UNGRIA® PATENTES Y MARCAS. FUNDADA EN 1891.

nilsa Entrada 0069/18 11/01/18 13:34

NAVARRA DE INFRAESTRUCTURAS LOCALES, S.A. (NILSA)
Avda. Barañain, 22 - Bajo
31008 PAMPLONA (NAVARRA)

Bilbao, 9 de Enero de 2018

CHG

Ref.: Solicitud de Patente de Invención en España nº P201530447
Título: "PROCESO FOTOCATALITICO EN CONTINUO PARA LA DEPURACION DE UN MEDIO LIQUIDO Y REACTOR FOTOCATALITICO PARA LLEVARLO A CABO"
Solicitante: NAVARRA DE INFRAESTRUCTURAS LOCALES, S.A. (NILSA), LEVENGER, S.L. y ADVANCED MATERIALS JTJ, S.R.O.
N/ref.: 2015-0040
S/ref.: (indicar, por favor)

Muy Sres. nuestros:

Nos complace enviarles el **Certificado-Título de Patente de Invención**, correspondiente al expediente de referencia.

Les resumimos a continuación los datos más relevantes:

- Número de solicitud: P201530447
- Número de publicación: ES2585087
- Titular: NAVARRA DE INFRAESTRUCTURAS LOCALES, S.A. (NILSA), LEVENGER, S.L.y ADVANCED MATERIALS JTJ, S.R.O.
- Enunciado: PROCESO FOTOCATALITICO EN CONTINUO PARA LA DEPURACION DE UN MEDIO LIQUIDO Y REACTOR FOTOCATALITICO PARA LLEVARLO A CABO
- Fecha de presentación: 1 de Abril de 2015
- Prioridad: no se reivindica
- Duración del registro: 20 años desde la fecha de presentación
- Vencimiento de anualidades: 30 de Abril de cada año

Quedando a su disposición para cualquier consulta o aclaración, aprovechamos la ocasión para saludarles muy atentamente.

U N G R I A
- Departamento de Patentes -

MADRID 28043 Ramón y Cajal, 78 T: 91 413 60 62 F: 91 413 64 17 ungria@ungria.es • **ALICANTE** 03002 P.º de la Explanada, 3 T: 96 514 12 13 F: 96 520 55 20 alc@ungria.es
BARCELONA 08006 Tuset, 22 T: 93 237 50 20 F: 93 237 63 64 bcn@ungria.es • **BILBAO** 48011 Pl. S. Corazón, 5 T: 94 441 80 50 F: 94 442 52 17 bio@ungria.es • **JEREZ** 11402 Cádiz, 5 T: 95 618 56 72 F: 95 618 06 30 jerez@ungria.es • **OVIEDO** 33007 Fruela, 14 T: 98 577 41 94 F: 98 522 23 07 asturias@ungria.es • **SEVILLA** 41018 Edificio Sevilla, 1 T: 95 464 15 93 F: 95 464 88 50 sevilla@ungria.es • **VALENCIA** 46002 Lauria, 6 T: 96 351 35 51 F: 96 352 88 57 levante@ungria.es • **VALLADOLID** 47001 Duque Victoria, 21 T: 98 330 64 22 F: 98 339 07 37 cyl@ungria.es • **VIGO** 36201 Colón, 18 T: 98 622 11 59 F: 98 643 00 58 vigo@ungria.es • **ZARAGOZA** 50004 Casa Jiménez, 6 T: 97 621 91 92 F: 97 622 60 27 zaz@ungria.es • **U.S.A. Ungria International, Inc.** 50 Tice Blvd. Suite 152 - Woodcliff Lake New Jersey 07677-7658 (U.S.A.) T: 201 782 18 50 F: 201 782 18 51 ungriausa@ungriausa.com

WWW.UNGRIA.ES

MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGIA Y TURISMO

Oficina Española de Patentes y Marcas

Nº SOLICITUD: **P201530447**
Nº PUBLICACIÓN: **ES2585087**
TITULAR/ES:
NAVARRA DE INFRAESTRUCTURAS LOCALES, S.A. (NILSA)
LEVENGER, S.L.
ADVANCED MATERIALS JTJ, S.R.O.

FECHA EXPEDICIÓN: 08/12/2017

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCIÓN

Cumplidos los requisitos previstos en la vigente Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes, se expide el presente TÍTULO, acreditativo de la concesión de la Patente de Invención. La solicitud ha sido tramitada y concedida con realización del Informe sobre el Estado de la Técnica y **sin examen previo** de los requisitos sustantivos de patentabilidad.

Se otorga al titular un derecho de exclusiva en todo el territorio nacional, bajo las condiciones y con las limitaciones previstas en la Ley de Patentes. La duración de la patente será de **veinte años** contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud (01/04/2015).

La patente se concede sin perjuicio de tercero y sin garantía del Estado en cuanto a la validez y a la utilidad del objeto sobre el que recae.

Para mantener en vigor la patente concedida, deberán abonarse las tasas anuales establecidas, que se pagarán por años adelantados. Asimismo, deberá explotarse el objeto de la invención, bien por su titular o por medio de persona autorizada de acuerdo con el sistema de licencias previsto legalmente, dentro del plazo de cuatro años a partir de la fecha presentación de la solicitud de patente, o de tres años desde la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial, aplicándose el plazo que expire más tarde.

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Fdo.: Ana María Redondo Mínguez
Jefe/a de Servicio de Actuaciones Administrativas
(P.D. del Director del Departamento de Patentes e I.T., resolución 05/09/2007)

MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO

Oficina Española de Patentes y Marcas

TASA en materia de Propiedad Industrial
CODIGO 511

Modelo 791

Identificación

Ejercicio: 2017
Nro Justificante: 7915114005303

Sujeto Pasivo

NIF:

Apellidos y Nombre o Razón Social:

Agente o Representante legal

NIF: A28378578

Apellidos y Nombre o Razón Social: Ungria Patentes y Marcas, S.A.

Código de Agente o Representante 0392

Autoliquidación

Titular del expediente si es distinto del pagador: NAVARRA DE INFRAESTRUCTIURAS

Modalidad Expediente: P Número 201530447 Tipo

Clave: IP00 Año: 2017 Concepto: INVENCIONES: DERECHOS DE CONCESION

Unidades: 1 Importe: 26,72

Referencia OEPM: 88169980724

90999210020018816998O724

Declarante

Fecha: 5/12/17 8:52

Firma: Ungria Patentes y Marcas, S.A.

Ingreso

Importe en 26,72 Adeudo en ☒

NRC Asignado: 7915114005303000000010

Modelo 791

(1) Solo cuando el pago se realice con cargo a la cuenta corriente del representante o agente.
(2) En el caso de que tenga asignado un número por la OEPM.
(3) En el caso de patentes europeas, se pondrá una P si es el número de publicación o una S si es el número de solicitud.

MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO

Oficina Española de Patentes y Marcas

TASA en materia de Propiedad Industrial
CODIGO 511

Modelo 791

Identificación

Ejercicio: 2017
Nro Justificante: 7915114005303

Sujeto Pasivo

NIF:

Apellidos y Nombre o Razón Social:

Agente o Representante legal

NIF: A28378578

Apellidos y Nombre o Razón Social: Ungria Patentes y Marcas, S.A.

Código de Agente o Representante 0392

Autoliquidación

Titular del expediente si es distinto del pagador: NAVARRA DE INFRAESTRUCTIURAS

Modalidad Expediente: P Número 201530447 Tipo

Clave: IP03 Año: 2017 Concepto: INVENCIONES: 3 ANUALIDAD

Unidades: 1 Importe: 18,48

Referencia OEPM: 88169980837

90999210020018816998083 7

Declarante

Fecha: 5/12/17 8:52

Firma: Ungria Patentes y Marcas, S.A.

Ingreso

Importe en 18,48 Adeudo en ☒

NRC Asignado: 791511400530300000011

Modelo 791

(1) Solo cuando el pago se realice con cargo a la cuenta corriente del representante o agente.
(2) En el caso de que tenga asignado un número por la OEPM.
(3) En el caso de patentes europeas, se pondrá una P si es el número de publicación o una S si es el número de solicitud.

(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 585 087**

(21) Número de solicitud: 201530447

(51) Int. Cl.:

C02F 1/32 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

01.04.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

03.10.2016

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

08.08.2017

Fecha de concesión:

07.09.2017

(45) Fecha de publicación de la concesión:

14.09.2017

(73) Titular/es:

NAVARRA DE INFRAESTRUCTURAS LOCALES, S.A. (NILSA) (10.0%)
Avda. de Barañain nº 22 bajo
31008 Pamplona (Navarra) ES;
LEVENGER, S.L. (70.0%) y
ADVANCED MATERIALS JTJ, S.R.O. (20.0%)

(72) Inventor/es:

LASHERAS AÑON, Ana Marta;
GÓMEZ MUÑOZ, Jairo;
BEZDICEK VONDRACKOVA, Jiri y
PROCHAZKA, Jan

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **Proceso fotocatalítico en continuo para la depuración de un medio líquido y reactor fotocatalítico para llevarlo a cabo**

(57) Resumen:

Proceso fotocatalítico en continuo para la depuración de un medio líquido y reactor fotocatalítico para llevarlo a cabo.

La presente invención se refiere a un proceso fotocatalítico en continuo para la depuración de un medio líquido caracterizado porque comprende: (a) una primera etapa de reacción fotocatalítica del medio líquido en presencia de al menos un fotocatalizador que consiste en nanopartículas de TiO_2; (b) una etapa de separación física de las nanopartículas de TiO_2, dando como resultado un sobrenadante depurado; y (c) una etapa de extracción del sobrenadante depurado y separación de las nanopartículas de TiO_2 en la etapa anterior, que son retornadas al reactor para su reutilización como fotocatalizador. Es asimismo objeto de la invención el reactor fotocatalítico para llevar a cabo dicho proceso.

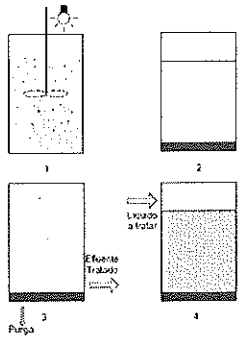


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 585 087 B1

PROCESO FOTOCATALÍTICO EN CONTINUO PARA LA DEPURACIÓN DE UN MEDIO LÍQUIDO y REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LLEVARLO A CABO

DESCRIPCIÓN

Sector de la técnica

La presente invención se refiere al campo de la depuración o depuración y purificación de un medio líquido, preferentemente acuoso. Más concretamente, se refiere a un nuevo proceso en continuo de fotocatálisis en suspensión con separación (preferentemente por sedimentación) y reutilización de TiO_2. Es asimismo objeto de la invención el reactor fotocatalítico para llevar a cabo dicho proceso.

Antecedentes de la invención

Las aguas de salida de una EDAR son aguas que deben cumplir con las especificaciones marcadas en la Directiva 91/271/CEE, pero en las que todavía existen sustancias que puedan ser contaminantes. En general, la composición de estas aguas depende fundamentalmente, por un lado, de los aportes de aguas residuales industriales al vertido urbano y, por otro, del tipo de tratamiento al que han sido sometidas en la EDAR correspondiente. A pesar de ello, se puede decir que, en general, estas aguas se caracterizan por la presencia de una gran variedad de gérmenes patógenos, trazas de materia orgánica no biodegradable por procesos biológicos, sólidos en suspensión, turbidez y contaminantes inorgánicos, no eliminados en el tratamiento de depuración.

Por otro lado, los lixiviados generados en vertederos urbanos se caracterizan generalmente por la presencia de una elevada contaminación por materia orgánica, en algunos casos no biodegradable, sólidos, coloración, así como por la presencia de contaminantes peligrosos, como metales pesados y otros compuestos bio-refractarios que dificultan o impiden su tratamiento mediante tecnologías convencionales de depuración, como pueden ser el tratamiento biológico. En algunas ocasiones su destino final es el tratamiento en depuradoras urbanas, lo que puede generar problemas operacionales graves.

Asimismo, algunas aguas residuales industriales procedentes de sectores como el farmacéutico contienen sustancias peligrosas, difíciles de eliminar por medios convencionales. En general, se emplean para su eliminación sistemas biológicos a los que

se añaden procesos de adsorción por carbón activo.

La depuración de todos estos vertidos, tanto urbanos como industriales, y de los lixiviados es clave para mejorar la calidad ambiental de los caudales receptores.

Los compuestos tóxicos orgánicos y los elementos patógenos pueden destruirse utilizando fotocatálisis UV, aunque más comúnmente el agua contaminada se desinfecta utilizando aditivos químicos tales como cloro, biocidas u otros productos químicos. También existen técnicas de adsorción sobre carbón activo, pero dichas técnicas presentan el inconveniente de producir una gran cantidad de residuos contaminados que requerirán un tratamiento posterior. Son inconvenientes conocidos que tales agentes químicos a menudo se ven dificultados en su eficiencia para destruir especies no bacterianas. Otras veces, conllevan la formación de productos secundarios no deseados tales como halógenos orgánicos sometidos a adsorción (AOX) a través de la interacción de cloro con la materia orgánica del agua. Además, el cloro y los biocidas presentan un impacto negativo sobre la calidad del agua potable y, en general, del medio ambiente.

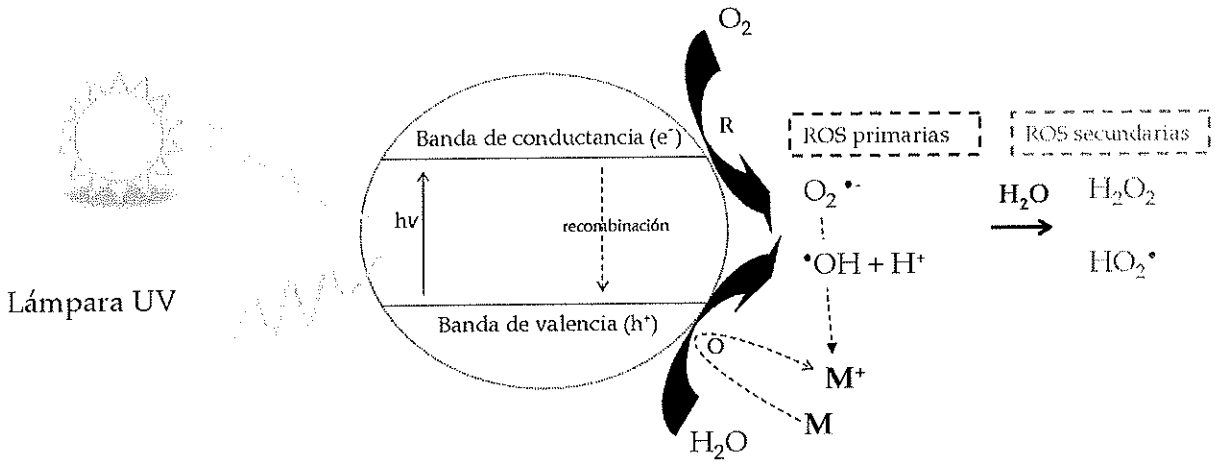
La presente invención se encuadra dentro de los "Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)" en los que se agrupa un conjunto de tecnologías que son capaces de generar especies reactivas de oxígeno (ROS), especies transitorias con alto poder oxidante y de ataque poco selectivo, que son altamente desinfectantes y degradan la mayor parte de los compuestos orgánicos (incluso los más persistentes) hasta conseguir su total mineralización o la formación de compuestos intermedios que son más biodegradables que los primeros. Las principales ROS generadas por estos procesos son los radicales hidroxilo (OH•), los radicales superóxido ($O2^{\bullet-}$), los radicales hidroperóxido (HO2•) y moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

La primera investigación y publicación sobre estos procesos fotocatalíticos para tratar contaminantes tanto en fase acuosa como gaseosa aparece en 1976 y fue realizado por Carey (Carey et al., Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16(6), 697-701). Desde entonces, el número de publicaciones/año ha crecido de manera exponencial: 30/año en los años 80, 300/año en la década de los 90, hasta los 2.000 artículos publicados en 2014. Son por tanto numerosos los trabajos de investigación que avalan la efectividad de los procesos fotocatalíticos en la eliminación de compuestos

altamente persistentes en agua. Así por ejemplo se pueden citar los trabajos realizados en relación a los pesticidas utilizados en la agricultura (Ormad M.P., et al., Ozone Science and Engineering, 2010, 32, 25-32 o Miguel, N., 2010, Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza por "Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada"); antibióticos y otros fármacos (Elmolla y Chaudhuri, Desalination, 2010, vol. 252 (1-3), pp. 46-52) o los microorganismos presentes en el agua (Rincón A.G. y Pulgarin C., Journal of Solar Energy Engineering, 2007, vol. 129, Nº1, pp. 100-110).

El catalizador semiconductor más estudiado en la actualidad en los tratamientos de radiación solar es el dióxido de titanio (TiO_2) por sus características de alta fotoactividad, bajo coste, estabilidad química y biológica e inocuidad. En la última década, los avances de la nanotecnología han permitido desarrollar nuevos productos con base de TiO_2, lo que ha aumentado significativamente la efectividad del mismo. Este hecho ha permitido reducir los costes asociados a su uso, posicionándolo de forma muy competitiva en el mercado.

A continuación se muestra el mecanismo de activación fotoinducida del dióxido de titanio con presencia de contaminantes (M) (Oppenlander T., 2003, "*Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principal reaction mechanisms, reactor concepts*", Editorial WILEY-VCH, Alemania):



Si bien la aplicación de procesos avanzados de oxidación y, en concreto, los basados en la utilización de dióxido de titanio y luz ultravioleta, podría ser una alternativa aplicable en la

eliminación de los contaminantes presentes en cualquier tipo de vertido de aguas residuales contaminadas, esta tecnología no se utiliza, a pesar de ello, a escala real. Ello es debido fundamentalmente al coste asociado, así como a las propias limitaciones relacionadas con la forma de aplicación del mismo. En este sentido, el TiO_2 es un compuesto que, tras el tratamiento, no puede ser vertido al medio ambiente por suponer un riesgo ambiental. Por ello, el desarrollo de tecnologías que permitan su fijación permanente o su rápida eliminación del agua, son la clave para resolver el principal problema operacional actualmente existente. Principalmente el uso del TiO_2 se ha desarrollado por dos vías diferentes:

- Una línea de investigación se ha centrado en el desarrollo de tecnologías que permitan la fijación de las nanopartículas de TiO_2 a una superficie material sólida que se encuentra sometida a un lavado continuo. Esta superficie sólida puede ser tanto fija, como móvil. En esta línea se puede citar la patente española ES 2269134, en la que las nanopartículas de TiO_2 se adhieren a un soporte móvil que se emplea fluidizado. El principal inconveniente de esta tecnología es la pérdida de rendimiento del proceso al verse reducida notablemente la superficie específica de contacto entre las nanopartículas de TiO_2 y el medio líquido en el que se encuentran las sustancias a depurar. Ello conlleva tener que emplear tiempos de retención mayores que si las nanopartículas no estuvieran adheridas, con el consiguiente aumento en volumen de los reactores y mayor gasto energético en iluminación y mezcla. Además, no se asegura que no se produzca el arrastre de las nanopartículas de TiO_2 debido a las dificultades que se encuentran para una fijación permanente adecuada a un soporte. Este elevado gasto energético hace poco rentable la utilización de esta tecnología a escala real en continuo;
- La segunda línea de investigación se basa en tecnologías que permitan la rápida eliminación de TiO_2 del agua mediante métodos de decantación, precipitación química o filtración para su posterior reutilización. En este sentido, los métodos existentes en la actualidad se basan por ejemplo en la adición de reactivos que conllevan una modificación en el pH (como se describe en la patente española ES 2156094) o bien modificaciones en las nanopartículas para variar su composición y conseguir así su decantación (como se describe en la patente ES 2228352). El coste de la adición de reactivos para modificar el pH o la energía necesaria para las nanofiltraciones hace inviable estos diseños a escala real. De hecho, en la patente ES 2156094 ya se menciona que no existe un método adaptado a uso industrial que permita retirar eficaz y económicamente las partículas de TiO_2.

Es por tanto objeto de esta invención presentar un nuevo proceso que, trabajando en continuo, permita recuperar las nanopartículas de TiO_2 sin necesidad de aportar aditivos externos y manteniendo la eficiencia de las nanopartículas de TiO_2 en suspensión. De este modo, se consigue reducir el tiempo de tratamiento, así como la iluminación necesaria respecto a las tecnologías existentes en el mercado. La reducción de energía al requerir una menor iluminación y un menor tiempo de retención, el no tener que añadir reactivos externos, junto con la reutilización de las nanopartículas de TiO_2, hace que este proceso a escala real para vertidos en continuo sea viable tanto económica como medioambientalmente y que, al mismo tiempo, sea competitivo frente a otras tecnologías empleadas en la actualidad.

Descripción de la invención

Es un primer objeto de la invención un proceso fotocatalítico en continuo para la depuración de un medio líquido caracterizado por que comprende:

(a) una primera etapa de reacción fotocatalítica del medio líquido en presencia de al menos un fotocatalizador que consiste en nanopartículas de TiO_2,, donde dicha reacción fotocatalítica se lleva a cabo en al menos un reactor fotocatalítico completamente agitado y con una iluminación adecuada para que se produzca el proceso de fotocatálisis. De este modo, el medio líquido entrará en contacto directo con las nanopartículas de TiO_2 activadas mediante la iluminación del reactor, las cuales oxidan y descomponen los elementos contaminantes (materia orgánica) presentes en el medio líquido hasta su conversión en H_2O y CO_2. En general, las condiciones de iluminación y los tiempos de exposición y reacción mínimos dependerán del medio líquido a tratar y, por tanto, de las sustancias comprendidas en el medio susceptibles de ser oxidadas. Estas condiciones son conocidas para cualquier experto en la materia que vaya a poner en práctica la reacción de fotocatálisis. Del mismo modo, tanto los medios de iluminación como de agitación no son limitantes para el proceso. Así por ejemplo, como medios de iluminación se pueden utilizar medios de iluminación solar o artificial, mediante lámparas solares o de iluminación UVC, UVA o VIS. Esta iluminación puede ser exterior o interior al medio líquido. Respecto a los medios de agitación, se puede emplear cualquier medio adecuado para conseguir unas condiciones de mezcla completa en el digestor como, por ejemplo, la agitación con paletas. No obstante, tal y como se ha descrito, el método de agitación no afectará al resultado del proceso, siempre y cuando se

consiga una buena distribución o suspensión homogénea de las partículas en el reactor. En relación a las nanopartículas de TiO_2, éstas pueden encontrarse contenidas en el reactor en una concentración preferentemente comprendida entre 0.5 y 2.5 g/L, y más preferentemente entre 1 y 2 g/l;

(b) una vez finalizada la reacción fotocatalítica, se lleva a cabo una etapa de separación física de las nanopartículas de TiO_2, preferentemente por decantación por gravedad sin agitación. Esta etapa se llevará a cabo durante un tiempo comprendido preferentemente entre 15 minutos y 100 minutos, dando como resultado un sobrenadante depurado. En esta etapa, además de las nanopartículas de TiO_2, decantarán otro tipo de partículas inorgánicas residuales, en caso de estar presentes;

(c) a continuación, el sobrenadante depurado es extraído y las nanopartículas de TiO_2 (separadas preferentemente mediante decantación) son retornadas al reactor para su reutilización, es decir, para poder continuar siendo utilizadas como fotocatalizador. La extracción del sobrenadante se hará de manera lo suficientemente lenta para no crear turbulencias que vuelvan a dispersar las nanopartículas.

En una realización particular de la invención el proceso puede emplearse no sólo para depurar, sino también para purificar el medio líquido a tratar.

Si bien el principal objeto de la invención se refiere a un proceso fotocatalítico operando en continuo, en realizaciones particulares de la invención el proceso podrá llevarse a cabo también en discontinuo.

Gracias al proceso descrito, objeto de la invención, es posible conseguir una recuperación de más del 95% de las nanopartículas de TiO_2 para su reutilización.

A efectos de esta patente, se entiende por nanopartícula una partícula con una dimensión inferior a 40 nm. De manera preferente, como producto fotocatalizador se podrán utilizan nanopartículas de TiO_2 inmovilizadas en nanoaglomeraciones mediante un aditivo aglutinante según se describen en la solicitud internacional WO 2009/074120. Este producto no pierde eficacia respecto al TiO_2 comercial más comúnmente utilizado en suspensión y posee la ventaja de poder reutilizarse mediante separación física en el medio líquido o acuoso, tal y como ocurre con los productos que se fijan a soportes físicos externos tanto fijos como móviles. Por lo tanto, la utilización de este producto fotocatalítico para esta

aplicación, o cualquier otro que cumpla con las mismas características, permite trabajar con el rendimiento de los productos en suspensión, pero con las ventajas de los materiales soportados, sin necesidad de aportar otros aditivos como floculantes, coagulantes, ni correctores de pH.

En una realización particular de la invención, el proceso comprenderá una etapa adicional de purga de la corriente de nanopartículas de TiO_2 que es retornada al reactor, siendo dicho reactor alimentado con nuevas nanopartículas de TiO_2. El caudal de purga será función del medio líquido a tratar.

Adicionalmente, el sobrenadante depurado extraído podrá ser enviado a una etapa adicional de filtración, en caso de que lo requiera la calidad del medio receptor, con objeto de eliminar cualquier nanopartícula residual que pudiera quedar en el sobrenadante. El tipo de filtración no será limitante, pudiendo emplearse cualquier método disponible actualmente en el estado de la técnica.

Siempre que se lleve a cabo el proceso según ha sido reivindicado se conseguirá hacer viable el proceso fotocatalítico tanto económica como medio ambientalmente a escala industrial (sin limitación de caudal) trabajando en continuo. No obstante, como se ha indicado anteriormente, el proceso también sería aplicable al tratamiento de efluentes en discontinuo. De esta manera, se soluciona un problema existente en la depuración de aguas, al conseguir un tratamiento terciario de depuración y purificación en continuo a un coste habitualmente asumible en una instalación de depuración de aguas. Hasta ahora, todos los tratamientos de fotocatálisis con TiO_2 tenían unos precios que los hacían inviables. La reutilización hasta 100 veces de las nanopartículas reduce los costes de funcionamiento y asegura el no verterlas al medio receptor, eliminando los peligros medioambientales que ello conllevaría. De igual manera, al no requerir reactivos químicos potencialmente peligrosos para el medio ambiente, se reducen adicionalmente los costes. Se trata por tanto de un proceso que no genera residuos (como los que generaría el carbón activo, comúnmente utilizado), ni subproductos peligrosos como el caso de la cloración.

Como se ha descrito, frente a las tecnologías existentes el proceso de la invención presenta, entre otras, las siguientes ventajas:

- Por un lado, permite obtener una mejor eficacia que las tecnologías que se basan en

fijar las nanopartículas de TiO_2 a una superficie material sólida que se encuentra sometida a un lavado continuo. De este modo, se consigue una retención de las mismas en el rector como si estuvieran fijadas, lo que permite retenerlas sin perder rendimiento y sin requerir costes extras para su separación. En concreto, el TiO_2 dispersado, separable y reutilizable garantiza una efectividad hasta 10 veces mayor que los productos habitualmente soportados;

- Por otro lado, permite conseguir la separación de las nanopartículas por decantación sin necesidad de añadir ningún tipo de reactivos (como floculantes, coagulantes o correctores de pH), ni nanofiltraciones complicadas.

El proceso descrito y reivindicado puede emplearse en estaciones de tratamiento de agua convencionales, bien sea de aguas residuales urbanas, aguas residuales industriales, aguas potables o aguas de refrigeración, con objeto de eliminar los contaminantes presentes en las mismas, no eliminables o muy costosamente eliminables por otros medios existentes. Entre estas sustancias, peligrosas para la salud humana y el medio ambiente, cabe destacar:

- Materia orgánica o inorgánica oxidable como amonio y DQO no biodegradables por medios biológicos convencionales en aguas residuales urbanas o industriales o productos de lixiviación de residuos;
- Microorganismos patógenos en aguas residuales, potables o de proceso, que habitualmente se eliminan por cloración o por exposición a radiación ultravioleta UV, como por ejemplo *Escherichia coli*, Salmonella o Legionella;
- Sustancias peligrosas o preferentes (entendiendo como tales las sustancias seleccionadas por presentar un riesgo significativo según se describe en la directiva 2008/105/CE, traspuesta por la legislación española según el Real Decreto 60/2011) en aguas residuales tanto urbanas como industriales, como por ejemplo, aguas procedentes de industrias farmacéuticas;
- AOX procedentes de torres de refrigeración.

Es asimismo objeto de la invención el reactor fotocatalítico para llevar a cabo dicho proceso, el cual se caracteriza por que comprende al menos una cámara de reacción, un medio de separación física (preferentemente por decantación) y un medio adecuado para la recirculación de las nanopartículas de TiO_2 separadas, con objeto de ser reutilizadas en el reactor. En caso de trabajar en discontinuo o semicontinuo, la misma cámara de reacción

podría funcionar como medio de separación de las nanopartículas de TiO_2 (decantador), disponiendo además de medios para la extracción del sobrenadante. En este caso no serían necesarios, sin embargo, los medios para la recirculación de las nanopartículas de TiO_2, ya que éstas quedarían retenidas en la propia cámara como producto decantado, pudiéndose emplear para el siguiente ciclo. En otras realizaciones, en lugar de un único equipo, podrían disponerse distintas unidades para las distintas fases del proceso, situadas una a continuación de la otra.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra el diagrama del proceso dividido en 4 fases, donde:

- (1) se corresponde con la Fase1 de oxidación avanzada o reacción fotocatalítica;
- (2) se corresponde con la Fase 2 de separación de las nanopartículas de TiO_2, preferentemente por decantación;
- (3) se corresponde con la Fase 3 de vaciado del sobrenadante; y
- (4) se corresponde con la Fase 4 o fase de llenado, durante la cual se alimenta de nuevo el reactor con el medio líquido a tratar;

La figura 2 muestra los resultados de la decantación de las nanopartículas de TiO_2 utilizadas. En ella se observa tanto la reducción de las nanopartículas de TiO_2 en el medio, como el descenso de turbidez en el mismo frente al tiempo durante una fase de decantación por gravedad;

La figura 3 muestra los resultados de la eliminación de materia orgánica frente al tiempo medida con dos sustancias orgánicas. Las primeras gráficas muestran la eliminación de cafeína y la siguiente de 2,4-diclorofenol;

La figura 4 muestra el procedimiento de recuperación y los resultados de reutilización del producto fotocatalítico (TiO_2) utilizado tras su recuperación;

La figura 5 muestra la eliminación de microorganismos patógenos medida como eliminación de Enterococos y *Escherichia coli* frente al tiempo.

Descripción detallada de la invención

Las figuras anteriores muestran los resultados de los ensayos realizados para demostrar la eficacia del proceso fotocatalítico reivindicado.

En el ensayo de los resultados que se muestran en la figura 2 el proceso fotocatalítico se llevó a cabo manteniendo en suspensión las nanopartículas de TiO_2 en una concentración

en agua de 1g/l. Una vez finalizado el proceso, las nanopartículas TiO_2 se dejaron decantar. En dicha figura 2 se puede observar la evolución de la turbidez y el porcentaje de reducción de las nanopartículas de TiO_2 en el medio acuoso a lo largo del tiempo.

La figura 3 muestra los resultados de los ensayos de eliminación de cafeína y 2,4-diclorofenol en función del tiempo a varias concentraciones de TiO_2 (de 0 a 2 g/l). Los ensayos se llevaron a cabo en una cámara solar (500 W/m^2). En dicha figura 3 se muestran los resultados obtenidos con dos productos comerciales de TiO_2 tratando 45 mg/l de cafeína en agua destilada y 100 mg/l de 2,4-diclorofenol en agua ultrapura.

La figura 4 muestra los pocentajes de eliminación de cafeína en las diferentes reutilizaciones del TiO_2 separado por decantación tratando 45 mg/l de cafeína. La reutilización se realiza según el procedimiento expuesto en la figura.

La figura 5 muestra la eliminación de Enterococos y E. Coli realizada en una suspensión bacteriana en NaCl al 0.9% en agua residual sintética. En las figuras se muestra el porcentaje de eliminación de estos parámetros con y sin partículas de TiO_2 en suspensión.

Los ensayos demuestran que, tal y como se ha descrito, el proceso reivindicado es aplicable a la utilización de cualquier producto fotocatalizador que cumpla una serie de condiciones, como las que derivan de los resultados de los ensayos según se muestran en las figuras que acompañan a la presente descripción y que se detallan a continuación:

(a) una actividad asegurada como fotocatalizador con una eliminación de materia orgánica medida como eliminación de cafeína y diclorofenol con un rendimiento de eliminación del 80% en 60 minutos para la cafeína y de un 60 % en 200 minutos para 1,2-diclorofenol, según se muestra en la figura 3;

(b) una actividad asegurada como fotocatalizador con una eliminación de al menos 6 unidades logarítmicas en 15 minutos para *Escherichia coli*, según se muestra en la figura 5;

(c) una capacidad de reutilización mínima, entendiendo como tal que se pierda menos del 10% de eficacia de las nanopartículas tras reutilizar el mismo catalizador 100 veces;

(d) una capacidad de separación por decantación mínima de un 95% en 15 minutos, según se muestra en la figura 2.

REIVINDICACIONES

1. Proceso fotocatalítico en continuo para la depuración de un medio líquido caracterizado por que comprende:

(a) una primera etapa de reacción fotocatalítica del medio líquido en presencia de al menos un fotocatalizador que consiste en nanopartículas de TiO_2, donde dicha reacción fotocatalítica se lleva a cabo en al menos un reactor fotocatalítico completamente agitado;

(b) una vez finalizada la reacción fotocatalítica, se lleva a cabo una etapa de separación física de las nanopartículas de TiO_2, dando como resultado un sobrenadante depurado;

(c) finalmente, el sobrenadante depurado es extraído y las nanopartículas de TiO_2 separadas en la etapa anterior son retornadas al reactor para su reutilización como fotocatalizador.

2. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, donde las nanopartículas de TiO_2 se encuentran contenidas en el reactor fotocatalítico en una concentración comprendida entre 0.5 y 2.5 g/l.

3. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde las nanopartículas de TiO_2 se encuentran inmovilizadas en nanoaglomeraciones mediante un aditivo aglutinante.

4. Proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la separación física se lleva a cabo por decantación.

5. Proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa adicional de purga de la corriente de nanopartículas de TiO_2 que es retornada al reactor.

6. Proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa adicional de filtración del sobrenadante depurado.

7. Proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el medio líquido contiene al menos una sustancia peligrosa o preferente según se describe en el RD 60/2011.

8. Proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el medio líquido es agua residual, potable o de proceso y contiene al menos un microorganismo patógeno para la salud humana.

9. Reactor fotocatalítico para llevar a cabo un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende al menos una cámara de reacción, un decantador y un medio adecuado para la recirculación de las nanopartículas de TiO_2 separadas en el decantador.

10. Reactor de acuerdo a la reivindicación 9, donde la cámara de reacción y el decantador se encuentran situados en serie, uno a continuación del otro.

11. Reactor de acuerdo a la reivindicación 9, donde la cámara de reacción y el decantador forman un mismo equipo.

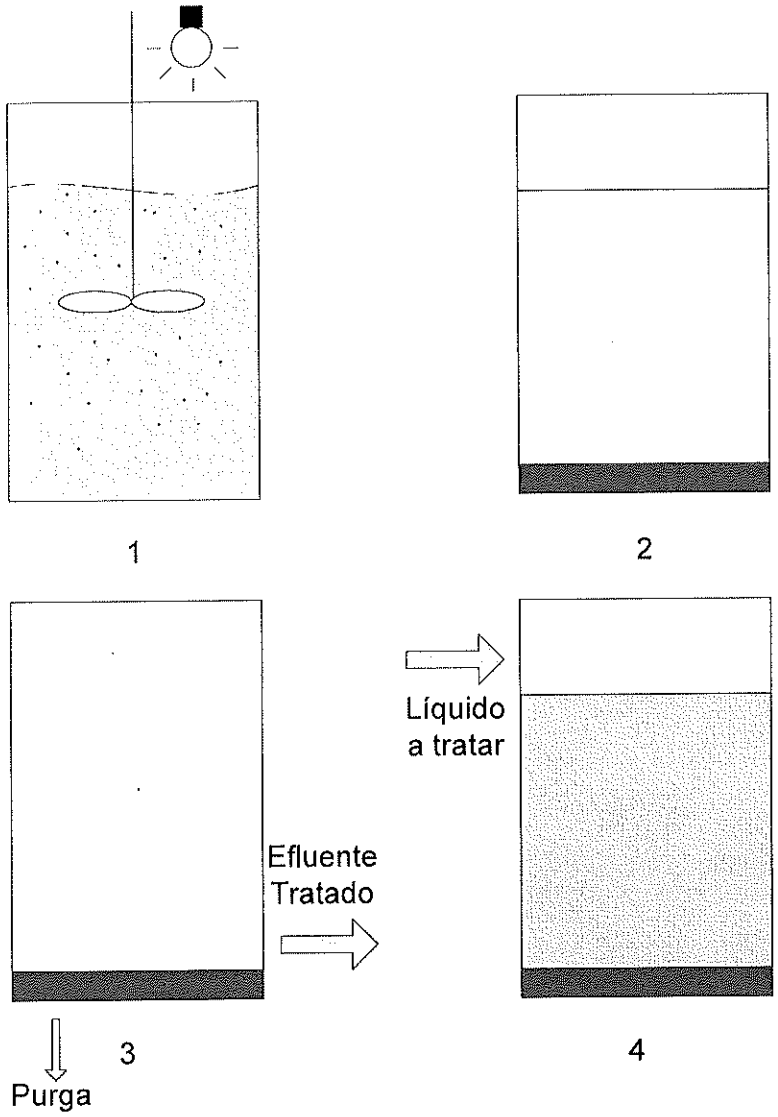


FIG. 1

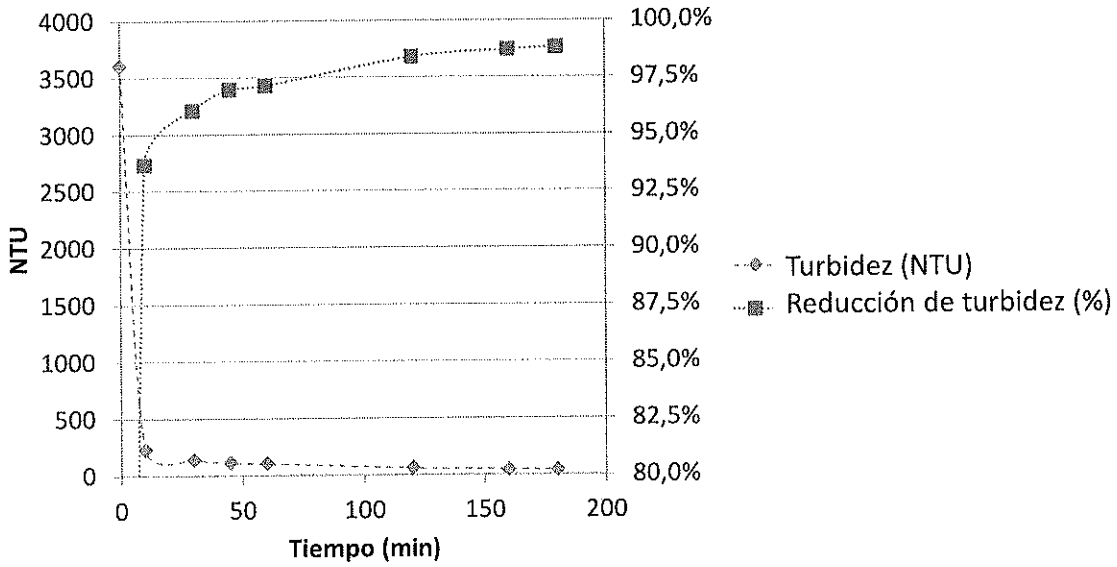
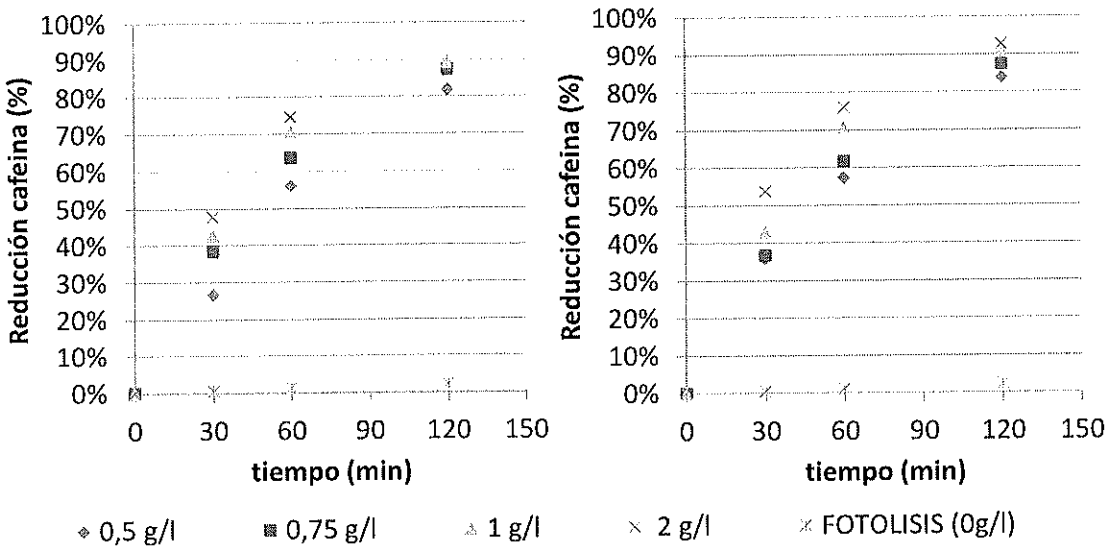

4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
NTU
100,0%
97,5%
95,0%
92,5%
90,0%
87,5%
85,0%
82,5%
80,0%
0
50
100
150
200
Tiempo (min)
Turbidez (NTU)
Reducción de turbidez (%)

FIG. 2


Reducción cafeina (%)
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
30
60
90
120
150
tiempo (min)
0,5 g/l
0,75 g/l
1 g/l
2 g/l
FOTOLISIS (0g/l)

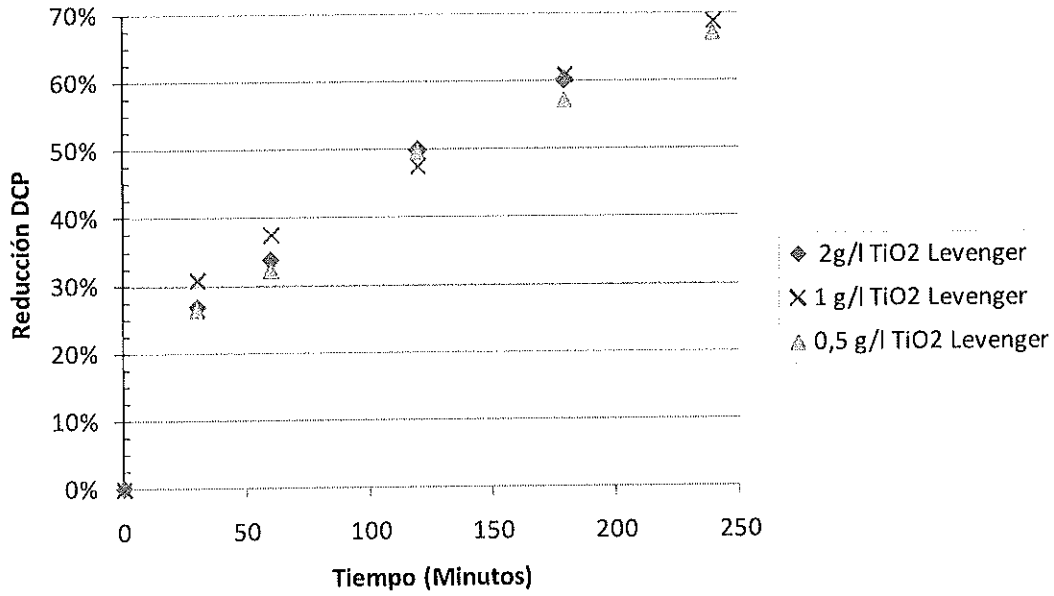
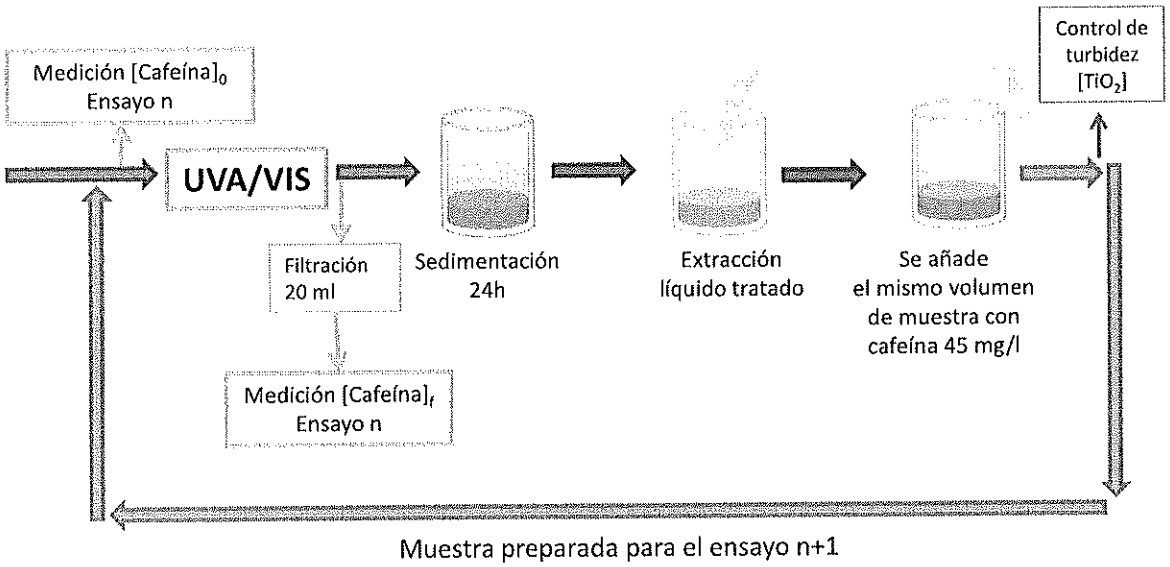

Reducción DCP
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
50
100
150
200
250
Tiempo (Minutos)
2g/l TiO2 Levenger
1 g/l TiO2 Levenger
0,5 g/l TiO2 Levenger

FIG. 3


Medición [Cafeína]$_0$
Ensayo n
UVA/VIS
Filtración
20 ml
Medición [Cafeína]$_f$
Ensayo n
Sedimentación
24h
Extracción
líquido tratado
Se añade
el mismo volumen
de muestra con
cafeína 45 mg/l
Control de
turbidez
[TiO$_2$]
Muestra preparada para el ensayo n+1

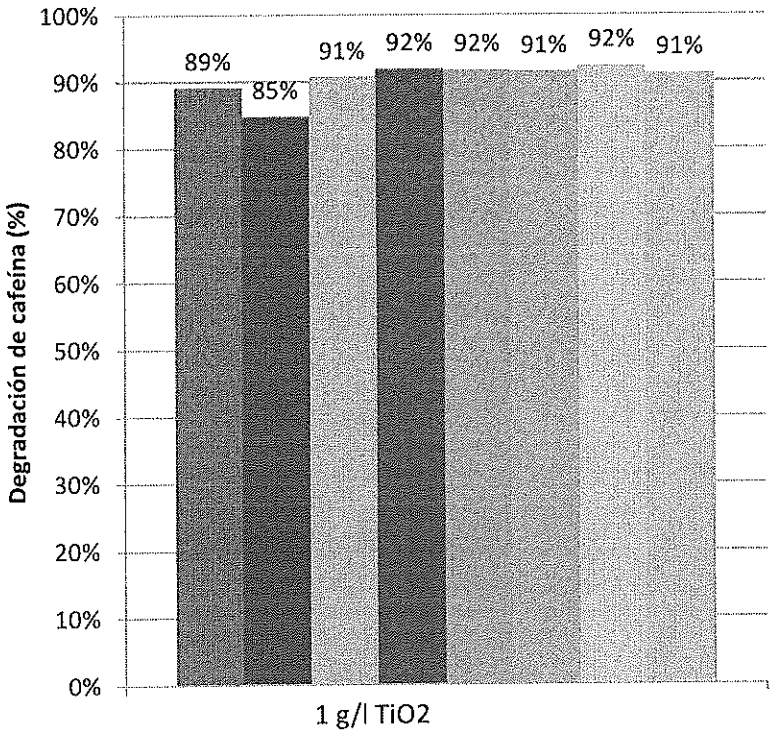

Degradación de cafeína (%)
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
89%
85%
91%
92%
92%
91%
92%
91%
1 g/l TiO2

FIG. 4

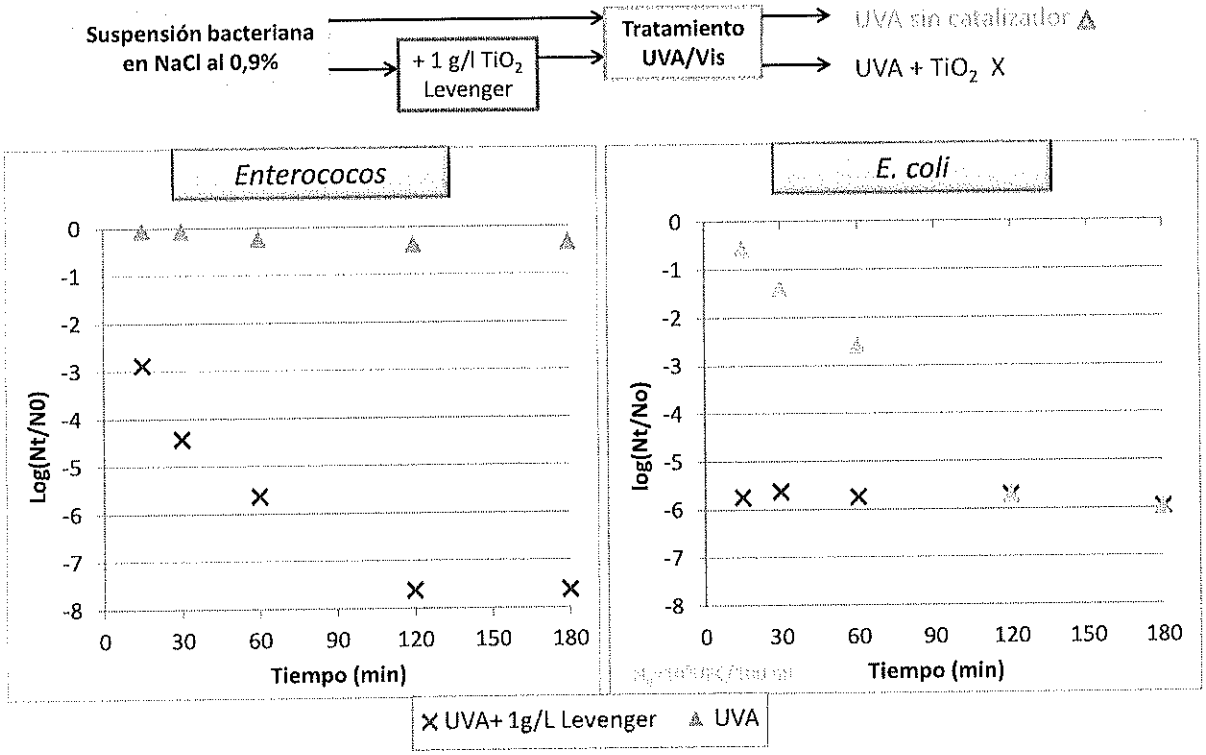

Suspensión bacteriana en NaCl al 0,9%
+ 1 g/l TiO2 Levenger
Tratamiento UVA/Vis
UVA sin catalizador
UVA + TiO2 X
Enterococos
Log(Nt/N0)
Tiempo (min)
E. coli
log(Nt/No)
Tiempo (min)
UVA+ 1g/L Levenger
UVA

FIG. 5

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201530447

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 01.04.2015

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2014151301 A1 (MARUO YUKO et al.) 05.06.2014, párrafos [0009-0010],[0023-0035]; figura 2.	1,2,4-10
Y		3
X	ES 2228352 T3 (DEGUSSA) 16.04.2005, página 2, líneas 23-44; página 2, línea 38 – página 3, línea 13; página 7, líneas 8-45.	1,2,4,7
Y		3
Y	WO 2015016779 A1 (UNIV SINGAPORE) 05.02.2015, página 2, líneas 13-35.	3
A	THIRUVENKATACHARI R et al. A review on UV/TiO2 photocatalytic oxidation process. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, Vol. 25, Nº: 1, páginas: 64-72. 2. TiO2 as catalyst, 4. hotoreactor, 6. Mode of TiO2 addition.	1-10
A	US 2012091068 A1 (PATCAS FLORINA CORINA et al.) 19.04.2012, párrafos [0014-0024]; reivindicación 13.	1-10
A	US 5275741 A (MIANO FAUSTO et al.) 04.01.1994, columna 6, línea 13 – columna 7, línea 21; ejemplo 1; reivindicación 1.	1-10

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	**Examinador**	**Página**
24.02.2016	M. González Rodríguez	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F1/32 (2006.01)
C02F1/72 (2006.01)
B01J19/12 (2006.01)
B01J21/06 (2006.01)

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

C02F, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.02.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3	**SI**
	Reivindicaciones	1,2,4-10	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-10	**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2014151301 A1 (MARUO YUKO et al.)	05.06.2014
D02	ES 2228352 T3 (DEGUSSA)	16.04.2005
D03	WO 2015016779 A1 (UNIV SINGAPORE)	05.02.2015

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un proceso fotocatalítico en continuo para la depuración de un medio líquido con tres etapas: a) reacción fotocatalítica en reactor agitado con un fotocatalizador de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2); b) separación física del catalizador; c) retorno de las nanopartículas de catalizador para su reutilización. Asimismo es objeto de la invención el reactor fotocatalítico para llevar a cabo dicho procedimiento.

El documento D01 divulga un procedimiento fotocatalítico para el tratamiento de soluciones acuosas que incluye una etapa de adición al medio de reacción de un catalizador basado en nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) en una concentración de 0.4g/l-16g/l, una etapa de reacción fotocatalítica de oxidación del contaminante (ej. arsénico) en reactor agitado con radiación de longitud de onda entre 200-400 nm, una etapa de separación de las partículas de catalizador de la fase líquida por sedimentación, y por último una etapa de recuperación de las partículas de catalizador y reutilización en la etapa de reacción. El documento divulga la utilización de tres tipos de catalizadores: nanopartículas de dióxido de titanio puro, nanopartículas de dióxido de titanio adsorbidas sobre un soporte de zeolita y nanopartículas de dióxido de titanio inmovilizadas con un aglutinante sobre esferas de cuarzo (Ver párrafos [0009-0010],[0023-0035],figura 2).

Así, las características técnicas de las reivindicaciones 1, 4-10 ya son conocidas del documento D01 y carecen de novedad (Art. 6.1 LP). Las reivindicaciones dependiente 2 recoge valores de concentración de catalizador que consiste en una selección del rango recogido en el documento D01; esta selección solo se puede considerar inventiva si el rango seleccionado presenta efectos o propiedades inesperadas en relación con el resto del rango, por lo que la reivindicación 2 aunque es nueva, no cumple con el requisito de actividad inventiva con respecto al documento D01 (Art. 8.1 LP).

Por otro lado, el documento D02 divulga un procedimiento de fotocatálisis para la depuración de medios acuosos con sustancias orgánicas como el clorofenol, el ácido dicloroacético, el tricloroetileno, o el dicloroetano, mediante una reacción en un reactor agitado sometido a radiación UV donde se utiliza un fotocatalizador en concentración 1g/l de gránulos de dióxido de titanio de 10-150 µm, que permiten una mejor separación de los sólidos de la mezcla de reacción con respecto a la utilización de nanopartículas de dióxido de titanio no granulado. Los gránulos de fotocatalizador se obtienen a partir de la dispersión de nanopartículas de dióxido de titanio en agua a la que se añaden coadyuvantes orgánicos para mejorar la morfología de las partículas, seguida de secado por pulverización (Ver página 2, línea 23-44; página 2, línea 38-página 3, línea 13; página 7, líneas 8-45).

Así, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1, 2, 4 y 7 carece también de novedad a la luz del documento D02 (Art. 6.1 LP).

La diferencia entre cualquiera de los documentos D01 ó D02 y el objeto de la invención recogido en la reivindicación 3, es la utilización de un catalizador de dióxido de titanio donde las nanopartículas se encuentran inmovilizadas en forma de nanoaglomeraciones. El problema técnico que resuelve la invención es la provisión de un procedimiento fotocatalítico de mayor eficiencia para la depuración de un medio líquido. Este problema y su correspondiente solución se encuentran ya recogidos en el documento D03, que divulga una composición de dióxido de titanio para su uso como fotocatalizador en reacciones de degradación de sustancias orgánicas en medios acuosos bajo la acción de radiación UV-visible, fabricado a partir de nanocristales de dióxido de titanio (TiO_2 4-70nm) y especies aniónicas (ej. $SO4^{2-}$) y que se presenta en forma de aglomerados o agregados con un tamaño en el rango de 0.02-5.0µm (Ver página 2, líneas 13-35). Por lo tanto resultaría obvio para un experto en la materia utilizar el catalizador recogido en el documento D03 en un procedimiento fotocatalítico de depuración de un medio líquido como cualquiera de los descritos en D01 o D02, dando como resultado el objeto de la invención recogido en la reivindicación 3 de la solicitud. En consecuencia, dicha reivindicación no cumple con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).