

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 156 094**

② Número de solicitud: 009902508

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 1/32
C02F 1/72

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **16.11.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2001**

Fecha de concesión: **09.01.2002**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2002**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.03.2002

⑦ Titular/es:
**CENTRO DE INVESTIGACIONES
ENERGETICAS, MEDIOAMBIENTALES Y
TECNOLOGICAS (C.I.E.M.A.T.)**
Avda. Complutense 22
28040 Madrid, ES
UNIVERSIDAD DE ALMERIA

⑦ Inventor/es: **Blanco Gálvez, Julián;**
Malato Rodríguez, Sixto;
Nieves López, F. Javier de las y
Fernández Ibañez, Pilar

⑦ Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

⑤ Título: **Método de sedimentación de partículas semiconductoras coloidales.**

⑤ Resumen:

Método de sedimentación de partículas semiconductoras coloidales.

Se basa en el control del pH de la suspensión coloidal, modificándolo de tal manera que se alcance el punto isoeléctrico que es característico de cada tipo de partícula en presencia de un determinado electrolito. Una vez terminado el tratamiento de fotocatalisis se almacena la suspensión coloidal en un tanque y tras homogeneizar la misma mediante agitadores convencionales se toma una muestra representativa del volumen total y se añade una base o un ácido a la misma hasta conseguir el punto de carga eléctrica nula de la muestra. A continuación se añade al tanque de almacenamiento la cantidad adecuada de base o de ácido, extrapolada de la etapa anterior, con lo que se conseguirá el punto de carga eléctrica nula del volumen almacenado en el tanque. Finalmente se retira el sobrenadante limpio, una vez que se ha producido la sedimentación del catalizador en el fondo del tanque de almacenamiento.

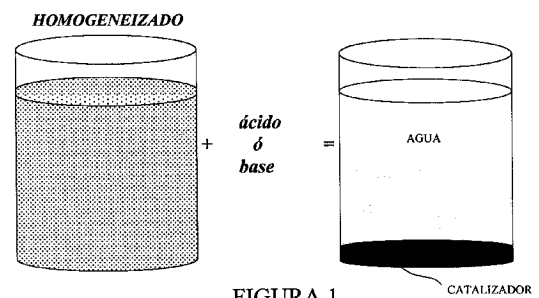


FIGURA 1

ES 2 156 094 B1

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

DESCRIPCION

Método de sedimentación de partículas semiconductoras coloidales.

La invención describe un método de sedimentación para retirar las partículas sólidas de una suspensión de un semiconductor en estado coloidal. Este método ofrece una alternativa a los procedimientos estándar de filtración de este tipo de suspensiones. El método es de especial aplicación en los procedimientos de tratamiento de aguas.

En los procesos de depuración de aguas mediante fotocátalisis (solar o artificial) se utiliza un semiconductor que, en presencia de fotones suficientemente energéticos y de agua, actúa como catalizador de reacciones de oxidación, ya que es capaz de generar radicales OH de propiedades altamente oxidantes. Cuando en el medio acuoso entran en contacto el semiconductor (fotocatalizador), la luz ultravioleta y los compuestos tóxicos en disolución acuosa, se producen reacciones de oxidación que rompen los enlaces de las moléculas tóxicas hasta su completa degradación a CO₂ e iones en disolución.

A la hora de utilizar esta tecnología para purificar aguas residuales o contaminadas existen dos posibilidades.

La primera posibilidad utiliza un catalizador soportado sobre los tubos de vidrio del reactor, y tiene la ventaja de que el agua a limpiar pasa por el reactor y, cuando el proceso de degradación ha terminado, se obtiene agua con cierto contenido en iones. El inconveniente de usar un catalizador soportado es que el área efectiva que presenta el catalizador a la disolución es muy pequeña y, por lo tanto, la eficiencia del proceso fotocatalítico es muy baja, por lo menos un orden de magnitud más pequeña que la de los procesos de fotocátalisis que usan el catalizador en suspensión coloidal.

La segunda posibilidad es utilizar las partículas de catalizador (por ejemplo un semiconductor del tipo TiO₂, TiO₂ dopado, ZnO, etc.) en suspensión acuosa (o suspensión coloidal). De esta manera la superficie activa del catalizador frente a la disolución es muy elevada y se consiguen eficiencias fotocatalíticas muy altas. Sin embargo, la gran desventaja de esta segunda tecnología es que, cuando ha terminado el proceso de degradación, separar el catalizador de la disolución resulta complicado. Es posible someterlo a simple decantación sin modificar las propiedades de la suspensión coloidal, pero es un proceso lento que, dentro del marco de la aplicación puramente comercial de la tecnología, no resulta adecuado, al necesitar tiempos de almacenamiento demasiado elevados. Otra manera de retirar el catalizador es la microfiltración. La filtración estándar no se puede aplicar dado que las partículas de semiconductor que se suelen utilizar en fotocátalisis tienen un tamaño inferior a 100 nm. La microfiltración podría ser lo más adecuado si no tuviera el gran inconveniente de su elevado coste.

Así, la patente europea EP 0 334 078 describe un método para eliminar la contaminación causada por el herbicida Bentazon en los cursos de agua mediante la mineralización de los átomos de carbono contenidos en su molécula a CO₂ pro-

vocada por la energía luminosa en presencia de TiO₂ como fotocatalizador. El método utiliza el dióxido de titanio tal cual o sobre un soporte adecuado. En consecuencia no es preciso retirar el fotocatalizador.

La patente europea EP 0 401 884, del mismo solicitante, introduce un reactor de diseño especial que mejora el rendimiento de la operación que, ahora, se hace extensiva a la depuración de sustancias contaminadoras, en general. Con este mismo objetivo de mejorar los rendimientos, se sustituye el fotocatalizador soportado por óxido de titanio, bien en forma de microesferas bien en forma de suspensión coloidal. Todos los ejemplos de realización presentados en este documento lo son en base a la utilización de microesferas, lo que es lógico si tenemos en cuenta que la superficie efectiva de estas, es tres veces superior a la que presenta el fotocatalizador en suspensión coloidal. No existe hasta la fecha un método adaptado al uso industrial que permita retirar eficaz y económicamente el dióxido de titanio de la suspensión coloidal.

El objetivo de la presente invención es el disponer de un método utilizable industrialmente que permita la separación de las partículas coloidales de fotocatalizador de tal manera que se posibilite el uso real de fotocatalizadores en suspensión coloidal en la depuración de aguas.

El método de la invención consiste en el control del pH de la suspensión coloidal, modificándolo de tal manera que se opere en el punto isoeléctrico (o de carga eléctrica nula), que es característico de cada tipo de partícula en presencia de un determinado electrolito. Este método se basa en el estudio básico preliminar de la suspensión desde el punto de vista de la estabilidad coloidal y de la carga electrocinética que presentan las partículas coloidales en el seno de la suspensión.

La ventaja esencial del método propuesto es la consecución de la sedimentación de las partículas coloidales en tanque de grandes dimensiones mediante la anulación de la carga eléctrica de las partículas, evitando que estas se repelan entre sí, lo que facilita grandemente el proceso de sedimentación. El método es sencillo, automatizable y, en consecuencia, fácilmente industrializable.

Para complementar la descripción que se acaba de realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se va a realizar una descripción detallada de la misma en base a un juego de planos que se acompaña a esta memoria descriptiva, formando parte integrante de la misma, y en donde con carácter meramente orientativo y no limitativo se ha representado lo siguiente.

La figura 1 muestra un esquema de funcionamiento del método de sedimentación.

La figura 2 representa los resultados obtenidos durante un proceso de sedimentación. Se muestran los valores de concentración relativa de partículas de dos suspensiones iguales, una fuera del punto de carga nula y otra en el punto de carga nula.

Como puede apreciarse en la figura 1, el agua tratada por fotocátalisis se almacena en un tanque apropiado, sometiéndose a un tratamiento

homogeneizado mediante la acción de agitadores convencionales. Una vez homogeneizada la mezcla de agua y semiconductor en suspensión coloidal se toma una muestra representativa del volumen total y se añade un ácido o una base hasta conseguir el punto isoelectrico o punto de carga nula. Se extrapola la cantidad de ácido o base utilizada al volumen total del tanque de almacenamiento y se añade al mismo para obtener el punto isoelectrico o punto de carga nula del volumen total almacenado. Se espera a que se produzca la sedimentación del fotocatalizador semiconductor y se retira el sobrenadante limpio, constituido por

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

agua con muy baja concentración de semiconductor, que entonces puede ser vertido libremente al cauce. El tiempo de espera para el vertido tras la sedimentación del fotocatalizador semiconductor es variable en función del volumen del tanque de almacenamiento. Una indicación de su orden de magnitud se da en la figura 2 obtenida durante ensayos reales.

El procedimiento descrito puede variar ligeramente en el caso de procesos automatizados, siempre dentro de la filosofía preconizada por el método de sedimentación descrito.

REIVINDICACIONES

1. Método de sedimentación de partículas semiconductoras coloidales en los procesos de depuración de agua mediante la utilización de un semiconductor como fotocatalizador, **caracterizado** por que consiste en desplazar el pH de la suspensión hasta el punto isoelectrico, o de carga eléctrica nula, de tal manera que se supriman las fuerzas de repulsión entre las partículas de la suspensión coloidal.

2. Método de sedimentación de partículas semiconductoras coloidales de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que el método consta de las siguientes etapas.

Almacenar la suspensión de semiconductor después del tratamiento de fotocatálisis en un tanque de almacenamiento.

Homogeneizar la suspensión mediante agitadores.

Tomar una muestra representativa del volumen total y añadir una base o un ácido hasta conseguir el punto de carga nula.

Añadir la cantidad adecuada de base o ácido, extrapolada de la etapa anterior, al tanque de almacenamiento para obtener el punto de carga nula del volumen total almacenado en el tanque.

Esperar a que se produzca la sedimentación.

Retirar el sobrenadante limpio, constituido por agua con muy baja concentración de semiconductor.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

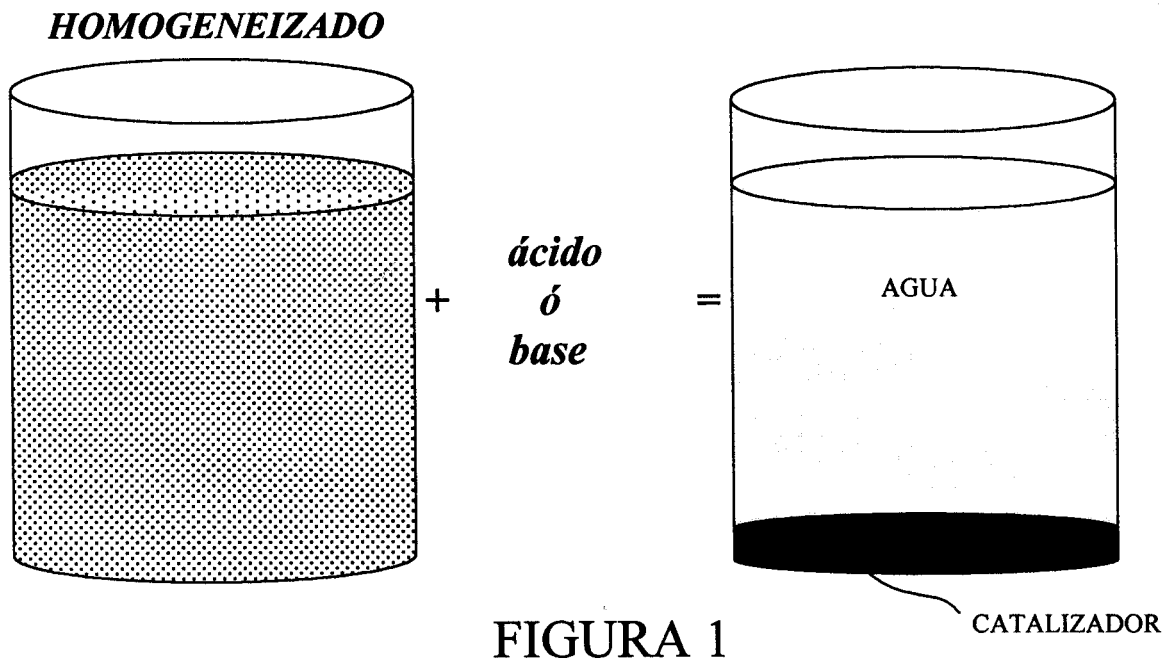


FIGURA 1

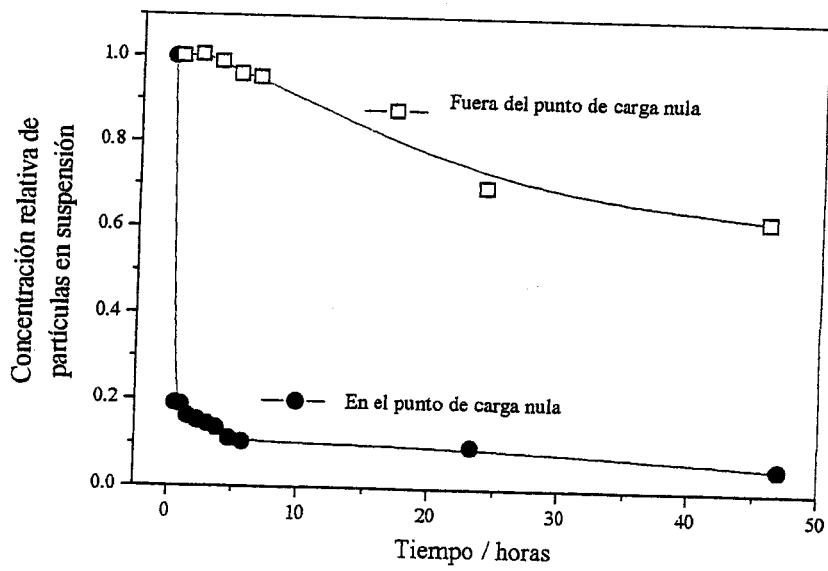


FIGURA 2



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 1/32, 1/72

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 281696 A (COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH) (14.09.1988), resumen; reivindicaciones.	1,2
A	US 5130031 A (JOHNSTON) (14.07.1992), resumen; columna 3, líneas 41-47; columna 8, líneas 23-32.	1,2
A	EP 401884 A2 (ENIRICERCHE) (12.12.1990), resumen; página 5, líneas 15-25.	1,2

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 n.º:

Fecha de realización del informe

30.03.2001

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1