalente  $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}]$ , con  $0,05 < x < 0,25$  transcurre según lo siguiente:

Se usa un reactor agitado de flujo continuo de dos etapas (1) y (2) (Figura 1). El tiempo de retención en cada etapa es al menos 30 min. La cantidad del producto producido depende del caudal de reactivos de hierro y manganeso  $Q_1$  y  $Q_2$ , con la condición de un tiempo de retención-reacción de al menos 30 min. para cada uno de los dos reactores. En el reactor (1), se añaden simultáneamente una disolución acuosa de  $\text{FeSO}_4$  o  $\text{FeCl}_2$  con una concentración de 1-100 g/l y una disolución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{MnSO}_4$  o  $\text{MnCl}_2$  o  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , con una concentración de 1-100 g/l. El control de la relación de flujo del Fe(II) y Mn(VII) o Mn(II), así como de la concentración de la disolución de manganeso, permite la producción de materiales con un porcentaje de Mn(IV) que varía entre 0,2 y 13% en peso y que tiene un tipo de estructura de tipo  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$ , con  $0,05 < x < 0,25$ .

Tanto en el reactor (1) como en el reactor (2), durante la reacción, el valor del pH se ajusta a un valor constante entre 4-7, con un intervalo óptimo de pH de 5,5 a 6, mediante la adición de una disolución de uno o más de los reactivos alcalinos NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Al mismo tiempo, el rédox se ajusta a un valor constante entre 300-800 mV mediante la adición de una disolución de uno o más de los reactivos oxidantes fuertes  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $(2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , con un intervalo óptimo de rédox de 600 a 650 mV en el intervalo óptimo de pH.

La mezcla producida sale de la salida del reactor (2) y se mantiene en un tanque (3) de espesamiento a agitación lenta durante 1-48 horas, a fin de lograr el ajuste de la geometría de los granos desde la forma irregular a la esférica hueca. El mecanismo que explica la formación de la geometría esférica hueca de los granos es la producción inicial de esferas de material microporosas que consisten en agregados de partículas de diferentes tamaños, el consumo de las partículas más pequeñas situadas cerca del núcleo por las más grandes en la corteza del grano, y finalmente la formación de un grano esférico poroso con oquedades (Figura 2). Este procedimiento se describe como el mecanismo de envejecimiento de Ostwald, y su rendimiento, y como consecuencia el diámetro hueco, depende del tiempo de retención en el tanque de espesamiento.

El precipitado tras el espesamiento se deshidrata mecánicamente (4), se conforma en un tamaño de 250-2500  $\mu\text{m}$  (5) y se seca (6) (Figura 1).

El material adsorbente se puede usar para la adsorción de todas las formas de arsénico del agua, así como de otros metales pesados como vanadio, antimonio, mercurio, níquel y plomo, preferiblemente en un lecho de columna. Su uso afecta a las unidades de tratamiento de agua potable para el suministro doméstico, industrial y municipal, así como el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales.

Según el procedimiento descrito anteriormente, la feroxihita de manganeso tetravalente se puede formar en el intervalo de pH 4-9. Sin embargo, a alrededor de pH 7, la capacidad de adsorción de As(III) y As(V) se reduce drásticamente. En el diagrama de difracción de rayos X (XRD) para el material con un porcentaje de sustitución de 25% ( $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{OOH}$ ), mostrado en la Figura 3, se identificó un oxihidróxido de hierro de estructura de feroxihita con sus átomos de hierro parcialmente sustituidos por manganeso tetravalente.

El ajuste de rédox a alrededor de 600 mV no afecta seriamente a la capacidad de adsorción del material, pero incrementa el coste de producción debido al consumo del oxidante. Por el contrario, su ajuste a valores menores que 300 mV da como resultado una valencia baja del manganeso [Mn(III)] en la feroxihita, significando una menor capacidad de adsorción de As(III).

Más específicamente, el sólido de ferroxihita de manganeso tetravalente tiene una superficie específica 100-300 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de grano de 250-200 μm. Su capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) para el agua con pH 6-8 y un entorno de NaCl 10 mM es 47-87 μg As(III)/mg y 62-117 μg As(V)/mg.

5 La capacidad del material para adsorber As(III) y As(V) del agua natural con pH 6-8 y al mismo tiempo disminuir la concentración residual hasta el límite de 10 μg/l (parámetro  $q_{10}$ ) se muestra en la figura de la Figura 4. Las medidas se refieren a adsorbentes con un porcentaje de sustitución de 0%, 12% y 25%. En estos experimentos, el agua ensayada se preparó según el estándar de NSF, cuya composición alcanza las especificaciones de la mayoría de las aguas naturales, conteniendo la mayoría de los parámetros que interfieren para la adsorción de arsénico. La  
 10 composición del agua estándar de NSF es 88,8 mg/l Na<sup>+</sup>, 40 mg/l Ca<sup>2+</sup>, 12,7 mg/l Mg<sup>2+</sup>, 183 mg/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 50 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 71 mg/l Cl<sup>-</sup>, 2 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, 1 mg/l F<sup>-</sup>, 0,04 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P y 20 mg/l SiO<sub>2</sub>. Los valores máximos de  $q_{10}$  aparecen a pH 6 del agua para la adsorción de As(V) a 18 μg/mg para Fe<sub>0,88</sub>Mn<sub>0,12</sub>OOH, y para la absorción de As(III) a 7,5 μg/mg para Fe<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>OOH. La variación del contenido de Mn(IV) en ferroxihita no parece afectar seriamente a la eficiencia de la adsorción de As(V), sino que, por el contrario, a medida que disminuye la concentración de Mn(IV), la capacidad de adsorción de As(III) cae con el valor mínimo obtenido para concentración cero de Mn(IV). Este hecho  
 15 permite la producción de una ferroxihita con una composición que iguala a la calidad específica del agua tratada con respecto a la relación de concentraciones [As(V)]/[As(III)].

### Ejemplo 1 de aplicación del método

Se suministró una disolución 45 g/l de FeSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O con un caudal de  $Q_1 = 1 \text{ m}^3/\text{h}$  y se mezcló con una disolución 15 g/l de KMnO<sub>4</sub> con un caudal de alrededor de  $Q_2 = 1 \text{ m}^3/\text{h}$  en el reactor agitado (1) con volumen 2 m<sup>3</sup>. El caudal de  
 20 KMnO<sub>4</sub> se ajusta para mantener el rédox en el intervalo 625 ± 25 mV. El pH de la reacción se ajusta a 5,5 ± 0,1 mediante adición de disolución de NaOH con concentración de 30% p/p. Un ajuste similar del rédox y del pH tiene lugar en el segundo reactor (2) para añadir pequeñas cantidades de KMnO<sub>4</sub> y NaOH. El producto en la salida del reactor (2) va al tanque de espesamiento, en el que permanece en agitación lenta durante 24 h, después se deshidrata mecánicamente, por ejemplo mediante centrifugadora o prensa de filtro, se conforma a un tamaño de  
 25 250-2500 μm, y se seca a 110°C. El producto obtenido tiene una estructura de tipo Fe<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>OOH, y la valencia del manganeso es 4,0. La capacidad de adsorción para As(V) es 11 μg/mg y para As(III) 5 μg/mg en agua NSF estándar con pH 7,0.

### Ejemplo 2 de aplicación del método

Se suministró una disolución 45 g/l de FeSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O con un caudal de  $Q_1 = 2 \text{ m}^3/\text{h}$  y se mezcló con una disolución 23 g/l de KMnO<sub>4</sub> con un caudal de  $Q_2 = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  en el reactor agitado (2) con volumen 2 m<sup>3</sup>. El rédox se ajustó en el  
 30 intervalo 625 ± 25 mV mediante la adición de una disolución de 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con concentración 100 g/l. El pH de la reacción se ajustó a 5,5 ± 0,1 mediante la adición de disolución de NaOH con concentración de 30% p/p. Un ajuste similar del rédox y del pH tiene lugar en el reactor (2) añadiendo pequeñas cantidades de 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH. El producto en la salida del reactor (2) va al tanque de espesamiento, en el que  
 35 permanece en agitación lenta durante 24 h, después se deshidrata mecánicamente, por ejemplo mediante centrifugadora o prensa de filtro, se conforma hasta un tamaño de 250-2500 μm, y se seca a 110°C. El producto obtenido tiene una estructura de tipo Fe<sub>0,88</sub>Mn<sub>0,12</sub>OOH, y la valencia del manganeso es 4,0. La capacidad de adsorción para As(V) es 11 μg/mg y para As(III) 3,5 μg/mg en agua NSF estándar con pH 7,0.

### Ejemplo 3 de aplicación del método

Se suministró una disolución 40 g/l de FeSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O y 5,5 g/l de MnSO<sub>4</sub> con un caudal de  $Q_1 = 20 \text{ m}^3/\text{h}$  en el reactor agitado (1) con volumen 20 m<sup>3</sup>. El rédox se ajustó en el intervalo 625 ± 25 mV mediante la adición de una disolución de NaClO<sub>2</sub> 25% p/p. El pH de la reacción se ajustó a 5,5 ± 0,1 mediante la adición de disolución de NaOH con  
 40 concentración de 30% p/p. Un ajuste similar del rédox y del pH tiene lugar en el reactor (2) añadiendo pequeñas cantidades de NaClO<sub>2</sub> y NaOH. El producto en la salida del reactor (2) va al tanque de espesamiento, en el que permanece en agitación lenta durante 24 h, después se deshidrata mecánicamente, por ejemplo mediante centrifugadora o prensa de filtro, se conforma a un tamaño de 250-2500 μm, y se seca a 110°C. El producto  
 45 obtenido tiene una estructura de tipo Fe<sub>0,88</sub>Mn<sub>0,12</sub>OOH, y la valencia del manganeso es 4,0. La capacidad de adsorción para As(V) es 11 μg/mg y para As(III) 3,5 μg/mg en agua NSF estándar con pH 7,0.

El método descrito en esta invención se puede aplicar a escala de laboratorio o industrial, dependiendo de la productividad del reactor de flujo continuo.  
 50

El producto preparado mediante el método descrito de síntesis de esta invención se puede usar para la adsorción de arsénico, y especialmente para formas de As(III), así como para otros metales pesados que incluyen vanadio, antimonio, mercurio, níquel y plomo, preferiblemente en un lecho de columna o dispersiones de polvo.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la síntesis de una feroxihita de manganeso tetravalente ( $\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$ ), caracterizado por el hecho de que tiene lugar en un reactor de flujo continuo, en condiciones ácidas débiles y rédox controlado, y se aplica mediante las siguientes etapas:

- 5 i) En el reactor (1) se añade  $\text{FeSO}_4$  o  $\text{FeCl}_2$  como fuente de hierro, se añade  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{MnSO}_4$  o  $\text{MnCl}_2$  o  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  como fuente de manganeso con una concentración de 1-100 g/l. Para la reacción, el pH se ajusta en el intervalo ácido débil 4-7 añadiendo uno o más de los reactivos  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Al mismo tiempo, el rédox se ajusta en el intervalo 300-800 mV añadiendo uno o una combinación de más de uno de los reactivos  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
- 10 ii) Después, la reacción se termina en el reactor (2). El valor del pH en el reactor (2) también se ajusta en el intervalo ácido débil 4-7 añadiendo uno o una combinación de más de uno de los reactivos  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , y al mismo tiempo el rédox se ajusta en el intervalo 300-800 mV añadiendo uno o más de los reactivos  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
- El tiempo de retención debería ser al menos 30 min. en cada uno de los dos reactores.
- 15 iii) A continuación, el producto que sale del reactor (2) entra en el tanque (3) de espesamiento, en el que, por agitación lenta durante 1-48 h, la geometría del grano se controla entre esferas irregulares y esferas huecas, y el área específica entre  $100\text{ m}^2/\text{g}$  y  $300\text{ m}^2/\text{g}$ .

2. Un método para la síntesis de una feroxihita de manganeso tetravalente ( $\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$ ) según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se observa la aplicación óptima del método cuando el pH de la reacción se ajusta a 5,5 con una variabilidad de 0,5, y el rédox se ajusta a 600 mV con una variabilidad de 50 mV.

3. Un método para la síntesis de una feroxihita de manganeso tetravalente ( $\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$ ) según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el producto producido tras la aplicación del método se deshidrata mecánicamente (4), se conforma en granos con un tamaño preferiblemente  $250\text{-}2500\text{ }\mu\text{m}$  (5), y se seca a  $100\text{-}200^\circ\text{C}$  (6).

25 4. Material adsorbente producido según el método de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por el hecho de que consiste en feroxihita de manganeso tetravalente de una sola fase ( $\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$ ), en el que un porcentaje de 0,05-25% de hierro se ha sustituido isomórficamente por átomos de manganeso, con una geometría esférica irregular a esférica hueca y una superficie específica entre  $100\text{ m}^2/\text{g}$  y  $300\text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño de granos preferiblemente  $250\text{-}2500\text{ }\mu\text{m}$ .

30 5. Uso del material adsorbente de la reivindicación 4 producido según el método de las reivindicaciones 1 a 3, para la eliminación de arsénico trivalente o/y pentavalente, así como de vanadio, antimonio, mercurio, níquel, plomo, del agua en un lecho de columna o dispersiones de polvo.

Figura 1

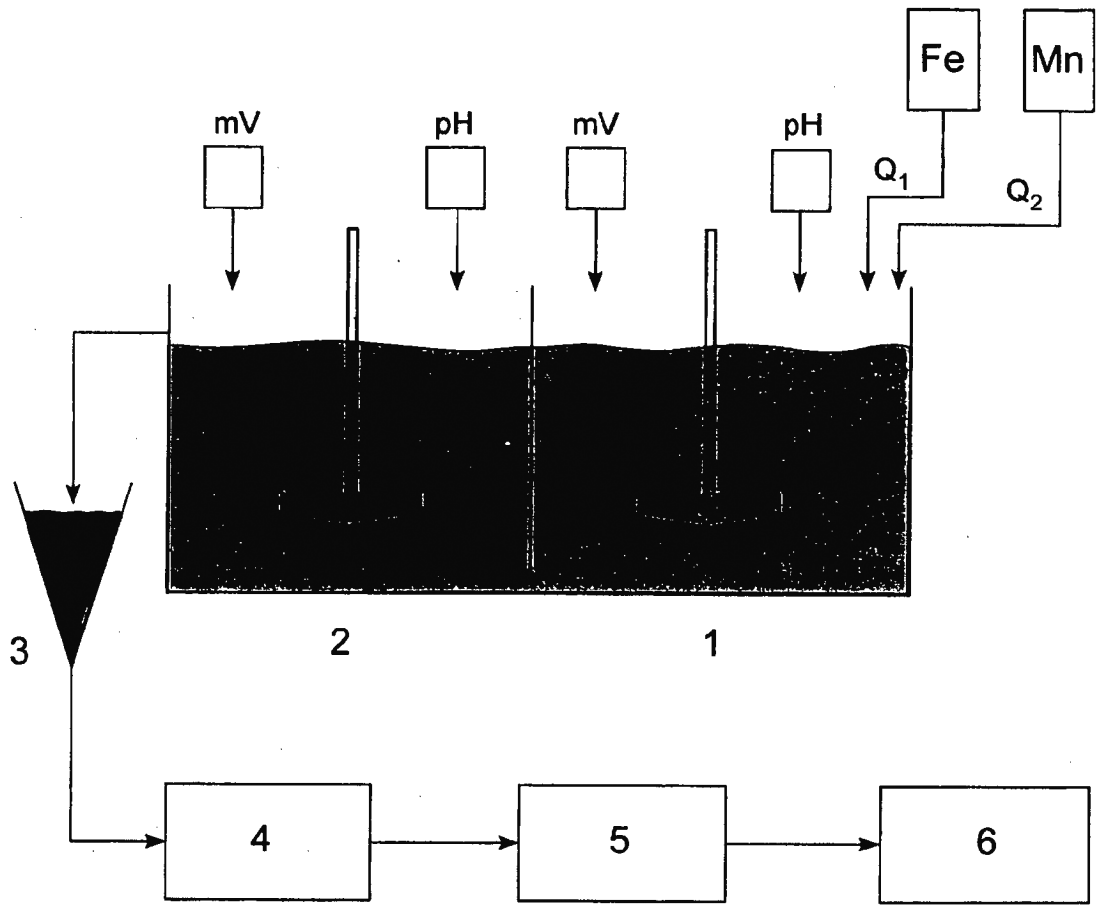


Figura 2

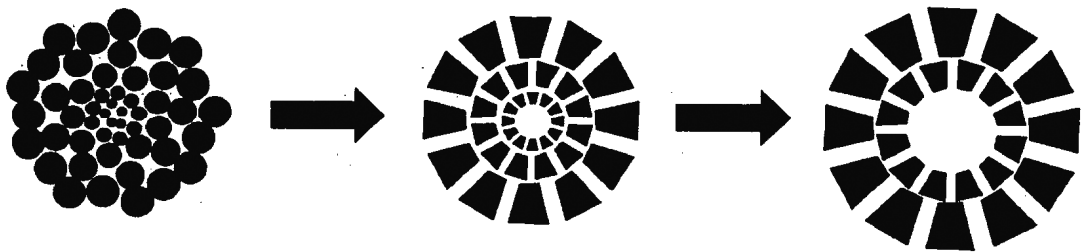




Figura 3

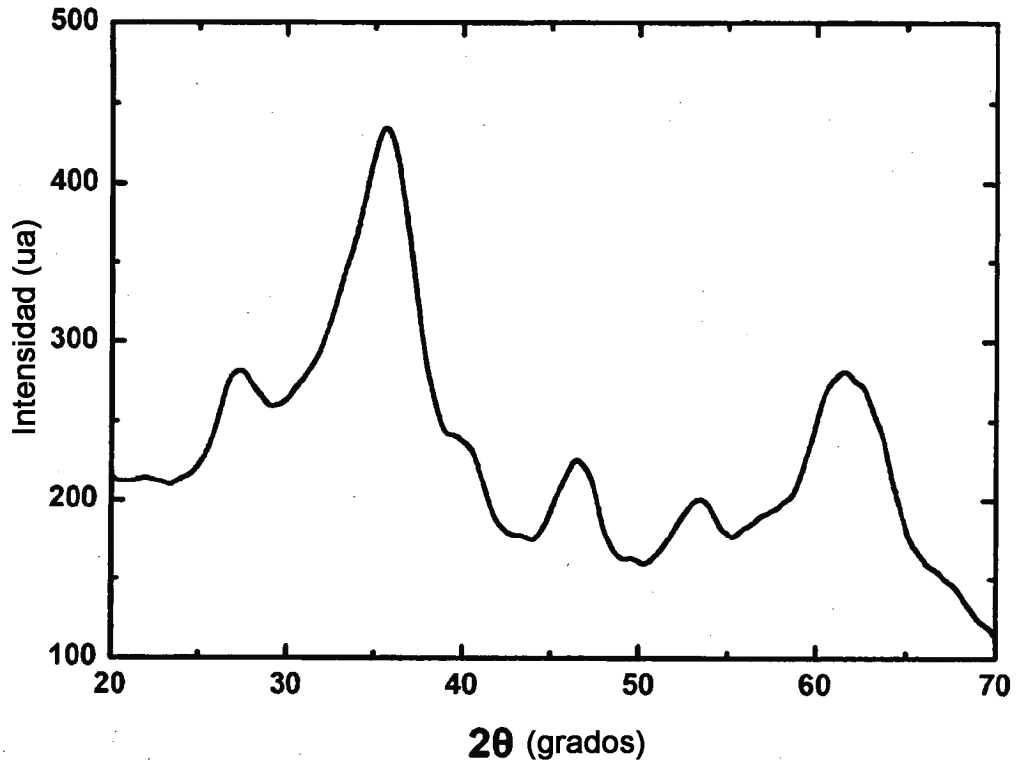


Figura 4

