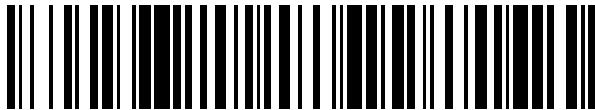


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 612 380**

(21) Número de solicitud: 201531646

(51) Int. Cl.:

C02F 1/78 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

13.11.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.05.2017

(71) Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÉCNICA DE CATALUNYA
(100.0%)
Jordi Girona, 31
08034 Barcelona ES**

(72) Inventor/es:

**OLIVA MONCUNILL, Josep y
CASADO GIMÉNEZ, Juan**

(54) Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales: proceso FLOX**

(57) Resumen:

Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales: proceso flox.

Este procedimiento comprende la adición simultánea y en una misma etapa de una mezcla de al menos dos oxidantes entre: ozono, oxígeno y/o peróxido de hidrógeno, y un coagulante comprendiendo iones de Fe(III) en cantidades adecuadas para producir la coagulación y precipitación de hidróxido férrico a un pH entre 3 y 7, comprende una etapa final de separación de las aguas tratadas de las partículas formadas durante el proceso y, opcionalmente, la adición de un floculante en la etapa de oxi-coagulación o en una etapa subsiguiente, una etapa de neutralización y/o precipitación, y una serie de etapas para el reciclado del hidróxido férrico obtenido como subproducto.

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES: PROCESO FLOX

5

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales, y especialmente aguas residuales tóxicas o biorrefractarias con contaminantes disueltos en ellas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En la actualidad son conocidos diferentes procedimientos para el tratamiento de aguas residuales cuya finalidad es eliminar los elementos contaminantes contenidos en las mismas hasta recuperar una calidad que permita la 15 reutilización de las aguas.

Los procedimientos más utilizados para el tratamiento de este tipo de aguas residuales se llevan a cabo mediante métodos físico-químicos, biológicos o de incineración.

Los procedimientos que guardan mayor relación con el que es 20 objeto de la presente invención son los que incluyen métodos oxidativos de contaminantes, comprendiendo habitualmente la adición a las aguas a tratar de un oxidante, generalmente ozono o peróxido de hidrógeno; e incluyendo el procedimiento, en etapas anteriores o posteriores, la adición de coagulantes tales como sales de aluminio, sales de hierro o cal, para conseguir una reducción de la concentración final, 25 y la adición de floculantes con el fin de permitir la sedimentación y la eliminación de los componentes en una etapa final de filtración.

Los procedimientos basados en métodos oxidativos utilizan a menudo el ozono como agente oxidante, ya que es capaz de participar en gran número de reacciones con compuestos orgánicos e inorgánicos, proporcionando una 30 disminución del color y de la turbidez de las aguas residuales. También actúa como agente desinfectante, dadas sus propiedades biocidas. No obstante, los procesos de ozonización convencionales consumen como mínimo cantidades estequiométricas de ozono, que es un oxidante caro, por lo cual sólo se aplican como tratamiento terciario o en soluciones diluidas, por ejemplo para la potabilización de agua de boca. Dichas 35 cantidades estequiométricas vienen gobernadas por la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de cada agua residual. Por otro lado, el ozono no es capaz de mineralizar por si

solo a los contaminantes orgánicos, por lo que se emplea activándolo, por ejemplo, con lámparas ultravioleta (UV) para producir radicales hidroxilo (OH). En esos casos los costes se disparan y el tratamiento se hace de hecho impracticable para aguas muy coloreadas o turbias por su escasa transparencia a la radiación UV.

5 Con frecuencia estos procedimientos de tratamiento de aguas residuales incluyen, en una etapa anterior o posterior a la ozonización, procesos de coagulación y floculación en los que las partículas coloidales y las suspensiones de partículas muy finas, se combinan en aglomerados que pueden separarse vía sedimentación, flotación, filtración, centrifugación u otros métodos de separación. Esta
10 separación se consigue mediante la adición de diferentes sustancias químicas (coagulantes y floculantes) que favorecen la desestabilización y la aglomeración de las partículas coloidales individuales. En la coagulación las partículas coloidales y las suspensiones de sólidos muy finos se desestabilizan, para empezar a aglomerarse en microflóculos, si las condiciones son apropiadas; mientras que en la floculación, los
15 microflóculos se aglomeran formando macroflóculos, que pueden ser filtrados o separados por decantación. No obstante la coagulación se muestra poco eficiente cuando se trata de eliminar contaminantes disueltos en las aguas (véase ejemplo 2).

Como antecedentes a la presente invención cabe destacar la existencia de diferentes documentos en los que se describen tratamientos de aguas contaminadas mediante procesos oxidativos con ozono o peróxido de hidrógeno y, en algunos casos, procesos de coagulación y floculación anteriores o posteriores al de ozonización; siendo destacables los documentos siguientes:

En la patente US4156648 se describe un método para la eliminación de sólidos suspendidos en aguas residuales, incluyendo un proceso de centrifugación, un
25 proceso de coagulación y floculación, un filtrado para la eliminación de partículas coloidales, un tratamiento de presurización y despresurización e introduciendo finalmente ozono para la oxidación de la materia orgánica.

En la patente US5560831 se describe un método para la purificación de aguas residuales procedentes del lavado de productos agrícolas, incluyendo
30 inicialmente una serie de etapas de coagulación y posteriormente una ozonización final.

En la patente US5639379 se describe un proceso para la eliminación del color y olor de afluentes acuosos contaminados con tintes textiles, tratándose el
35 efluente con permanganato, seguido de un tratamiento con peróxido de hidrógeno, un tratamiento de coagulación y floculación manteniendo un pH básico, un tratamiento con un polímero soluble en agua y la separación del material precipitado.

En la patente US5679257 se describe un tratamiento de agua residual industrial en la que se usa el ozono para la eliminación de los contaminantes, combinándose con la aplicación de ultrasonidos para provocar la coagulación y precipitación de los mismos. En una segunda etapa, la ozonización es combinada con 5 luz ultravioleta.

En la patente US5888403 se describe un procedimiento y un sistema para el tratamiento de agua, en la que el agua a tratar es introducida en un primer mezclador de ozono y sometida a fuerzas magnéticas, alimentándose el ozono desde un primer ozonizador para producir la oxidación y coagulación de sustancias 10 contaminantes, siendo éstas eliminadas por un primer filtro. El agua resultante es sometida a un segundo tratamiento de ozonización y a fuerzas magnéticas introduciendo el agua resultante en un recipiente de reacción contenido carbón activo, siendo entonces eliminadas las sustancias coaguladas por un segundo filtro.

En la patente US6180014 se describe un dispositivo y un método para 15 el tratamiento de agua con ozono generado por electrólisis de agua. El ozono es producido "in situ" a alta concentración a través de la interacción del oxígeno producido electrolíticamente y luz ultravioleta, siendo utilizado para producir la oxidación de los contaminantes. Los subproductos son eliminados posteriormente mediante decantación, floculación, coagulación o filtración.

En la patente GB2056962 se describe un proceso para la purificación de 20 aguas residuales conteniendo materias colorantes; comprendiendo dicho proceso una fase de oxidación en la que se usa peróxido de hidrógeno como agente oxidante y con unas fases, anteriores o posteriores, de coagulación, floculación y decantación.

En los antecedentes mencionados es frecuente la utilización de 25 procesos oxidativos y de procesos de coagulación y floculación pero siempre en etapas o fases separadas.

Por otro lado es de destacar la existencia del conocido proceso Fenton que consiste en la oxidación de moléculas orgánicas mediante la utilización de 30 peróxido de hidrógeno y de una sal de Fe(II), que se añade, en pequeña cantidad, como catalizador. Este proceso se basa en la generación de radicales OH por la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno en medio ácido. Estos radicales oxidan rápidamente a la mayoría de sustancias orgánicas hasta mineralizarlas, transformándolas en CO₂, agua y especies inorgánicas. A los procesos de oxidación 35 que se basan en la generación in situ de radicales OH a partir de oxidantes limpios como los arriba mencionados se les denomina genéricamente procesos de oxidación avanzada.

El mencionado proceso Fenton presenta una serie de inconvenientes para el tratamiento de aguas residuales siendo de destacar: la necesidad de control de un pH ácido (2-3), que requiere luego cantidades importantes de base para su neutralización, y el empleo de cantidades de oxidante en exceso, encareciendo ambos 5 aspectos el proceso global.

De otra parte, la presencia de ciertas sustancias como cloruros, bicarbonatos y bisulfatos son un problema ya que consumen radicales OH, compitiendo con los contaminantes a oxidar. Además, diversas materias en suspensión, como micelas orgánicas o células, pueden disgregarse o romper su membrana al reaccionar con los oxidantes, aumentando así la carga orgánica disuelta 10 en el agua.

Otros procesos relacionados, como los de oxidación electroquímica, son relativamente lentos, tienen un alto coste energético y necesitan de una alta conductividad de las aguas a tratar, que permanece en las ya tratadas.

15 La utilización de otros oxidantes químicos, como el permanganato o el cloro, deja subproductos y residuos, como el dióxido de manganeso o los compuestos organoclorados, que pueden ser tóxicos o peligrosos y, a menudo, difíciles de separar de las aguas tratadas.

20 DESCRIPCION DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención y con el fin de resolver la problemática expuesta, este procedimiento comprende la adición simultánea y en una misma etapa de una mezcla de, al menos, dos oxidantes entre ozono, oxígeno y/o peróxido de hidrógeno, de modo que el ozono y/o el peróxido de hidrógeno se añadan en 25 cantidades subestequiométricas respecto a la DQO de los contaminantes a eliminar, y una sustancia suministradora de iones de hierro Fe(III) en cantidades adecuadas para producir la coagulación y precipitación de hidróxido férrico a un pH entre 3 y 7. Denominaremos de oxi-coagulación a esta etapa que integra oxidación y coagulación al mismo tiempo.

30 Nuestras investigaciones han revelado que la combinación de un proceso de coagulación-floculación empleando un compuesto de hierro capaz de suministrar iones Fe(III) al agua contaminada, con una dosificación simultánea y en una misma etapa de dos o más oxidantes limpios, como son los anteriormente citados, proporciona un efecto sinérgico con la obtención de unos resultados superiores a los 35 conseguidos mediante la utilización de ambos procesos por separado (véase ejemplo 2).

Este efecto cooperativo de la integración de ambos procesos en una sola etapa puede explicarse admitiendo que pequeñas cantidades de oxidantes son capaces de crear productos intermedios de oxidación radicalarios y/o con carga eléctrica, de vida suficiente para ser atrapados (por adsorción u oclusión) en el precipitado de hidróxido férrico que se produce en el breve tiempo de la coagulación, normalmente unos minutos. Es importante que el coagulante comprenda iones Fe(III) dada la capacidad de estos para catalizar reacciones de oxidación con generación de radicales. Los radicales adsorbidos en la superficie pueden ayudar a la coagulación y floculación de las partículas por acoplamiento, reduciendo o eliminando las necesidades de floculantes.

No obstante este procedimiento puede complementarse con la adición de un floculante, bien en la etapa inicial de oxi-coagulación o bien en una etapa subsiguiente de floculación y sedimentación en un decantador.

La introducción de al menos un oxidante en fase gaseosa puede producir, además, la flotación de las sustancias contaminantes o de sus flóculos, facilitando su separación del agua tratada

En caso de que uno de los oxidantes utilizados sea oxígeno, este puede ser puro o en forma de un gas que lo contenga, por ejemplo aire, lo que abarata sustancialmente el coste del procedimiento en comparación con aquéllos que utilizan gases puros.

De otra parte, al no emplear cantidades estequiométricas de oxidantes caros (ozono, peróxido de hidrógeno), los costes se reducen respecto a los de otros procesos de oxidación avanzada.

Por otro lado, las cantidades de hierro adecuadas para la oxi-coagulación no son catalíticas como en los procesos de Fenton, sino netamente superiores, del orden de 1gramo/litro. De acuerdo con la invención, la cantidad de iones férricos Fe(III) que se suministran al agua residual es superior a 0,1gramos /litro y preferentemente está comprendida entre 0,2 y 2 gramos/litro, aunque la dosis optima depende de cada agua residual y conviene estudiarla caso por caso (véase ejemplo 1).

El procedimiento también contempla, si el caso lo requiere, una etapa de neutralización y/o precipitación mediante la adición de un compuesto alcalino, como un hidróxido y/o un carbonato de magnesio, calcio, sodio o potasio.

El procedimiento culmina con una etapa final de separación del precipitado de hidróxido férrico de las aguas depuradas mediante un sistema convencional, tal como decantación, flotación, centrifugación o filtración. Dicho

subproducto puede ser reciclado al proceso tras un tratamiento térmico para oxidar los contaminantes arrastrados con él y posterior redisolución en ácido.

De acuerdo con la invención, la adición de hierro puede realizarse bien sea en forma de compuestos de hierro, por ejemplo sales de Fe (III) tales como sulfatos o cloruros, o bien en forma de hierro metálico o aleaciones que lo contengan. Estos últimos materiales pueden ser disueltos en el agua a tratar por ataque oxidante en medio ácido o por disolución anódica. La adición de hierro en cualquiera de estas formas permite la obtención unos resultados satisfactorios.

El procedimiento de la invención puede realizarse a cualquier temperatura comprendida entre 0°C. y 99°C, preferentemente entre 10°C y 50°C. No obstante, su notable eficiencia a temperatura ambiente y a presión atmosférica, permiten reducir notablemente los costes del mismo.

Este procedimiento presenta una serie de ventajas importantes respecto a los utilizados actualmente, siendo destacables las siguientes:

- Puede desarrollarse a temperatura ambiente (a diferencia de la incineración) y a presión atmosférica (a diferencia de la oxidación húmeda –wet oxidation, en inglés- o la oxidación supercrítica) por lo que no requiere un aporte energético superior al que se precisa para generar el ozono, en el caso de utilizar este oxidante.
- No necesita un pH tan ácido como el proceso de Fenton, con lo que el consumo de ácidos, y bases para la posterior neutralización, son muy inferiores.
- A diferencia del proceso de Fenton y de otros procesos de oxidación avanzada, un exceso de cloruros, bicarbonatos, bisulfatos u otras sustancias atrapadoras de radicales (scavengers, en inglés) ó la presencia de sólidos en suspensión no constituyen un problema para su desarrollo.
- Tampoco influyen en el mismo la conductividad de las aguas (a diferencia de los procesos electroquímicos), ni su color o su transparencia (a diferencia de los procesos fotoquímicos, con luz visible o lámparas UV).
- No necesita de materiales especiales (como ciertos electrodos en los procesos electroquímicos).

- Elimina de forma rápida y eficiente carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO), materias en suspensión, color, olor, turbidez, nitrógeno amoniacal y toxicidad. Las aguas tratadas también quedan desinfectadas por su acción germicida.
- 5 • El único coste de inversión destacable es el ozonizador, en caso de que se utilice el ozono como oxidante.
- Los costes de operación son sensiblemente inferiores a los de incineración (por la gran cantidad de energía necesaria para evaporar toda el agua a tratar) o los de procesos de oxidación avanzada, que consumen mayores cantidades de oxidantes costosos.
- 10 • Los oxidantes empleados no son tóxicos y son limpios ya que sus únicos subproductos de reacción son oxígeno y agua.

15 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

- La figura 1 muestra un gráfico comparativo de los resultados obtenidos en el tratamiento de aguas contaminadas con fenol mediante un procedimiento convencional de ozonización y en varios experimentos realizados según 20 el procedimiento objeto de esta invención.

- La figura 2 muestra una gráfica comparativa de los resultados obtenidos de reducción de COT y DQO de aguas contaminadas mediante tratamientos convencionales de coagulación (A), ozonización (B), coagulación con pre-ozonización 25 (C) y mediante el procedimiento de la invención (D) respectivamente.

REALIZACION PREFERENTE DE LA INVENCION

EJEMPLO 1

30 En una serie de experimentos se trataron soluciones acuosas de 100 ppm de fenol mediante el procedimiento de esta invención, utilizando una combinación de O₃, O₂ y FeCl₃ a pH 6, controlado mediante la adición de hidróxido sódico, y variando la relación molar Fe(III)/fenol entre 1 y 4. El Fe(III) se añadió al inicio y los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Durante los experimentos se fueron 35 tomando muestras que se filtraban antes de analizar su COT. En la figura 1 pueden

observarse los resultados obtenidos para las diferentes relaciones molares Fe(III)/Fenol.

En esta figura también se han representado, a título ilustrativo y con el fin de poder realizar un estudio comparativo, los resultados obtenidos mediante un proceso convencional de ozonización simple.

En la mencionada figura 1 se puede observar como los resultados obtenidos mediante el procedimiento de la invención mejoran considerablemente el grado y la velocidad de mineralización respecto a los obtenidos con el proceso convencional de ozonización simple. Son especialmente destacables los rápidos descensos en COT durante los primeros 5 minutos del proceso, que se aproximan en todos los casos al 70%. Durante ese tiempo se introdujeron en el sistema un total de 8,7 milimoles de ozono (una parte de los cuales no reaccionó ya que se detectó una concentración de ozono residual en el gas de salida superior a 12 g/m³), mientras que teniendo en cuenta la ecuación estequiométrica



se hubiese necesitado la reacción de al menos 10,4 mmoles de ozono para conseguir la mineralización obtenida, lo cual ilustra el consumo de una cantidad subestequiometrífica de ozono en la oxi-coagulación.

Asimismo en la mencionada figura también se observa que al aumentar la relación molar Fe(III) /fenol se obtiene una cada vez mayor mineralización para las relaciones 1, 1,5 y 2; y que el grado de mineralización no aumenta significativamente al aumentar la dosis de hierro por encima de la relación molar 2.

Las eliminaciones de DQO fueron aun mayores que las de COT. Por ejemplo, tras 60 minutos de reacción se eliminaron el 92% y el 95% de la DQO en los experimentos con relaciones molares 1 y 2 respectivamente.

EJEMPLO 2

Uno de los experimentos realizados según el procedimiento de la invención, concretamente con 2mol Fe(III)/mol fenol, se realizó a 19°C, con una generación O₃ de 5 g/h y un pH regulado entre 6,0 y 6,8 mediante la adición de NaOH, consiguiéndose en 60 minutos de tratamiento los valores de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y de Carbono Orgánico Total (COT) que se detallan a continuación:

t (min.)	pH	O ₃ residual g/m ³	COT %	DQO %
0	6,3	0,0	100,0	100,0
60	6,7	13,1	19,2	5,0

En el gráfico de la figura 2 se comparan los resultados de reducción de COT y DQO obtenidos en el experimento anterior (D) con los resultados obtenidos en 5 condiciones similares mediante tratamientos convencionales de coagulación (A), ozonización (B), y coagulación con pre-ozonización (C).

En la mencionada figura 2 se puede observar que es el proceso de oxi-coagulación, correspondiente al procedimiento de la invención, el que proporciona mejores resultados (D), tanto en la reducción de COT como de DQO.

10

EJEMPLO 3

En otro ejemplo de realización se han tratado aguas residuales industriales con las siguientes características de origen:

15 pH = 8 Carbono Orgánico Total (COT) = 72000mg/L
Cloruros = 24600 mg/L Demanda Química de Oxígeno (DQO) = 174000mg/L
N amoniacial = 500mg/L Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) = 200 mg/L

El tratamiento se realizó sobre 750 mL de solución diluida de dichas 20 aguas en una relación 1/10, con una mezcla de oxígeno y ozono.

El caudal máximo de gas utilizado fue de 200L/h. Con la aplicación al generador de ozono de una corriente de 1 amperio se consigue un caudal resultante de 13g/h de ozono.

Para su tratamiento se utilizó Fe(III) en forma de sulfato de hierro 25 hidratado. Se pesaron 50g y se disolvieron en 150mL de agua de calidad millipore en caliente y con adición de ácido sulfúrico hasta pH 0.

La solución fue tratada a temperatura ambiente (26°C). Al introducir el ozono continuamente al sistema se produjeron espumas que fueron controladas mediante la reducción del caudal de gas, pero al añadir Fe(III) a la solución las 30 espumas aumentaron al tiempo que descendía el pH. Mediante la adición de NaOH diluido se aumentó el pH a 6 y se produjo la oxi-coagulación. Posteriormente,

mediante la adición de H₂SO₄, se redujo el pH a 4 y las espumas disminuyeron. Durante 15 minutos se fue aumentando lentamente el caudal de gas hasta el punto de poder pasar todo el ozono por el reactor. El pH seguía bajando espontáneamente, pero fue controlado entre 3 y 4 durante el resto del experimento. En total se 5 alimentaron al sistema 8 mL de disolución de Fe(III).

Las medidas de Carbono Orgánico Total (COT) en muestras obtenidas durante el tratamiento fueron las siguientes:

t (min.)	COT	% COT
0	7000	100
5	2700	39
40	2600	37

10

Como puede observarse, de nuevo la eliminación de la mayor parte del COT se produjo durante los 5 primeros minutos, al producirse la oxi-coagulación. El consumo energético del ozonizador durante estos 5 minutos fue inferior 0.05 Kwh/L, lo que supone un coste muy reducido. También se obtuvo una 15 reducción mayoritaria del nitrógeno amoniacial.

EJEMPLO 4

En un último ejemplo de realización se trataron 30 litros de una disolución conteniendo 30 gramos de anilina a un pH inicial de 3 en un reactor agitado 20 con 0,37 moles/hora de peróxido de hidrógeno dosificados regularmente a una temperatura de 40°C. La cantidad estequiométrica para oxidar por completo la anilina hubiese sido de más de 5 moles de dicho peróxido. Simultáneamente se introdujeron al sistema iones Fe(III), por disolución de hierro metálico, y oxígeno a través de un difusor. El pH aumentó de forma espontánea durante el proceso, pero fue mantenido 25 entre 3 y 4 mediante la adición de pequeños volúmenes de ácido sulfúrico. Al mismo tiempo se formó un precipitado contenido hidróxido férrico y sustancias orgánicas coaguladas junto con él. Al cabo de una hora el Carbono Orgánico Total (COT) de la disolución había disminuido en un 61%, y al cabo de 2 horas en un 83%.

30

Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la invención, se hace constar a los efectos oportunos que en la misma se podrán introducir las

modificaciones que se consideren oportunas siempre y cuando no supongan una alteración de las características esenciales de la invención que se reivindican a continuación.

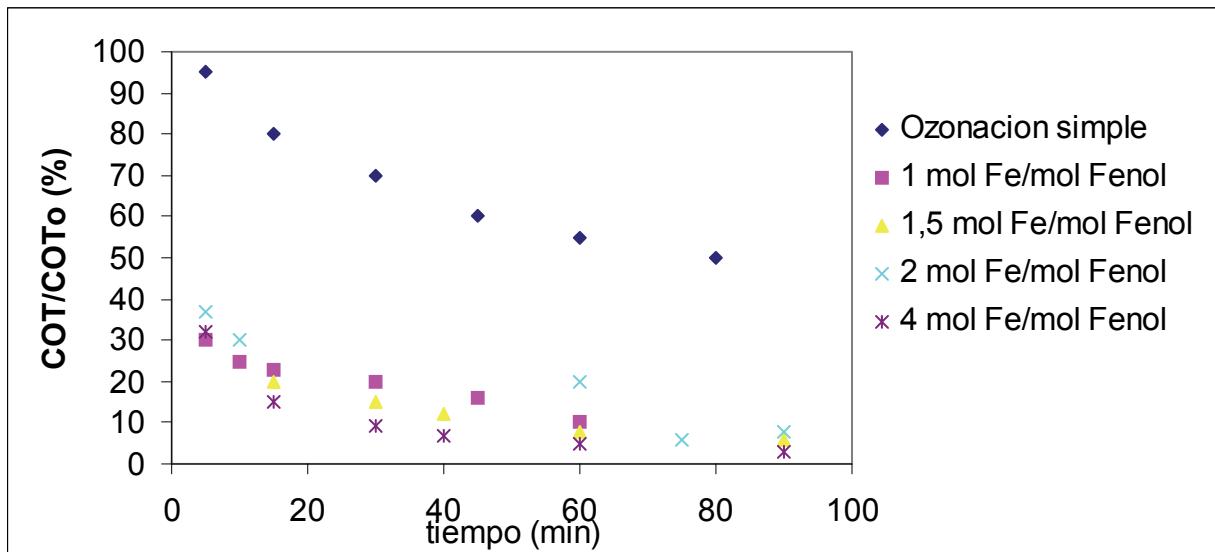
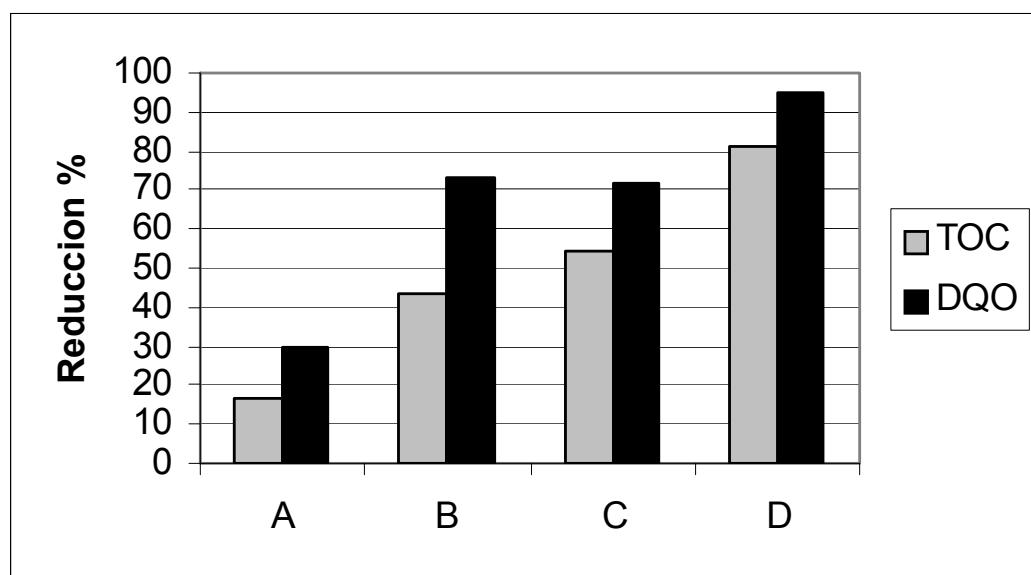
REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales; **caracterizado** porque comprende la adición simultánea y en una misma etapa de una mezcla de, al menos, dos oxidantes entre: ozono, oxígeno y/o peróxido de hidrógeno, de modo que las cantidades de ozono y/o peróxido sean subestequiométricas respecto a los contaminantes a eliminar, y una substancia suministradora de iones de hierro Fe(III) en cantidades entre 0,1g/L y 2g/L para producir la coagulación y precipitación de hidróxido férrico a un pH entre 3 y 7, porque comprende una etapa final de separación de las aguas tratadas de las partículas formadas durante el proceso, y porque comprende opcionalmente:
- la adición de un floculante en la citada etapa de oxi-coagulación o en una etapa subsiguiente de floculación,
 - una etapa de neutralización y/o precipitación,
 - y una serie de etapas para el reciclado del hidróxido férrico comprendiendo un tratamiento térmico para incinerar los contaminantes precipitados con él y una posterior redisolución en ácido del sólido resultante.
- 20 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa opcional de neutralización y/o precipitación incluye la adición de un compuesto básico, como un hidróxido y/o un carbonato de magnesio, calcio, sodio y/o potasio.
- 25 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad de iones de hierro Fe(III) que se suministran al agua residual es superior a 0,1gramos /litro.
- 30 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque la cantidad de iones de hierro Fe(III) que se suministran al agua residual está comprendida entre 0,2 y 2 gramos/litro.
- 5.- Procedimiento, según cualquier reivindicación anterior, **caracterizado** porque se realiza a una temperatura comprendida entre 0° C. y 99° C, preferentemente entre 10° C y 50° C.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la adición de iones Fe(III) se realiza en forma de compuestos de hierro.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 1 y 6, **caracterizado** porque los
5 compuestos de hierro son sales de Fe (III) tales como sulfatos o cloruros.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la
adición de hierro se realiza en forma de hierro metálico o aleaciones de hierro que se
disuelven en el agua a tratar por ataque oxidante en medio ácido o por disolución
10 anódica.

**Fig. 1****Fig. 2**



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201531646

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 13.11.2015

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2009101455 A1 (XYNOGALAS PANTELIS) 20.08.2009, páginas 2-4; figuras 1-2; reivindicaciones 1-5.	1-8
A	SINGH, S. et al. 29.05.2007, "Ozone treatment of process water from a dry-mill ethanol plant" Bioresource technology, 2008, vol. 99, no 6, p. 1801-1805; punto 3.2; fig. 5.	1-8
A	US 6596176 B1 (DELOZIER II GERALD EDWARD et al.) 22.07.2003, columna 3, líneas 28-32,50-55; columna 5, líneas 25-30,40-43.	1-8
A	WO 0204360 A1 (MICROBAR INC) 17.01.2002, página 1, líneas 5-8; página 3, líneas 19-27.	1-8

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 nº:

Fecha de realización del informe 30.03.2016	Examinador I. González Balseyro	Página 1/4
--	------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F1/78 (2006.01)**C02F1/52** (2006.01)**C02F1/72** (2006.01)

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

C02F

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, TXTUS, TXTEP, TXTGB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2016

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-8

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-8

SI
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	WO 2009101455 A1 (XNOGALAS PANTELIS)	20.08.2009

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 un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales que comprende la adición en una misma etapa de una mezcla de al menos dos oxidantes y una sustancia suministradora de iones de Fe(III).

El documento D01 divulga un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales procedentes del proceso de obtención de aceite de oliva. En dicho proceso se alimenta ozono y como oxidante adicional peróxido de hidrógeno o aire, además de sulfato ferroso, obteniéndose un precipitado de hidróxido férrico. Asimismo se lleva a cabo una etapa de neutralización mediante la adición de hidróxido cálcico. Los iones de Fe(II), que aportan iones Fe(III) al proceso, se alimentan en una cantidad que es función de la carga contaminante de la corriente a tratar, estando esta cantidad comprendida entre 0,3 y 15 g/litro. (Ver págs. 2-4; reivindicaciones 1-5; fig. 1-2).

A la luz de lo divulgado en el documento D01, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-8 no es nuevo, según lo establecido en el Artículo 6.1 de la Ley de Patentes.