

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 353**

21 Número de solicitud: 201830406

51 Int. Cl.:

C22B 3/18

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

25.04.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.04.2019

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
(100.0%)**

**Jordi Girona, 31
08034 BARCELONA ES**

72 Inventor/es:

**DORADO, Antonio David ;
GAMISANS, Xavier;
MONTSERRAT, Solé;
CONCEPCION, Lao y
BENZAL, Eva**

54 Título: **MÉTODO PARA RECUPERACIÓN BIOLÓGICA DE METALES EN RESIDUOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS**

57 Resumen:

Método para recuperación biológica de metales en residuos eléctricos y electrónicos, comprende a) introducir una serie de microorganismos hierro-oxidantes y un medio mineral en un reactor(10); b)realizar una primera etapa de oxidación biológica de unos iones de hierro II presentes en dicho medio mineral a iones de hierro III; c) separar los microorganismos hierro-oxidantes presentes en suspensión dentro del reactor (10), proporcionándose una fase sólida que comprende los microorganismos hierro-oxidantes y una fase líquida que comprende los iones de hierro III; d) irrigar de manera continuada la fase líquida al interior de una columna (30) configurada para albergar una o más placas de circuito impreso de un residuo electrónico o material eléctrico del cual se quieren recuperar los metales, produciéndose una reducción de los iones de hierro III oxidando los metales, a hierro II, y separar los metales a partir de su solubilización; y e) extraer de la solución dichos metales.

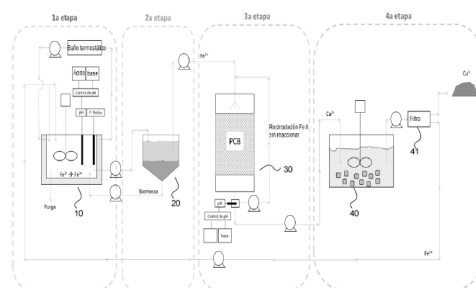


Fig. 2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA RECUPERACIÓN BIOLÓGICA DE METALES EN RESIDUOS
ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS

Campo de la técnica

La presente invención concierne en general a métodos para el reciclaje de residuos eléctricos y electrónicos. En particular, la invención concierne a un método para recuperación biológica de metales en residuos eléctricos y electrónicos de placas de circuito impreso (PCBs), por ejemplo procedentes de teléfonos móviles, entre otros.

Antecedentes de la invención

Las placas de circuito impreso (PCBs) son componentes comunes en la mayoría de los equipos eléctricos y electrónicos. Los desechos eléctricos y electrónicos, que consisten en ordenadores, televisores, teléfonos móviles, equipos de música y otros equipos electrónicos desechados, se han convertido en un problema importante en todo el mundo. Los rápidos avances tecnológicos hacen que los productos eléctricos y electrónicos se vuelvan obsoletos en poco tiempo. Esto, junto con las ventas explosivas en electrónica de consumo, significa que se están desechando más productos, aunque todavía funcionen. Uno de los principales problemas con este tipo de residuos eléctricos y electrónicos es que están llenos de productos químicos tóxicos -arsénico, plomo, mercurio, retardantes de llama policromados, entre otros. Por otra parte, los desechos eléctricos y electrónicos también contienen una parte importante de metales valiosos como el cobre, la plata o el oro, que podrían recuperarse para volver a utilizarse.

En general, para recuperar estos metales de la matriz mineral (minerales) o de la matriz plástica (desechos electrónicos) se emplean métodos químicos. Últimamente, la biolixiviación ha sido probada como una alternativa a los procesos químicos, mostrando importantes ventajas tales como bajo costo, alta eficiencia y amigabilidad con el medio ambiente.

La biolixiviación se basa en la liberación de metales de concentrados metálicos, como residuos eléctricos y electrónicos, utilizando la actividad de microorganismos.

Se conocen algunas patentes o solicitudes de patente en este sector.

Por ejemplo, el documento CN105734284A da a conocer un tratamiento de biolixiviación de residuos electrónicos de PCBs, promovido mediante el uso de biocarbono. Según el método, a través de radicales de oxidación-reducción en el biocarbono, el metal cobre en la PCB es biolixiviado por microorganismos Fe^{2+} . La capacidad de oxidación-reducción del

biocarbono y la biolixiviación se combinan, de manera que el Fe <2+> es oxidado para obtener Fe <3+>, y la tasa de lixiviación del metal de cobre es incrementada.

Los documentos CN103898550, CN102091711 y CN202519343 se basan en el uso de las bacterias acidófilas Acidithiobacillus para la lixiviación del cobre. La patente CN104328280 muestra un método y un equipo para la biolixiviación con Acidithiobacillus ferrooxidans para extraer cobre, oro y níquel de las PCB. En la patente CN104862475 la biolixiviación con Acidithiobacillus ferrooxidans ha sido mejorada mediante la proliferación de la bacteria en condiciones de bajo nivel de oxígeno disuelto para maximizar su crecimiento, y luego aumentando la concentración de oxígeno cuando se añaden las PCB para maximizar la lixiviación del cobre. La solicitud de patente CN105039704 se basa en la biolixiviación con Thiobacillus acidophilus (reclasificado como Acidiphilium acidophilum) para la extracción de cobre.

Exposición de la invención

Ejemplos de realización de la presente invención, aportan un método para recuperación biológica de metales en residuos eléctricos y electrónicos, que comprende en primer lugar introducir una serie de microorganismos hierro-oxidantes, aeróbicos, y un medio mineral formado por diferentes sales en disolución en un reactor y realizar, en el citado reactor, una primera etapa de oxidación biológica de unos iones de hierro II presentes en dicho medio mineral a unos iones de hierro III. La primera etapa está catalizada por la actividad metabólica de dichos microorganismos hierro-oxidantes y se realiza dentro de un rango de temperatura prefijado, con agitación mecánica constante, controlando el pH de dicho medio mineral. Asimismo, la primera etapa tiene una duración de al menos dos horas.

Una vez realizada la primera etapa, los microorganismos hierro-oxidantes presentes en suspensión dentro del reactor se separan, en el exterior del reactor, proporcionándose una fase sólida que comprende los microorganismos hierro-oxidantes y una fase líquida que comprende los iones de hierro III.

Seguidamente, se irriga de manera continuada la citada fase líquida al interior de una columna con unas dimensiones adecuadas para albergar una o más placas de circuito impreso de un residuo electrónico o material eléctrico del cual se quieren recuperar los metales, produciéndose en contacto con dicha fase líquida una reducción de los iones de hierro III oxidando los metales, a hierro II, y se separan los metales de interés a partir de su solubilización. La citada placa o placas de circuito impreso están en contacto con la fase

líquida en el interior de la columna durante al menos una hora. Finalmente, se extraen de la solución los metales de interés.

La fase sólida con los microorganismos hierro-oxidantes se devuelve preferiblemente de nuevo al reactor.

- 5 Para mejorar el contacto entre el residuo electrónico o material eléctrico y el hierro III, y asegurar que todos los iones de hierro III entrante reaccionan con los metales, también se pueden recircular dichos iones de hierro III de una parte inferior de la columna a una parte superior de la misma.

Preferiblemente, las diferentes etapas del método propuesto se realizan de manera continua.

- 10 En otros ejemplos de realización, la primera etapa en vez de, o adicionalmente, realizarse dentro de un rango de temperatura prefijado también puede realizarse con control de redox y/o de oxígeno.

El citado rango de temperatura prefijado puede estar comprendido entre 25 y 35 °C, preferiblemente 30°C, y la agitación mecánica constante preferiblemente se mantiene a una

- 15 velocidad de 200 rpm.

En un ejemplo de realización, cuando los metales de interés han sido extraídos de la solución, se reducen los mismos de su estado soluble a un estado metálico mediante un proceso de cementación que proporciona una reacción espontánea entre un cobre II soluble extraído de la placa o placas de circuito impreso o material eléctrico y el hierro metálico. En la citada
20 reacción espontánea el cobre II soluble se reduce a metal de cobre y el hierro metálico se oxida a hierro II soluble. El proceso de cementación en este ejemplo de realización se realiza en un tanque agitado mecánicamente a una velocidad comprendida en un rango de 120 a 140 rpm a temperatura ambiente.

- Alternativamente, en otro ejemplo de realización, la reducción de los metales de interés
25 extraídos a su estado metálico se realiza mediante electrolisis o mediante una técnica por precipitación.

En un ejemplo de realización, cuando los metales de interés han sido extraídos de la solución se hace recircular el hierro II soluble obtenido a la primera etapa de oxidación biológica para disminuir la cantidad de hierro necesaria en la misma.

En un ejemplo de realización, las diferentes sales del medio mineral incluyen una sal de hierro II y sales que aportan Nitrógeno, Azufre, Fósforo, Magnesio, Potasio y Calcio. Preferiblemente, la composición del medio mineral introducido en el reactor comprende: 30 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 3 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.5 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g/L de K_2HPO_4 ,
 5 0.10 g/L de KCl y 0.01 g/L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Asimismo, el pH del medio mineral se controla en un rango entre 1.7 y 1.8 mediante la adición de un ácido o una base. Por ejemplo, mediante la adición de ácido sulfúrico en una concentración del 10%.

En un ejemplo de realización, se realiza además un seguimiento de la actividad de los microorganismos hierro-oxidantes en el reactor, por ejemplo mediante:

- 10 - preparación de una solución con la misma composición del medio mineral pero sin la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
- extracción de una cierta cantidad de muestra del reactor, preferiblemente 2 ml, y centrifugación durante unos 10 minutos a 5000 rpm;
- eliminación del sobrante y añadido/adición de otra cierta cantidad, preferiblemente 2
 15 ml, del medio mineral pero sin la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
- estabilización de la temperatura poniendo la muestra en un baño termostático a 30°C;
- añadido/adición de otra cierta cantidad, preferiblemente 2 ml, del medio mineral con la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y homogeneización;
- extracción de una cierta cantidad, preferiblemente 1 ml, del medio mineral e
 20 introducción en un recipiente que se trae nuevamente a dicho baño termostático con agitación magnética;
- introducción de una microsonda de oxígeno en dicho recipiente hasta estar en contacto con la muestra; y
- registro mediante dicha microsonda de la evolución de la concentración de oxígeno y
 25 a partir de la pendiente de evolución temporal obtenida determinación de la actividad biológica de la muestra.

Asimismo, se puede relacionar la actividad de la muestra con la concentración de microorganismos hierro-oxidantes (es decir, biomasa) mediante un calibrado previo, por ejemplo, mediante la determinación de la actividad biológica de varias concentraciones de
 30 biomasa conocidas y correlacionarlas con dichos parámetros de actividad y concentración

En un ejemplo de realización, también se realiza una calibración de la microsonda de oxígeno en un medio acuoso libre de oxígeno y en condiciones de saturación a una temperatura constante.

En un ejemplo de realización, la citada etapa de irrigación se realiza a temperatura ambiente y a un pH inferior a 1.8.

Breve descripción de los dibujos

5 Las anteriores y otras características y ventajas se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización, meramente ilustrativa y no limitativa, con referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

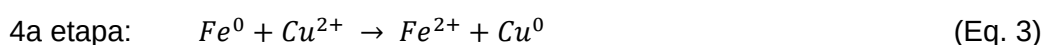
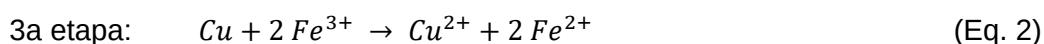
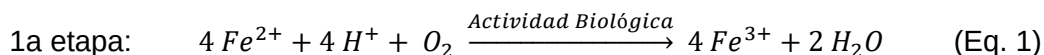
La Fig. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método para recuperación biológica de metales en residuos eléctricos y electrónicos según la presente invención.

10 La Fig. 2 ilustra esquemáticamente una planta de biolixiviación para implementación del método propuesto.

Descripción detallada de unos ejemplos de realización

Con referencia a la Fig. 1, en la misma se muestra un ejemplo de realización del método propuesto para recuperación biológica de metales en residuos eléctricos y electrónicos. Tal como se aprecia en la figura en primer lugar, etapa 101, se introducen una serie de
15 microorganismos hierro-oxidantes, aeróbicos, y un medio mineral formado por diferentes sales en disolución en un reactor 10 (ver Fig. 2) tal como un reactor encamisado, entre otros. Seguidamente, etapa 102, se realiza, en el citado reactor 10, una primera etapa de oxidación biológica de unos iones de hierro II presentes en el citado medio mineral a unos iones de hierro III. Esta primera etapa está catalizada por la actividad metabólica de los citados
20 microorganismos hierro-oxidantes y se realiza dentro de un rango de temperatura prefijado entre 25 y 35°C, preferiblemente 30°C, con agitación mecánica constante a una velocidad de unos 200 rpm, controlando el pH del medio mineral. La primera etapa tiene una duración de al menos dos horas para poder garantizar un buen contacto entre los microorganismos y la solución de hierro II. Luego, etapa 103, se separan los microorganismos hierro-oxidantes
25 presentes en suspensión dentro del reactor 10 en el exterior del mismo, proporcionándose de ese modo una fase sólida que comprende los microorganismos hierro-oxidantes y una fase líquida que comprende los iones de hierro III, y se irriga, etapa 104, de manera continuada la fase líquida en el interior de una columna 30 dispuesta para albergar una o más placas de circuito impreso del residuo electrónico o material eléctrico, produciéndose una reducción de
30 los iones de hierro III oxidando los metales, a hierro II, y se separan los metales de interés a partir de su solubilización. Finalmente, etapa 105, se extrae de la solución los metales de interés.

Con referencia ahora a la Fig. 2, en la misma se muestra un ejemplo de realización de la planta de biolixiviación utilizada para realizar la presente invención. Tal como puede verse en la figura, según este ejemplo de realización la planta consta de 4 etapas, una primera donde se realiza la oxidación biológica del hierro II, una segunda de sedimentación, una tercera de lixiviación de los residuos y una cuarta de cementación. Las diferentes reacciones que intervienen en cada fase son:



El objetivo de la primera etapa es la oxidación del ion de hierro II a un ion de hierro III catalizada por la actividad metabólica de los microorganismos hierro-oxidantes que obtienen su energía a partir de la oxidación del hierro. Durante esta etapa, que tiene lugar en el citado reactor 10, preferiblemente a una temperatura de 30°C, con agitación mecánica constante, se controla el pH entre 1.7 y 1.8 mediante la adición de un ácido o una base. En un ejemplo de realización, dicho control se realiza mediante la adición de ácido sulfúrico al 10%. La agitación utilizada en este sistema es del tipo mecánica y se mantiene a una velocidad de unos 200 rpm. El material del agitador es teflón puesto que este material no es atacado químicamente ni reacciona con ninguno de los compuestos que se encuentran en el reactor 10. Dado que los microorganismos hierro-oxidantes utilizados son aeróbicos, el reactor 10 es aireado con aire de red con un caudal de unos 30 L/h. El correcto funcionamiento del método se garantiza con la monitorización continuada del pH (opcionalmente o adicionalmente también se puede realizar un control del oxígeno y/o del redox) que permite conocer el grado de oxidación logrado en cada momento (aproximadamente 600 mV en régimen).

Preferiblemente, el reactor 10 es alimentado continuamente con un medio mineral con la siguiente composición: 30 g/L de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, 3 g/L de $(NH_4)_2SO_4$; 0.5 g/L de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.5 g/L de K_2HPO_4 , 0.10 g/L de KCl y 0.01 g/L de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$. Cabe indicar que otros medios minerales o diferentes composiciones también podrían ser utilizados.

Para preparar el medio mineral (aprox. 1 litro) se disuelven todas las sales (excepto la sal de hierro) en 700ml de agua desionizada y se ajusta el pH de esta solución a 1.75, por ejemplo con ácido sulfúrico al 10%. Luego se disuelve la sal de hierro en 300ml de agua desionizada y se ajusta el pH de esta solución a 1.75, también con ácido sulfúrico al 10%. Finalmente se juntan las dos soluciones y se comprueba el pH resultado y, si hace falta, se reajusta nuevamente a un pH de 1.75 con ácido sulfúrico al 10%.

El seguimiento de la actividad de los microorganismos hierro-oxidantes en el reactor 10 se puede realizar mediante técnicas microrespirométricas (consumo de oxígeno), por ejemplo preparando una solución con la misma composición del medio mineral pero sin la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; extrayendo una cierta cantidad de muestra del reactor 10, preferiblemente 2 ml (no limitativo puesto que se podrían extraer otras cantidades) y centrifugado durante unos 10 minutos a 5000 rpm; eliminando el sobrante y añadiendo otra cierta cantidad, preferiblemente también 2 ml, del medio mineral pero sin la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; estabilizando la temperatura poniendo la muestra en un baño termostático a unos 30°C; añadiendo otra cierta cantidad, preferiblemente 2 ml, del medio mineral con la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y homogeneizándolo; extrayendo una cierta cantidad, preferiblemente 1 ml, del medio mineral e introducirla en un recipiente que se trae nuevamente al baño termostático con agitación magnética; introduciendo una microsonda de oxígeno en el recipiente hasta estar en contacto con la muestra; y registrando mediante la microsonda la evolución de la concentración de oxígeno y a partir de la pendiente de evolución temporal obtenida determinando la actividad biológica de la muestra.

El proceso anterior permite detectar la actividad de los microorganismos hierro-oxidantes con volúmenes de muestra muy pequeños, inferiores a 2 mL de muestra.

La microsonda de oxígeno se calibra en un medio acuoso libre de oxígeno (desplazamiento con nitrógeno) y en condiciones de saturación (oxigenando mediante un difusor hasta conseguir una señal estable) a temperatura constante.

El objetivo de la segunda etapa es separar los microorganismos hierro-oxidantes que se encuentran en suspensión dentro del reactor 10. Esta etapa se realiza garantizando un tiempo de reposo de la solución de dos horas como mínimo para sedimentar los microorganismos hierro-oxidantes. La fase sólida en la parte inferior del sedimentador 20 con los microorganismos hierro-oxidantes se devuelve preferiblemente de nuevo al reactor 10. El sobrenadante con la solución de hierro III se impulsa a la siguiente etapa a la misma velocidad que se ha introducido el medio mineral en el reactor 10. Periódicamente una parte del sedimento se purga del sistema para mantener la continuidad del proceso.

El objetivo de la tercera etapa es la oxidación de los metales en estado metálico contenido en las placas de circuito impreso de los aparatos eléctricos y electrónicos a recuperar. El elemento químico responsable de la oxidación de los metales es el hierro III que al atacar químicamente el metal se reduce a hierro II y permite extraer del sistema sólido-líquido los metales de interés a partir de su solubilización.

La tercera etapa se lleva a cabo en una columna 30 en el interior de la cual se coloca una o más placas de circuito impreso. Durante el funcionamiento de la planta, la columna 30 es irrigada constantemente con la solución de hierro III de forma que las placas entran en contacto con la solución y se produce la reacción química que permite la extracción de los metales de interés. Para mejorar el contacto entre el residuo y el hierro III, y asegurar que todo el hierro III reacciona con los metales, preferiblemente parte del lixiviado obtenido en la parte inferior de la columna 30 es recirculado nuevamente a la parte superior de la columna 30. Para garantizar una eficiente lixiviación de los metales contenidos en la(s) placa(s) de circuito impreso hace falta un tiempo de contacto en el interior de la columna 30 de mínimo una hora.

El proceso tiene lugar a temperatura ambiente y a un pH por debajo de 1.8. Es importante mantener el pH por debajo de este valor para evitar la precipitación del hierro III, hecho que disminuiría la efectividad del proceso y por lo tanto, la efectividad de la extracción de los metales. Para llevar a cabo este ajuste de pH, se puede realizar un control de pH en el líquido que se recircula a la columna 30.

El objetivo de la cuarta etapa es reducir el metal extraído de la(s) placa(s) de circuito impreso desde su estado soluble a su estado metálico para poderlo utilizar nuevamente como materia primera. En este ejemplo de realización, el proceso utilizado para obtener el metal en el estado metálico es la cementación. Este proceso consiste en la reacción espontánea entre el cobre II soluble y el hierro metálico, en la cual el cobre es reducido a cobre metálico y el hierro es oxidado a hierro II soluble. Para lograr una pureza superior se puede realizar adicionalmente un electrolisis.

La cementación en este caso tiene lugar en un tanque 40 agitado con agitación mecánica a una velocidad de entre 120 y 140 rpm y a temperatura ambiente. El tiempo de contacto entre los dos metales para asegurar la completa reacción es de una hora como mínimo. Pasado este tiempo, mediante una filtración 41 se obtiene el cobre metálico en forma de polvo mientras que en el líquido permanece el hierro II y otros elementos solubles que se puedan haber lixiviado en la etapa anterior.

La solución de hierro II resultante de esta cuarta etapa puede ser recirculada a la primera etapa para disminuir la necesidad de hierro del proceso biológico.

El alcance de la presente invención está definido en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para recuperación biológica de metales en residuos eléctricos y electrónicos, comprende:

5 a) introducir una serie de microorganismos hierro-oxidantes, aeróbicos, y un medio mineral formado por diferentes sales en disolución en un reactor (10);

10 b) realizar, en dicho reactor (10), una primera etapa de oxidación biológica de unos iones de hierro II presentes en dicho medio mineral a unos iones de hierro III, en donde dicha primera etapa está catalizada por la actividad metabólica de dichos microorganismos hierro-oxidantes y se realiza dentro de un rango de temperatura prefijado, con agitación mecánica constante, controlando el pH de dicho medio mineral, y en donde dicha primera etapa tiene una duración de al menos dos horas;

15 c) separar los microorganismos hierro-oxidantes presentes en suspensión dentro del reactor (10), en el exterior de dicho reactor (10), proporcionándose una fase sólida que comprende los microorganismos hierro-oxidantes y una fase líquida que comprende los iones de hierro III;

20 d) irrigar de manera continuada la fase líquida al interior de una columna (30) configurada para albergar una o más placas de circuito impreso de un residuo electrónico o material eléctrico del cual se quieren recuperar los metales, produciéndose una reducción de los iones de hierro III oxidando los metales, a hierro II, y separar los metales de interés a partir de su solubilización, en donde la placa o placas de circuito impreso están en contacto con la fase líquida en el interior de la columna (30) durante al menos una hora; y

e) extraer de la solución dichos metales de interés.

25 2. Método según la reivindicación 1, en donde dicha etapa e) comprende reducir dichos metales de interés extraídos de su estado soluble a un estado metálico mediante un proceso de cementación que proporciona una reacción espontánea entre un cobre II soluble extraído de la placa o placas de circuito impreso o material eléctrico y el hierro metálico, en donde en dicha reacción espontánea el cobre II soluble se reduce a metal de cobre y el hierro metálico se oxida a hierro II soluble.

30 3. Método según la reivindicación 1 o 2, que comprende además recircular el hierro II soluble obtenido en la etapa e) a dicha primera etapa de oxidación biológica para disminuir la cantidad de hierro necesaria en dicha primera etapa.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas etapas a) a e) se realizan de manera continua.

5. Método según la reivindicación 1, en donde las diferentes sales del medio mineral incluyen una sal de hierro II y sales que aportan Nitrógeno, Azufre, Fósforo, Magnesio, Potasio y Calcio.

5 6. Método según la reivindicación 5, en donde dicho medio mineral comprende la siguiente composición: 30 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 3 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.5 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g/L de K_2HPO_4 , 0.10 g/L de KCl y 0.01 g/L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pH de dicho medio mineral de la etapa b) se controla en un rango comprendido entre 1.7 y 1.8 mediante la adición de un ácido o una base.
10

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además realizar un seguimiento de la actividad de dichos microorganismos hierro-oxidantes en el reactor (10) en dicha etapa b).

9. Método según la reivindicación 8, en donde dicho seguimiento se realiza mediante las siguientes etapas:
15

preparar una solución con la misma composición del medio mineral pero sin la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;

extraer una cierta cantidad de muestra del reactor (10), preferiblemente 2 ml, y centrifugarla durante unos 10 minutos a 5000 rpm;

20 eliminar el sobrante y añadir otra cierta cantidad, preferiblemente 2 ml, del medio mineral pero sin la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;

estabilizar la temperatura poniendo la muestra en un baño termostático a 30°C;

añadir otra cierta cantidad, preferiblemente 2 ml, del medio mineral con la sal de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y homogeneizar;

25 extraer una cierta cantidad, preferiblemente 1 ml, del medio mineral e introducirla en un recipiente que se trae nuevamente a dicho baño termostático con agitación magnética;

introducir una microsonda de oxígeno en dicho recipiente hasta estar en contacto con la muestra; y

registrar mediante dicha microsonda la evolución de la concentración de oxígeno y a partir de la pendiente de evolución temporal obtenida determinar la actividad biológica de la muestra.

10. Método según la reivindicación 9, que comprende además:

5 relacionar la actividad de la muestra con la concentración de microorganismos hierro-oxidantes mediante un calibrado previo; y/o

 realizar una calibración de la microsonda de oxígeno en un medio acuoso libre de oxígeno y en condiciones de saturación a una temperatura constante.

11. Método según la reivindicación 1, en donde la etapa d) comprende además recircular el
10 hierro III de una parte inferior de dicha columna (30) a una parte superior de la misma.

12. Método según la reivindicación 1 o 10, en donde la etapa d) se realiza a temperatura ambiente y a un pH inferior a 1.8.

13. Método según la reivindicación 2, en donde el proceso de cementación se realiza en un
15 tanque (40) agitado mecánicamente a una velocidad comprendida en un rango de 120 a 140 rpm a temperatura ambiente.

14. Método según la reivindicación 1 o 13, en donde la etapa e) tiene una duración de al menos una hora.

15. Método según la reivindicación 1, en donde dicho rango de temperatura prefijado está
20 comprendido entre 25 y 35 °C, preferiblemente 30°C, y la agitación mecánica constante se mantiene a una velocidad de 200 rpm.

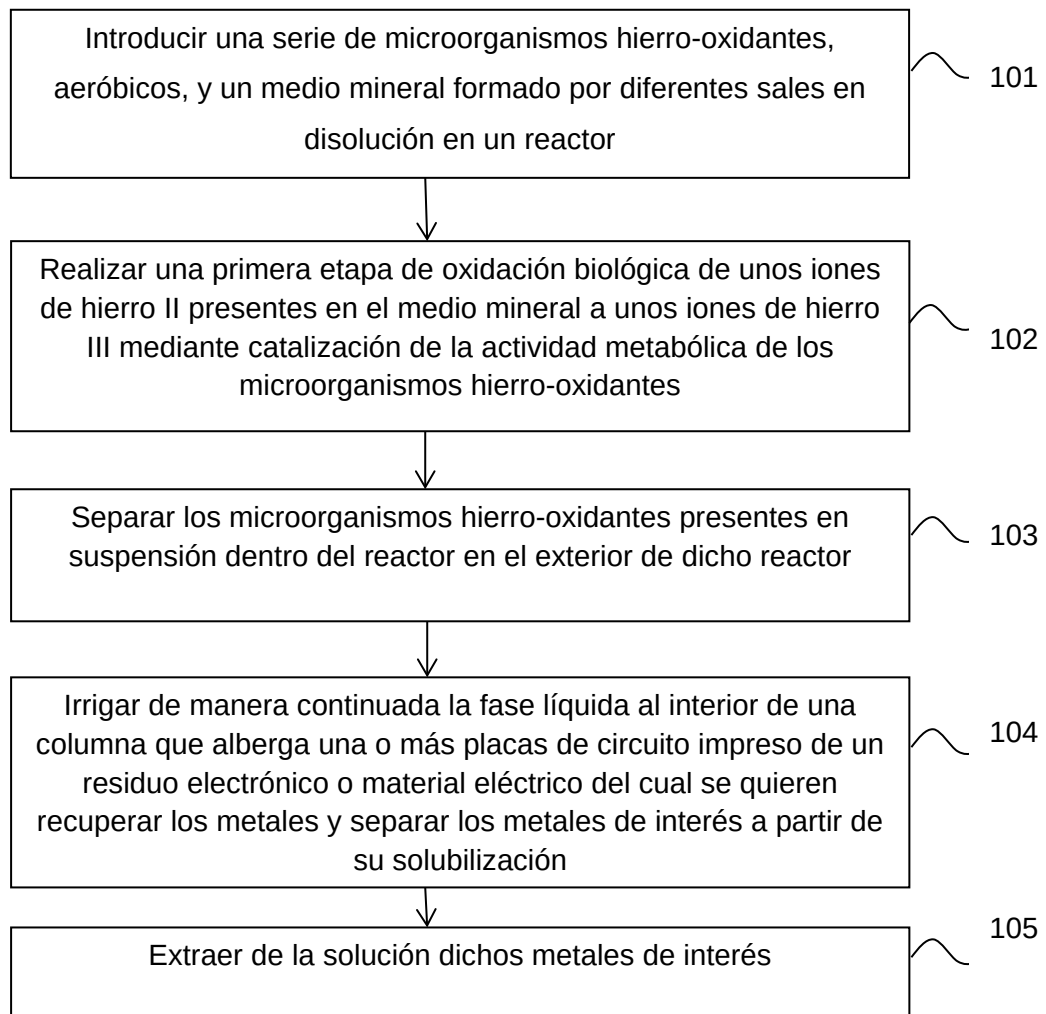


Fig. 1

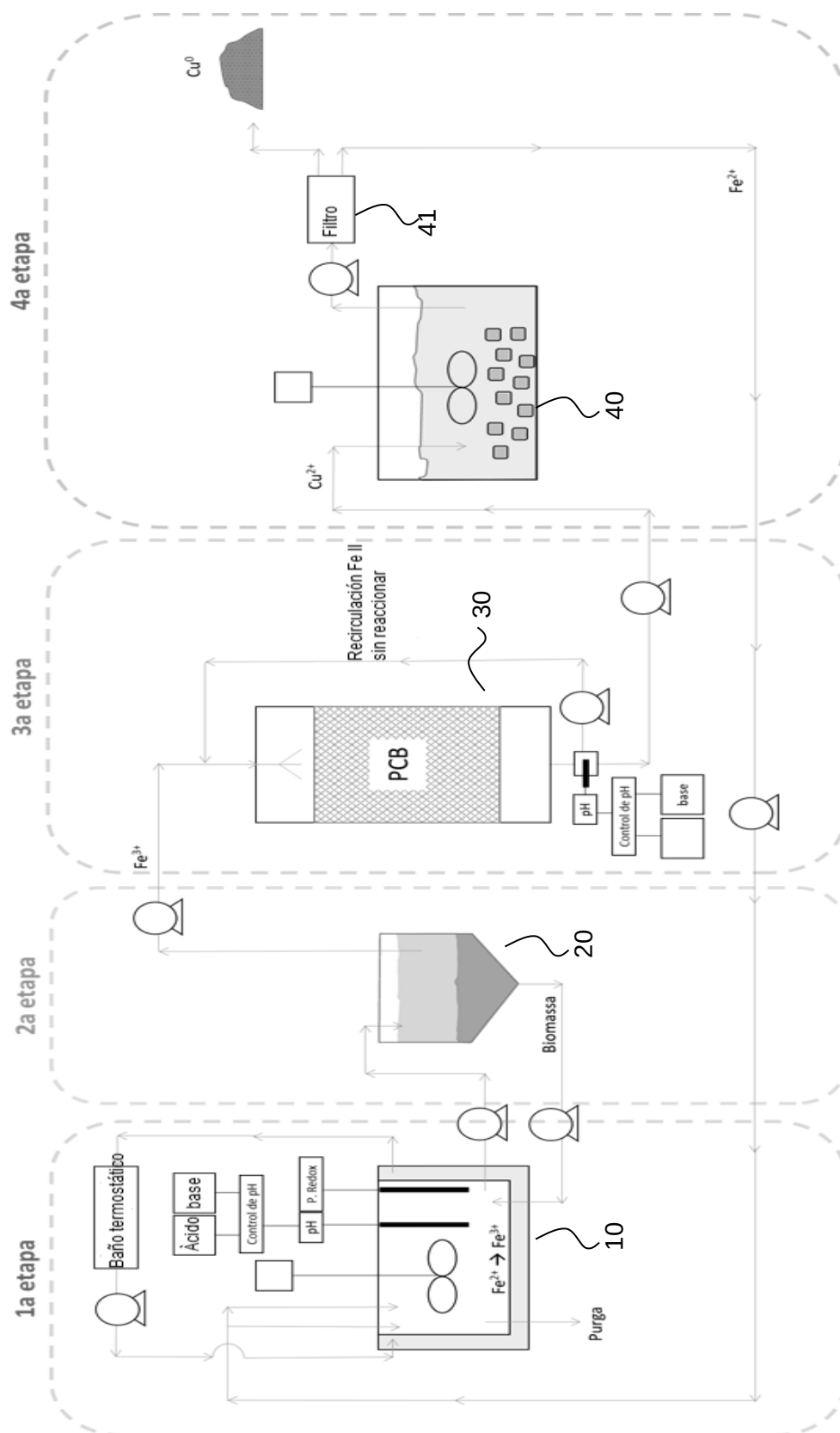


Fig. 2



- ②① N.º solicitud: 201830406
②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.04.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C22B3/18** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 104328280 A (UNIV SHANGHAI 2ND POLYTECHNIC) 04/02/2015, Resumen y figuras.	1-15
A	CN 103898550 A (CHANGZHOU TEXTILE GARMENT INST) 02/07/2014, Resumen y figuras.	1-15
A	WO 03006696 A1 (TECK COMINCO METALS LTD et al.) 23/01/2003, Resumen y figuras.	1-15

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
26.03.2019

Examinador
I. Abad Gurumeta

Página
1/2

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

C22B

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

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