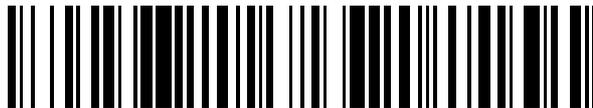


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 712**

21 Número de solicitud: 201830150

51 Int. Cl.:

C02F 1/48 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

19.02.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.05.2018

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (100.0%)
Edificio EMPRENDIA - Campus Vida
15782 Santiago de Compostela (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**GAMALLO MIRÓN, María;
MOLDES DIZ, Yolanda;
EIBES GONZÁLEZ, Gemma María;
VÁZQUEZ VÁZQUEZ, Carlos;
FONDADO FONDADO, Alfonso;
MIRA PÉREZ, Jorge;
LEMA RODICIO, Juan Manuel;
FEIJOO COSTA, Gumersindo y
MOREIRA VILAR, María Teresa**

74 Agente/Representante:

PARDO SECO, Fernando

54 Título: **Procedimiento y sistema de eliminación de microcontaminantes mediante reactor con nanopartículas magnéticas y unidad de separación externa**

57 Resumen:

Procedimiento y sistema de eliminación de microcontaminantes mediante reactor con nanopartículas magnéticas y unidad de separación externa. La presente invención se refiere a un sistema y procedimiento de eliminación de microcontaminantes que comprende la utilización de nanopartículas magnéticas y una unidad de separación externa. Las nanopartículas reaccionan con los agentes microcontaminantes y posteriormente son retenidas mediante la unidad de separación externa.

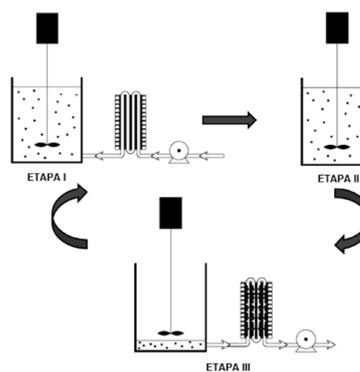


FIGURA 1

ES 2 670 712 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y sistema de eliminación de microcontaminantes mediante reactor con nanopartículas magnéticas y unidad de separación externa

5 **SECTOR TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento y sistema de eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarios de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) o efluentes industriales. Más concretamente la invención se refiere a un procedimiento y sistema de eliminación de microcontaminantes mediante reactor con nanopartículas magnéticas y unidad de separación magnética externa.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La creciente industrialización de la sociedad hace que cada día cobre una mayor importancia el tratamiento y eliminación de los residuos generados en los diversos procesos industriales. Los compuestos recalcitrantes, como los productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, tensioactivos, productos químicos industriales, tintes, etc., presentes en el agua constituyen un grave peligro incluso a bajas concentraciones, causando problemas para la salud humana y el medio ambiente (Kiatkittipong K. and Assabumrungrat S., 2017, *Journal of Cleaner Production* 148: 905-914; Mascolo G. et al., 2010, *Bioresource Technology* 101: 2585-2591; Maszenan A.M. et al., 2011, *Biotechnology Advances* 29: 111-123). En concreto, durante las últimas décadas, ha aumentado la preocupación por la descarga al medio acuático de una gran variedad de colorantes químicamente diferentes, utilizados para diversas aplicaciones industriales tales como tinción textil, impresión de papel, plásticos, colorantes alimentarios, etc. (Siddique M. et al., 2014, *Ultrasonics sonochemistry* 21: 1206-1212).

Los tratamientos convencionales tales como los procesos biológicos o floculación-precipitación eliminan de forma parcial este tipo de contaminantes. En consecuencia, cuando se trata de implementar un sistema de tratamiento para contaminantes recalcitrantes, el enfoque de tratamiento terciario sigue siendo el más recomendado, una vez que los sólidos, la materia orgánica y los nutrientes han sido eliminados en etapas anteriores. Las tecnologías existentes para el tratamiento terciario en las EDAR dependen principalmente del uso de membranas, ozonización o desinfección, utilizando luz ultravioleta (UV). Los nuevos procesos terciarios están todavía en desarrollo y tienen que proporcionar

evidencia de una eliminación eficiente de los contaminantes sin que suponga costes altos de inversión ni de operación.

Una de las tecnologías de oxidación para la eliminación de sustancias tóxicas presentes en el agua que más se ha consolidado en los últimos años es el proceso de oxidación Fenton (Wang W. et al., 2014, *Chemical Engineering Journal* 242: 1-9). En la reacción Fenton convencional, o también denominado Fenton homogéneo, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) reacciona con los iones hierro (Fe^{2+}) en disolución, produciendo radicales hidroxilo $OH\cdot$, generalmente a valores de pH cercanos a 3 (Garrido-Ramírez E.G. et al., 2010, *Applied Clay Science* 47(3-1): 182-192). Estos radicales hidroxilo, con un elevado potencial de oxidación (2,80 V), son capaces de oxidar o incluso mineralizar una gran selección de compuestos recalcitrantes. Una ventaja añadida son las altas velocidades de reacción que se pueden alcanzar si se compara con otro tipo de oxidantes tradicionales tales como Cl_2 , O_2 , O_3 o $KMnO_4$ (Bautista P. et al., 2008, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(10): 1323-1338).

Sin embargo, la aplicación del proceso Fenton convencional para el tratamiento de efluentes reales presenta una serie de limitaciones debido a la necesidad de eliminar los iones de hierro disueltos en la corriente tratada (Huang R. et al., 2012, *Chemical Engineering Journal* 197: 242-249; Masomboon N. et al., 2011, *Environmental science and technology* 43(22): 8629-8634). Los costes asociados a estos post-tratamientos pueden llegar a suponer entre el 10-50% de los costes totales de operación de la EDAR (Pliego G. et al., 2012, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51: 2888-2896; Neyens E. and Baeyens J., 2003, *Journal of Hazardous Materials* B98: 33-50)).

Una alternativa para solventar este problema es el uso de catalizadores sólidos, de forma que puedan ser recuperados una vez finalizado el tratamiento. Este tipo de proceso se conoce como proceso Fenton heterogéneo (Zazo J.A. et al., 2006, *Applied Catalysis B: Environmental* 65: 261-268). El uso de este tipo de catalizadores permite aumentar el área superficial de las especies metálicas proporcionando una buena dispersión de las partículas dentro de la matriz a tratar, mejorando a su vez la estabilidad del catalizador.

Existe un amplio espectro de materiales que han sido probados como catalizadores o como soportes durante el proceso Fenton. En este sentido, el auge de la nanotecnología ha estimulado un fuerte interés en las propiedades de las nanopartículas, cuyo tamaño característico (entre 10 y 100 nm), gran área superficial, elevada reactividad química y

menor resistencia de transferencia de materia les confieren cualidades ideales para ser utilizadas en procesos catalíticos.

Existen varias referencias sobre el uso de diferentes tipos de nanopartículas como catalizadores (Li S. et al., 2017, *Chemical Engineering Journal*; Fida H. et al., 2016, *Journal of Colloid and Interface Science* 490: 859-868; Singh L. et al., 2016, *Separation and Purification Technology* 170: 321-336). Sin embargo, su aplicación en el proceso de tratamiento de efluentes debe asegurar su retención en el sistema, típicamente por membranas de nanofiltración. La posibilidad de sintetizar las nanopartículas mencionadas anteriormente sobre un soporte de magnetita simplificaría en gran medida su uso, ya que principalmente podrían separarse utilizando un campo magnético (Zhang J. et al., 2008, *Chemosphere*, 73(9): 1524-1528; Cleveland V. et al., 2014, *Separation and Purification Technology*, 133: 388-395).

Además, el uso de estas nanopartículas superparamagnéticas presenta una excelente compatibilidad con el medio ambiente, ya que prolonga, a través de los sucesivos ciclos de recuperación, la vida útil del catalizador. Por lo tanto, el uso de nanopartículas de hierro magnéticas, donde se sustituye el uso de iones Fe^{2+} disueltos, abre un área totalmente nueva y una tecnología muy prometedora para el tratamiento de efluentes contaminados (Sun X. et al., 2009, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36): 16002-16008; He J. et al., 2016, *Journal of Environmental Sciences*, 39: 97-109; Tang X. et al., 2017, *Journal of Materials Science*, 1-16).

A la vista de los buenos resultados obtenidos para la eliminación de distintos compuestos, el uso de nanopartículas de hierro magnéticas para llevar a cabo el proceso Fenton puede considerarse el punto de partida para el desarrollo y uso de reactores magnéticos.

En la bibliografía apenas existe información acerca del diseño u operación de reactores donde no sea necesario el uso de sistemas de electroimanes para la separación de las partículas magnéticas. Este tipo de reactores denominados reactores de lecho fluidizado estabilizado magnéticamente (MSFBR) requieren una fuente de alimentación de corriente eléctrica, aumentando considerablemente los costes de operación del sistema (Arivzhivendhan K.V. et al., 2016, *Process Biochemistry*, 51(10): 1731-1737; Chen G. et al., 2017, *Energy Conversion and Management*, 138: 556-564). Además, este campo magnético proporcionado por electroimanes está limitado a la separación magnética de micropartículas, se requiere un campo magnético más fuerte para las nanopartículas magnéticas (Tang

S.C.N and Lo I.M.C, 2013, *Water Research*, 47: 2613-2632). Todavía son más escasas las referencias en la operación de reactores Fenton de catálisis heterogénea donde se contemple la separación del catalizador de forma no manual. Tal es el caso de He Z. et al., 2014, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(9): 3435-3447 que describe el empleo de nanopartículas de Fe_3O_4 en un proceso electro-Fenton para llevar a cabo la degradación del tinte Reactive Blue 19 en un reactor electroquímico; otro caso es el descrito por Zhou C. et al., 2015, *Fuel* 161: 254-261, mediante el uso de composites magnéticos de $\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_{2,7-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ para la eliminación de mercurio en un reactor de burbujeo. En ninguno de estos trabajos se plantea un dispositivo automatizado que permita la separación de las nanopartículas para su aplicación en ciclos sucesivos.

En las solicitudes de patente ES2 559111B2 y ES2558582B2 se presentó un sistema de reactor enzimático con varilla magnética en el que las nanopartículas eran retenidas en el interior del reactor. El principal inconveniente de este tipo de separación es la eficacia de separación del sistema interno dependiendo de la concentración utilizada de nanopartículas durante el proceso, de forma que para una concentración de nanopartículas muy elevada, podría implicar que las nanopartículas no quedaran completamente retenidas en el sistema y sería necesario por tanto implementar un mayor número de varillas en el interior del reactor, con el consecuente aumento de coste de material y automatización. En el caso del sistema de separación externa que se plantea, este problema estaría solventado dada la versatilidad que presenta el sistema, donde únicamente variando la tubería interior por el diámetro adecuado para cada caso, se pueden variar los caudales de entrada y salida de nanopartículas al sistema así como la cantidad final de nanopartículas retenidas, sin necesidad de modificar el sistema de imanes o aumentar el número de varillas.

25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos sistemas de eliminación de microcontaminantes que solucionen los problemas existentes en el estado de la técnica.

En la presente invención se presenta un sistema de separación magnético externo al reactor, utilizado para la separación de los nanocatalizadores magnéticos una vez finalizada la etapa de reacción Fenton, con el objetivo de llevar a cabo la eliminación de microcontaminantes presentes tanto en efluentes provenientes de EDAR como en efluentes industriales (Figura 1).

35

En un aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarios de estaciones depuradoras residuales (EDAR) o efluentes industriales caracterizado porque comprende:

- 5 a. bombear el influente contaminado hacia una vasija de reacción o reactor en cuyo interior hay nanopartículas magnéticas;
- b. reacción del efluente con las nanopartículas magnéticas;
- c. descargar el contenido de la vasija de reacción hacia un sistema de separación magnético externo;
- 10 d. retener las nanopartículas magnéticas en el sistema de separación magnético externo;
- e. descargar al medio acuático la corriente de salida de la vasija de reacción; y
- f. bombear nuevo influente contaminado hacia la vasija de reacción, pasando por el sistema de separación.

15 En otro aspecto de la invención el reactor opera en alguno de estos modos: discontinuo, semicontinuo o continuo.

En una realización particular del procedimiento en la vasija de reacción se lleva a cabo un proceso oxidativo Fenton heterogéneo, en el que además se introduce en la vasija de
20 reacción peróxido de hidrógeno, manteniendo su concentración en el rango 50-1000 mg L⁻¹.

En otro aspecto del procedimiento, las nanopartículas magnéticas comprenden óxido de hierro magnético: magnetita o maghemita. Dichas nanopartículas magnéticas tienen un diámetro preferente comprendido en el rango 10-100 nm y presentan propiedades
25 superparamagnéticas. En una realización más particular las nanopartículas tienen un tamaño preferente de 10 nm. Las nanopartículas superparamagnéticas se caracterizaron mediante análisis de TEM e histogramas de distribución de tamaño, ver Figura 2. La concentración de nanopartículas magnéticas en el interior del reactor está preferentemente comprendida en el rango 50-1000 mg L⁻¹. En otro aspecto de la invención la reacción del
30 efluente con las nanopartículas magnéticas comprende la agitación del efluente en el interior de la vasija. El tiempo de reacción está comprendido entre minutos u horas, dependiendo del carácter recalcitrante del compuesto objetivo.

En otro aspecto del procedimiento el pH de la mezcla en la vasija de reacción está
35 preferentemente comprendido en el rango de 2 a 8 y la temperatura de operación de la

vasija está preferentemente comprendida en el rango 10-40 °C. En una realización más preferente el pH de la mezcla es 3. En una realización más preferente la temperatura de operación de la vasija es de 25 °C.

5 En otro aspecto del procedimiento la corriente de salida del reactor se hace circular por un sistema de separación magnético externo que comprende un sistema de tuberías sobre las que se aplica un campo magnético externo al reactor, estando dicho campo magnético producido por una pluralidad de imanes permanentes alineados y acoplados con polaridad
10 homogénea y las partículas son atraídas a la región de campo más intenso, que son las más próximas a los polos. Así la corriente tratada está libre de nanopartículas, ya que estas son retenidas por el campo magnético, y puede ser descargada al medio.

En otro aspecto del procedimiento, se miden las concentraciones de los microcontaminantes en la entrada de efluente y en la salida del reactor y si la concentración de
15 microcontaminantes en la corriente de salida está por encima de un valor máximo fijado, se incrementa el tiempo de reacción del efluente en el interior de la vasija de reacción y se recircula la corriente de salida a la corriente de entrada para volver a ser tratada.

20 En otro aspecto del procedimiento objeto de la presente invención caracterizado porque durante la descarga del efluente tratado las nanopartículas magnéticas quedan retenidas en el interior del sistema de separación magnético externo.

Los caudales de carga y descarga de la vasija de reacción en el procedimiento objeto de la
25 presente invención están comprendidos en el rango de 600-750 mL min⁻¹ para la carga y en el rango de 70-150 mL min⁻¹ para la descarga del efluente tratado.

En otro aspecto la presente invención se refiere a un sistema de eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarios de estaciones depuradoras EDAR
30 o efluentes industriales que comprende:

- a. un primer sistema de bombeo;
- b. una vasija de reacción o reactor que contiene en su interior nanopartículas magnéticas;
- 35 c. un segundo sistema de bombeo;
- d. un sistema de separación magnético externo;

- e. un sistema de medida de microcontaminantes en la entrada y salida del reactor.

5 En el sistema objeto de la presente invención el primer sistema de bombeo bombea el efluente hacia la vasija de reacción. La vasija de reacción comprende un reactor con un sistema de agitación. En una realización particular el sistema de agitación comprende un agitador de palas de teflón que evita problemas de adherencia de las nanopartículas y problemas de adsorción de los compuestos a eliminar.

10 En otro aspecto del sistema objeto de la presente invención el reactor además comprende en su interior peróxido de hidrógeno. En una realización preferente la concentración de peróxido de hidrógeno en la vasija de reacción se encuentra en el rango de 50-1000 mg L⁻¹.

15 En otro aspecto del sistema el pH de la mezcla en la vasija de reacción está comprendido en el rango 2 a 8 y la temperatura de operación de la vasija de reacción está comprendida en el rango 10-40 °C. En una realización más preferente el pH en la vasija de reacción es 3 y la temperatura preferente de operación es de 25 °C.

20 En otro aspecto del sistema objeto de la presente invención el sistema de separación magnética externa comprende un sistema de tuberías sobre las que se aplica un campo magnético, producido por una pluralidad de imanes permanentes alineados y acoplados con polaridad alternada. En la presente invención, el sistema de separación magnético externo al reactor comprende una pluralidad de imanes toroidales de neodimio-hierro-boro recubiertos de níquel con forma anular con polarización axial y acoplados con polaridad
25 alternada. Una de las principales ventajas del sistema de separación magnética es la disposición alterna de los imanes. En la Figura 4 se muestra una simulación de los cortes axiales para las dos posibles disposiciones de los imanes. En el caso de la disposición alterna, se puede apreciar el efecto creado por los imanes colocados con los polos cara a cara con la misma polaridad, donde las líneas del campo magnético son mayores, y en
30 consecuencia, la intensidad del campo magnético es claramente más grande. Mientras que en el caso de la disposición en serie, el campo magnético aumenta sólo en los espacios intermedios entre los imanes individuales y en la parte inferior. En una realización particular, el sistema de separación magnética comprende 10 imanes toroidales alineados de un diámetro interno de 16 mm, diámetro externo de 26,75 mm y 5 mm de alto.

35

En el sistema objeto de la presente invención las nanopartículas magnéticas comprenden óxido de hierro magnético: magnetita o maghemita. Las nanopartículas magnéticas tienen un diámetro preferente comprendido en el rango 10-100 nm y presentan propiedades superparamagnéticas. En una realización más particular las nanopartículas tienen un tamaño preferente de 10 nm. Las nanopartículas superparamagnéticas se caracterizaron mediante análisis de TEM e histogramas de distribución de tamaño, ver Figura 2. La concentración de nanopartículas magnéticas en el interior del reactor del sistema de eliminación de microcontaminantes está comprendida en el rango de 50-1000 mg L⁻¹.

El sistema objeto de la presente invención está caracterizado porque el segundo sistema de bombeo extrae al medio la corriente tratada del interior del reactor una vez finalizado el tratamiento si el valor proporcionado por el sistema de medida de microcontaminantes en la salida del reactor es menor que un valor máximo fijado, o recircula la corriente de salida nuevamente al reactor si el valor proporcionado por el sistema de medida de microcontaminantes en la salida del reactor es mayor que un valor máximo fijado.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción necesario para llevar a cabo la eliminación de los microcontaminantes objetivo, se acciona el segundo sistema de bombeo para extraer la corriente limpia de contaminantes fuera del reactor.

El caudal de salida del reactor se mantiene en valores comprendidos en el rango 70-150 mL min⁻¹, de forma que las nanopartículas magnéticas quedan retenidas en las paredes de las tuberías por donde circula el efluente. En una realización preferente las tuberías son de teflón, con un diámetro interno y externo de 2 y 5 mm, respectivamente. Esta conducción se dobla de forma que coinciden varios pasos de la misma conducción dentro del sistema de separación magnético (Figura 3). En una realización particular el número de pasos es de 4.

Una vez vaciado el reactor, se completa un ciclo de reacción y puede iniciarse uno nuevo. Para comenzar un nuevo ciclo, se hace bombear de nuevo efluente contaminado por la tubería donde se encuentran retenidas las nanopartículas, con un caudal de entrada comprendido en el rango 600-750 mL min⁻¹, de forma que las nanopartículas son arrastradas en su totalidad al interior del reactor nuevamente, por arrastre con el influente de entrada, para comenzar una nueva etapa de reacción. Este proceso puede repetirse sucesivamente en diferentes ciclos de reacción.

35

El sistema de medida de microcontaminantes toma muestras de las corrientes de entrada y salida del reactor para determinar la concentración de los contaminantes y verificar la eficacia de eliminación tras el tratamiento oxidativo.

- 5 En otro aspecto, la invención se refiere al uso del método y sistema anteriormente descritos para la eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarios de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) o efluentes industriales.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10

Las modalidades detalladas en las figuras se ilustran a modo de ejemplo y no a modo de limitación:

Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de reacción con separación magnética externa y su aplicación en el tratamiento de microcontaminantes. El influente entra al reactor, con una determinada concentración de contaminantes, donde se encuentran las nanopartículas magnéticas en disolución (Etapa I). Se deja reaccionar durante el tiempo de reacción necesario en cada caso (Etapa II). Tras la etapa de reacción, la corriente de salida del reactor se bombea haciéndose pasar por el sistema de separación magnético, obteniéndose el efluente tratado y libre de nanopartículas, que puede ser descargado al ambiente acuático (Etapa III). Por último, se bombea nuevo influente contaminado arrastrando las nanopartículas retenidas en el sistema y comienza un nuevo ciclo de reacción.

20

Figura 2. Diagrama esquemático del perfil del sistema de separación magnético.

Figura 3. Resultados de caracterización de las nanopartículas de hierro mediante histogramas de distribución del tamaño.

25 **Figura 4.** Análisis TEM de las nanopartículas de hierro.

Figura 5. Simulación de los campos magnéticos (T) producidos por diferentes configuraciones de imanes: polaridad alterna (a) y en serie (b) (COMSOL Multiphysics®).

Figura 6. Perfiles de concentración (porcentaje respecto a la concentración en la corriente de entrada) de RB19 en los experimentos de decoloración (■) y en el control (■) en la corriente de salida del reactor para el tratamiento del tinte (25 mg L^{-1}) en 13 ciclos con un tiempo de operación de 7 h.

30

Figura 7. Perfiles de concentración (porcentaje respecto a la concentración en la corriente de entrada) de RB19 en los experimentos de decoloración con agua real (■) y control (■) en la corriente de salida del reactor para el tratamiento del tinte (25 mg L⁻¹) en 10 ciclos con un tiempo de operación de 7 h.

5 **Figura 8.** Perfiles de concentración (porcentaje respecto a la concentración en la corriente de entrada) de Rodamina B en los experimentos de decoloración (■) y en el control (■) en la corriente de salida del reactor para el tratamiento del tinte (10 mg L⁻¹) en 10 ciclos con un tiempo de operación de 24 h.

10 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se llevó a cabo la aplicación del procedimiento y sistema anteriormente descrito para la decoloración del tinte Reactive Blue 19 (RB19) para el tratamiento de aguas coloreadas mediante el uso de nanopartículas de hierro en un proceso oxidativo de Fenton heterogéneo en un reactor discontinuo secuencial (SBR), con un volumen útil de 20 mL acoplado a un sistema de separación magnética externa, con el objetivo de retener las nanopartículas y volver a reutilizarlas de acuerdo al esquema presentado en la Figura 1. La concentración media utilizada del catalizador fue de 200 mg L⁻¹ y la concentración del tinte RB19 en el influente fue de 25 mg L⁻¹. Se realizaron experimentos de control para cada ciclo, sin presencia de catalizador ni de peróxido de hidrógeno, en las mismas condiciones que los experimentos de decoloración. Las condiciones de operación se detallan a continuación; temperatura: 25 °C; pH 3; agitación: 150 rpm; 13 ciclos de 7 h cada uno; caudales de entrada y salida al reactor de 70 y 600 mL min⁻¹, respectivamente.

La eliminación de RB19 se determinó por espectrofotometría a una longitud de onda (λ) característica del tinte de 592 nm, relacionando mediante una recta de calibrado de absorbancia-concentración. Los resultados obtenidos muestran que el sistema alcanza una decoloración de la corriente por encima del 80% en la mayoría de los ciclos (Figura 5).

Ejemplo 2

El procedimiento y sistema previamente descrito en esta patente se aplicó para llevar cabo la decoloración del tinte RB19. La concentración inicial del tinte fue de 25 mg L⁻¹ diluidos en una corriente de agua residual real, procedente de un efluente secundario de la EDAR Calo-Milladoiro (Ames, España), mediante el proceso de oxidación Fenton en un reactor SBR acoplado un sistema de separación magnética externa (Figura 1), utilizando nanopartículas

de hierro magnéticas como catalizadores, con una concentración media de 200 mg L⁻¹. Se realizaron experimentos de control para cada ciclo, sin presencia de catalizador ni de peróxido de hidrógeno, en las mismas condiciones que los experimentos de decoloración. Las condiciones de operación en el reactor fueron: temperatura: 25 °C; agua residual real a pH 3; agitación: 150 rpm; volumen: 20 mL; 10 ciclos de 7 h cada uno; caudales de entrada y salida al reactor de 70 y 600 mL min⁻¹, respectivamente.

La decoloración del tinte RB19 se determinó por espectrofotometría a una longitud de onda de 592 nm, relacionando mediante una recta de calibrado de absorbancia-concentración. Los resultados de decoloración se muestran en la Figura 6, donde se observa que el sistema es capaz de eliminar el color incluso en condiciones reales de efluentes coloreados con un porcentaje en torno al 60% a lo largo de 10 ciclos de decoloración del tinte.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo la aplicación del procedimiento anteriormente descrito para la decoloración del tinte Rodamina B (RB), para el tratamiento de aguas coloreadas utilizando nanopartículas de hierro mediante el proceso de oxidación Fenton en un reactor SBR con un volumen útil de 20 mL acoplado a un sistema de separación magnética externa, tal y como se observa en la Figura 1, con el objetivo de retener las nanopartículas de hierro y volver a utilizarlas en consecutivos ciclos de decoloración. La concentración media del catalizador empleado fue de 200 mg L⁻¹ y la concentración del tinte RB en el influente fue de 10 mg L⁻¹. Se realizaron experimentos de control para cada ciclo, sin presencia de catalizador ni de peróxido de hidrógeno, en las mismas condiciones que los experimentos de decoloración. Las condiciones de operación se detallan a continuación; temperatura: 25 °C; pH 3; agitación: 150 rpm; 10 ciclos de 24 h cada uno; caudales de entrada y de salida al reactor de 70 y 600 mL min⁻¹, respectivamente.

La eliminación de RB se determinó por espectrofotometría a una longitud de onda (λ) característica del tinte de 550 nm, relacionando mediante una recta de calibrado absorbancia-concentración. Los resultados obtenidos muestran que el sistema elimina el color en torno al 50% a lo largo de los 10 ciclos (Figura 7).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarias de estaciones depuradoras residuales (EDAR) o efluentes industriales caracterizado porque comprende:
 - a. bombear el influente contaminado hacia una vasija de reacción o reactor en cuyo interior hay nanopartículas magnéticas;
 - b. reacción del efluente con las nanopartículas magnéticas;
 - 10 c. descargar el contenido de la vasija de reacción hacia un sistema de separación magnético externo;
 - d. retener las nanopartículas magnéticas en el sistema de separación magnético externo;
 - e. descargar al medio acuático la corriente de salida de la vasija de reacción; y
 - 15 f. bombear nuevo influente contaminado hacia la vasija de reacción, pasando por el sistema de separación.

2. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en la vasija de reacción se lleva a cabo un proceso oxidativo Fenton heterogéneo.

- 20 3. El procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque en la vasija de reacción además se introduce peróxido de hidrógeno.

4. El procedimiento, según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque la concentración de peróxido de hidrógeno en la vasija de reacción se encuentra en el rango de 50-1000 mg L⁻¹.

- 25 5. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las nanopartículas magnéticas comprenden óxido de hierro magnético (magnetita o maghemita).

- 30 6. El procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque las nanopartículas magnéticas tienen un diámetro preferente comprendido en el rango 10-100 nm y presentan propiedades superparamagnéticas.

7. El procedimiento, según la reivindicación de 1, caracterizado porque la concentración de nanopartículas magnéticas en el interior del reactor está comprendida en el rango de 50-1000 mg L⁻¹.
- 5 8. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción comprende la agitación del efluente en el interior de la vasija.
9. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la mezcla en la vasija de reacción esté comprendido en el rango de 2 a 8.
- 10 10. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de operación en la vasija de reacción está comprendida en el rango 10-40 °C.
11. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque además se miden las concentraciones de los microcontaminantes en la entrada de efluente y en la salida del reactor.
- 15 12. El procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque si la concentración de microcontaminantes en la corriente de salida está por encima de un valor máximo fijado, se incrementa el tiempo de reacción del efluente en el interior de la vasija de reacción y se recircula la corriente de salida a la corriente de entrada para volver a ser tratada.
- 20 13. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la descarga del efluente tratado las nanopartículas magnéticas quedan retenidas en el interior del sistema de separación magnético externo.
- 25 14. El procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los caudales de carga y descarga de la vasija de reacción están comprendidos en el rango de 600-750 mL min⁻¹ para la carga y en el rango de 70-150 mL min⁻¹ para la descarga del efluente tratado.
- 30 15. Sistema de eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarios de estaciones depuradoras EDAR o efluentes industriales caracterizado porque comprende:
- 35

- 5
- a. un primer sistema de bombeo;
 - b. una vasija de reacción o reactor que contiene en su interior nanopartículas magnéticas;
 - c. un segundo sistema de bombeo;
 - d. un sistema de separación magnético externo;
 - e. un sistema de medida de microcontaminantes en la entrada y salida del reactor.
- 10
16. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque el primer sistema de bombeo bombea el efluente hacia la vasija de reacción.
17. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque la vasija de reacción comprende un reactor con un sistema de agitación.
- 15
18. El sistema, según las reivindicaciones 15 y 17, caracterizado porque el sistema de agitación comprende un agitador de palas de teflón que evita problemas de adherencia de las nanopartículas.
- 20
19. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque el reactor además comprende en su interior peróxido de hidrógeno.
- 25
20. El sistema, según las reivindicaciones 15 y 19, caracterizado porque la concentración de peróxido de hidrógeno en la vasija de reacción se encuentra en el rango de 50-1000 mg L⁻¹.
- 30
21. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque el pH de la mezcla en la vasija de reacción esté comprendido en el rango de 2 a 8.
22. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura de operación de la vasija de reacción está comprendida en el rango 10-40 °C.
- 35
23. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque el sistema de separación magnética externa comprende un sistema de tuberías sobre las que se aplica un campo magnético, producido por una pluralidad de imanes permanentes alineados y acoplados con polaridad alternada.

24. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque las nanopartículas magnéticas comprenden óxido de hierro magnético (magnetita o maghemita).
- 5 25. El sistema, según la reivindicación 24, caracterizado porque las nanopartículas magnéticas tienen un diámetro preferente comprendido en el rango 10-100 nm y presentan propiedades superparamagnéticas.
- 10 26. El sistema, según la reivindicación de 15, caracterizado porque la concentración de nanopartículas magnéticas en el interior del reactor está comprendida en el rango de 50-1000 mg L⁻¹.
- 15 27. El sistema, según la reivindicación 15, caracterizado porque el segundo sistema de bombeo extrae al medio la corriente tratada del interior del reactor una vez finalizado el tratamiento si el valor proporcionado por el sistema de medida de microcontaminantes en la salida del reactor es menor que un valor máximo fijado, o recircula la corriente de salida nuevamente al reactor si el valor proporcionado por el sistema de medida de microcontaminantes en la salida del reactor es mayor que un valor máximo fijado.
- 20 28. Uso del procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 14, y del sistema, según reivindicaciones, 15 a 27, para la eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes provenientes tanto de estaciones EDAR como de aguas industriales.

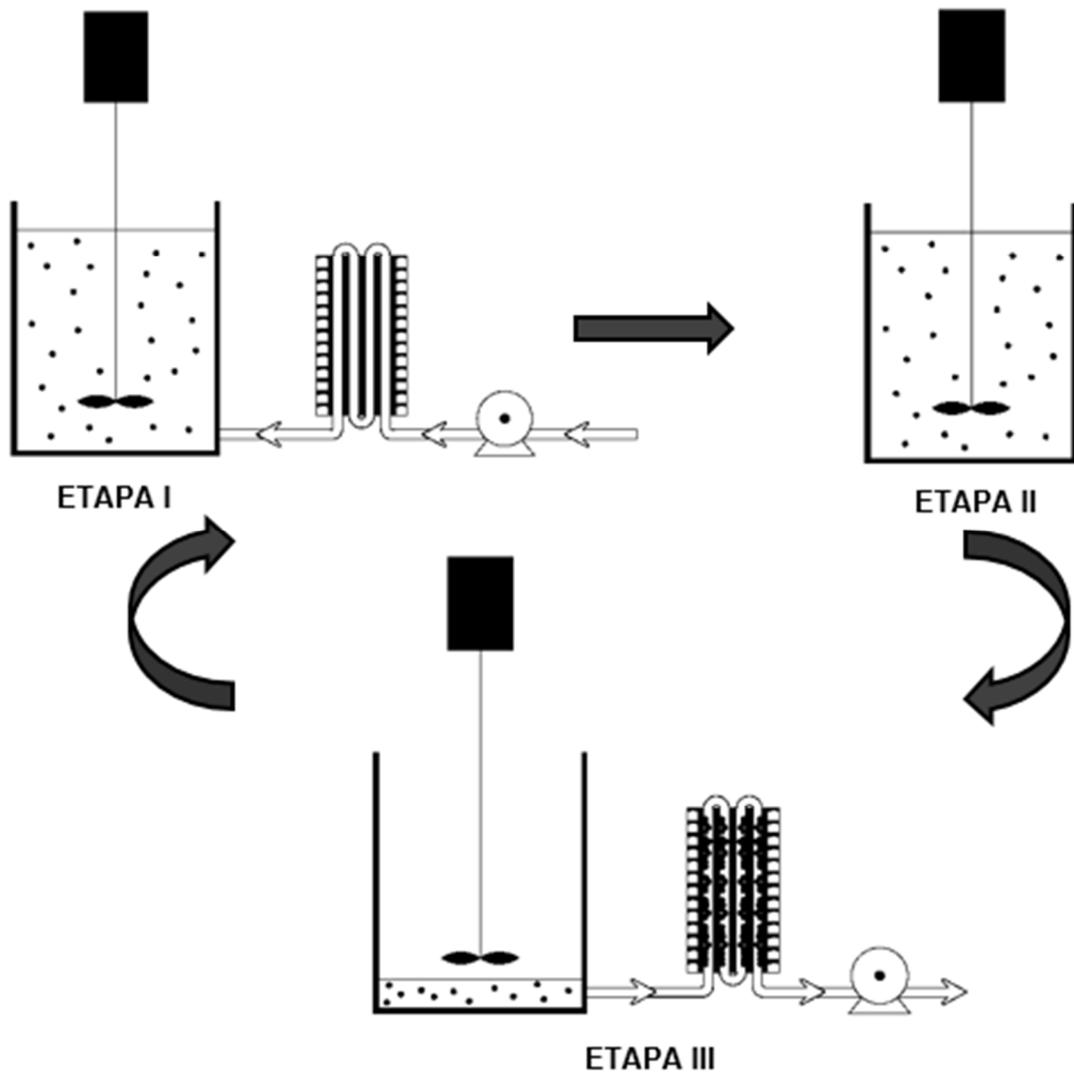


FIGURA 1

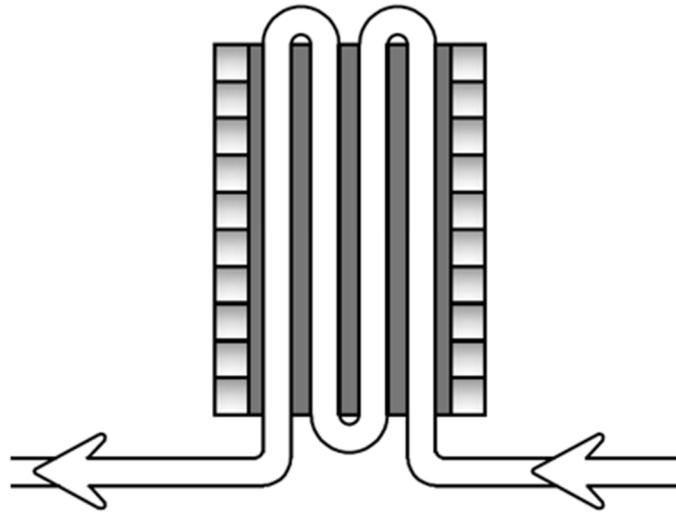


FIGURA 2

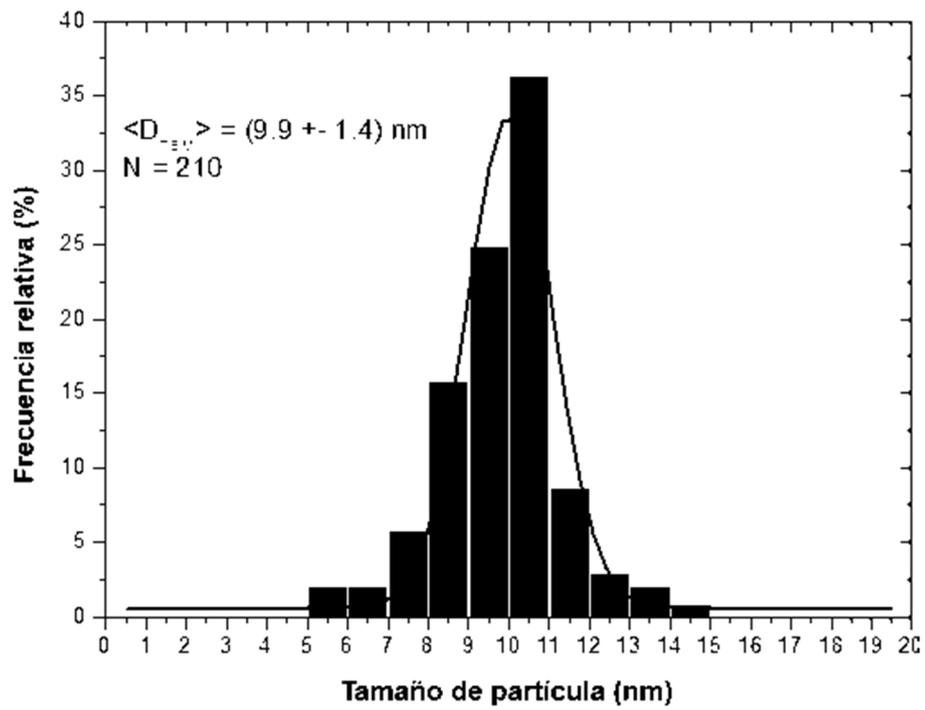


FIGURA 3

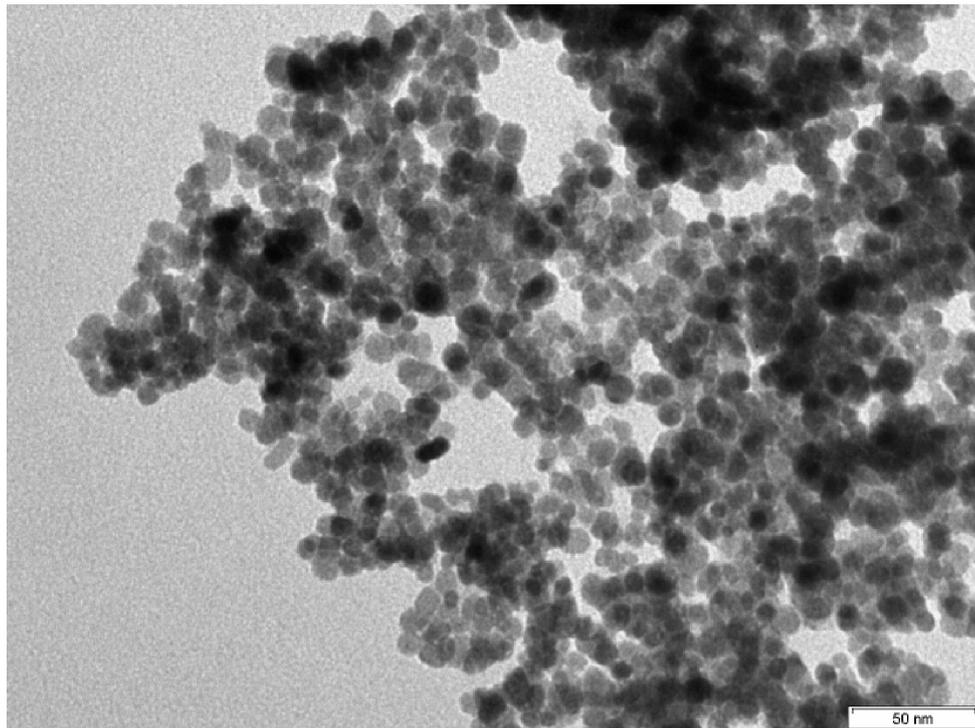
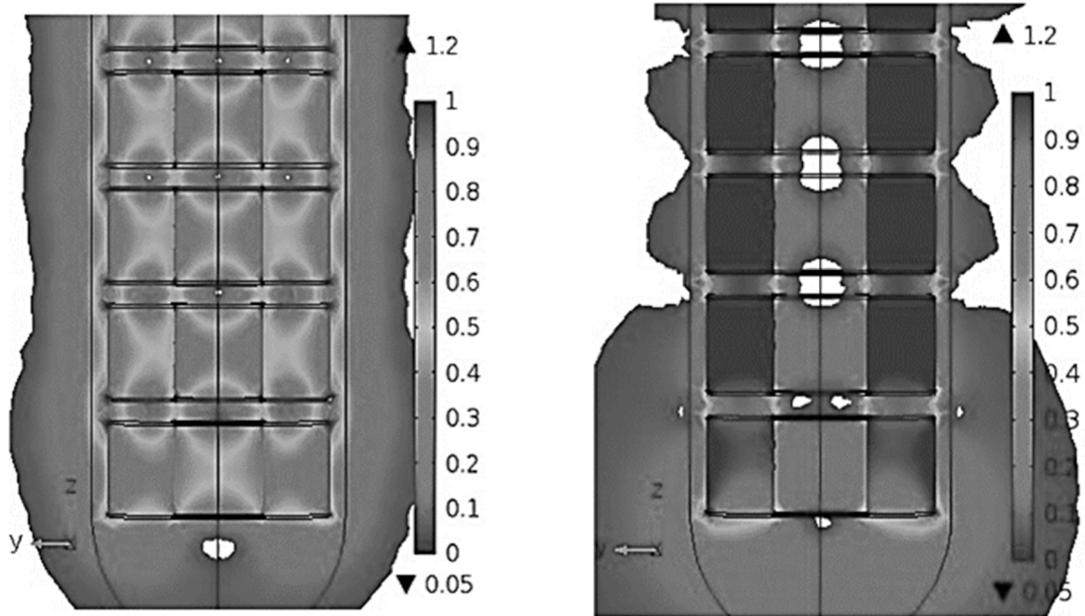


FIGURA 4



(a)

(b)

FIGURA 5

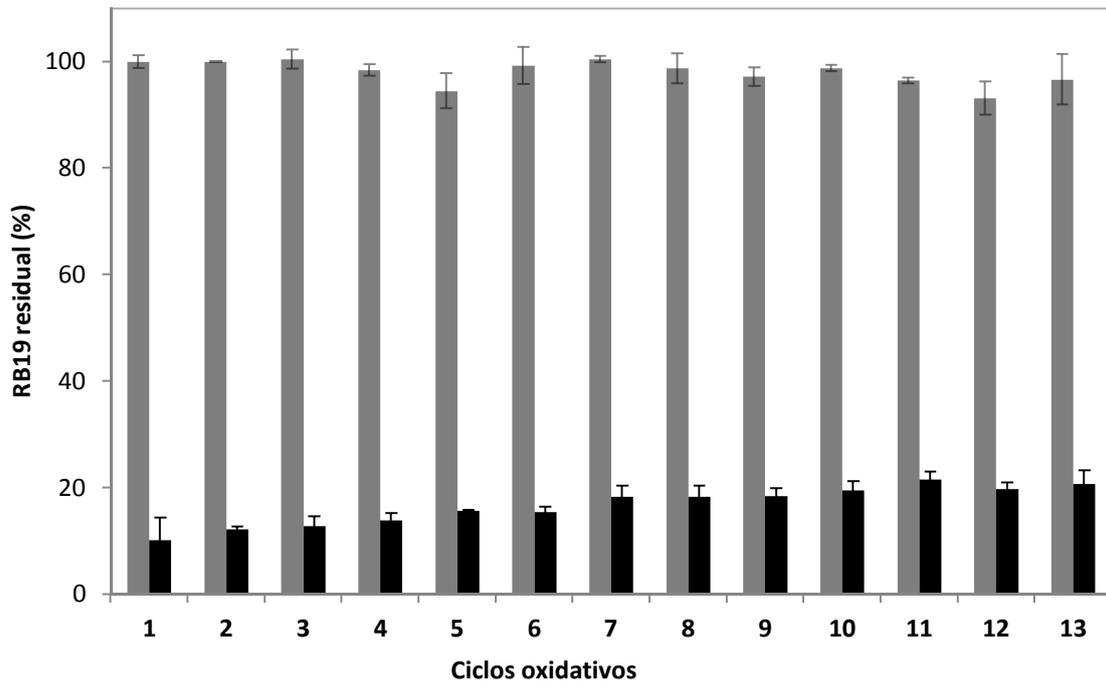


FIGURA 6

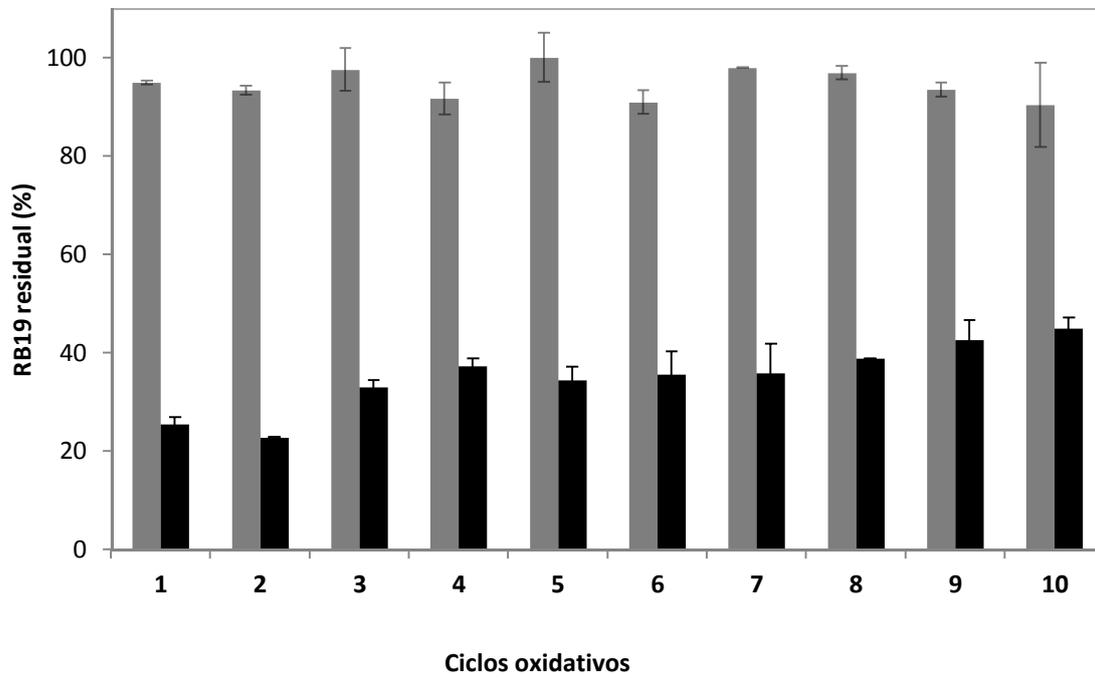


FIGURA 7

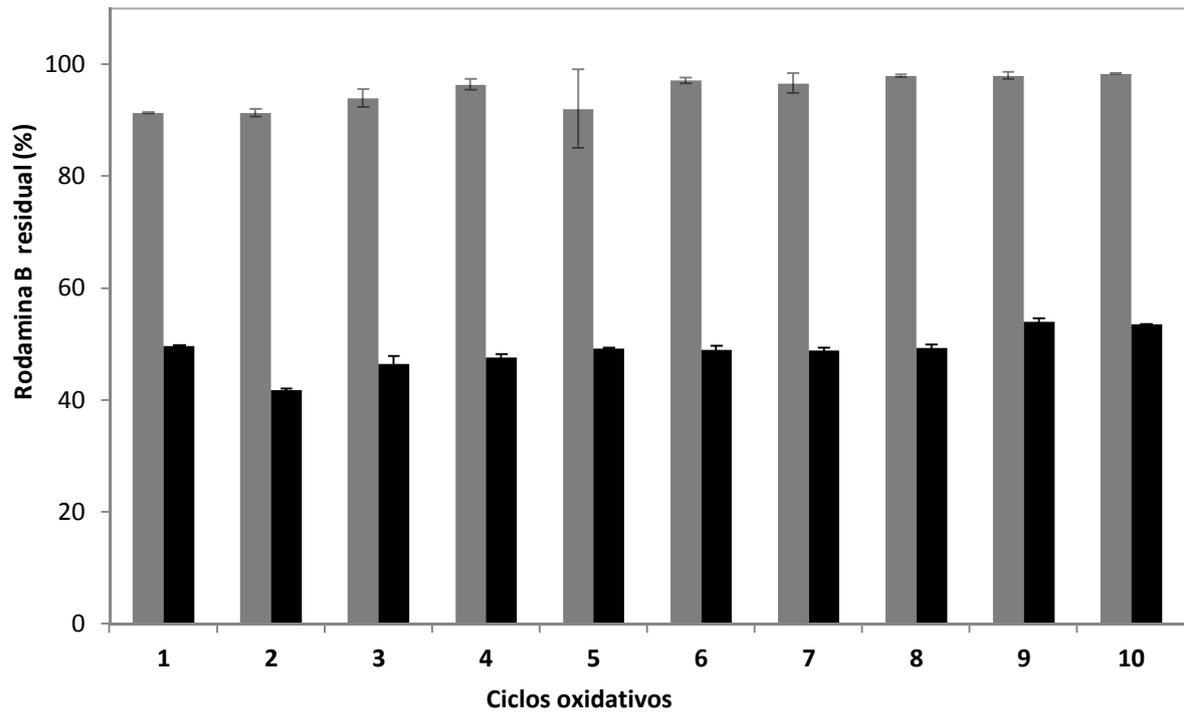


FIGURA 8



- ②① N.º solicitud: 201830150
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.02.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/48** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FEI GE et al. Efficient removal of cationic dyes from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, 20120522 ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH. Gallucci Fausto; Basile Angelo; Michalkiewicz Beata, 22/05/2012, Vol. 198, Páginas 11 - 17 [en línea][recuperado el 18/05/2018]. , ISSN 1385-8947, <DOI: doi:10.1016/j.cej.2012.05.074>	1-28
A	WO 2005019118 A1 (FMC FORET SA et al.) 03/03/2005, Resumen, figuras y reivindicaciones.	1-28
A	WO 2014083224 A1 (UNIV MADRID AUTONOMA) 05/06/2014, Resumen, figuras y reivindicaciones.	1-28

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
21.05.2018

Examinador
I. Abad Gurumeta

Página
1/2

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, ESPACENET, INTERNET, NPL, WPIAP, WPI, BASES DE DATOS LÓGICAS DE PATENTES PATENW