

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 168**

21 Número de solicitud: 201530842

51 Int. Cl.:

C02F 1/46 (2006.01)

C02F 1/70 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2017

Fecha de concesión:

20.10.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.10.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070449

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;

ZAZO MARTÍNEZ, Juan Antonio y

RODRÍGUEZ JIMÉNEZ, Juan José

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS DE AGUAS POR REDUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA**

57 Resumen:

Procedimiento de eliminación de nitratos de aguas por reducción fotocatalítica.

La presente invención se refiere a la eliminación de nitratos en agua mediante un proceso de reducción fotocatalítica empleando ilmenita como catalizador. En una realización particular el proceso incluye el empleo de luz, ácido oxálico e ilmenita.

ES 2 597 168 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

Procedimiento de eliminación de nitratos de aguas por reducción fotocatalítica

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a la eliminación de nitratos en agua mediante un proceso que incluye el empleo de luz, un agente reductor como el ácido oxálico y de un mineral formado por hierro y titanio denominado ilmenita como fotocatalizador.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

En los últimos años, la presencia de altas concentraciones de nitratos en aguas superficiales y subterráneas está ocasionando graves problemas de contaminación, llegando incluso a convertir estas aguas en no aptas para su consumo humano.

15

La Directiva 80/778/CE de 1980 relativa a aguas destinadas a consumo humano establecía una concentración máxima admisible de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Este límite se mantiene en la Directiva 98/83/CE, revisión de la anterior y que actualmente está en vigor.

20

En España las aguas superficiales y subterráneas se encuentran reguladas por el Real Decreto 261/1996 donde se establece un protocolo de protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. El nivel máximo de nitratos permitido es $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ que equivale a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de N.

25

El consumo de aguas con altos contenidos en nitrato ocasiona numerosos problemas de salud. La metahemoglobinemia es una enfermedad causada por la reducción bacteriana de estos nitratos en el propio sistema digestivo a nitritos. Los nitritos son adsorbidos por el torrente sanguíneo y reaccionan con la hemoglobina, formando metahemoglobina, lo que reduce la capacidad de transporte de oxígeno y ocasiona problemas de asfixia interna.

30

De forma natural, el nitrato se encuentra en aguas superficiales y subterráneas en bajas concentraciones. Sin embargo, la actividad industrial, comercial y el uso cada vez mayor de fertilizantes están provocando una acumulación de altas concentraciones de nitrato en el medio. Por ello, surge la necesidad de buscar y

35 desarrollar tecnologías que sean efectivas en su eliminación.

La fotorreducción de nitratos a nitrógeno gas presenta un gran potencial como alternativa eficaz para eliminar este contaminante. Sin embargo, los avances logrados hasta la fecha no han permitido una reducción selectiva completa hacia N_2 , permaneciendo en el medio concentraciones significativas de nitritos e incluso NH_4^+ .

5

En el estado de la técnica existen trabajos basados en dióxido de titanio (material fotocatalítico por excelencia). Estos materiales han sido utilizados para la reducción de nitratos en fase acuosa mediante la aplicación de luz ultravioleta y la presencia de un dador de electrones como el ácido fórmico o el ácido oxálico (Wagestian et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 112 (1998) 255-259). El papel que juega el secuestrador de huecos (o dador de electrones) es de acelerador de la reacción ya que al captar los huecos formados en el TiO_2 , aumenta la probabilidad de que una molécula de nitrato capte electrones para ser reducido. En estos estudios no se alcanzaron elevados porcentajes de eliminación de nitrato y el producto final de reacción fue amonio, subproducto más tóxico que el compuesto de partida.

15

Para intentar solventar estos problemas, otros autores han dopado el TiO_2 con metales o con iones metálicos (Pd, Pt, Ag ó Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+}). El hecho de dopar o introducir cationes en el TiO_2 se basa en la capacidad de disminuir la recombinación de pares electrones/huecos generados y así mejorar la probabilidad de que los electrones generados sean captados por los nitratos para ser reducidos. A pesar de esos esfuerzos, los estudios siguen mostrando una elevada selectividad a la producción de amonio en vez de al producto deseado que es el nitrógeno. Dentro de este último, J. A. Anderson (Catalysis Today 175 (2011) 316– 321) dopa el dióxido de titanio con partículas de oro (lo que encarece significativamente el proceso) y utiliza ácido oxálico como dador de electrones. Sin embargo, a pesar de utilizar fuente de ultravioleta de 400 W y largos períodos de reacción (tres horas), sólo consigue una conversión de 44 % de nitratos con una selectividad a amonio de 0,2.

20

25

En otros estudios, el TiO_2 se llega a dopar con dos o tres metales simultáneamente. Jin y colaboradores (J. Photochem and Photobio. A: 162(2004) 585-590) trabajaron con catalizadores formados por composites de titanato de cobre y magnesio y dióxido de titanio ($Cu/MgTiO_3-TiO_2$) para la eliminación de nitratos. Tras dos horas de reacción, sólo alcanzaron conversiones del 39% de nitratos con una alta selectividad a nitritos (30% de selectividad) y unos porcentajes de amonio del 7,2% utilizando lámparas de mercurio de alta presión de 125 W.

35

Por tanto, sería necesario encontrar un proceso para la eliminación de nitratos capaz de aumentar la selectividad a N_2 y disminuir la selección a subproducto poco deseados como nitritos y amonio.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento para la eliminación de nitratos en aguas contaminadas usando ilmenita como fotocatalizador, un dador de electrones como puede ser el ácido oxálico y el empleo de luz ultravioleta que sería una buena alternativa a los procesos del estado de arte ya que consiste en el uso de un material como la ilmenita de bajo coste ya que se consigue de forma natural y no requiere tratamiento previo.

La ilmenita, mineral formado por óxido de titanio y de hierro ($FeTiO_3$) se ha utilizado como fotocatalizador. Está constituida por dos fases cristalinas: fase rutilo (TiO_2) y fase ilmenita ($FeTiO_3$). La fase TiO_2 es fotoactiva y es la responsable de la producción de cargas: electrones y huecos para dar lugar a reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. La presencia de hierro reduce la recombinación de cargas (electrones y huecos), disminuyendo la energía disipada en el proceso, además de disminuir el valor del *band-gap* del material con respecto al TiO_2 aislado, lo que le hace ser un material fotoactivo con luz visible.

El mineral ilmenita resultó ser muy estable por lo que puede ser usado durante largos períodos de tiempo. También debido a sus propiedades magnéticas se puede recuperar fácilmente, lo que facilita su uso en procesos continuos.

Por lo tanto, un primer aspecto de esta invención se refiere al uso de la ilmenita como fotocatalizador en un proceso de reducción fotocatalítica de nitratos presentes en agua.

Un segundo aspecto se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos mediante reducción fotocatalítica que comprende poner en contacto el agua con ilmenita como catalizador y un agente reductor.

35

Como agente reductor se entiende aquel que cede electrones al medio en una reacción REDOX y la cantidad adicionada al medio acuoso es la necesaria para reducir todo el nitrato presente. En una realización preferida, el agente reductor es un ácido carboxílico.

5

Por “ácido carboxílico” se puede entender en la presente solicitud a un compuesto de fórmula $R-COOH$, donde R es un grupo alquilo C_1-C_5 , lineal o ramificado que puede estar sustituido por un grupo carboxilo o R puede ser un grupo carboxílico. El ácido carboxílico se puede seleccionar entre ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico, preferiblemente el agente reductor es el ácido oxálico, más preferible ácido oxálico dihidratado.

10

El ácido oxálico se ha utilizado como dador de electrones al fotocatalizador para evitar en cierta medida la recombinación de cargas y mejorar la separación de dichas cargas. El ácido oxálico es uno de los productos finales de degradación de fenol y presenta un carácter refractario a ciertos tratamientos de oxidación avanzada como el proceso Fenton. Mediante su uso en este proceso se logra su mineralización por lo que le otorga un valor añadido a este tratamiento.

15

En la fotocatálisis la activación del catalizador (ilmenita) se lleva a cabo mediante la irradiación de luz, preferiblemente el procedimiento de reducción fotocalítica se lleva a cabo en presencia de radiación ultravioleta. La fuente para la irradiación UV puede ser cualquier lámpara UV conocida por un experto en la materia, más preferiblemente la radiación ultravioleta procedente de una fuente LED. Más preferiblemente, la irradiancia es de entre 30 y 50 $W.m^{-2}$.

20

25

En otra realización preferida el procedimiento de reducción fotocalítica se lleva a cabo a una temperatura de entre 5 y 60°C. Más preferiblemente entre 30 y 50°C. Más preferiblemente el procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica (aproximadamente a 1 atm).

30

En otra realización preferida el medio acuoso donde se produce la reducción fotocalítica se encuentra a un pH ácido. En una realización preferida el pH del agua a tratar es de entre 2 y 4.

35

En una realización más preferida el procedimiento de reducción fotocatalítica la reducción fotocatalítica se lleva a cabo a en ausencia de oxígeno en el medio acuoso.

En otra realización preferida el procedimiento de reducción fotocatalítica, las concentraciones de ilmenita es de entre 0,1-10 g·L⁻¹. Y más preferiblemente el tamaño de partícula de la ilmenita es inferior a 0,1 mm.

En una realización particular, el procedimiento de la invención consta de las siguientes etapas detalladas:

- a) al agua contaminada de nitratos adicionar el catalizador, en este caso ilmenita, preferiblemente en las concentraciones y tamaño arriba indicado;
- b) opcionalmente agitar para mantener el catalizador en suspensión y calentar en el rango de temperatura descrito anteriormente;
- c) adicionar el agente reductor descrito anteriormente; y
- d) encender la fuente de emisión de luz, preferiblemente de luz UV, para que empiece la fotoreducción de nitratos.

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 y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Muestra la evolución de nitratos (NO₃⁻) y sus subproductos de reducción: nitritos (NO₂⁻) y amonio (NH₄⁺) en función del tiempo.

EJEMPLOS

A continuación se describe un ejemplo ilustrativo que revela las características y ventajas de la invención.

El procedimiento de la invención consta de las siguientes etapas detalladas:

- a) llenar el reactor con el agua contaminada de nitratos;

- b) adicionar la ilmenita al reactor;
- c) encender la placa agitadora/calefactora;
- d) adicionar el agente reductor, y
- e) encender la lámpara para que empiece la fotoreducción de nitratos.

5

Se realizaron experimentos de reducción de nitratos con una concentración de partida de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a presión atmosférica, temperatura de 40°C , la concentración estequiométrica de ácido oxálico para reducir todo el nitrato presente y una concentración de catalizador de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y a un pH inicial de 2,5. El catalizador es el mineral ilmenita con un tamaño de partícula inferior a $100 \mu\text{m}$ tal y como se describe en la invención.

10

La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo de vidrio tipo tanque agitado con una lámpara de inmersión de mercurio de media presión de 150 W que proporcionaba una irradiancia de $32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Las partículas de ilmenita permanecieron en suspensión en el reactor mediante una placa agitadora/calefactora que controlaba la temperatura la vez.

15

Se empleó un volumen de reacción de 700 mL. El análisis de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía iónica (CI). La figura 1 muestra la evolución de los productos de reacción.

20

Como se puede observar la reducción de nitratos fue eficaz, alcanzándose la conversión total del reactivo a los 360 minutos. También se obtuvo una alta selectividad a N_2 (84%) y una mínima selectividad a nitritos y amonio (11 y 5 %, respectivamente).

25

La lixiviación de hierro al medio fue despreciable y el catalizador se recuperó fácilmente al aplicar un campo magnético externo.

30

REIVINDICACIONES

1. Uso de ilmenita como catalizador en un proceso de reducción fotocatalítica de nitratos presentes en agua.
5
2. Uso según la reivindicación 1, donde el tamaño de partícula de la ilmenita es inferior a 0,1 mm.
3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la concentración de ilmenita con respecto al agua a tratar es de entre 0,1-10 g·L⁻¹.
10
4. Procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos caracterizado por realizarse mediante reducción fotocatalítica que comprende poner en contacto el agua con ilmenita como catalizador y un agente reductor.
15
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el agente reductor es un ácido carboxílico.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, donde el agente reductor se selecciona de entre ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico.
20
7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el agente reductor es el ácido oxálico.
25
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, donde la reducción fotocatalítica se lleva a cabo en presencia de radiación ultravioleta.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la radiación ultravioleta procedente de una fuente LED.
30
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde la irradiancia es de entre 30 y 50 W·m⁻².
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, donde la reducción fotocatalítica se lleva a cabo a una temperatura de entre 5 y 60°C.

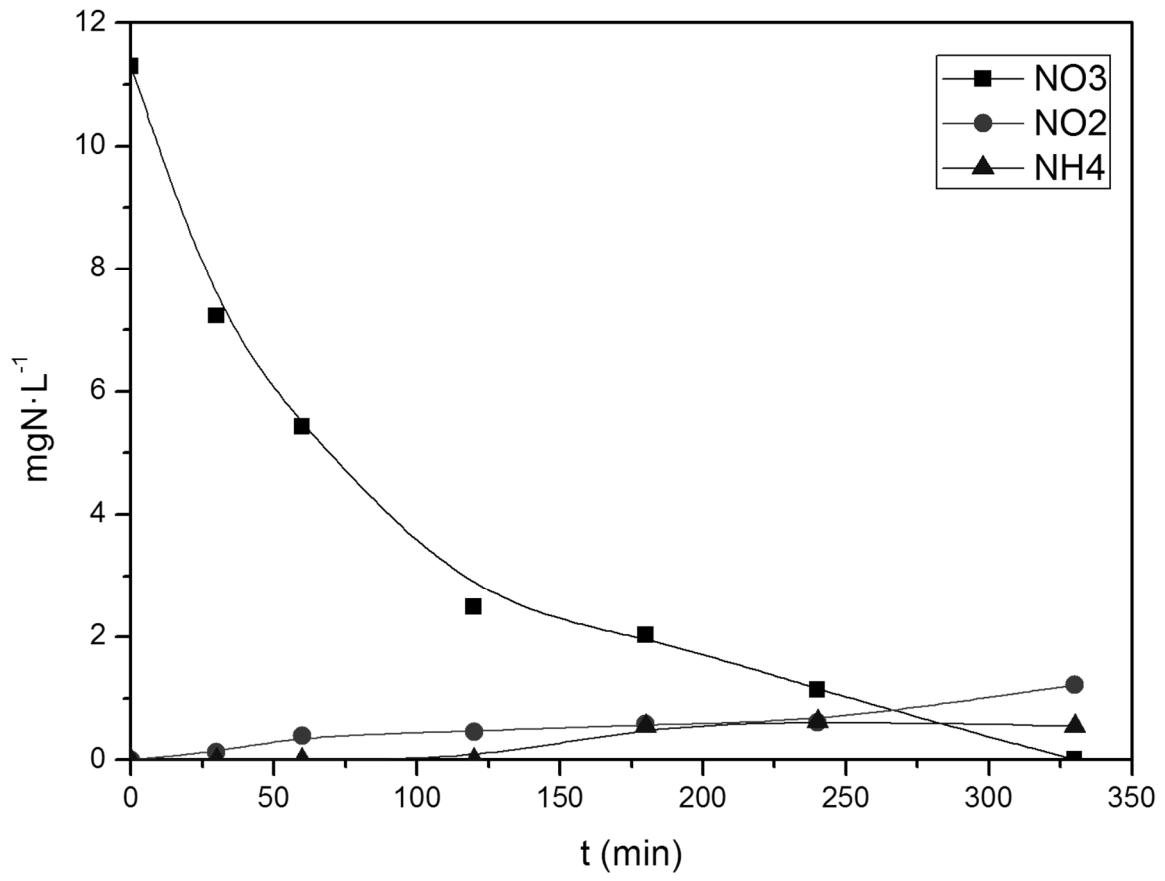


FIG. 1