

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 561**

21 Número de solicitud: 201431083

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

C02F 1/32 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

18.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.01.2016

Fecha de la concesión:

26.10.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

03.11.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, C/ Einstein,3
28049 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**CASAS DE PEDRO, José Antonio;
GARCÍA MUÑOZ, Patricia;
PLIEGO RODRÍGUEZ, Gema;
BAHAMONDE SANTOS, Ana M^a;
ZAZO MARTÍNEZ, Juan Antonio y
RODRÍGUEZ JIMÉNEZ, Juan José**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas**

57 Resumen:

Procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas.

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas consistente en la oxidación de los contaminantes combinando H₂O₂/Luz / Ilmenita. El uso de la ilmenita como catalizador presenta una doble acción catalítica, por un lado la descomposición del agua oxigenada conforme a un proceso CWPO o Fenton heterogéneo aprovechando el hierro contenido en su estructura y por otro la fotocatalisis.

ES 2 556 561 B1

Procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas consistente en la oxidación de los contaminantes orgánicos combinando peróxido de hidrógeno (H_2O_2), luz e ilmenita (mineral de hierro y titanio). Por tanto, la presente invención pertenece al campo de la ingeniería química con aplicaciones ambientales.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

La descontaminación efectiva de las aguas residuales industriales se ha convertido en una importante necesidad. En muchos países la legislación impone límites de vertido cada vez más restrictivos con el objetivo de proteger la salud humana y el
15 medioambiente. Estos efluentes contienen frecuentemente contaminantes que son tóxicos y resistentes a los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales. El fenol y sus derivados son compuestos habitualmente utilizados en las industrias petroquímica, química y farmacéutica, y además, también se generan como intermediarios en la oxidación de hidrocarburos aromáticos de elevado peso
20 molecular. Por lo tanto el fenol se utiliza como compuesto modelo para los estudios de tratamientos de descontaminación de aguas residuales. La oxidación húmeda con aire (WAO) y la oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO) se han utilizado para tratar aguas residuales contaminadas con fenol.

25 Sin embargo, estos procesos necesitan elevadas presiones para favorecer la solubilidad del oxígeno y temperaturas muy por encima de las condiciones ambientales para acelerar su cinética, lo que afecta negativamente a su coste. En la última década una parte importante de la investigación se ha centrado en el desarrollo de los procesos de oxidación avanzada (AOPs), los cuales operan a temperaturas y
30 presiones suaves próximas a las ambientales. Una alternativa para reducir la severidad de las condiciones de reacción de los procesos de WAO y CWAO es el uso de peróxido de hidrógeno en lo que se ha venido a denominar *Catalytic Wet Peroxide Oxidation* (CWPO) que emplea este compuesto para oxidar incluso algunos de los contaminantes más resistentes.

35

Entre los procesos que usan peróxido de hidrógeno, el sistema Fenton constituye la solución más desarrollada. En este proceso el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de iones ferrosos produciendo radicales hidroxilo, los cuales tiene una gran capacidad de oxidación. La aplicación del proceso Fenton al

5 tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar; por otro lado, el exceso se descompone en productos inocuos para el medio como son oxígeno y agua. Asimismo, los requerimientos de equipamiento son bajos y las condiciones de reacción son suaves. Todas estas características hacen que

10 algunos autores hayan postulado este proceso como el más económico. Sin embargo, el proceso Fenton presenta algunos inconvenientes, especialmente el relacionado con la pérdida del hierro empleado como catalizador disuelto o arrastrado por el agua tratada, lo que, además, obliga a su separación, incorporando etapas adicionales de neutralización y sedimentación y exigiendo la correcta gestión de los lodos generados,

15 todo ello con la consiguiente repercusión económica. Estos inconvenientes pueden evitarse mediante el empleo de un catalizador sólido (proceso Fenton heterogéneo). La fase activa está constituida por metales de transición, aunque habitualmente se trata de hierro, soportados sobre carbón activo, alúmina, sílice, tamices moleculares mesoporosos, zeolitas, arcillas pilareadas o resinas de intercambio iónico. Los

20 mayores inconvenientes del proceso Fenton heterogéneo se derivan de la lixiviación de la fase activa cuando el pH del medio se reduce a valores en torno a 3, el cual es por cierto el valor óptimo de funcionamiento del proceso Fenton. En el caso de la utilización de hierro como fase activa, el ácido oxálico, uno de los principales productos de reacción en la oxidación de un amplio espectro de compuestos

25 orgánicos merece una especial atención, ya que se ha demostrado que es el principal responsable de la lixiviación del hierro de los catalizadores siendo además un compuesto refractario al tratamiento a temperaturas moderadas.

Otro de los tratamientos incluido en los AOPS, que está resultando bastante útil para

30 la eliminación de compuestos refractarios a los tratamientos convencionales de aguas residuales, es la fotocatalisis. Ésta se basa en la excitación de un semiconductor como el TiO_2 cuando absorbe energía suficiente, procedente de una fuente lumínica para superar su salto de banda dando lugar a cargas capaces de generar radicales hidroxilo responsables de la degradación de la materia. Si, además la fuente luminosa

35 es el Sol, se logran reducir costes para dicho tratamiento. Otra de las ventajas de emplear luz, es que es capaz de romper los complejos que forma el ácido oxálico con

el hierro y que el proceso Fenton en condiciones moderadas de utilización es incapaz de degradar. Por ello el empleo de ambos procesos combinados CWPO-fotoasistido sería una buena opción para el tratamiento de estos efluentes.

- 5 En base a estos antecedentes, se ha empleado un mineral que contiene ambos óxidos, el óxido de hierro y el óxido de titanio denominado ilmenita (FeTiO_3), que puede dar lugar simultáneamente a ambos procesos, obteniéndose un efecto sinérgico en el proceso de oxidación de la materia orgánica.
- 10 No se ha encontrado bibliografía específica donde se utilice el mineral ilmenita como catalizador del proceso combinado CWPO-fotoasistido. Sin embargo, sí aparece su utilización en fotocatalisis [*Moctezuma et al., Photocatalytic degradation of Phenol with Fe/titania Catalysts; Top Catal (2011) 54:496-503*], [*Truong et al., Photocatalytic reduction of CO_2 on $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst; Catalysis Communications 19 (2012)*
- 15 *85-89*]. Su utilización en procesos de CWPO aún no se ha publicado, aunque sí se han realizado estudios previos sobre su capacidad en la descomposición de H_2O_2 . En este sentido, Teel y colaboradores realizaron la descomposición de peróxido de hidrógeno con ilmenita y otros minerales en [*Rates of Trace Minerals-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide; J. Environ. Eng., 133(8), 853–858.*]
- 20 Este mineral, FeTiO_3 , ha sido la principal fuente de obtención de TiO_2 por la industria. Diversos métodos se encuentran ampliamente estudiados en la bibliografía sobre cómo tratarlos y modificar el mineral ilmenita para obtener rutilo (TiO_2) como Akhgar y col. en [*Preparation of nanosized synthetic rutile from ilmenite concentrate; Minerals Engineering 23 (2010) 587–589*].
- 25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 30 La invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de aguas consistente en la oxidación de los contaminantes orgánicos combinando peróxido de hidrógeno (H_2O_2), luz e ilmenita (mineral de hierro y titanio).

- 35 La ilmenita, que es empleada como catalizador, es un mineral formado por la combinación de capas de óxido de titanio y de óxido de hierro (FeTiO_3). El hierro y el titanio presentes en la ilmenita constituyen las fases activas utilizadas tanto en los procesos CWPO como en los de fotocatalisis. Por tanto, el catalizador empleado en el

procedimiento de la invención presenta una doble acción catalítica, por un lado la descomposición del agua oxigenada conforme a un proceso CWPO o Fenton heterogéneo aprovechando el hierro contenido en su estructura y por otro la fotocatalisis que se produce tanto sobre los centros de titanio como en los de hierro.

5

El proceso desarrollado permite un alto aprovechamiento del H_2O_2 potenciado por las propiedades fotocatalíticas de la ilmenita.

El mineral ilmenita presenta una elevada estabilidad, lo que permite su uso durante
10 largos períodos de tiempo. Además, como se puede observar en los ejemplos existe una muy baja lixiviación de los metales presentes en la ilmenita. También, debido a sus propiedades magnéticas se puede recuperar fácilmente, lo que facilita su utilización en procesos continuos de tratamiento.

A diferencia de otros catalizadores empleados en este proceso, éste se encuentra en
15 la naturaleza de forma natural y no requiere método de preparación adicional a su extracción. Además, destaca su alta estabilidad en el medio y su fácil recuperación del mismo, dada sus propiedades magnéticas. Estos factores lo hacen atractivo para ser
20 usado como catalizador en la eliminación de compuestos refractarios a los tratamientos de aguas actuales. La ilmenita es capaz de descomponer catalíticamente el peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo capaces de oxidar el fenol sin apenas lixiviar al medio el hierro presente en su estructura.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la ilmenita
25 como catalizador para un proceso combinado de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) y fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas.

Como se puede comprobar en los ejemplos de la presente invención la actividad catalítica aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye. Esta actividad es
30 significativa a unos tamaños de partícula determinados.

Por tanto, en una realización preferida, la ilmenita tiene un diámetro de partícula medio menor a 100 μm , más preferiblemente menor a 5 μm y aún más preferiblemente menor a 1 μm .

35

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas mediante un proceso combinado de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) y fotocátalisis que comprende poner en contacto el agua contaminada con la ilmenita a un pH ácido, en presencia de peróxido de hidrógeno y una fuente de luz UV-V.

Si el agua contaminada no se encuentra a un pH ácido sería necesario un paso previo de acidificación del agua a tratar. En una realización preferida el pH del agua a tratar es de entre 2 y 6, más preferiblemente entre 2 y 4 y aún más preferiblemente el pH es aproximadamente 3.

En la fotocátalisis la activación del catalizador (ilmenita) se lleva a cabo mediante la irradiación ultravioleta-visible (UV-V) a unas longitudes de onda (λ) adecuadas a la reacción de agua contaminada con el peróxido de oxígeno en presencia del catalizador, dando lugar al proceso combinado de la presente invención. En una realización preferida, la fuente de luz es luz solar (λ de 300-800 nm).

En una realización preferida el proceso combinado se lleva a cabo a una temperatura de entre 25°C y 80°C, más preferiblemente de entre 25°C y 40°C, y/o a presión atmosférica (aproximadamente a 1 atm).

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la ilmenita tiene un diámetro de partícula medio menor a 100 μm , más preferiblemente menor a 5 μm y aún más preferiblemente menor a 1 μm . En una realización más preferida del procedimiento de la invención, previamente al proceso combinado se trata la ilmenita mediante molienda y opcionalmente posterior tamizado hasta obtener el diámetro de partícula medio menor a 100 μm , más preferiblemente menor a 5 μm y aún más preferiblemente menor a 1 μm .

Una realización de la presente invención tiene como objetivo aplicar la ilmenita molida a niveles de micras como catalizador en el proceso de oxidación catalítica fotoasistida utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante.

Con el proceso combinado CWPO-fotoasistido de la invención al tener contribución fotocatalítica del titanio contenido en la ilmenita, con el 80% respecto a la cantidad estequiométrica ya se alcanza el mismo grado de mineralización que se alcanzaría con el 100% en un proceso CWPO.

Por tanto, en una realización preferida, la concentración del peróxido de hidrógeno es al menos el 80% en volumen de la cantidad estequiométrica para la mineralización total del contaminante. Esta es la cantidad de H_2O_2 necesaria para oxidar el 100% contaminante orgánico a CO_2 y H_2O . El agua oxigenada estequiométrica se calcula como la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación total del contaminante, suponiendo que dos moléculas de H_2O_2 producen una molécula de O_2 .

Mediante el proceso combinado de la presente invención se consigue el tratamiento de aguas contaminadas que contienen compuestos orgánicos, en una realización preferida los compuestos orgánicos son compuestos recalcitrantes, siendo preferiblemente estas aguas efluentes líquidos residuales.

Por “compuestos recalcitrantes” se entiende en la presente invención la materia orgánica contaminante contenida en efluentes líquidos, como por ejemplo pero sin limitarse, a hidrocarburos, compuestos fenólicos, disolventes halogenados, colorantes o compuestos aromáticos. Preferiblemente dichos efluentes líquidos son aguas procedentes de procesos industriales, que contienen contaminantes como por ejemplo organoclorados, como pueden ser el clorofenol, clorobenceno, cloroguaicol, dibenzofurano y dibenzodioxinas. Preferiblemente la materia orgánica a eliminar es fenol.

Tal como se ha mencionado previamente, los catalizadores obtenidos según el procedimiento de la invención permiten una eficaz oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en efluentes líquidos, con una elevada estabilidad, sin que se observen signos de lixiviación de los metales que forman la ilmenita.

En una realización preferida del procedimiento de la invención la ilmenita se puede recuperar posteriormente a la reacción CWPO-fotoasistida, debido a sus propiedades magnéticas, y ser reutilizada en el mismo procedimiento facilitando su utilización en procesos continuos de tratamiento de aguas contaminadas.

El término “oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno” (catalytic wet peroxide oxidation, CWPO), incluye diversas variantes. De entre ellas el reactivo Fenton es una de las opciones más frecuentes. En este proceso el peróxido de

hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de hierro, produciendo radicales hidroxilo, los cuales tienen una gran capacidad de oxidación.

5 El término "fotocatálisis" incluye diversas variantes. De entre ellas, la más frecuente consiste en la excitación de un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 cuando absorbe luz preferiblemente del rango ultravioleta, dando lugar a pares de cargas (electrones-huecos) que migran a la superficie del catalizador y generan radicales hidroxilo que son los responsables de la degradación de la materia orgánica.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se
15 pretende que sean limitativos de la presente invención.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los
20 inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplos

***Ejemplo 1. CWPO y fotocátalisis de fenol con el mineral como catalizador con
25 distintas dosis de oxidante H_2O_2***

La dosis de H_2O_2 tiene un papel fundamental en el proceso CWPO fotocatalítico. Se realizaron reacciones con distintos porcentajes, del 20% al 100%, correspondientes a la cantidad estequiométrica teórica necesaria para oxidar el fenol a CO_2 y H_2O .

30

Se realizaron experimentos CWPO fotoactivos de fenol, con una concentración de partida de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, una concentración inicial de H_2O_2 de entre 100 y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración del mineral de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a presión atmosférica. Estas reacciones se realizaron en un simulador solar Suntest XLS con una irradiancia de $550 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$
35 con un espectro similar a la luz solar entre las longitudes de onda de 300-800 nm y

con una temperatura de la cámara de reacción de 40 °C. El pH del agua al inicio del tratamiento (pH_0) se ajustó a 3 usando una solución diluida de HCl.

La reacción se llevó a cabo en reactores planos de vidrio tipo borosilicato donde se introducía la disolución del contaminante y el catalizador. El reactor tenía un área irradiada de 0,045 m². La disolución fue agitada con un imán y una placa agitadora y contenía un volumen de reacción de 500 mL.

Las concentraciones de fenol y otros compuestos aromáticos intermedios de oxidación se cuantificaron por HPLC. Los ácidos de cadena corta se analizaron mediante cromatografía iónica. El carbono orgánico total (COT) se cuantificó con un analizador de COT equipado con detector de infrarrojos. El hierro lixiviado se analizó mediante el método de la ortofenantrolina [Sandell, *Colorimetric Determination of Trace of Metals*, Interscience Pubs., Nueva York, 1959], usando un espectrofotómetro de UV a una longitud de onda de 510 nm.

En la tabla 1 se recogen las conversiones de carga orgánica total alcanzada para los distintos porcentajes de oxidante empleado:

Tabla 1. Conversiones de fenol y de carga orgánica total (TOC) para las distintas reacciones CWPO-fotoasistidas.

% H ₂ O ₂	X _{Fenol} (%)	X _{TOC} (%)	tiempo (min)
20	86,7	10,4	120
40	97,7	21,6	300
60	100,0	54,8	420
80	100,0	94,5	600
100	100,0	95,9	720

Como puede apreciarse en la tabla se recogen los porcentajes de mineralización de materia orgánica logrados con las distintas concentraciones de H₂O₂. El fenol es completamente oxidado a partir de porcentajes superiores al 60% de H₂O₂ utilizado pero, sólo a partir de dosis superiores al 80% del mismo se empieza a tener una eficiencia superior a la teórica que se obtendría con la cantidad de oxidante añadida, de lo que se concluye que el catalizador es fotoactivo y parte de la oxidación alcanzada se debe al proceso fotocatalítico. En condiciones normales con un 80% de oxidante sólo podríamos lograr un 80% de eliminación del contaminante suponiendo

una eficiencia del proceso del 100%, sin embargo, con el empleo del proceso CWPO-fotoasistido utilizando ilmenita, como se demuestra en este ejemplo con un 80% se logran mineralizaciones más elevadas a las teóricas con la combinación de estos dos procesos, provocando una reducción en el consumo de oxidante.

5

Por otra parte, los porcentajes de degradación obtenidos para el 80% y 100% de oxidante son muy similares.

De este estudio se obtuvo como resultado principal que el óptimo de concentración de oxidante corresponde al 80% de la cantidad estequiométrica, por lo que la segunda realización de esta invención procedió con dicha cantidad de oxidante.

Se supone óptima la concentración de H_2O_2 correspondiente al 80% ya que cantidades superiores no suponen mejoras significativas en la degradación final de carga orgánica y con dicha cantidad se logró mejorar la cantidad teórica de degradación.

15

Ejemplo 2. Efecto del tamaño del catalizador en el proceso CWPO-fotoasistido.

En este ejemplo se utilizaron distintos tamaños de partícula del mineral ilmenita.

20

Se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- a) Molienda del material catalítico (ilmenita) en un molino de bolas;
- b) Tamizado del material obtenido a distintos tiempos de molienda;
- 25 c) Caracterización del material en función del tamaño; y
- d) Realización de reacciones de oxidación de fenol en el proceso CWPO-fotoasistido

La molienda se realizó en un molino de bolas con 30 bolas cerámicas de 1 cm de diámetro (marca comercial Orto Alresa de 17 cm de altura y 13 cm de diámetro) realizando un seguimiento del material a las 24, 48, 72 y 96 horas de molienda. A las distintas muestras del mineral sacadas del molino a distinto tiempo se les ha denominado día-1, día-2, día-3 y día-4 para los tiempos de 24, 48, 72 y 96 horas de molienda respectivamente. La cantidad molida fue de 50 gramos del mineral. Los tamaños del material fueron disminuyendo en función de dicho tiempo de molienda.

30
35

Se denomina *molienda mecánica* al proceso en el que las partículas colisionan entre ellas, con las bolas y con las paredes del molino, provocando una fracturación y dando lugar a partículas más pequeñas y con defectos en su estructura cristalina tales como vacantes, por lo que se consigue una mayor superficie por unidad másica.

5

Mediante este proceso se pretende incrementar la reactividad química dado que ésta depende tanto del área superficial, tamaño de partículas y como de sus defectos estructurales.

10 La molienda se realizó en un molino de bolas cerámicas comercial. Éste consta de un tambor donde se introdujo el mineral y las bolas cerámicas de manera que se dispone sobre unas barras giratorias que provocan el giro del molino. Cuando el molino gira, las bolas caen sobre el mineral que se quiere triturar dando lugar a partículas más pequeñas.

15

Posteriormente se tamizó el material siendo en todos los casos el tamaño inferior a 100 μm . El tamiz empleado fue de la casa comercial Filtra con una luz de malla de 100 μm .

20 El material con distintos tiempo de molienda se caracterizó por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) en un equipo de microscopía electrónica de barrido modelo S-3000N con detector de Cátodoluminiscencia. Los resultados obtenidos corroboraron que a mayor tiempo de molienda, se obtuvo un menor tamaño de partícula del material.

25

A través de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) se estimó el tamaño medio de partícula para cada muestra sacada del molino de bolas a distintos tiempos de molienda. Estos resultados afectarán a la reactividad del mineral y por consiguiente a los tiempos de reacción.

30

En la Tabla 2 se presentan los tamaños medios de partículas en función del tiempo de molienda:

Tabla 2. Tamaño de partícula en función del tiempo de molienda del mineral.

Tiempo de molienda (horas)	Diámetro de partícula medio (d_p) (μm)
24	5
48	2
72	1
96	< 1

5 Como era de esperar, el tiempo de molienda afecta considerablemente al tamaño del mineral. En la Tabla 2 se pueden apreciar cambios en el tamaño medio de partículas pasando de 5 μm tras 24 h de molienda a menos de 1 μm tras 96 h. En este último la mayoría de las partículas presentan un tamaño del orden de los nanómetros. Estas diferencias en tamaño afectan a los tiempos de reacción necesarios para la de oxidación de fenol mediante el proceso CWPO-fotoasistido.

10

Se realizaron experimentos CWPO fotoasistidos de fenol, con una concentración de partida de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, una concentración inicial de H_2O_2 de 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (considerada como óptima en el punto primero de esta invención) y una concentración del mineral de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a presión atmosférica. Estas reacciones se realizaron en las mismas
15 condiciones indicadas en el ejemplo 1. Los catalizadores utilizados fueron presentados en la tabla 2. La reacción se llevó a cabo en reactores planos de vidrio de borosilicato de 12 cm de diámetro agitados con placa agitadora y con volumen de reacción de 500 mL. La cantidad inicial de H_2O_2 se corresponde con la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar un 80% el fenol a CO_2 y H_2O .

20

Las concentraciones de fenol y otros compuestos aromáticos intermedios de oxidación se cuantificaron por HPLC. Los ácidos de cadena corta se analizaron mediante cromatografía iónica. El carbono orgánico total (COT) se cuantificó con un analizador de COT equipado con detector de infrarrojos.

25

Se realizaron experimentos a descomposición total del H_2O_2 logrando el mismo grado de mineralización de fenol a CO_2 y H_2O pero distintos tiempos en función del tiempo de molienda del mineral y por lo tanto con su tamaño.

En la tabla 3 se compara el tiempo necesario para alcanzar el mismo punto de la reacción para las distintas muestras de los minerales.

5 Tabla 3. Tiempo de reacción CWPO-fotoasistido en función del tiempo de molienda del mineral. Porcentajes de conversión de fenol, carga orgánica total y peróxido de hidrógeno alcanzados con cada muestra de mineral.

Tiempo de molienda (h)	X _{FENOL} (%)	X _{TOC} (%)	X _{H2O2} (%)	d _p medio (μm)	Tiempo de reacción(min)
0	100	97	100	>100	720
24	100	97	100	5	600
48	100	97	100	2	540
72	100	97	100	1	500
96	100	97	100	<1	390

La tabla 3 muestra que a menor tamaño de partícula se requiere menos tiempo para llevar a cabo el mismo porcentaje de fotodegradación, lo que indica un aumento de la reactividad con la disminución del tamaño de partícula.

Es destacable la diferencia en tiempo de reacción existente entre el mineral Día-1 (24 horas) y Día-4 (96 horas). Mientras que con un tamaño de alrededor 5 μm la reacción finaliza a los 600 minutos de tratamiento con el proceso CWPO-fotoasistido, cuando el tamaño disminuye a tamaños nanométricos (< 1 μm) el tiempo de reacción pasa a ser de 390 minutos, logrando una reducción en tiempo del 35 % para lograr el mismo valor de degradación de materia orgánica.

El principal punto de esta invención consiste en la correlación del tamaño de partícula con la reactividad del mineral, lo cual queda evidenciado con estos resultados.

Ejemplo 3. Estabilidad de los minerales con distintas concentraciones de H₂O₂

La estabilidad de los catalizadores constituye una característica esencial para el proceso. La lixiviación de hierro en procesos de oxidación de contaminantes orgánicos con H₂O₂ está íntimamente relacionada con la presencia de ácido oxálico en fase líquida, subproducto de oxidación del fenol como se ha demostrado en la literatura [Zazo et al., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with Fe/ active carbón catalyst, App. Cat. B: Env 65 (2006) 261-268].

Por esas razones se midió el hierro lixiviado al final de la reacción mediante el método de la ortofenantrolina descrito en el Ejemplo 1 de esta invención.

- 5 La cantidad de hierro lixiviada al medio en función de los distintos porcentajes de oxidante empleados se detalla en la tabla 4. Estas reacciones se llevaron a cabo con las condiciones óptimas mencionadas en el Ejemplo 1 de esta invención.

10 Tabla 4. Hierro lixiviado del mineral en las reacciones con distintas cantidades de H_2O_2 en reacciones CWPO-fotoasistidas.

% H_2O_2	[Fe lixiviado] ($mg \cdot L^{-1}$)
20	0,6
40	0,6
60	0,7
80	0,7
100	0,7

La concentración de hierro se analiza a distintos intervalos de tiempo de reacción en fase líquida. Los valores máximos se obtuvieron a tiempo final de la reacción y se muestran en la Tabla 4.

15

En todas las reacciones, la concentración final de hierro lixiviado no superó $1 mg \cdot L^{-1}$. Los valores de hierro lixiviado fueron relativamente bajos lo que corrobora la estabilidad de estos minerales como catalizadores y descarta la interferencia que pudieron organizar la presencia de hierro sobre el proceso Fenton o del Fotofenton

20

REIVINDICACIONES

1. Uso de ilmenita como catalizador para un proceso combinado de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno y fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas.
5
2. Uso según la reivindicación 1, donde la ilmenita tiene un diámetro de partícula medio menor a 5 μm .
- 10 3. Uso según la reivindicación 2, donde la ilmenita tiene un diámetro de partícula medio menor a 1 μm .
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el agua es un efluente que contiene compuestos orgánicos.
15
5. Uso según la reivindicación 4, donde los compuestos orgánicos son compuestos recalcitrantes.
6. Uso según la reivindicación 5, donde el compuesto recalcitrante es fenol.
20
7. Procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas mediante un proceso combinado de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno y fotocatalisis que comprende poner en contacto el agua contaminada con la ilmenita a un pH ácido, en presencia de peróxido de hidrógeno y una fuente de luz UV-V.
25
8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el pH del agua es de entre 2 y 6.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el pH del agua es 3.
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde la fuente de luz es luz solar.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde el proceso combinado se lleva a cabo a una temperatura de entre 25°C y 80 °C.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde la temperatura es de 25°C a 40°C.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, donde el proceso se lleva a cabo a presión atmosférica.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, donde la ilmenita
5 tiene un diámetro de partícula medio menor a 5 μm
15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el diámetro de partícula medio es menor a 1 μm .
- 10 16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde previamente al proceso combinado se trata la ilmenita mediante molienda y opcionalmente tamizado.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, donde el agua contaminada contiene compuestos orgánicos.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde los compuestos orgánicos son compuestos recalcitrantes.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el compuesto recalcitrante es
20 fenol.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 19, donde la concentración del peróxido de hidrógeno es al menos el 80% en volumen de la cantidad estequiométrica para la mineralización total del contaminante.
- 25 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 20, donde la ilmenita se recupera posteriormente a la reacción y se reutilizada en el mismo proceso combinado.

30



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201431083

②² Fecha de presentación de la solicitud: 18.07.2014

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TRYBA B et al. The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H ₂ O ₂ on TiO ₂ , Fe-TiO ₂ and Fe-C-TiO ₂ photocatalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 31.03.2006, Vol. 63, N.º: 3-4, páginas: 215-221. 2. Experimental, 3. Results and discussion.	1-21
X	TRYBA B et al. Mechanism of phenol decomposition on Fe-C-TiO ₂ and Fe-TiO ₂ photocatalysts via photo-Fenton process. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 01.04.2006, Vol. 179, N.º: 1-2, páginas: 224-228. 2. Experimental, 3. Results.	1-21
A	MOCTEZUMA E et al. Photocatalytic Degradation of Phenol with Fe-Titania Catalysts. Topics in Catalysis, 19.01.2011, Vol. 54, N.º: 8-9, páginas: 496-503. 2. Experimental, 3. Results and discussion.	1-21
A	ADAN C et al. Solar light assisted photodegradation of phenol with hydrogen peroxide over iron-doped titania catalysts: Role of iron leached/readsorbed species. Applied Catalysis B: Environmental, 18.08.2011, Vol. 108, páginas: 168-176. 1. Introduction y 2. Experimental.	1-21
A	ZHAO B et al. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO ₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. Journal of Hazardous Materials, 15.04.2010, Vol. 176, N.º: 1-3, páginas: 569-574. 2. Materials and methods, 3. Results and discussion.	1-21
A	WILL I.B.S et al. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. Separation and Purification Technology, (01.2004), Vol. 34, N.º: 1-3, páginas: 51-57. 2. Experimental methodology.	1-21
A	KAVITHA V et al. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere, (06.2004), Vol. 55, N.º: 9, páginas: 1235-1243. 2. Experimental.	1-21
A	HE F et al. Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process. Journal of Zhejiang University: Science February, (02.2004), Vol. 5, N.º: 2, páginas: 198-205. Experimental section.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
30.12.2015

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/06 (2006.01)

B01J23/745 (2006.01)

C02F1/32 (2006.01)

C02F1/72 (2006.01)

C02F101/30 (2006.01)

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

C02F, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.12.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 8-13, 21	SI
	Reivindicaciones 1-7, 14-20	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-21	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	TRYBA B et al. The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H ₂ O ₂ on TiO ₂ , Fe-TiO ₂ and Fe-C-TiO ₂ photocatalysts.	31.03.2006
D02	TRYBA B et al. Mechanism of phenol decomposition on Fe-C-TiO ₂ and Fe-TiO ₂ photocatalysts via photo-Fenton process.	01.04.2006

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

El objeto de la invención es el uso de ilmenita como catalizador en un proceso combinado de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno y fotocátalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. Es también objeto de la invención un procedimiento de tratamiento de aguas contaminadas mediante el proceso anterior.

Los documentos D01 y D02 divulgan un procedimiento de descomposición de fenol mediante un proceso combinado de fotocátalisis y oxidación húmeda con H₂O₂ que puede llevarse a cabo con tres tipos de catalizadores distintos: TiO₂, Fe-TiO₂ y Fe-C-TiO₂. Los catalizadores de hierro y titanio se sintetizan a partir de una mezcla dióxido de titanio (TiO₂) y oxalato de hierro (FeC₂O₄) que se somete a una calcinación posterior y tras la que se obtienen sendos fotocatalizadores con dos fases: anatasa e ilmenita (Ver D01: 2. Experimental, 3. Results and discussion; D02: 2. Experimental, 3. Results).

A la vista de cualquiera de los dos documentos D01 y D02 es por tanto conocido el uso de catalizadores con ilmenita en procesos combinados de fotocátalisis y oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno para tratar aguas contaminadas con compuestos recalcitrantes (i.e. fenol), y en consecuencia las reivindicaciones 1-6 relativas al uso de ilmenita como catalizador en estos procesos y 7, 14-20, relativas al procedimiento, no son nuevas a la luz del estado de la técnica conocido (Art. 6.1 LP).

Las reivindicaciones dependientes 8-13 y 21, relativas a valores de pH, temperatura, presión o a la recuperación del catalizador tras la reacción, no contienen ninguna característica técnica que, en combinación con las características de las reivindicaciones de las que dependen, cumpla con las exigencias del art. 8.1 LP con respecto a la actividad inventiva, ya que se refieren a condiciones de operación o etapas adicionales que se encuentran dentro de la práctica habitual del experto en la materia en este campo técnico.