

Doctor:

JOSÉ LUIS SALAZAR

Director de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

REFERENCIA: Expediente **14-185633** PATENTE DE INVENCION

ASUNTO: Respuesta a requerimiento Art. 45 DA 486/2000.

**“PROCESO DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LIXIVIADOS Y AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES MEDIANTE OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA”**

1. FELIPE EDUARDO FIGUEROA CARDOZO, identificado con C.C. 16940582, abogado en ejercicio, portador de la Tarjeta Profesional No. 140.243 expedida por el Consejo Superior de la Judicatura, actuando en nombre y representación de la UNIVERSIDAD DEL VALLE, solicitante de la patente de invención tramitada en el Expediente de la referencia, mediante el presente escrito procedo a contestar el Oficio de Requerimiento 4437 del 19 de abril de 2016, notificado mediante fijación en lista del 26 de abril del mismo año.

2. REIVINDICACIONES

Con el ánimo de subsanar las observaciones indicadas por la Señora Examinadora, se presenta a su consideración un nuevo pliego reivindicatorio que consta de seis (6) cláusulas, las cuales, cumplen a cabalidad con las reglas de claridad y concisión que rigen la presentación del capítulo reivindicatorio, siendo incluidas en el nuevo capítulo las observaciones contenidas en el Oficio.

3. NIVEL INVENTIVO.

En principio, se observa respetuosamente que el Documento citado por la Señora Examinadora como D1, “Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater”, si bien divulga una nueva estrategia en el método de remoción por ozonización catalítica para la degradación de fenol de aguas residuales industriales, no constituye un antecedente relevante para ser considerado dentro del estado de la técnica cercano a la reivindicación uno.

En consecuencia, si bien en el Oficio de requerimiento se establece que, *“La diferencia entre la solicitud, definida en la reivindicación 1 y”,* en realidad, la solicitud de patente presenta grandes diferencias que conllevan a determinar que el Documento D1 no configura afectación alguna, teniendo en cuenta las consideraciones que se enuncian a continuación.

En primer término, se observa que el catalizador Utilizado en el artículo es un “nano compuesto de carbono magnético” (Magnetic carbon nano composite), heterogéneo, lo que difiere diametralmente del catalizador empleado en la solicitud de patente, donde el catalizador es un Óxido de Hierro con propiedades magnéticas inherentes a su naturaleza química.

En efecto, de manera respetuosa disintimos de la consideración establecida en el Oficio de requerimiento, puesto que en la presente solicitud de patente, a diferencia de D1, se divulga como catalizador un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4), el cual, es conocido como Magnetita.

En este sentido, se observa que en la Introducción del Documento D1, se menciona que en estudios recientes, el acoplamiento de ozono y carbón activado ha demostrado ser un método eficaz para degradar contaminantes orgánicos citando referencias importantes como las investigaciones de Moussavi et.al 2009, 2012 donde se evidencia el uso de estructuras heterogéneas de carbón involucradas en procesos de ozonización. La correspondiente Bibliografía se muestra a continuación.

a) Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. J Hazard Mater.2009;171(1–3):175–181. b) Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. Bioresour Technol.2012;119:66–71.

A su vez, el documento D1 menciona la forma como el carbono puede actuar como un adsorbente, un soporte reactivo y un iniciador de radicales libres. Además, se especifica que estos radicales libres pueden degradar una amplia variedad de contaminantes orgánicos en las aguas residuales.

En este punto, se observa que D1 divulga: *“...En este estudio, el nanomaterial de carbono se aplica como un catalizador para la ozonización heterogénea y también se determinará el potencial de la actividad catalítica, este nano-compuesto tiene propiedades superparamagnéticas que podrían ser recuperados a partir de efluentes por el campo magnético y reutilizarse varias veces, incluso sin la desactivación del catalizador” (...“In this study, carbon nano-composite was applied as a catalyst for heterogeneous ozonation and also applied for the determination of the potential of catalytic activity. This nano-composite has superparamagnetic properties that could be recovered from effluent by magnetic field and reused for several times even without deactivation of catalyst.”).*

Por lo anterior, resulta evidente la diferencia del catalizador mencionado en el documento D1 con respecto al catalizador magnético MAGNETITA (Fe_3O_4), utilizado en la solicitud de patente.

Lo anterior, es corroborado cuando en la sección de Metodología del artículo D1, se concluye que el nano compuesto evaluado fue preparado a partir de carbón activado y, que como una ventaja para la recuperación del catalizador heterogéneo, fue impregnado con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como un precursor de óxido de hierro, sin que en D1 se evidencia caracterización alguna del óxido de hierro que se depositó sobre el nano material de carbón estudiado, lo que posteriormente le dará un carácter magnético.

A su vez, el documento D1 evidencia la formación de un catalizador con las siguientes composiciones: 89,20% del catalizador sintetizado contiene carbono puro, mientras que 5,04% y 5,76% del peso total se compone de hierro y oxígeno, respectivamente.

En el caso de la invención cuya protección se solicita, el óxido de hierro utilizado (Fe_3O_4) tiene una pureza del 99% (como se evidenció con las técnicas de DRX y FTIR), siendo utilizado en estado puro durante todo el proceso de ozonización catalítica heterogénea de aguas residuales, a diferencia de una partícula depositada en una nano estructura de carbono, como la del catalizador principal del documento D1.

Así mismo, se observa que la conclusión del documento D1 se refiere a la disminución de concentración de fenol atribuida a la capacidad catalítica de un compuesto de Carbón con propiedades magnéticas provenientes del soporte "(...) Ozone molecules are first adsorbed on the functional groups of the catalyst surface followed by decomposition by AC (Active Carbon) and metal oxides including Fe_3O_4 , Afterwards, the generation of hydroxyl radicals and surface oxygenated radical species take place (...)"

Ahora bien, respecto a la comparación establecida en el Oficio (tabla de características esenciales de D1), resulta necesario resaltar que, en la mayoría de los procesos que emplean ozono, se deben utilizar técnicas como el método yodométrico que involucra yoduro de potasio (KI):

"...El ozono fue generado a partir de oxígeno puro por medio de una descarga de corona usando un generador de ozono (ARDA, Modelo COG-1A) (Tratamiento de Ozonización Catalítica, Párr.1). Los experimentos relacionados con la ozonización catalítica se realizaron en un reactor semi batch cilíndrico de acero inoxidable, (...) acoplado con otros elementos incluyendo (...) un cilindro de oxígeno puro (99,9%) (Tratamiento de Ozonización Catalítica, No menciona que el reactor cilíndrico tenga dos tubos dieléctricos)...."

Se observa que en la Tabla de comparación de características, se menciona que D1 emplea un método de generación de ozono por descarga de corona. A diferencia de D1, en el método utilizado en la invención objeto de solicitud de patente, el ozono es generado por descargas dieléctricas. No obstante lo anterior, el objeto de solicitud de protección no versa sobre los procedimientos catalíticos, (los cuales en muchas ocasiones son tomados de métodos estándares), sino que el objeto donde recaen los factores objetivos de patentabilidad lo constituye, en el presente caso, los Catalizadores heterogéneos, esto es, los nano tubos de carbono para el caso de D1, lo cual resulta totalmente diferente a la magnetita pura divulgada como catalizador heterogéneo en la solicitud de patente.

En este sentido, se observa que el documento D2, corresponde a una "Norma para la medición del ozono concentración en el gas de proceso desde un generador de ozono " ("Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator").

En el análisis realizado en el Oficio de requerimiento se establece que D2 divulga una guía para establecer un método de medición de la concentración de ozono con el propósito de determinar la tasa de producción de ozono de los generadores de ozono comerciales.

En estas condiciones, se observa:

1. Que el documento D2, es una norma estándar para medir concentración de ozono, la cual, no aporta una solución al problema técnico planteado en el Oficio a partir de D1, pues, se reitera que D1 no divulga el catalizador magnético funcionalizado en el tratamiento de lixiviados.

2. Que, si bien El documento D2, habla acerca del uso del KI para evaluar la cantidad de ozono residual, *“(...)El método de química húmeda con yoduro de potasio (KI) se basa en el principio de que el ion yoduro es oxidado por el ozono para formar yodo a medida que el gas de ozono es burbujeado a través de una solución de KI (...)”* este mismo método se encuentra citado en diferentes publicaciones como “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” y en otros métodos estándares como:

- Standard Methods Online is jointly produced by the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF).
- APHA: (301) 893-1894
- AWWA: (800) 926-7337, (1-303-794-7711, outside U.S. / Canada)
- WEF: (800) 666-0206 (1-703-684-2452 outside U.S. / Canada)
- Lide, David R., ed. (2006). CRC Handbook of Chemistry and Physics (87th ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. ISBN 0-8493-0487-3.
- Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K. (2000), Vogel's Quantitative Chemical Analysis (6th ed.), New York: Prentice Hall, ISBN 0-582-22628-7
- "Chlorine by Iodometry". National Environmental Methods Index. U.S. Geological Survey.

Lo anterior, evidencia que uso del KI para evaluar la cantidad de ozono residual, es una técnica propia de un procedimiento estandarizado. A diferencia de este tipo de procedimiento, la invención objeto de solicitud de patente de patente incorpora como solución al problema técnico, el catalizador heterogéneo (magnetita pura) con superficie funcionalizada, en un proceso de ozonización para el tratamiento de lixiviados y agua residual.

En consecuencia, de manera respetuosa se resalta que el problema técnico en ningún momento consiste en modificar el procedimiento conocido en D1 para cuantificar el rendimiento del proceso, midiendo la concentración del ozono que no reacciona, debido a que este es un procedimiento estándar citado en múltiples investigaciones como una metodología previamente establecida.

Así mismo, el elemento novedoso aportado por la invención no consiste en el proceso de transferencia del ozono residual hacia un segundo reactor a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de reactor cilíndrico.

En estas condiciones, de manera respetuosa diferimos de la postura de la señora examinadora, según la cual, *“la persona del oficio normalmente versada en la materia teniendo como documentos de partida D1 y D2 junto con su conocimiento técnico, estaría en capacidad de, en la etapa b), usar un generador de ozono con dos tubos dieléctricos y, en la etapa e), usar KI al 2% p/v y transferir el ozono residual hacia un segundo reactor a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de reactor cilíndrico, tal como los divulgados en el documento D2, en el procedimiento divulgado en el documento D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 1 de la solicitud”*, puesto que, en realidad, como se dejó expuesto en párrafos anteriores, por una parte, en ningún momento D2 revela un catalizador magnético heterogéneo del tipo magnetita empleado en la invención y, por otra parte, la configuración reportada en D1 resulta totalmente disímil a las características estructurales del sistema divulgado en la invención.

Así mismo, se predica idéntica situación respecto a las consideraciones establecidas con relación a la reivindicación 6.

Por lo anterior, dadas las marcadas diferencias entre la reivindicación 1 y el Documento D1, es dable concluir que éste último no genera un antecedente que afecte los factores objetivos de patentabilidad de la invención. En este sentido, respetuosamente se solicita analizar de nuevo la construcción del problema técnico objetivo de la solicitud, teniendo en consideración las diferencias existentes entre la reivindicación 1 y D1. En este sentido, la divulgación contenida en el Documento D2, relevante para el análisis de patentabilidad, en ningún momento constituye una solución al problema técnico planteado a partir de D1.

En consecuencia, resulta acertado concluir que la invención reivindicada, en ningún momento puede considerarse como obvia para la persona medianamente versada en la materia, partiendo, tanto del análisis del estado de la técnica cercano expuesto en el escrito de requerimiento, como del problema técnico objetivo considerado en dicho documento, puesto que no existen elementos suficientes para concluir que la persona medianamente versada en la materia, al verse enfrentada al problema técnico de la solicitud de patente, pueda hacer uso de D2 para modificar o adaptar el estado de la técnica divulgado en D1, en aras de resolver el problema de la forma reivindicada en el Expediente, pues se reitera que el método publicado en D2 dentro del sistema divulgado por D1 de ninguna manera permitiría arribar al objeto de las reivindicaciones 1 y 6 de la solicitud.

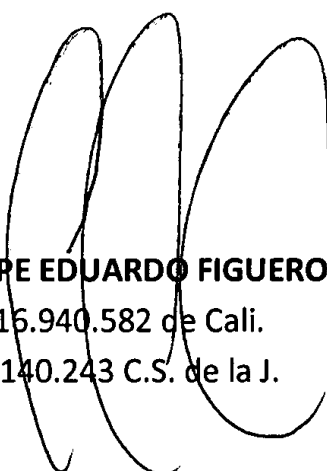
7. PETICIÓN.

En virtud de lo anteriormente expuesto, ruego a usted proceder a estudiar nuevamente el capítulo reivindicatorio que se allega al presente documento, en el cual se ajustan los requerimientos expuestos en el Oficio de Requerimiento y, en consecuencia, conceder el título de patente de invención a la solicitud **“PROCESO DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LIXIVIADOS Y AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA”** divulgada en la solicitud de patente radicada en el Expediente **14-185633** .

8. ANEXOS.

- Copia del Capítulo Descriptivo con la inclusión de las características reclamadas en la reivindicación 6 originalmente presentada con el objeto de dar soporte a la misma, según el requerimiento planteado por la señora Examinadora, reiterando que, tal como se dejó señalado en el Oficio, esta modificación no supone ampliación puesto que las reivindicaciones iniciales se presentaron con la descripción (Art. 26 D 486). Además de lo anterior, las características del sistema, definido como un conjunto de dispositivos relacionados entre sí, se encuentran soportadas en la descripción del proceso.
- Copia del nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por seis (6) cláusulas que reemplaza el anteriormente presentado y en el cual se han acogido la totalidad de las recomendaciones formuladas por la señora examinadora.

Atentamente,



FELIPE EDUARDO FIGUEROA CARDOZO
C.C 16.940.582 de Cali.
T.P. 140.243 C.S. de la J.

PROCESO DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LIXIVIADOS Y AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con un proceso de ozonización heterogénea de lixiviados y aguas residuales industriales que emplea un catalizador magnético, realizando una posterior separación de dicho catalizador aplicando un campo magnético al sistema.

PROCESO DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LIXIVIADOS Y AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuentra relacionada con el campo tecnológico del tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales contaminadas con materia orgánica y materia inorgánica asociada a carbonatos y metales pesados principalmente Cadmio, mercurio, zinc, Magnesio, manganeso entre otros, mediante ozono. La ozonización, es un proceso de oxidación avanzada, que se aplica a tratamientos de aguas residuales para contribuir a la degradación de contaminantes orgánicos, descontaminación y desodorización de los efluentes, debido a su alto poder oxidante. La presente invención incorpora un proceso de remoción de contaminantes en lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización catalítica heterogénea, a través de la adición de un catalizador magnético, susceptible de ser separado y reutilizado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La problemática ambiental de los residuos sólidos ha tomado fuerza en los últimos años, siendo reglamentado a través del tiempo su recolección, transporte, tratamiento y disposición final. Enterrar los residuos sólidos urbanos constituye una práctica ampliamente utilizada para manejar la disposición de estos desechos en rellenos sanitarios.

La generación de lixiviados se produce como resultado del sistema actual de disposición de basuras. En los rellenos sanitarios la descomposición de la materia orgánica y la infiltración de agua lluvia a través de los residuos generan estos efluentes. Por esta razón los rellenos sanitarios no pueden considerarse una solución definitiva a la disposición de residuos puesto que los lixiviados que generan pueden contaminar tanto aguas superficiales como subterráneas afectando la salud de los seres humanos y los ambientes acuáticos.

Actualmente los sistemas más utilizados para disminuir su carga orgánica y compuestos recalcitrantes, son los tratamientos fisicoquímicos tales como la coagulación, floculación, sedimentación, procesos biológicos, intercambio iónico, entre otros, los cuales suelen ser costosos con respecto a su inversión inicial, necesidades energéticas y consumo de productos químicos

Los procesos biológicos aplicados a lixiviados jóvenes, han demostrado ser muy eficaces en la eliminación de materia orgánica y nitrógeno, sin embargo, la alta concentración de compuestos recalcitrantes (principalmente ácidos húmicos y fúlvicos) tiende a limitar sus uso solo a lixiviados con características especiales (Renou et al. 2008).

Se han investigado y adaptado nuevas tecnologías limpias y eficientes, que pueden reemplazar los métodos convencionales de tratamiento, pero estos nuevos procesos no reducen de manera significativa el efecto global de generación de lodos o concentración de recalcitrantes; además, estas tecnologías resultan muy costosas para su aplicación industrial.

A pesar de que la ozonización es una técnica factible para el tratamiento de efluentes contaminados, existen ciertas limitaciones que no han permitido llevar el proceso a utilización comercial a gran escala, debido principalmente, al costo de la operación y a la baja eficiencia en la reducción de compuestos altamente recalcitrantes como ácidos húmicos y amonio por citar algunos compuestos. La ozonización catalítica heterogénea es un proceso de oxidación avanzada en el cual los agentes oxidantes, en este caso radicales hidroxilo, se generan en la superficie de un catalizador magnético aumentando la velocidad de oxidación de la materia orgánica e inorgánica presente en el efluente. Este proceso se ha utilizado en tratamiento de aguas residuales domésticas y nucleares, alcanzándose altos porcentajes de reducción de materia orgánica y remoción de metales pesados que otros procesos de tratamiento de aguas no eliminan.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante. A diferencia de las técnicas convencionales, estos procesos pueden operar a condiciones moderadas donde los otros sistemas no son factibles, además, transforman y destruyen químicamente los contaminantes hasta la mineralización (Forero et al. 2005).

Por consiguiente, se han desarrollado varios estudios para el tratamiento de efluentes de distintos orígenes pero con similar carga contaminante, en donde por ejemplo, se han oxidado pesticidas y colorantes presentes en aguas residuales (Van Leewen et al. 2009) utilizando ozono molecular y los radicales hidroxilo producidos durante la ozonización (Tizaoui et al. 2007).

Kurniawan y colaboradores (2006B), reportaron el proceso de ozonización como uno de los métodos más eficientes para degradar una gran variedad de compuestos refractarios de lixiviados. Esto se puede atribuir a la alta reactividad de radicales intermedios como los radicales libres hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), que poseen un elevado potencial de oxidación, por lo que pueden degradar rápidamente compuestos orgánicos

recalcitrantes como compuestos aromáticos, clorados y fenólicos. Asimismo, los procesos de ozonización realizados a pH entre 7 y 9, son óptimos para la conversión del 100% de nitritos en nitratos y en presencia de aireación es posible alcanzar reducciones de amonio de 0.29 mg de NH_4^+ / mg de ozono utilizado (Kurniawan et al. 2006A).

Tizaoui et al. 2007 demostraron que los procesos con ozono pueden ser más eficaces a pH alto y por la adición de peróxido de hidrógeno. La técnica combinada de ozono y peróxido de hidrógeno aumenta la degradación de lixiviados en comparación con únicamente O_3 . Tizaoui et al. 2007 en el mismo estudio reportaron que el incremento en la concentración de peróxido de hidrógeno no siempre aumenta la degradación de compuestos orgánicos y puede generar sobrecostos en la operación.

La ozonización catalítica ha sido reconocida, como una técnica eficiente para el tratamiento de aguas residuales, alcanzando altas tasas de mineralización de materia orgánica recalcitrante, incluso en la presencia de especies secuestradoras de radicales libres hidroxilo. Debra R. (2012) evaluó iones metálicos de Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+} como catalizadores del proceso de ozonización, concluyendo que la reducción de DQO más significativa se obtuvo con el ión férrico.

El ozono puede oxidar compuestos orgánicos biodegradables y no biodegradables. (Dong et.al 2013) utilizaron óxido de hierro como un catalizador heterogéneo para mejorar el proceso de ozonización de aguas residuales de destilería. Se reportaron eficiencias en cuanto a reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y color de 87% y 93% respectivamente. Los autores concluyeron que la reducción de éstos parámetros se atribuye a que los radicales libres hidroxilo generados a partir del catalizador son mucho más reactivos que la propia molécula de ozono.

Otros documentos revelados por el estado del arte y relacionados con el tema de ozonización y tratamiento de lixiviados, equipos y métodos para el análisis de las propiedades químicas y físicas de los materiales y el tratamiento de agua, aguas residuales y lodos (F24F 3/16), se relacionan a continuación:

La patente CN 1931750 divulga un proceso de tratamiento de efluentes petroquímicos y su proceso de reutilización, en el cual, el efluente petroquímico después del tratamiento convencional se trata inicialmente en un filtro de presión con el material de filtro de antracita, material de filtro de arena de cuarzo y agregando magnetita; la concentración de ozono en el efluente es de 6 a 12 mg por cada gramo de DQO retirado; posteriormente el agua se pasa por un biofiltro aeróbico con carbón activo cargado.

La patente US 5635073 A describe un proceso de descontaminación de agua que se produce agregando un material magnético, controlando la velocidad y agitación. El material es fluidizado en el medio acuoso y los revestimientos que contienen metal se

forman en las superficies de las partículas de material de soporte y en el que las partículas así recubiertas se separan del medio acuoso.

La patente US7686960 B2 se refiere a un proceso de varias etapas de la eliminación de contaminantes disueltos y sólidos en suspensión en agua residual empleando una técnica de separación magnética. El proceso incluye una primera etapa que consiste en dirigir el agua en un primer tanque donde se mezcla junto con la magnetita y el floculante. Un colector magnético recoge el flóculo, que se retira a continuación del colector. En una segunda etapa, el agua se dirige en un segundo tanque y se mezcla con la magnetita. La magnetita se recubre de un polímero. Las semillas magnéticas recubiertas reaccionan con los contaminantes disueltos en el agua. Al final Un colector magnético recoge la semilla magnética con los contaminantes adsorbidos para permitir que los contaminantes se retiren.

La patente WO 2005077835 A1 divulga un sistema y un método para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados, productos de petróleo, detergentes, fenoles, colorantes, tez, complexionates, etc. El sistema incluye un mezclador estático continuo configurado para mezclar el agua residual suministrada a la misma con reactivos deseados; un alimentador de un polvo magnético; un sistema coagulador; al menos un sistema oxidante; un sistema de floculación y un separador magnético configurado para aplicar un campo magnético a través de un efluente de las aguas residuales y la separación de los lodos magnética del agua. El método incluye la introducción de polvo de un material ferromagnético de partículas en las aguas residuales; el ajuste de un valor de un pH de las aguas residuales, para formar copos de lodo magnético en agua; y separar el lodo magnético de las aguas residuales tratadas.

La ozonización catalítica en comparación con otras técnicas convencionales es mucho más rentable en cuanto al consumo de insumos, mantenimiento de equipos asociados al proceso y, en especial, la baja producción de lodos

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra el esquema del proceso de ozonización.

La Figura 2 muestra el generador dieléctrico de ozono, en el cual, el ozono se genera por medio de una descarga de corona producida entre dos dieléctricos a través de los cuales pasa oxígeno.

La Figura 3 presenta los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos después del proceso de ozonización catalítica en el tratamiento de lixiviados.

La Figura 4 presenta los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos después del proceso de ozonización catalítica en el tratamiento de vinazas.

La Figura 5 presenta los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos después del proceso de ozonización catalítica en el tratamiento de tintas.

OBJETOS DE LA INVENCION

En un primer objeto la invención está relacionada con un proceso de descontaminación de lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización heterogénea en la que se incorpora un catalizador magnético, el cual, finalizado el proceso de ozonización, es recuperado a través de un campo magnético.

El proceso de ozonización catalítica heterogénea comprende las siguientes etapas:

- a) La recolección del agua residual directamente de su fuente;
- b) Una etapa de generación de ozono, en la cual el oxígeno previamente presurizado en un cilindro de oxígeno comercial, es sometido a una descarga de corona producida en un reactor cilíndrico de dos tubos dieléctricos.
- c) Una etapa de transferencia y distribución del ozono generado en la etapa b) al agua residual obtenida en la etapa a) a través de un difusor poroso, en donde se distribuye el ozono en el efluente durante 30 a 50 minutos.
- d) Una etapa de adición del catalizador magnético.
- e) Una etapa de transferencia del ozono residual desde el reactor cilíndrico, hacia un segundo reactor que contiene una solución de KI al 2% p/v, a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de dicho reactor;
- f) Una etapa de retiro del catalizador magnético a través de un campo magnético;
- g) Una etapa de drenaje del efluente líquido;

En un segundo objeto, la invención se encuentra relacionada con el sistema de tratamiento de aguas residuales industriales mediante ozonización catalítica heterogénea.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención divulga un método de ozonización catalítica heterogénea en el tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales, el cual incorpora al mineral conocido como magnetita como catalizador, tanto para mantener un alto rendimiento en la descomposición del ozono y la producción de radicales hidroxilo, como para minimizar la cantidad de ozono utilizado en el proceso.

En el desarrollo de la presente invención se caracterizó un lixiviado proveniente del flujo de alimentación de las piscinas de lixiviados en el Relleno Sanitario Presidente de la ciudad de Buga, Valle del Cauca.

De igual forma, se caracterizaron aguas residuales provenientes de la industria litográfica (tinta flexográfica), destilerías (vinaza).

La caracterización para todos los efluentes tratados se realizó con respecto a pH, color, turbiedad, DOC, DQO y NH_4^+ , en el que las variables controladas fueron: la concentración de ozono (17mg/L-34mg/L), tiempo (30-40 minutos), el tipo de catalizador (magnetita comercial y no comercial) y la cantidad de catalizador (0.1g/L-0.5g/L) y las variables de respuesta fueron DQO, COD, turbiedad, color y amonio.

Magnetita.

El catalizador empleado en el proceso de ozonización catalítica heterogénea objeto de la invención, esto es la magnetita, corresponde a un mineral ferrimagnético de fórmula Fe_3O_4 o $(\text{FeO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Según la nomenclatura IUPAC se denomina óxido de hierro (II, III) aunque también es denominado óxido férrico-ferroso, que se refiere a que los dos estados de oxidación de hierro se encuentran presentes en una misma estructura.

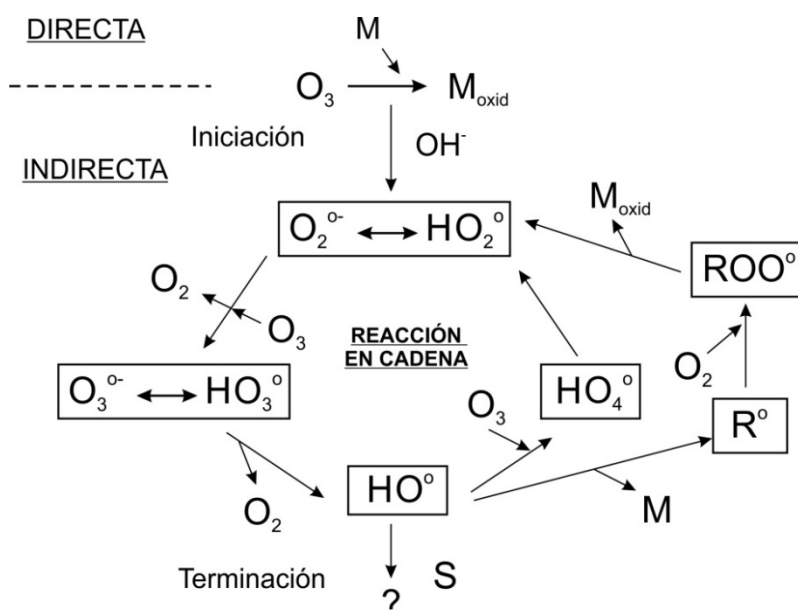
La magnetita se encuentra entre los 16 óxidos de hierro existentes, ésta posee una estructura de espinela inversa $[\text{Fe}^{3+}]_T[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{OO}}4$ (Cabrera, 2008). Industrialmente la magnetita es preparada mediante la síntesis de Massart, donde la magnetita es formada a pH superiores a 10, condiciones a las cuales la magnetita es oxidada para formar maghemita.

Generalmente, la magnetita no es estequiométrica, en cuyo caso posee una deficiencia en el catión Fe^{3+} en su estructura. Es ampliamente utilizada en numerosos procesos industriales (producción de tintas y medios de almacenamiento de información, catalizador), aplicaciones medioambientales (tratamiento de aguas), aplicaciones médicas (Contraste de IRM, drogas selectivas), entre otros.

Ozonización.

Con relación al ozono, este puede reaccionar directamente con un contaminante (M) o indirectamente por medio de los radicales hidroxilos, los productos de las reacciones (R) pueden terminar su oxidación al encontrarse con un secuestrante (S). Los mecanismos de reacción considerados se describen como se muestra en la Figura 2.3 (Evans, 1972).

A continuación se muestra el mecanismo de reacción del ozono. Donde M (contaminante), R (Producto) y S (secuestrador) (Adaptado Gottschalk y col., 2000)



Reacción indirecta del ozono. El ozono reacciona con iniciadores OH^- para formar oxidantes secundarios como radicales hidroxilo, estos a su vez reaccionan inmediatamente de forma no selectiva. El mecanismo se divide en tres partes:

- A) Iniciación de la reacción indirecta del ozono: El ión hidróxido y el ozono forman un radical superóxido $O_2^{\cdot-}$ y un radical hidroperoxil $HO_2^{\cdot}$ como se muestra en la ecuación 2.1



El radical hidroperoxil se encuentra en equilibrio ácido-base, ($pK_a = 4.8$)



- B) Reacción en cadena de la reacción indirecta del ozono: El anión radical de ozono formado por la reacción entre el ozono y el anión radical súper peróxido se descompone inmediatamente en un radical $OH^{\cdot}$. Como se indica en las ecuaciones 2.3 a 2.5:



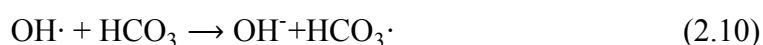
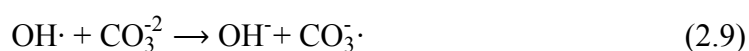
El radical hidroxilo ($\text{OH}^\cdot$) reacciona con el ozono como se muestra en las ecuaciones 2.6 y 2.7:



Con los productos de la reacción 2.7 se inicia de nuevo la reacción en cadena (ver ecuación 2.1). Las moléculas orgánicas pueden también actuar como promotores debido a grupos funcionales que reaccionan con $\text{OH}^\cdot$ para formar radicales como se muestra en la ecuación 2.8.



C) Terminación de la reacción indirecta del ozono: Algunas sustancias orgánicas e inorgánicas reaccionan con el radical $\text{OH}^\cdot$ para formar radicales secundarios los cuales no producen $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot$ como lo indica las ecuaciones 1.9 a 1.11

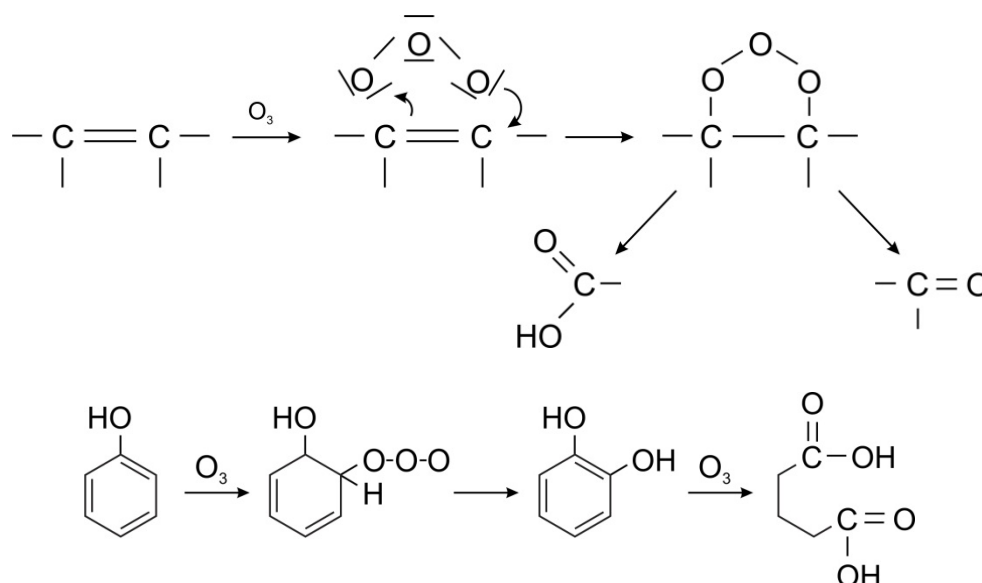


Otra posibilidad para terminar la reacción es la reacción de dos radicales:



La oxidación directa de contaminantes por ozono es una reacción selectiva con bajos valores en las constantes de reacción, están en el orden de $1 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

El ozono molecular reacciona con el enlace insaturado debido a su estructura bipolar por un rompimiento del enlace representado en el mecanismo de Criegee que se muestra a continuación:



Mecanismo de Criege. Posibles reacciones acuosas con ozono (Adaptado Gottschalk, C., Libra J.A. 2000)

En el esquema del proceso de ozonización de la Figura 1, el oxígeno presurizado proveniente de un cilindro se convierte a ozono en un equipo generador de ozono a escala laboratorio, construido en la Escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad del Valle. Las características del generador son las siguientes:

- Voltaje (Corriente Alterna): 120 V
- Voltaje de la fuente (Corriente Directa), 4 valores de salida de tensión: 20 a 40, 40 a 60, 60 a 80 y 80 a 100 V
- Área de electrodos: 32.24 cm^2
- Espesor del dieléctrico: 0.18 mm
- Distancia entre electrodos: 0.36 mm

El ozono se genera por medio de una descarga de corona producida entre dos dieléctricos a través de los cuales pasa oxígeno como se muestra en la Figura 2.

Este equipo utiliza tubos dieléctricos de poco diámetro y es capaz de generar hasta 14% de ozono a partir de oxígeno. El sistema de ozonización incorporado en la presente invención utiliza difusores porosos para transferir el ozono generado al agua que se va a tratar.

El proceso de ozonización se lleva a cabo en un reactor cilíndrico de 35 cm de altura y 10 cm de diámetro el cual contiene un difusor poroso que permite distribuir uniformemente el ozono en el efluente. El reactor posee en su parte lateral (manguera transparente) la salida de ozono residual que se dirige hacia la trampa de ozono, la cual permite cuantificar el rendimiento de la operación.

El flujo del oxidante se regula mediante un rotámetro y se dirige hacia un recipiente de vidrio que contiene el agua residual a tratar; en este, el ozono se distribuye de manera uniforme mediante un difusor de vidrio poroso. Para cuantificar el rendimiento del proceso el ozono que no reacciona se dirige hacia un recipiente posterior (trampa de ozono) que contiene una solución de yoduro de potasio al 2% en peso.

La trampa de ozono Contiene una solución al 2% de KI con un volumen igual al tratado en el reactor principal donde se ozoniza el agua residual. El ozono que no alcanza a reaccionar oxida la solución de KI generando I_3^- como se muestra en la siguiente ecuación:



Para llevar a cabo el proceso de ozonización se utilizó un cilindro de oxígeno comercial con una pureza del 99.5%, provisto con un regulador de presión y dos indicadores correspondientes a la presión del cilindro (0- 4000 psi) y presión de salida (0- 200). El flujo de oxígeno se controla con el regulador en un valor de 40 psi y se dirige hacia el ozonizador mediante una línea de teflón de ¼ de pulgada. La tasa de flujo de entrada de oxígeno al equipo se fija mediante una válvula de acero inoxidable y el rotámetro de vidrio previamente calibrado, dispuesto en la parte frontal del ozonizador.

Del ozonizador se obtiene un flujo de oxígeno- ozono que pasa directamente al reactor mediante una línea de teflón de ¼ de pulgada y se distribuye para mejorar la transferencia de masa en un filtro de vidrio poroso que genera burbujas entre 60 y 80 μm de diámetro.

Después del proceso de ozonización catalítica se procede a separar la magnetita del efluente tratado utilizando un campo magnético. Se utiliza un imán para generar un campo magnético y así atraer las partículas metálicas, luego se drena el efluente líquido en otro recipiente. De esta forma, se recupera el catalizador una vez terminado el proceso de ozonización catalítica.

Después de recuperado el catalizador, se puede someter a un proceso de descontaminación para reutilizarse.

En un segundo objeto, la invención reclama el sistema de tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización catalítica heterogénea, el cual comprende los dispositivos que se describen a continuación.

En primer término, un generador de ozono compuesto por dos tubos de descarga dieléctrica. Se utilizó un generador de ozono a escala laboratorio, construido en la Escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad del Valle. Las características del generador son las siguientes:

- Voltaje (Corriente Alterna): 120 V
- Voltaje de la fuente (Corriente Directa), 4 valores de salida de tensión: 20 a 40, 40 a 60, 60 a 80 y 80 a 100 V
- Área de electrodos: 32.24 cm²
- Espesor del dieléctrico: 0.18 mm
- Distancia entre electrodos: 0.36 mm

El ozono se genera por medio de una descarga de corona producida entre dos dieléctricos a través de los cuales pasa oxígeno.

A su vez, el sistema cuenta con un reactor cilíndrico compuesto por un difusor poroso de vidrio y un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal. El proceso de ozonización se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de 35 cm de altura y 10 cm de diámetro el cual contiene un difusor poroso que permite distribuir uniformemente el ozono en el efluente (aguas residuales industriales o lixiviados).

El reactor posee en su parte lateral (manguera transparente) la salida de ozono residual que se dirige hacia la trampa de ozono, la cual permite cuantificar el rendimiento de la operación.

A este reactor cilíndrico se le adiciona un catalizador magnético del tipo magnetita Fe_3O_4 o $(\text{FeO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. El catalizador fue sintetizado y caracterizado en el laboratorio de Ingeniería química de la Universidad del Valle.

El sistema comprende además un segundo reactor cilíndrico que contiene una solución de KI al 2% p/v que permite cuantificar la cantidad de ozono que no reaccionó durante el proceso. Este reactor presenta las mismas características que el primer reactor y se emplea para cuantificar el rendimiento del proceso, por cuanto el ozono que no reacciona, se dirige hacia un recipiente posterior (trampa de ozono) que contiene una solución de yoduro de potasio al 2% en peso.

La Figura 1 muestra el esquema del proceso de ozonización empleado en la invención. El oxígeno presurizado proveniente de un cilindro se convierte a ozono por medio de una descarga de corona producida entre dos dieléctricos a través de los cuales pasa oxígeno en un equipo ozonizador diseñado y construido en un laboratorio local.

El flujo del oxidante se regula mediante un rotámetro y se dirige hacia un recipiente de vidrio (reactor cilíndrico) compuesto por un difusor poroso de vidrio y un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal; en este, el ozono se distribuye de

manera uniforme mediante un difusor de vidrio poroso. A continuación se agrega el catalizador magnético. Para finalizar, se cuantifica el rendimiento del proceso; el ozono que no reacciona, se dirige hacia un recipiente posterior (trampa de ozono) que contiene una solución de yoduro de potasio al 2% en peso

EJEMPLO 1.

A efectos de emplear la ozonización como proceso de oxidación avanzada aplicado al tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales, para contribuir significativamente a la reducción de contaminantes orgánicos, decoloración y desodorización de efluentes, se utilizó magnetita como catalizador heterogéneo en el proceso de ozonización de tres muestras de agua residual provenientes de la industria litográfica (tinta flexográfica), destilerías (vinaza) y relleno sanitario (lixiviado); realizando una posterior separación del catalizador aplicando un campo magnético al sistema.

Durante el proceso se utilizó un flujo de 4.2 L h^{-1} de ozono producido en un generador DBD-1 de descarga dieléctrica. Durante 40 minutos se realizó la ozonización de 250 ml tanto de lixiviados como de las aguas residuales industriales mencionadas, en un reactor intermitente con un difusor poroso en su interior, permitiendo así el burbujeo del ozono y un mezclado uniforme.

Se utilizaron 0.3 g/L de magnetita (Fe_3O_4) como catalizador, la cual se mantuvo dispersa en el agua residual por medio de la corriente de ozono. La salida superior de este reactor se conectó a una trampa de KI al 2% p/v, con el fin de cuantificar el porcentaje de ozono sin reaccionar.

Después del proceso de ozonización catalítica se procedió a separar la magnetita de cada uno de los efluentes utilizando un campo magnético, lo que permitió la recuperación del catalizador y su consecuente reutilización.

Las mediciones de color aparente fueron realizadas en la escala Pt/Co para sucesivas diluciones de cada efluente sin filtrar, en un espectrofotómetro SHIMADZU UV 1800 a una longitud de onda de 340 nm. La turbidez fue medida en un tubímetro HACH 2100 de 0-4000 NTU con una precisión de $\pm 5\%$. La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó mediante el método de reflujo cerrado y colorimétrico según el Standard Methods 5220 D en muestras diluidas con agua desionizada. El Carbono orgánico total (COT) se midió en el analizador Shimadzu TOC-VCPH siguiendo la norma estándar 5310 B. Para los lixiviados se midió el amonio (NH_4^+) por medio de un Kit para Spectroquant Pharo 3000 en un rango de 0.010-3.00 mg/L.

Todos estos equipos se encuentran disponibles en el laboratorio de docencia e investigación de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle.

La caracterización fisicoquímica inicial de los efluentes se muestra en la tabla 1:

Efluente	Color (Pt/Co)	Turbiedad (NTU)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Amonio (mg/L)
Lixiviado	1983.8	54.9	235.5	2500	470.2
Tinta	10163.8	288.6	42012.5	78987.1	-
Vinaza	590.5	3550	49605	75992.1	-

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos iniciales medidos en los lixiviados y en los efluentes industriales.

El pH de las muestras fue medido con un ph-metro marca Multi-Parameter Waterproof Handheld Meters Eijkelkamp PC 650 . El equipo se calibró con soluciones buffer de pH: 4, 7 y 10. La medición de pH se realizó antes y después del tratamiento de ozonización con el fin de monitorear las variaciones en función del tiempo.

Para medir el carbono orgánico disuelto (COD) (expresado como carbono orgánico no purgable) se utilizó un equipo marca SHIMADZU TOC VCPH Total Organic Carbone Analyzer . Las muestras se prepararon y analizaron según el método estándar de análisis 5310-B (Standard Methods 2005). Las muestras se filtraron con membranas de 0.45 µm para asegurar que sea efectiva la medida de COD.

Se utilizó un reactor para digerar por 120 minutos a 150°C ± 2°C las muestras para la respectiva medición de la demanda química de oxígeno como se establece en el método estándar 5220 (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005).

A su vez, se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV 1800, para medir color, amonio, cloruros y DQO que involucran determinación de absorbancia a distintas longitudes de onda.

Se utilizó una balanza analítica Denver Instrument, modelo AS60/220/C2 (± 0.1 mg). En este equipo se pesaron todos los reactivos requeridos para preparar las soluciones de los diferentes procedimientos y métodos.

Se utilizó el espectrofotómetro de infrarrojo FT/IR Jasco, con una celda ATR para analizar los compuestos remanentes en el catalizador después del proceso de oxidación.

Se realizó la comparación del proceso convencional de ozonización respecto a la ozonización catalizada con magnetita. Para lixiviados, (Figura 3), se aprecian

diferencias considerables en cuanto a la remoción de amonio y color; en los parámetros restantes se reportan remociones similares. En vinazas, (Figura 4), las reducciones en COT y DQO son notablemente mayores después del proceso de ozonización catalítica. Diferencias apreciables se evidencian en tintas, (Figura 5), puesto que la reducción de parámetros como DQO, Turbiedad y color se mejoran notablemente después de introducir magnetita como catalizador al proceso.

En la tabla 2 se reportan los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos después del proceso de ozonización catalítica.

Efluente	Color (Pt/Co)	Turbiedad (NTU)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Amonio (mg/L)
Lixiviado	372.5	7.9	211.8	387.6	18.75
Tinta	227.3	29.3	272.6	445.0	-
Vinaza	228.3	4.24	1014	638.14	-

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados y efluentes industriales tratados

Aunque la presente invención ha quedado descrita con las realizaciones preferentes mostradas, queda entendido que las modificaciones y variaciones que conserven el espíritu y el alcance de esta invención se entienden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

CAPÍTULO REIVINDICATORIO MODIFICADO

1. Un proceso de ozonización catalítica heterogénea para la descontaminación de lixiviados y aguas residuales provenientes de industrias gráficas o agroquímicas que comprende:
 - a) Una etapa de generación de ozono, en la cual el oxígeno es sometido a una descarga de corona producida en un generador de dos tubos dieléctricos;
 - b) Una etapa de transferencia y distribución del ozono generado en la etapa a) con una concentración entre 17 - 34 mg/L, a los lixiviados o aguas residuales industriales a través de un difusor poroso de vidrio, en donde se distribuye el ozono a los lixiviados o aguas residuales industriales durante 30 a 50 minutos, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en un reactor cilíndrico;
 - c) Una etapa de adición del catalizador magnético magnetita Fe_3O_4 o $(\text{FeO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;
 - d) Una etapa de transferencia del ozono residual desde el reactor cilíndrico, hacia un segundo reactor que contiene una solución de KI al 2% p/v, a través de un mecanismo del tipo manguera ubicado en la parte lateral de dicho reactor;
 - e) Una etapa de retiro del catalizador magnético a través de un campo magnético;
 - f) Una etapa de drenaje del efluente líquido;
2. Proceso de ozonización de la reivindicación 1 caracterizado porque en la etapa a) la generación de ozono comprende un flujo de $0,3 \text{ L min}^{-1}$ distribuido en el reactor cilíndrico.
3. Proceso de ozonización de la reivindicación 1 caracterizado porque en la etapa a) el flujo de oxígeno se dirige hacia el reactor mediante una línea de teflón de $\frac{1}{4}$ de pulgada y se distribuye en un filtro de vidrio poroso que genera burbujas entre 60 y 80 μm de diámetro.
4. Proceso de ozonización de la reivindicación 1 caracterizado porque en la etapa b) el efluente presenta un volumen de 250 ml tratados durante 30 a 50 minutos en el reactor cilíndrico.
5. Proceso de ozonización de la reivindicación 1 caracterizado porque la concentración de catalizador magnético adicionado en la etapa c) se encuentra entre 0,3mg/L-0,5mg/L.

6. Un sistema de tratamiento de lixiviados y aguas residuales industriales mediante ozonización catalítica heterogénea caracterizado porque comprende:
- a) Un generador de ozono compuesto por dos tubos de descarga dieléctrica;
 - b) Un reactor cilíndrico compuesto por un difusor poroso de vidrio y un mecanismo de salida del tipo manguera en su parte transversal;
 - c) Un catalizador magnético del tipo magnetita Fe_3O_4 o $(\text{FeO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ adicionado al reactor cilíndrico b);
 - d) Un segundo reactor cilíndrico que contiene una solución de KI al 2% p/v que permite cuantificar la cantidad de ozono que no reaccionó durante el proceso.