

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 816**

51 Int. Cl.:

B01J 20/06	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)
B01J 20/34	(2006.01)
C02F 1/28	(2006.01)
C02F 101/20	(2006.01)
C02F 101/10	(2006.01)
C02F 103/06	(2006.01)
C01G 49/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2016 PCT/EP2016/064146**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16203038**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2016 E 16731120 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3310473**

54 Título: **Procedimiento para la desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION)**

30 Prioridad:

19.06.2015 EP 15001816

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
(100.0%)
Edifici A - Campus Universitari S/N
08193 Bellaterra, ES**

72 Inventor/es:

**VALIENTE MALMAGRO, MANUEL;
LIU, TONG y
HE, LIU**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 742 816 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION)

5

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la extracción de metales que se unen a hierro, tales como el arsénico, y oxoaniones y la recuperación mediante un sistema de adsorción-desorción y con la regeneración del sorbente al aprovechar el ajuste térmico sinérgico del potencial redox de los procesos de adsorción-desorción.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

[0002] En la actualidad, existe una gran preocupación en el estudio de nuevos materiales adsorbentes para la extracción limpia de arsénico. Sin embargo, muy pocos estudios se centran en la regeneración y la reutilización del adsorbente. En el presente documento se describe un nuevo procedimiento que podría regenerar el adsorbente mediante el control de la temperatura.

15

[0003] El arsénico es uno de los elementos más tóxicos que se producen de forma natural en el medio ambiente [1]. El arsénico es abundante en nuestro entorno con fuentes naturales y antropogénicas que se considera uno de los principales problemas de contaminación debido a su alta toxicidad y los consiguientes riesgos para la salud humana [2]. Varios países tienen que lidiar con el problema de la contaminación por arsénico de las aguas subterráneas, que se utilizan para el agua potable, tales como Bangladesh y la India, China, Estados Unidos, México, Australia, Grecia, Italia, Hungría, etc. [3]. Por lo tanto, existe un interés creciente en el uso de procedimientos y materiales de bajo coste para eliminar el arsénico de efluentes industriales o del agua potable antes de que pueda causar una contaminación significativa.

20

25

[0004] La adsorción de la solución ha atraído más atención debido a su procedimiento simple que supera la mayoría de los inconvenientes de otras técnicas. Sin embargo, casi todos los procedimientos tradicionales presentan problemas en la regeneración del adsorbente. Una vez se agota el adsorbente, a continuación, los elementos tóxicos se deben recuperar o el adsorbente se debe regenerar o disponer en un vertedero controlado para sustancias tóxicas que suelen ser caros. La desorción y regeneración del adsorbente son una etapa crítica que contribuye a aumentar los costes del proceso. Un proceso de desorción exitoso debe restaurar el sorbente cerca de sus propiedades iniciales para una reutilización eficaz. En la mayoría de los estudios de sorción de arsénico publicados, no se incluyó la desorción/regeneración. Además, una vez se recupera el arsénico en forma pura y concentrada, debe afrontarse el problema de su eliminación de este producto de arsénico concentrado. Esta es una tarea difícil y costosa. Se han realizado algunos intentos para hacer frente a la manipulación de residuos de arsénico concentrado. Tuutijärvi T [4] ha probado cinco soluciones alcalinas diferentes: NaOH, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, NaHCO₃ y NaAc para la desorción discontinua de arseniato y regeneración. Pero este proceso también tiene que usar una gran cantidad de solución alcalina que es muy cara y no es factible para el sentido industrial.

30

35

40

[0005] D. Morillo et al. [5] describió un procedimiento de adsorción de arseniato y arsenito en un filtro adsorbente basado en SPION en presencia de HNO₃, presumiblemente a temperatura ambiente (20°C), seguido de desorción del arseniato y del arsenito desde el filtro adsorbente basado en SPION, presumiblemente a temperatura ambiente (20°C).

45

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

50

[0006] La presente invención se refiere a un procedimiento para la desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones según la reivindicación 1.

[0007] En un aspecto, la descripción se refiere a un nuevo procedimiento para la desorción de arsénico y la regeneración del sorbente sin reactivos añadidos mediante al aprovechar las propiedades termodinámicas del sistema de adsorción. De forma más destacada, se ha demostrado que el efecto de la temperatura sobre las propiedades de adsorción-desorción ayuda en la desorción de arsénico y la regeneración de sorbente de una esponja Forager cargada con nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (esponja con SPION).

55

[0008] En este sentido, nuestros estudios indican que podemos utilizar una temperatura más baja para la adsorción y una temperatura más alta para la desorción, proporcionando así un nuevo procedimiento para la recuperación de elementos tóxicos y la regeneración de los adsorbentes. La dependencia de la temperatura de la adsorción de arsénico por la esponja con SPION se ha demostrado, la baja temperatura ayuda al proceso de adsorción y la alta temperatura conduce a que tenga lugar el proceso de desorción.

60

65

[0009] En una realización más preferida, a 20°C, a medida que pasa el tiempo, el proceso de adsorción alcanza el equilibrio a aproximadamente 1 h. A 70°C, el proceso de desorción se produce a medida que aumenta el tiempo de contacto, el equilibrio de desorción se consiguió entonces gradualmente con el tiempo de contacto. Se encuentra entonces que el arsénico es más fuertemente adsorbido en la esponja con SPION a 20°C que a 70°C.

[0010] En un aspecto adicional, la descripción se refiere a un procedimiento reciclado para la extracción de arsénico del agua. En este documento, se desarrolla un nuevo procedimiento para la adsorción-desorción de arsénico y la regeneración del sorbente al aprovechar el ajuste térmico sinérgico del potencial redox del sistema de adsorción-desorción de la adsorción de arsénico por filtros adsorbentes basados en nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION).

[0011] En una realización más preferida, un procedimiento para la adsorción-desorción de arsénico (particularmente As (V) y As (III)) y regeneración del sorbente al aprovechar las propiedades termodinámicas y el potencial redox del sistema de adsorción, en el que el soporte de la nanopartícula de óxido de hierro superparamagnética (SPION) es una esponja Forager. Este procedimiento no sólo ahorra una gran cantidad de reactivo para recuperar el sorbente, sino que también el adsorbente puede ser reciclado y reutilizado, lo cual es económico y práctico.

[0012] En aún un aspecto adicional, la descripción se refiere a un nuevo procedimiento con menos reactivo para la extracción de elementos y la recuperación mediante un sistema de adsorción-desorción con la regeneración del sorbente al aprovechar el ajuste térmico sinérgico y el ajuste del potencial redox para los procesos de adsorción-desorción. El ajuste del potencial redox se realiza mediante la variación en el campo eléctrico, de manera que la adición de los reactivos no es necesaria.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0013] **Figura 1.** El efecto de la temperatura sobre la adsorción de As (V) se estudió en el modo de lecho fijo mediante la evaluación de la adsorción a la temperatura de 10°C, 20°C y 70°C a pH 3,6 (figura 1a) pH 5,6 (figura 1b) y pH 2,1 (figura 1c), tal como se muestra en las figuras 1a, b y c. El fenómeno de adsorción es más eficiente cuando la temperatura disminuye. En la figura 1c, el fenómeno observado se explica en tres puntos. En primer lugar, después de un período de adsorción, la adsorción está sobrecargada. La solución de arsénico pasa desde la parte superior a la parte inferior del adsorbente que debe ir a través de varias capas de adsorbente empaquetado. Esto hace que el caudal de parte de la solución de arsénico sea más lento, mientras que otra solución de arsénico que pasa a través del hueco entre la esponja mantiene el caudal original y desciende a la solución de salida rápidamente y la recogida de esta solución de arsénico que no se ha adsorbido se agrupa para sobrecargarse. En segundo lugar, a pH <2,5, el hierro desorbido es muy importante debido a la competencia de protones, sin embargo, en el rango de pH 3-9 la desorción de hierro no es muy importante. Además, como la solución está por debajo de pH 2,1, la desorción de arsénico se produjo después de la adsorción. La concentración de arsénico en la solución residual aumenta bruscamente y se acumula cada vez más arsénico que conduce a una concentración de arsénico mayor que la concentración inicial de arsénico. Pero después de un tiempo, ya que mucho hierro se desorbe, la esponja tiene más porosidad y lugar para adsorber el arsénico. Es por esto que después de la más alta concentración de arsénico en la solución residual; la concentración de arsénico disminuye hasta ser la concentración inicial de arsénico-la condición de equilibrio.

Figura 2. El gráfico muestra un cambio de potencial redox, por lo tanto, la transformación entre el arsenito y arseniato, a fin de controlar la adsorción-desorción. Se muestra que el adsorbente esponja con SPION tiene muy buena capacidad para la adsorción As (V) y mucho menor capacidad para el As (III). El proceso de adsorción se produce cuando el arsénico existe como forma As (V) y el proceso de desorción procede cuando el arsénico está en forma de As (III). Una temperatura más baja ayuda a que reaccione el proceso de adsorción y una temperatura más alta ayuda a que se produzca el proceso de desorción.

Figura 3. El gráfico muestra que el estaño (Sn) transforma el arseniato (As (V)) en arsenito (As (III)), que es muy difícil de adsorber. Esto significa que el estaño cambia el potencial redox, que podría ayudar a lograr el proceso de desorción. El gráfico también muestra el efecto del tiempo sobre el proceso de desorción. Se usó el adsorbente (esponja cargada con SPION) para adsorber el arseniato, que hace que la superficie y los poros del adsorbente estén llenos de arseniato (10,34mg arsénico/g de adsorbente). A continuación, se utilizaron 50 mg de papel de estaño como reactivo de reducción para la desorción.

Figura 4. Gráfico que muestra que la temperatura y el potencial redox tienen un efecto significativo sobre la elución. Desorción por diferentes procedimientos. El gráfico muestra que la temperatura y el potencial redox tienen un efecto significativo sobre la elución. El proceso de desorción completa se atribuye al efecto de ajuste térmico combinado con la función del potencial redox. Además, esta desorción completa da lugar a una esponja muy limpia cargada con SPION, que está totalmente preparada para el siguiente ciclo de adsorción. La proporción de recuperación es casi del 100%.

Figura 5. Desorción mediante diferentes procedimientos. El gráfico muestra que la temperatura y el potencial redox tienen un efecto significativo sobre la elución. El proceso de desorción completa se atribuye al efecto de ajuste térmico

combinado con la función del potencial redox. Además, esta desorción completa da lugar a una esponja muy limpia cargada con SPION, que está totalmente preparada para el siguiente ciclo de adsorción. La proporción de recuperación es casi del 100%.

5 **Figura 6.** Se muestra que el proceso de adsorción-desorción es muy estable y los resultados son muy buenos. Se utilizó la solución de 250 ppm de arsénico para realizar la adsorción y después de que la esponja con SPION estuviera casi saturada, se pasó la solución de arsénico de 20 ppm a través de la columna, lo que hace que la desorción proceda muy bien. A continuación, se repite el proceso de adsorción-desorción, el adsorbente de esponja con SPION tiene la capacidad de regenerarse y reutilizarse para varios ciclos. La única necesidad es cambiar el potencial redox o la temperatura para este proceso de adsorción-desorción. Esto significa que el proceso de adsorción y desorción se puede repetir.

10 **Figura 7.** El gráfico muestra que en la etapa de elución, cuando se añade 1 ml de solución de arsénico, se obtienen 0,13 mg, 0,09 mg y 0,17 mg de arsénico eluido del material de la columna. Así que cuando se usa el procedimiento Calentamiento + redox, la elución y la capacidad de desorción tienen mejores resultados. El filtro adsorbente utilizado es la esponja con SPION.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 **[0014]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior, en el que dicho metal que se une a hierro es arsénico y en el que se añade un compuesto redox, y en el que el compuesto redox es polvo de zinc (Zn) o estaño (Sn).

25 **[0015]** En una realización, la descripción se refiere a un procedimiento para la desorción de metales que se unen a hierro a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior, en el que el metal que se une a hierro es arsénico, selenio, y se añade un compuesto redox, y más particularmente, el compuesto redox es polvo de zinc (Zn) o estaño (Sn).

30 **[0016]** En una realización adicional, la descripción se refiere a un procedimiento para la desorción de oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior, en el que se añade un compuesto redox, y más particularmente, el compuesto redox añadido es polvo de zinc (Zn) o estaño (Sn).

35 **[0017]** En una realización adicional, la descripción se refiere a un procedimiento para la desorción de elementos a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior, en el que el elemento es fósforo y en el que se añade un compuesto redox, y más particularmente, el compuesto redox añadido es polvo de zinc (Zn) o estaño (Sn).

40 **[0018]** En aún otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
45 a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de SPION, en el que dicho metal que se une a hierro es arsénico, y
b) Desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior,
50 en el que en la etapa a) se añade dicromato de potasio como agente oxidante.

[0019] En una realización, la invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas: a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de SPION, en el que dicho metal que se une a hierro es arsénico, y b) Desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior,
55 en el que en la etapa a) se añade dicromato de potasio como agente oxidante, y en el que en la etapa
a) la temperatura del filtro adsorbente a base de SPION es 20°C o por debajo.

60 **[0020]** En otra realización, la descripción se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de SPION, y
b) Desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior, en el que el metal de unión a hierro es arsénico.

65

[0021] En otra realización, la descripción se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de SPION, y
 b) Desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior; en el que en la etapa a) la temperatura del filtro adsorbente a base de SPION es 20°C o por debajo y en el que el metal que se une a hierro es arsénico.

[0022] En otra realización, la descripción se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de SPION, y
 b) Desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior; en el que en la etapa a) la temperatura del filtro adsorbente a base de SPION es 20°C o por debajo y en el que el metal que se une a hierro es arsénico; en el que se añade un agente oxidante en la etapa a) y se añade un agente redox en la etapa b).

[0023] En otra realización más específica, la descripción se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas: a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de SPION, y b) Desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior; en el que en la etapa a) la temperatura del filtro adsorbente a base de SPION es 20°C o por debajo y en el que el metal que se une a hierro es arsénico; en el que se añade un agente oxidante en la etapa a) y se añade un agente redox en la etapa b); en el que el agente oxidante es dicromato de potasio y el agente redox es polvo de zinc (Zn) o estaño (Sn).

[0024] En un aspecto adicional, la descripción se refiere a un nuevo procedimiento con menos reactivo para la extracción y recuperación de elementos mediante un sistema de adsorción-desorción con la regeneración del sorbente al aprovechar el ajuste térmico sinérgico y el ajuste del potencial redox para los procesos de adsorción-desorción. El ajuste del potencial redox se realiza mediante la variación en el campo eléctrico, por lo que la adición de los reactivos no es necesaria.

[0025] En aún otro aspecto, la presente invención se refiere a la utilización del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la recuperación o reciclaje de filtros adsorbentes a base de SPION.

[0026] La presente invención se explica mediante los siguientes ejemplos que han de interpretarse como meramente ilustrativos y no limitativos del alcance de la invención.

Materiales y procedimientos:

Dependencia con la temperatura de la adsorción de arsénico por una esponja Forager cargada con nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (esponja con SPION)

Reactivos y Aparato

[0027] La fuente de As (V) fue de arseniato de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), reactivo ACS de Aldrich (Milwaukee, EE.UU.). El cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) eran reactivos ACS de Aldrich (Milwaukee, EE.UU.), HCl era reactivo ACS de Panreac SA (Barcelona, España).

[0028] La esponja Forager, una esponja de celulosa de celdas abiertas que contiene un polímero quelante de poliamida insoluble en agua (formado por reacción de polietilenimina y ácido nitriltriácético), fue suministrado amablemente por Dynaphore Inc. (Richmond, VA, EE.UU.). Este material indica que contiene grupos etilnamina e iminodiacetato disponibles libres para interactuar con iones de metales mediante quelación e intercambio iónico.

[0029] Las concentraciones de arsénico y hierro en solución se determinaron mediante técnica colorimétrica. La longitud de onda utilizada para el análisis fue 840 nm (As), 490 nm (Fe).

Preparación de los adsorbentes.

[0030] Las nanopartículas de SPION se preparan en el laboratorio mediante la mezcla de cloruro de hierro (II) y cloruro de hierro (III) en presencia de hidróxido de amonio. En primer lugar, se desoxigena la solución de NH_4OH (0,7 M) mediante nitrógeno. En segundo lugar, se desoxigena la solución de 12 ml de HCl (0,1 M) mediante nitrógeno y se mezcla $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la misma. En tercer lugar, se calienta la solución de NH_4OH a 70°C. En cuarto lugar, se añade la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución de NH_4OH y se deja reaccionar durante 30 minutos. A continuación, se añade el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la solución anterior con agitación mecánica de aproximadamente 3000 rpm y se esperan 45 min, se formará el precipitado oscuro, que consiste en nanopartículas de magnetita. Por último, se lava con agua MilliQ que ha sido desoxigenada y se centrifuga cuatro veces (3 veces durante 3 min y 5000 rpm, 1 vez durante 10 min y 4500 rpm) y se conserva con 50 ml de TMAOH 0,1 M.

[0031] Se llevó a cabo un acondicionamiento inicial de la esponja que consistía en la conversión a su forma ácida mediante tratamiento consecutivo con HCl 1,0 mol/l, agua doblemente destilada y solución de HCl a pH 2,5 en una columna preparativa de vidrio. Una porción de esta esponja acondicionada se separó, se secó durante 24 h y se almacenó en un desecador para su uso.

[0032] La esponja se cargó con nanopartículas de óxido de hierro utilizando un nebulizador. La esponja cargada con SPION se secó durante 24 h y se almacenó en un desecador para su uso. La capacidad de carga de SPION fue de $0,0955 \pm 0,0029$ mmol Fe/g de esponja.

Caracterización

[0033] Se han sintetizado las nanopartículas de SPION 5 veces. Y cada vez, se prepararon tres tipos de muestras, incluyendo 1/100, 1/250, 1/1000 (0,1 ml de SPION en 10 ml de TMAOH, 0,1 ml de SPION en 25 ml de TMAOH, 0,1 ml de SPION en 100 ml de TMAOH). Se han caracterizado las muestras mediante TEM para observar el tamaño de partícula y la dispersión. Las nanopartículas de SPION son altamente dispersables en soluciones. Con tamaños de partícula de 6-20 nm, ofrecen una gran área superficial y propiedades superparamagnéticas.

Experimento de adsorción y desorción de arsénico

Efecto del tiempo de contacto

[0034] Los experimentos para determinar la adsorción de arsénico a diferentes tiempos de contacto se llevaron a cabo a 2-240 min en condiciones discontinuas.

Efecto de la concentración inicial

[0035] Los experimentos para determinar la capacidad de adsorción de arsénico a diferentes concentraciones iniciales se llevaron a cabo a 0,5-100ppm en condiciones discontinuas.

Efecto de la temperatura

[0036] Los experimentos para determinar la adsorción de arsénico a diferentes temperaturas se realizaron a una temperatura de 10°C, 20°C y 70°C en condiciones discontinuas mediante el uso de tubos de plástico ajustados que contenían cantidades pesadas de esponjas cargadas con SPION y se midieron los volúmenes de las soluciones de arseniato en el intervalo de 0,5-100 ppm de As (V) a un pH dado. Se llevó a cabo la agitación correspondiente en un agitador de gradilla giratoria durante 1 h (tiempo de contacto fue confirmado en experimentos separados).

[0037] Los experimentos para determinar el efecto de interferencia del Fe en la adsorción de As (V) se llevaron a cabo con 500 ppm y 1000 ppm de soluciones de As (V) (13,3 mmol/l) preparadas en un medio que contenía 0,1 ml de SPION bajo la condición de pH = 3,6.

[0038] Los experimentos se repitieron para las diferentes condiciones un mínimo de dos veces.

[0039] Resultados: Después de la adsorción mediante el uso de la esponja cargada con SPION, las nanopartículas de SPION muestran una tendencia a aglomerarse de nuevo, ya que la ausencia de la fuerza ultrasónica externa durante algún tiempo hace que aumenten las fuerzas de van der Waals afectando a la distribución de nuevo.

[0040] El efecto de la temperatura sobre la adsorción de As (V) se estudió mediante la evaluación de la adsorción a la temperatura de 10°C, 20°C y 70°C a pH 2,1, tal como se muestra en la figura 1c. El fenómeno mostrado en el gráfico podría explicarse en tres puntos. En primer lugar, después de un período de adsorción, la adsorción está sobrecargada. La solución de arsénico pasa desde la parte superior a la parte inferior del adsorbente que debe ir a través de varias capas del adsorbente empaquetado. Esto hace que el caudal de parte de la solución de arsénico sea más lento, mientras que otra solución de arsénico que pasa a través del hueco entre la esponja mantiene el caudal original y desciende a la solución de salida rápidamente y la recogida de esta solución de arsénico que no se ha adsorbido se agrupa para sobrecargarse. En segundo lugar, a pH <2,5, el hierro desorbido es muy importante debido a la competencia de protones, sin embargo, en el rango de pH 3-9 la desorción de hierro no es muy importante

[0041] Por lo tanto, en este proceso de adsorción, en el comienzo de la adsorción de arsénico, la desorción de hierro no tiene un impacto significativo sobre la adsorción, ya que la solución de arsénico (pH 2,1) no ha pasado por la columna tantas veces, y puede adsorber el arsénico como es habitual. A continuación, después de que las soluciones de arsénico (pH 2,1) pasan a través de la columna una y otra vez, el hierro se desorbe de la esponja gradualmente, inmovilizando la esponja un menor número de nanopartículas de óxido de hierro. De este modo, el arsénico no puede ser adsorbido de manera efectiva. Además, como la solución está por debajo de pH 2,1, se producía la desorción de arsénico después de la adsorción. La concentración de arsénico en la solución residual aumenta bruscamente y cada vez se acumula más y más arsénico lo que conduce a una concentración de arsénico mayor que la concentración

inicial de arsénico. Pero después de un tiempo, ya que muchos iones de hierros son desorbidos, la esponja tiene más porosidad y lugar para adsorber el arsénico. Es por eso que después de la más alta concentración de arsénico en la solución residual; la concentración de arsénico disminuye hasta que llega a la concentración inicial de arsénico-la condición de equilibrio. La desorción se produce a medida que aumenta el tiempo de contacto aumentando el efecto en el tiempo de contacto a 70°C. Se lograron tasas de adsorción muy elevadas al principio debido a la gran cantidad de sitios disponibles para la operación de adsorción, a continuación se logró gradualmente el equilibrio de desorción a medida que pasaba el tiempo. Ver figura 1.

[0042] La capacidad de adsorción por la esponja cargada con SPION a 293K y 343K sigue una tendencia general en todos los casos, aumentando notablemente a medida que aumenta la concentración de arsénico inicial.

[0043] Se propone un mecanismo dual para la adsorción de As (V) en la esponja cargada con SPION: intercambio de iones en los grupos amina protonados e intercambio adicional de ligandos mediado por el Fe³⁺ inmovilizado. La capacidad de adsorción que se ve incrementada por el aumento de la concentración de arsénico inicial se asocia con aspectos cinéticos de la adsorción de arsénico. Cuando la concentración inicial es más elevada, la energía de activación es mayor y entonces los arsénicos son más activos para moverse para ser adsorbidos. La cantidad de arsénico intercambiada sobre la esponja y la intercambiada sobre SPION aumentan con el incremento de la concentración inicial de As (V).

Ajuste térmico sinérgico del potencial redox para la extracción limpia de arsénico:

Reactivos y aparato.

[0044] Na₂HAsO₄ · 7H₂O, FeCl₃ · 6H₂O, FeCl₂ · 4H₂O, se utilizaron como fuentes de As (V), Fe (III), Fe (II). El polvo de zinc y el papel de estaño se utilizaron para el propósito de reducción.

[0045] La esponja de Forager, suministrada por Dynaphore Inc. (Richmond, VA, EE.UU.) se utilizó como soporte para las nanopartículas de SPION. Se determinaron las concentraciones de metales en solución mediante técnica colorimétrica. Las longitudes de onda utilizadas para el análisis fueron 840 nm (As), 490 nm (Fe).

[0046] La resina Lewatit S-3428 fue suministrada por Purolite.

Preparación de los adsorbentes.

[0047] Las nanopartículas de SPION se preparan en el laboratorio mediante la mezcla de cloruro de hierro (II) y cloruro de hierro (III) en presencia de hidróxido de amonio. En primer lugar, se desoxigena la solución de NH₄OH (0,7 M) mediante nitrógeno. En segundo lugar, se desoxigena la solución de 12 ml de HCl (0,1 M) mediante nitrógeno y se mezcla FeCl₃ · 6H₂O con la misma. En tercer lugar, se calienta la solución de NH₄OH a 70°C. En cuarto lugar, se añade la solución de FeCl₃ · 6H₂O en la solución de NH₄OH y se deja reaccionar durante 30 minutos. A continuación, se añade el FeCl₂ · 4H₂O en la solución anterior con agitación mecánica de aproximadamente 3000 rpm y se esperan 45 min, se formará el precipitado oscuro, que consiste en nanopartículas de magnetita. Por último, se lava con agua MilliQ que ha sido desoxigenada y se centrifuga cuatro veces (3 veces durante 3 min y 5000 rpm, 1 vez durante 10 min y 4500 rpm) y se conserva con 50 ml de TMAOH 0,1 M.

[0048] Se llevó a cabo un acondicionamiento inicial de la esponja que consistía en la conversión a su forma ácida mediante tratamiento consecutivo con HCl 1,0 mol/l, agua doblemente destilada y solución de HCl a pH 2,5 en una columna preparativa de vidrio. Una porción de esta esponja acondicionada se separó, se secó durante 24 h y se almacenó en un desecador para su uso.

[0049] La esponja se cargó con SPION utilizando un nebulizador. La esponja cargada con SPION se secó durante 24 h y se almacenó en un desecador para su uso. La capacidad de carga de SPION fue de 0,0955 ± 0,0029 mmol Fe/g de esponja.

Caracterización

[0050] Las nanopartículas de SPION, esponja cargada con SPION, antes de usar y después de usar, se han caracterizado mediante TEM para observar el tamaño de partícula y la dispersión. Las nanopartículas de SPION son altamente dispersables en soluciones. Con tamaños de partícula de 6-20 nm, ofrecen una gran área superficial y propiedades superparamagnéticas.

Influencia de la temperatura.

[0051] El adsorbente se ha utilizado para adsorber el arsénico en el agua; los resultados muestran que la capacidad de adsorción está influenciada por la temperatura. La capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esto significa que al aumentar la temperatura, la desorción empieza a producirse. Una menor temperatura ayuda a que el adsorbente adsorba el arsénico y una temperatura más alta ayuda a que el adsorbente

desorba el arsénico. Por lo tanto, el inventor adsorbe el arsénico mediante el uso del adsorbente a temperatura ambiente y desorbe el arsénico a 70°C.

Efecto del potencial redox en la adsorción-desorción.

[0052] El dicromato de potasio ha sido utilizado para oxidar el As (III) a As (V) y se utilizar el polvo de Zn o papel de Sn para reducir el As (V) a As (III). Dado que el adsorbente tiene mucha mayor capacidad de adsorción de As (V) que la de As (III), el adsorbente puede adsorber el arsénico mediante la oxidación de todo el As (III) para que sea As (V) y desorber el arsénico mediante la reducción del As (V) para que sea As (III).

Modo continuo de columna.

[0053] El modo continuo de columna se ha llevado a cabo con el fin de realizar el procesamiento reciclado de adsorción-desorción. El adsorbente se podría poner dentro de la columna. Una vez que el agua residual que contiene el arseniato y arsenito pasa a través de la columna, el arseniato y arsenito se cargan en el adsorbente y el agua limpia sale. Después de la carga, el arseniato y arsenito podrían eluirse haciendo pasar agua caliente (70°C) o agua caliente combinado con Sn. Por lo tanto, el adsorbente puede ser reutilizado.

[0054] Por encima de todo, el proceso de desorción puede tener lugar mediante la reducción con la ayuda de una temperatura más alta y el proceso de adsorción puede tener lugar mediante la oxidación a temperatura ambiente (si la temperatura es inferior, por ejemplo, 10°C, a continuación, entonces la capacidad de adsorción será superior que a temperatura ambiente, pero se consideramos que aproximadamente la temperatura ambiente es normal y fácil de controlar).

[0055] Una vez acabado el proceso de desorción, el adsorbente puede usarse de nuevo para la adsorción de arsénico a temperatura ambiente. Y, a continuación, se desorbe el arsénico utilizando el polvo de Zn por debajo de 70°C de nuevo. Para repetir este proceso de adsorción-desorción durante varios ciclos, el adsorbente será inútil. Sin embargo, el procedimiento y el proceso de reciclado son realmente fantásticos, ya que se puede ahorrar mucho dinero para la reutilización del adsorbente.

[0056] El modo discontinuo y el modo de columna se han utilizado para realizar el proceso de adsorción-desorción. En cuanto al modo discontinuo, el arsénico es adsorbido por el adsorbente en una botella de plástico con tapón con la ayuda de agitación. El proceso de desorción se produce ya sea poniendo la botella de plástico en atmósfera a alta temperatura o con la ayuda de polvo de Zn o Sn. En el modo de columna, el arsénico es adsorbido por adsorbente dentro de la columna haciendo pasar el agua residual a través de la columna. El proceso de desorción podría llevarse a cabo haciendo pasar el agua caliente o con la ayuda de Sn.

[0057] Resultados: La Figura 2 muestra el cambio del potencial redox, por lo tanto, la transformación entre arsenito y arseniato a fin de controlar la adsorción-desorción: muestra que el adsorbente tiene muy buena capacidad para la adsorción de As (V) y mucho menor capacidad para el As (III). Al cambiar el potencial redox, la transformación entre As (V) y As (III) conducirá al proceso de adsorción-desorción y al uso reciclado del adsorbente. Al mismo tiempo, el ajuste térmico puede ayudar a que la adsorción-desorción sea mucho más importante y mucho más rápida.

[0058] La desorción con el tiempo a diferente potencial redox: Se utilizó el adsorbente (esponja cargada con SPION) para adsorber el arseniato, que hace que la superficie y poros del adsorbente estén llenos de arseniato (10,34 mg de arsénico/g de adsorbente). A continuación, se utilizaron 50 mg de papel de estaño como reactivo de reducción para la desorción. A medida que pasaba el tiempo, el Sn podía transformar el arseniato a arsenito, el cual es muy difícil de ser adsorbido. Esto significa que el estaño cambia el potencial redox, lo cual podría ayudar a realizar el proceso de desorción. Ver figura 3.

[0059] As (III) pH-Eh, Efecto del pH sobre potencial redox. El potencial de reducción (también conocido como potencial redox, potencial de oxidación/reducción, ORP, pE, ϵ o E_h) es una medida de la tendencia de una especie química para adquirir electrones y de ese modo ser reducida. El potencial de reducción se mide en voltios (V) o milivoltios (mV). Cada especie tiene su propio potencial de reducción intrínseco; cuanto más positivo es el potencial, mayor es la afinidad de los mayores de la especie para los electrones y la tendencia a reducirse.

[0060] El dicromato de potasio puede oxidar el arsenito a arseniato cambiando el potencial redox.

Tabla 1 Tasa de oxidación de As (III) a As (V) por el dicromato de potasio

Concentración inicial de arsenito (ppm)	Concentración de dicromato de potasio (mmol)	Después de la oxidación, concentración de arseniato (ppm)	Tasa de conversión
94,913	1,33	87,192	91,87%
96,317	1,33	88,615	92,00%

5 **[0061]** A partir de la tabla 1, es muy fácil demostrar que el oxidante (dicromato de potasio) podía convertir ~92% de arsenito en arseniato. Dado que el arseniato tiene una tasa de adsorción mucho más elevada que el arsenito, esto significa que cambiar el potencial redox podría ayudar a que se produzca la adsorción.

Tabla 2 Tasa de reducción de As (V) a As (III) por polvo de Zn

Arseniato cargado en la esponja (ppm)	Después de la reducción, el arsénico restante en a esponja (20°C) (ppm)	Después de la reducción, el arsénico restante en a esponja (70°C) (ppm)	Tasa de conversión
18,569	4,119	1,239	93,33%
18,931	3,780	1,827	90,35%

10 **[0062]** Por otra parte, el agente reductor (Zn en polvo) podía reducir el arseniato a arsenito cambiando el potencial redox, la tasa de conversión podía ser del ~ 90%, que es muy elevada y podría ayudar a que tenga lugar la desorción.

[0063] El ajuste térmico sinérgico de parte del potencial redox:

15 Tabla 3 Combinación del efecto de la temperatura con el efecto del potencial redox para la desorción

Después de la adsorción		Después de la desorción (20°C + reducción)		Después de la desorción (70°C + reducción)	
Esponja (ppm)	Esponja con SPION (ppm)	Esponja	Esponja con SPION	Esponja	Esponja con SPION
18,569	21,398	3,780	9,165	1,239	7,571
18,931	21,243	3,532	9,482	1,827	7,323

20 **[0064]** Tabla 3, el ajuste térmico sinérgico de parte del potencial redox: muestra que en el modo de lecho, tanto la temperatura como el potencial redox tienen un efecto significativo sobre la adsorción-desorción de arsénico. Se podría combinar el efecto de la temperatura con un potencial redox con el fin de obtener un proceso de desorción mejor y más fuerte sin adición de reactivos. Se muestra que en el modo de lecho, el adsorbente en la columna podría adsorber en primer lugar el arsénico y entonces, el arsénico que se carga en el adsorbente podría eluirse mediante el agua caliente con la ayuda de Sn. Después de la elución, el adsorbente podría reutilizarse para adsorber el arsénico de nuevo. Lo que significa que el proceso de reciclado de adsorción-desorción se podría realizar y el adsorbente podría ser reutilizado varias veces.

[0065] Parte del experimento de la columna, ver figuras 4 y 5.

30 Experimento 1, elución mediante calentamiento

[0066] 1) Cargar As (V) 250 ppm en la columna (1 g de esponja + spion), recoger el eluato en seis tubos de 50 ml.
 2) Eluir la columna con una solución de As (V) 50 ppm, mediante calentamiento a 70°C, recoger el eluato en cuatro tubos de 50 ml.
 3) Volver a cargar As (V) 250 ppm en la columna, recoger el eluato en seis tubos de 50 ml.
 35 4) Eluir la columna con una solución de As (V) 50 ppm, mediante calentamiento a 70°C, recoger el eluato en cuatro tubos de 50 ml.

Experimento 2, elución mediante Sn-redox

40 **[0067]** 1) Cargar As (V) 250 ppm en la columna (1 g de esponja + spion), recoger el eluato en seis tubos de 50 ml.
 2) Eluir la columna con una solución de As (V) 20 ppm, pasando la columna de Sn-redox (80 g), recoger el eluato en cuatro tubos de 50 ml.
 3) Volver a cargar As (V) 250 ppm en la columna, recoger el eluato en seis tubos de 50 ml.
 4) Eluir la columna con una solución de As (V) 20 ppm, pasando la columna de Sn-redox (80 g), recoger el eluato en
 45 cuatro tubos de 50 ml.

Experimento 3, elución mediante calentamiento + Sn-redox

50 **[0068]** 1) Cargar As (V) 250 ppm en la columna (1 g de esponja + spion), recoger el eluato en seis tubos de 50 ml.
 2) Eluir la columna con una solución de As (V) 20 ppm, pasando la columna de Sn-redox (80 g) y calentamiento a 70°C, recoger el eluato en cuatro tubos de 50 ml.

[0069] Aguas residuales reales:

Tabla 4: La concentración original de diferentes elementos en aguas residuales reales

	ppm
Fe	979
Al 27	773,5
Mg 26	715,5
Zn	198,5
Cu	194,8
Mn 55	74,2
Ca 44	39,9
Si 28	34,7
Na 23	14,1
Co 59	7,0
As	3,1
Li 7	2,8
Ni	2,2
Cd 114	2,1
Sr 88	1,8
Ba 138	1,5
Ti 47	1,4
Cr 52	1,3
V 51	1,3
Sb 123	1,3
Mo 95	1,3
Ag 107	1,0
Se 82	0,4
Pb	0,2

5 **[0070]** La muestra real de aguas residuales es de un río llamado "Rio Tinto" de Huelva, Andalucía (España) y fue proporcionada por AGQ Mining and Bionergy, una empresa española. La muestra real de aguas residuales tiene una alta concentración de hierro que debe eliminarse antes de la extracción de arsénico.

10 **[0071]** El pre-tratamiento de la muestra se burbujea con aire durante 4 horas, oxidando el Fe²⁺ a Fe³⁺, el pH de las aguas residuales real (originalmente 2,45) cambió a 3,6 mediante la adición de NaOH. El precipitado se extrae mediante el uso de un filtro obteniendo aguas residuales "libres de hierro". Pero, al mismo tiempo, el arsénico también se precipita mediante la precipitación de hierro. Por lo que las aguas residuales "libres de hierro" se doparon mediante una solución de arseniato 60 ppm, por lo tanto, la obtuvo. Las aguas residuales reales utilizadas para nuestro estudio es una simulación de aguas residuales, que contiene especies de arsénico inorgánico, a la vez que tiene otras interferencias de iones.

15 **[0072]** Después de tratar las aguas residuales, el arsénico es adsorbido y los resultados se muestran a continuación en la tabla.

Tabla 5: Resultados de la absorción de aguas residuales reales

20

Muestra	Concentración real (ppm)	Porcentaje de extracción (%)
Concentración inicial	45,29	
Después de pasar a través de la resina	44,32	
1	0,99	97,82
2	22,66	49,97
3	36,05	20,39
4	39,37	13,08
5	39,63	12,50
6	44,26	2,28
7	43,26	4,49
8	43,99	2,87
9	43,78	3,34

REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

25 **[0073]**
 - [1] Le Zeng, Arsenic Adsorption from Aqueous Solutions on an Fe (III)-Si Binary Oxide Adsorbent, Water Qual. Res. J. Canada, 2004, 39(3), 267-275

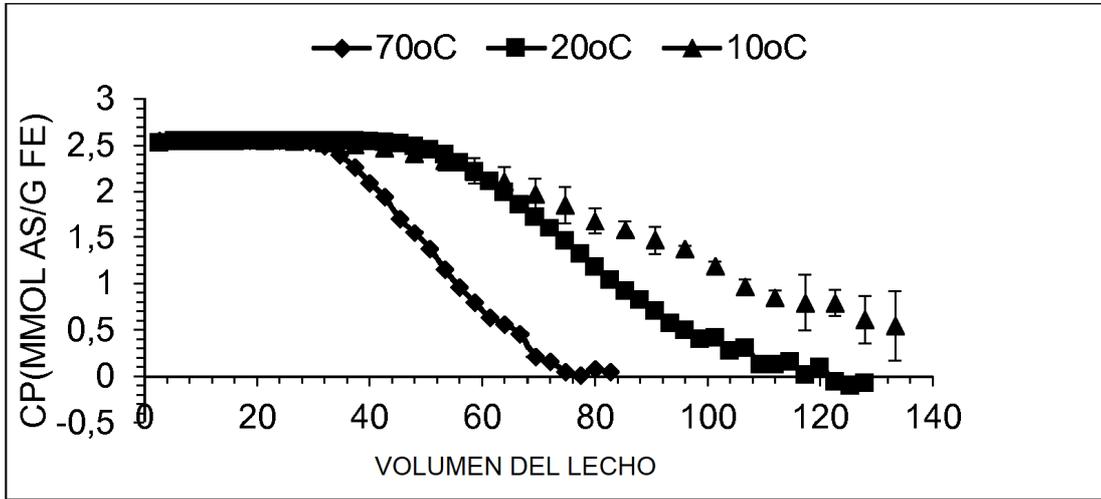
- [2] Sushilrajkanal, Jean-Markgreneche, and Heechulchoi, Arsenic (V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 2045-2050
- [3] Dinesh Mohana, Charles U. Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1-53
- 5 - [4] Abdusalam Uheida, German Salazar-Alvarez, Eva Björkman, Zhang Yu, Mamoun Muhammed, Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 501-507
- [5] D. Morillo, G. Pérez and M. Valiente, Efficient arsenic (V) and arsenic (III) removal from acidic solutions with Novel Forager Sponge-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 453
10 (2015), 132-141

REIVINDICACIONES

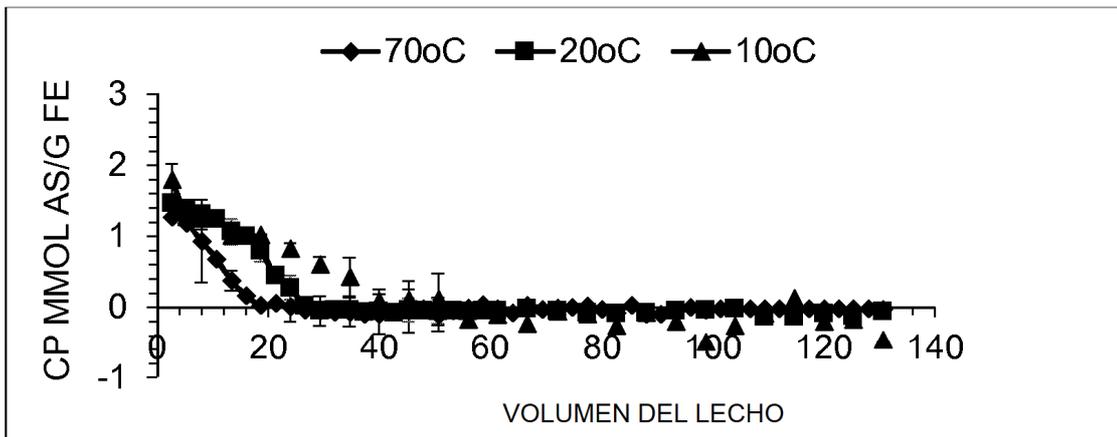
- 5 1. Procedimiento para la desorción de metales que se unen a hierro y oxoaniones a partir de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) que comprende el aumento de la temperatura de los filtros adsorbentes a base de SPION hasta 70°C o superior, en el que dicho metal que se une a hierro es arsénico y en el que se añade un compuesto redox, y en el que el compuesto redox es polvo de zinc (Zn) o estaño (Sn).
- 10 2. Procedimiento que comprende las siguientes etapas:
a) Adsorción de metal que se une a hierro y oxoaniones en un filtro adsorbente a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION), en el que dicho metal que se une a hierro es arsénico,
b) Desorción de metal que se une a hierro y oxoaniones, según la reivindicación 1, en el que en la etapa a) se añade dicromato de potasio como agente oxidante.
- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que en la etapa a) la temperatura del filtro adsorbente a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) es de 20°C o inferior.
- 20 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, para la recuperación o reciclaje de filtros adsorbentes a base de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION).

Figura 1

A



B



C

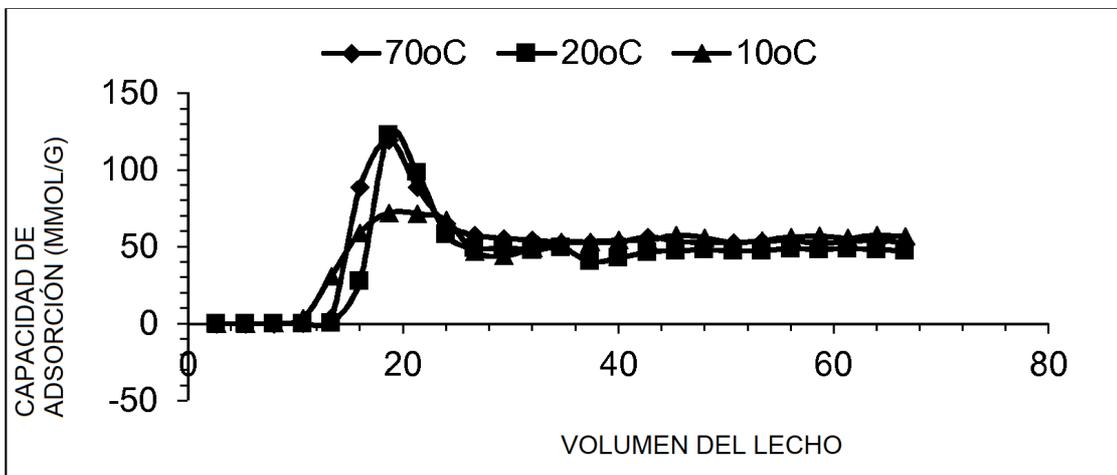


Figura 2

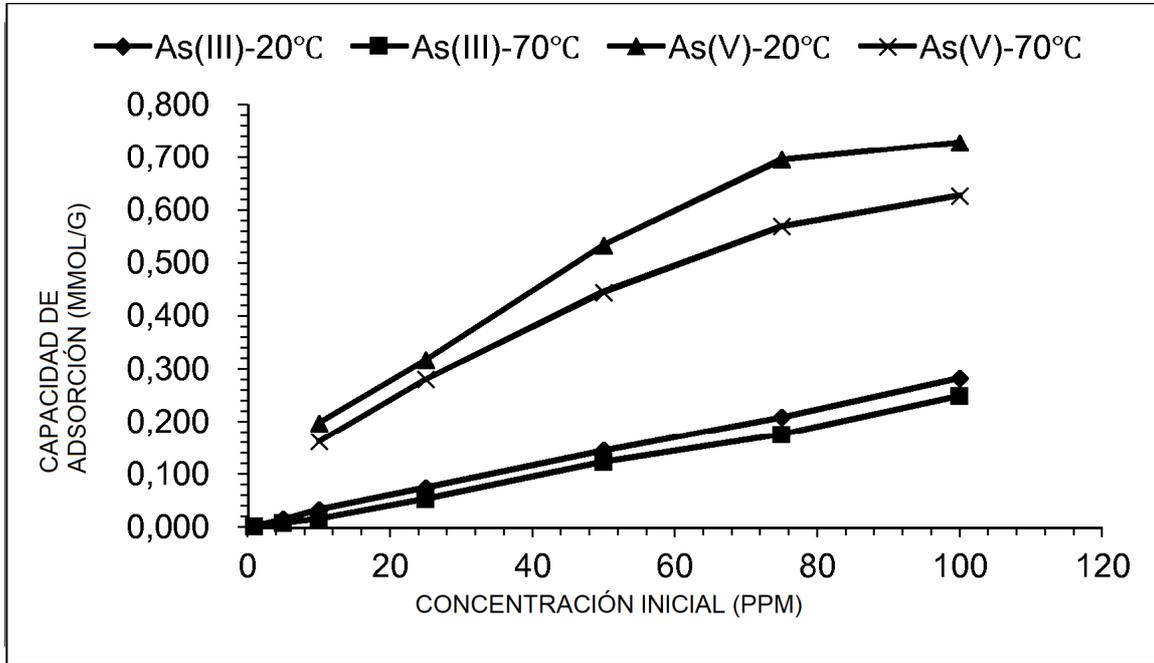


Figura 3

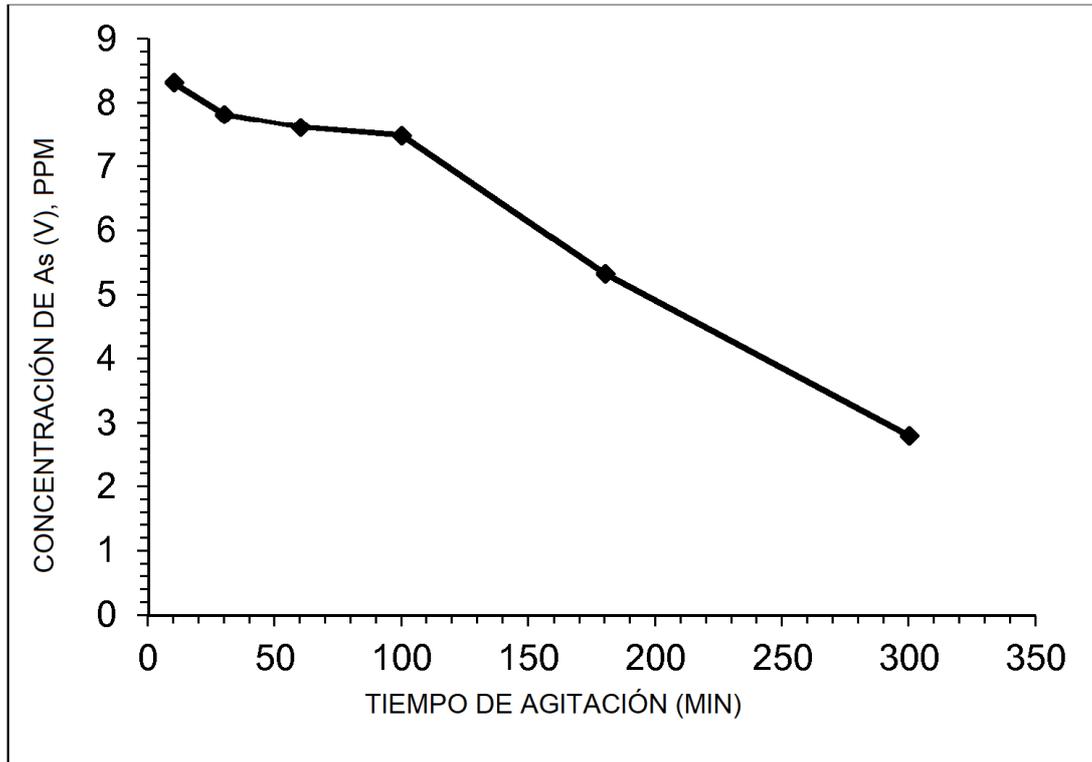


Figura 4

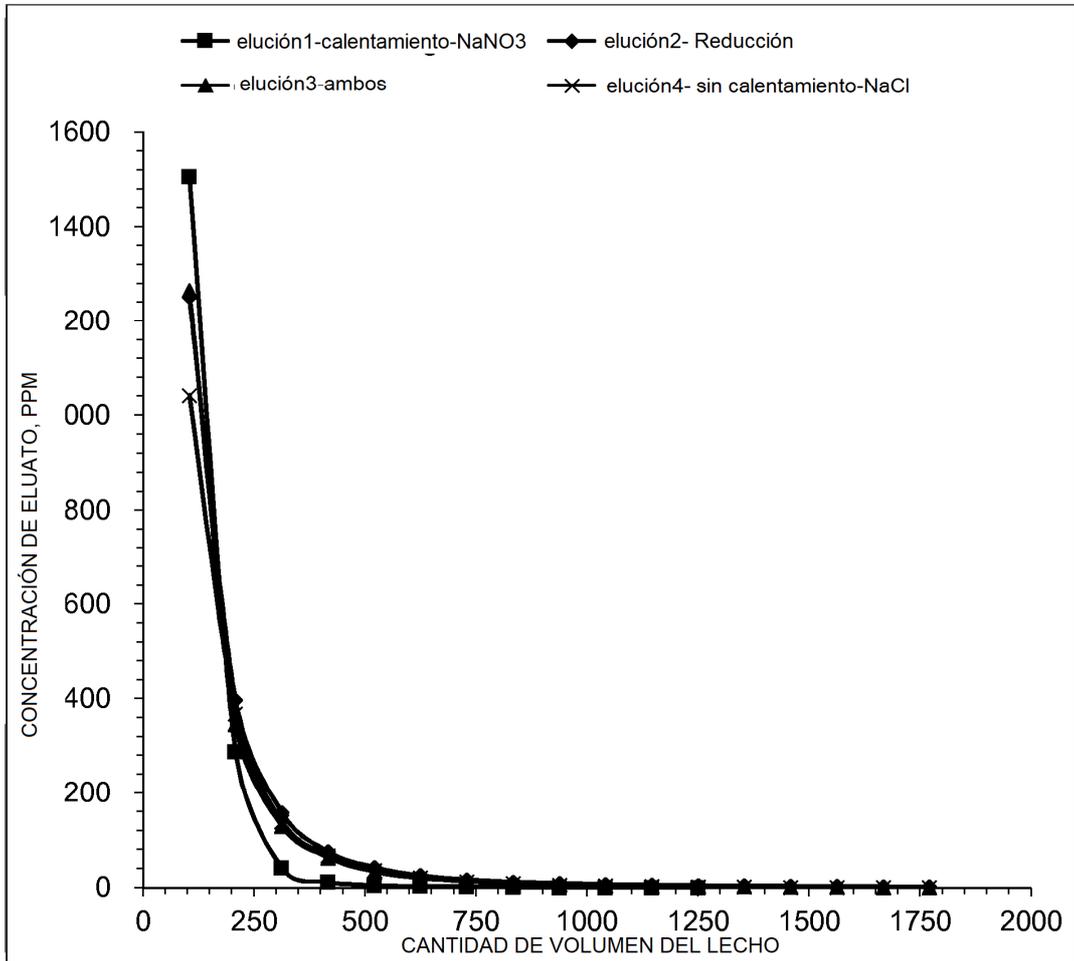


Figura 5

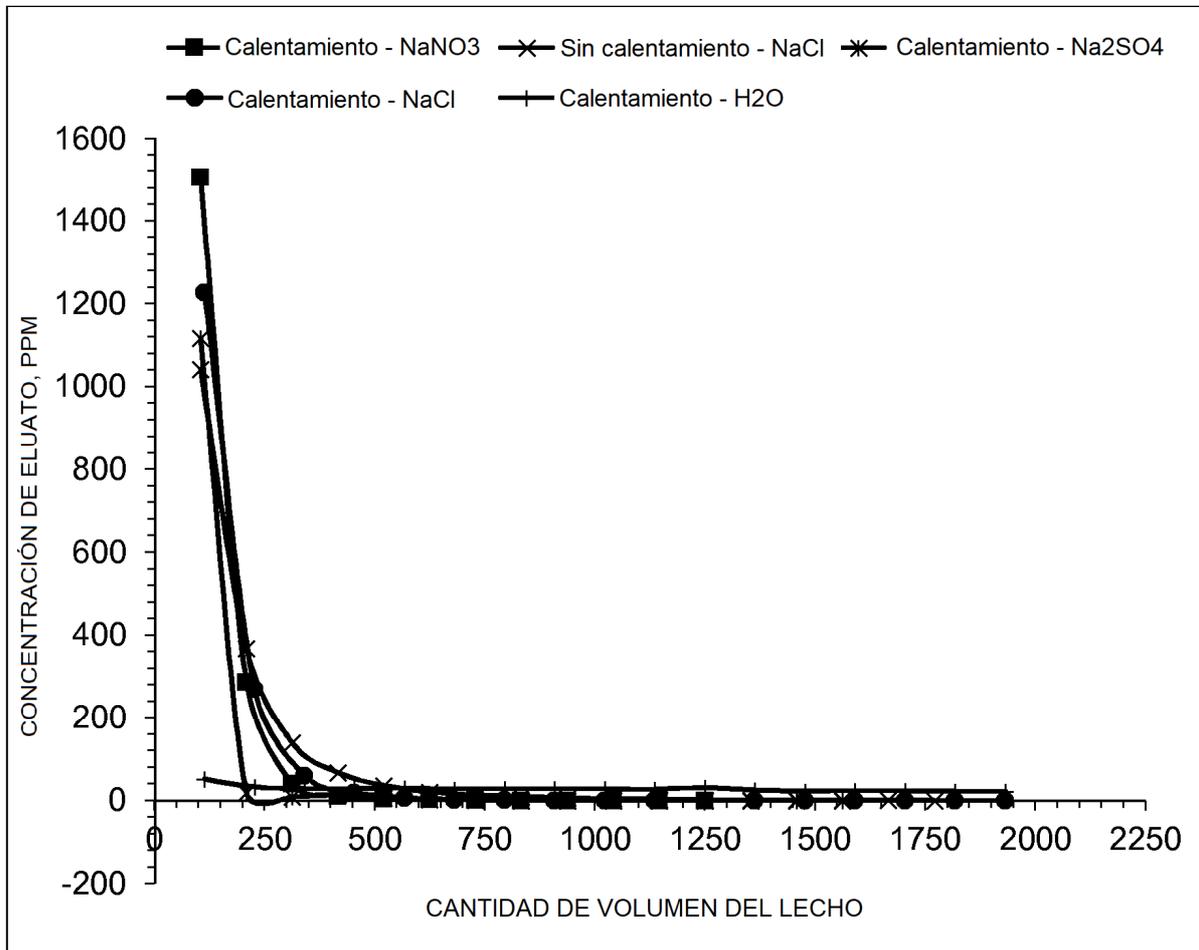


Figura 6

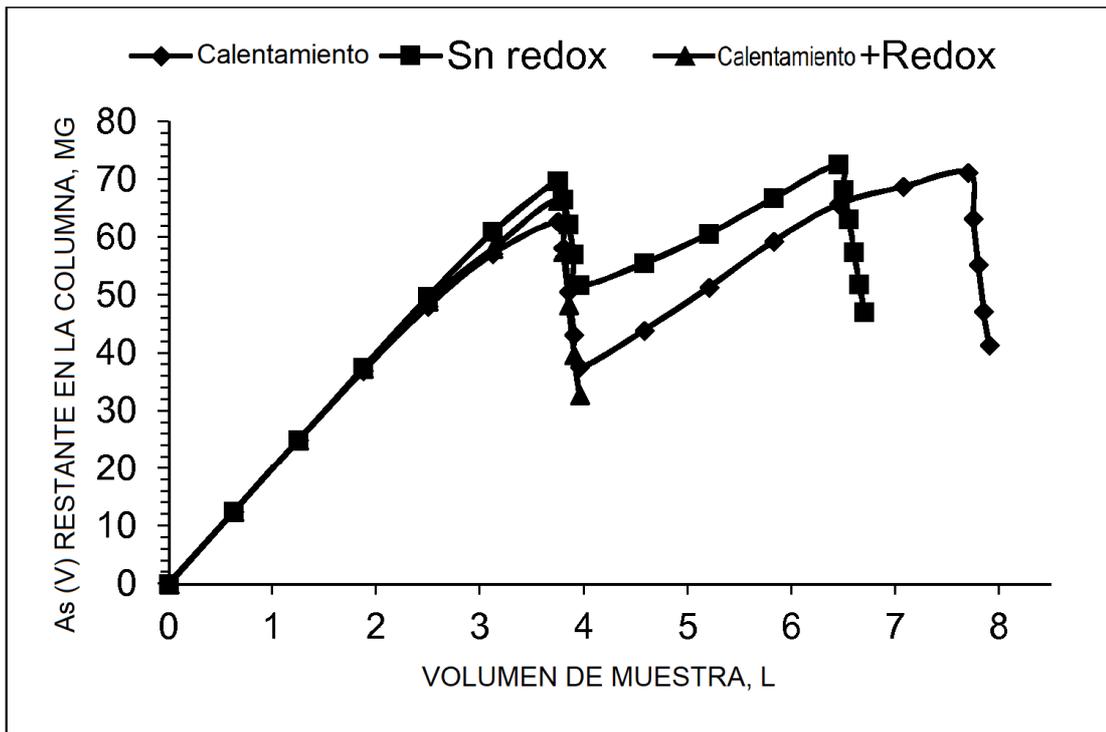


Figura 7

