

MÉTODO DE REGENERACIÓN DEL MATERIAL MAGNÉTICO UTILIZADO PARA LA RETIRADA DE MICROPLÁSTICOS DE MATRICES ACUOSAS POR VÍA MAGNÉTICA

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la regeneración del material magnético empleado en la separación de microplásticos de matrices acuosas por vía magnética. El procedimiento también permite la obtención de microplásticos libres de material magnético. Consta fundamentalmente de la ruptura de los agregados de material magnético-microplástico mediante su tratamiento con una disolución acuosa salina concentrada, y la posterior separación por densidad y/o aplicación de campo magnético de ambos tipos de sólidos.

15 Antecedentes de la invención

Las excelentes propiedades de los plásticos, entre las que destacan su fácil moldeo, su elevada resistencia mecánica y química y su bajo coste, han favorecido su amplia utilización tanto por la industria como por el conjunto de la sociedad. Desde el desarrollo de los primeros polímeros sintéticos a mediados del siglo XX, su producción no ha parado de crecer. En 2019, la producción global de plásticos alcanzó los 370 millones de toneladas (PlasticsEurope, 2020), y se espera que la fabricación se duplique en los próximos veinte años (MacArthur, D.E. et al., The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics. World Economic Forum. (2016)). Aunque la utilidad del plástico es indiscutible, la generación de residuos plásticos, y su inadecuada gestión, representa un importante problema ambiental.

La retirada del plástico, cuando este presenta un gran tamaño, no es problemática; sin embargo, el plástico se va rompiendo con su uso generando fracciones plásticas de pequeño tamaño que son más difíciles de retirar, especialmente cuando estos tienen un diámetro de milímetros. Los microplásticos, definidos como partículas de plástico de tamaño inferior a 5 mm (Bergmann, M. et al., Marine Anthropogenic Litter (2015) Springer), son los restos de plástico cuya presencia se encuentra más extendida en el medio ambiente. Se han encontrado microplásticos en prácticamente todos los ecosistemas de la Tierra, incluyendo aguas continentales y marinas, sedimentos, aire y

suelos (Grbic, J. et al., Environmental Science and Technology Letters 6 (2019) 68-72). Consecuentemente, también están presentes en los organismos (Cole, M. et al., Nature Scientific Reports 4:4528 (2014) 1-8; Wieczorek, A.M. et al., Environmental Science and Technology 53 (2019) 5387-5396), fundamentalmente en los acuáticos, por lo que existe una importante preocupación por los daños potenciales que su presencia puede ejercer tanto en el ser humano como en la fauna (Wright, S.L. et al., Environmental Science and Technology 51 (2017) 6634-6647; Cox, K.D. et al., Environmental Science and Technology 53 (2019) 7068-7074).

- 10 De acuerdo con estudios recientes (ES 2 796 998 A1 y WO 2020/240069 A1 y Grbic, J. et al., Environmental Science and Technology Letters, 6 (2019) 68-72), la separación de microplásticos del agua resulta altamente eficaz mediante su interacción con partículas magnéticas y la posterior aplicación de un campo magnético con independencia de la naturaleza y tamaño de los microplásticos. Este método presenta importantes ventajas
- 15 respecto a los métodos convencionales de filtración aunque conlleva un consumo relativamente elevado de material magnético y genera inevitablemente un residuo (agregados de microplásticos con las partículas magnéticas). Por otra parte, en el caso de emplear la separación magnética como método de análisis de los microplásticos presentes en matrices acuosas, la generación de agregados microplástico-material
- 20 magnético lleva aparejada un aumento de la densidad de los microplásticos, lo que lo que limitaría su posterior separación por densidad del resto de sólidos presentes en el agua (y que también hubieran interaccionado con el material magnético). Asimismo, dificultaría también la caracterización posterior de los microplásticos, pues estarían formando parte de agregados, y el material magnético podría interferir en los análisis.
- 25 Hasta el momento, no se ha encontrado ningún procedimiento en la literatura que permita la ruptura de los agregados microplástico-material magnético y la separación de ambos tipos de sólidos. Es posiblemente por este motivo por el que la separación magnética de los microplásticos del agua para su cuantificación y caracterización no ha sido explorada hasta la fecha. También supone una importante limitación para el empleo
- 30 a gran escala de esta tecnología en el tratamiento de aguas.

A la vista de estos antecedentes, el desarrollo de un procedimiento que permita la ruptura de los agregados microplástico-material magnético formados y la separación de ambos tipos de sólidos con independencia de su composición y tamaño, de manera

eficaz, rápida, respetuosa con el medio ambiente y económicamente rentable representaría un hallazgo crucial en este campo.

Sumario de la invención

5

De forma inesperada, los inventores han descubierto que se puede romper los agregados de microplásticos y material magnético de hierro y así separar ambos tipos de sólidos. Esta separación es útil, por ejemplo, para facilitar la caracterización posterior de los microplásticos. También lo es para lograr la regeneración del material magnético de hierro con el fin de que pueda ser reutilizado en el sistema de tratamiento de aguas. La separación de los constituyentes que forman los agregados magnéticos es algo que hasta el momento no ha sido reportado en la literatura y que presenta un destacado interés. Inesperadamente, los inventores han descubierto que la introducción de estos agregados de microplásticos con el material magnético de hierro en una disolución salina fuertemente concentrada permite romper la interacción que los une y, por tanto, separar completamente el material magnético de hierro de los microplásticos.

Tal como se muestra en los ejemplos, la ruptura de los agregados microplástico-material magnético de hierro fue muy eficaz, lográndose rendimientos de recuperación superiores al 99,0% con independencia de la naturaleza del plástico y de su tamaño. Además, los microplásticos recuperados estaban completamente limpios de material magnético. El procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso ya que también permite la ruptura de los agregados de partículas sólidas de naturaleza orgánica no plásticas-material magnético de hierro, lográndose rendimientos de recuperación de material magnético superiores al 99,0% con independencia de la naturaleza de las partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica y de su tamaño. La caracterización del material magnético recuperado permitió confirmar que el sólido no sufrió ningún cambio significativo en su composición, tamaño y cristalinidad. De hecho, el material magnético de hierro recuperado se empleó de nuevo en el sistema sin apreciarse ninguna pérdida de eficacia. Otra ventaja adicional del procedimiento de la presente invención es que todos los reactivos utilizados son respetuosos con el medio ambiente. Asimismo, es importante destacar la simplicidad del equipamiento requerido y el bajo coste de los materiales y reactivos utilizados. Por último, los métodos han mostrado una alta reproducibilidad en los resultados obtenidos.

35

Por ello, en un primer aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento de ruptura de agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, preferiblemente de agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro, comprendiendo el procedimiento:

- 5 a) proveer los agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, preferiblemente agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro,
- b) introducir los agregados de la etapa a) en una disolución salina acuosa para romper los agregados, en donde la sal de la disolución salina acuosa se selecciona del grupo
 - 10 que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaCl , NaI , ZnBr_2 , ZnCl_2 , y mezclas de las mismas, y en donde la concentración de sal de la disolución salina acuosa se encuentra en el rango de 10 g/L a 1000 g/L, y
 - c) opcionalmente separar las partículas de material magnético de hierro de las partículas de naturaleza orgánica por aplicación de un campo magnético y/o separación por
 - 15 densidad.

En un segundo aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento de ruptura de agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica según el primer aspecto que comprende además la caracterización de las partículas de

20 naturaleza orgánica y/o la recuperación del material magnético de hierro.

Descripción de las figuras

Figura 1: Distribución de tamaños de partícula del mineral magnético de hierro

25 (magnetita) utilizada en los ejemplos.

Figura 2: Imágenes de microscopía óptica de los agregados PS (250 – 500 μm)-material magnético antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con la disolución concentrada de NaH_2PO_4 .

30

Figura 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los agregados PS (250 – 500 μm)-material magnético antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con la disolución concentrada de NaH_2PO_4 .

Figura 4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los agregados PET (100 – 250 μm)-material magnético antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con la disolución concentrada de NaH_2PO_4 .

5 Descripción detallada de la invención

El primer aspecto de la invención se relaciona con un procedimiento de ruptura de agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, preferiblemente de agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro, comprendiendo el procedimiento:

- a) proveer los agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, preferiblemente agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro,
- b) introducir los agregados de la etapa a) en una disolución salina acuosa para romper los agregados, en donde la sal de la disolución salina acuosa se selecciona del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaCl , NaI , ZnBr_2 , ZnCl_2 , y mezclas de las mismas, y en donde la concentración de sal de la disolución salina acuosa se encuentra en el rango de 10 g/L a 1000 g/L, y
- c) opcionalmente separar las partículas de material magnético de hierro de las partículas de naturaleza orgánica por aplicación de un campo magnético y/o separación por densidad.

La etapa a) es proveer los agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, preferiblemente agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro.

En una realización preferida, en la etapa a) se proveen agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro y agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica no plástica.

En otra realización preferida, en la etapa a) se proveen agregados de microplásticos con partículas de material magnético de hierro.

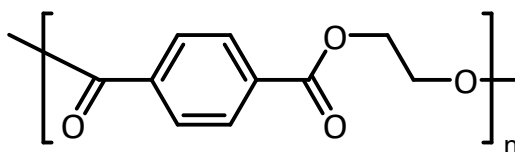
Los agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, preferiblemente agregados de microplásticos con partículas de material magnético de

hierro se pueden haber obtenido, por ejemplo, siguiendo los procedimientos descrito en los documentos ES 2 796 998 A1 y WO 2020/240069 A1.

En el contexto de la presente invención, el término “microplástico” o “microplásticos” se refiere a un material plástico de diámetro promedio inferior a 5 mm, preferiblemente con un diámetro promedio comprendido en el rango de 0,1 μm a 5 mm, más preferiblemente en el rango de 0,1 μm a 1 mm, aún más preferiblemente en el rango de 0,1 μm a 500 μm , aún más preferiblemente de 100 μm a 500 μm , aún más preferiblemente de 100 μm a 250 μm . El tamaño de los microplásticos se puede determinar mediante microscopia electrónica de barrido, por ejemplo, utilizando las condiciones descritas en los ejemplos. Se mide la longitud y el ancho de los microplásticos y se le asigna el tamaño de la mayor dimensión (longitud). El diámetro promedio se define como el promedio de la longitud de las partículas de microplásticos (sumatorio de las longitudes de las partículas analizadas entre el número de partículas analizadas).

Los microplásticos pueden estar formados por cualquier material plástico, preferiblemente polímeros orgánicos sintéticos, tales como polietileno tereftalatos (PET), polietilenos (PE) incluyendo polietilenos de alta densidad (HDPE) y de baja densidad (LDPE), policloruros de vinilo (PVC), polipropilenos (PP), poliestirenos (PS), policarbonatos (PC), poliuretanos (PU) y combinaciones de los mismos.

El “polietileno tereftalato”, “tereftalato de polietileno” o “PET” es un polímero que se puede obtener mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. El polietileno tereftalato presenta la siguiente estructura.



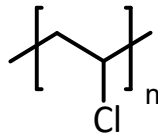
El “polietileno” o “PE” hace referencia a un polímero que se puede obtener por polimerización del etileno. El polietileno presenta la siguiente estructura.



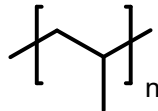
El “polietileno de alta densidad” o “HDPE” se refiere a un polietileno cuya densidad está comprendida en el rango de 0,930 a 0,970 g/mL. El “polietileno de baja densidad” o

“LDPE” se refiere a un polietileno cuya densidad está comprendida en el rango de 0,917 a 0,930 g/mL.

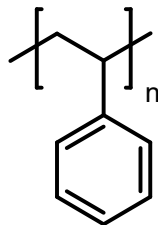
El “policloruro de vinilo” o “PVC” hace referencia a un polímero que se puede obtener por polimerización de cloruro de vinilo. El policloruro de vinilo presenta la siguiente estructura.



El “polipropileno” o “PP” hace referencia a un polímero que se puede obtener por polimerización del propileno. El polipropileno presenta la siguiente estructura.



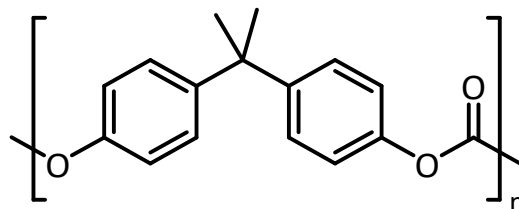
El “poliestireno” o “PS” hace referencia a un polímero que se puede obtener por polimerización del estireno. El poliestireno presenta la siguiente estructura.



15

El “policarbonato” o “PC” hace referencia a un polímero que comprende grupos funcionales unidos por grupos carbonato ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$), como por ejemplo policarbonato de dialildietilenglicol, o el más conocido, policarbonato de bisfenol A, cuya estructura se muestra a continuación.

20



El “poliuretano” o “PU” hace referencia a un polímero que se puede obtener por condensación de polioles, entre los que destacan el etilenglicol y el propilenglicol, y

poliisocianatos, entre los que destaca el diisocianato de metilendifenilo (MDI) y el diisocianato de tolueno (TDI), que dan lugar a grupos uretano ($-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$) en la estructura del polímero. Hay una gran variedad de poliuretanos debido a la variedad en los poliisocianatos y polioles que se pueden utilizar para formarlos.

5

En una realización preferida, el microplástico se selecciona del grupo que consiste en polietileno tereftalato (PET), polietileno (PE) incluyendo polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poliuretano (PU) y mezclas de los mismos; más preferiblemente poliestireno, polipropileno, polietileno tereftalato, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad y mezcla de los mismos; aún más preferiblemente poliestireno, polipropileno, polietileno tereftalato y mezcla de los mismos; aún más preferiblemente poliestireno, polipropileno y mezcla de los mismos; lo más preferido poliestireno. Una ventaja del procedimiento de la invención es su carácter universal ya que la ruptura de los agregados de material magnético de hierro con microplásticos es efectiva con independencia de la naturaleza química del microplástico.

En una realización particular, los microplásticos se seleccionan del grupo que consiste en poliestireno, polipropileno, polietileno tereftalato y mezcla de los mismos con un tamaño en el rango de 100 μm a 500 μm , preferiblemente de 100 μm a 250 μm .

El término “material magnético de hierro” hace referencia a cualquier sustancia sólida de origen natural o sintético, que comprende al menos una especie de hierro y con propiedades magnéticas, es decir, que es atraída por un imán. En una realización particular, el material magnético de hierro es de naturaleza inorgánica. En una realización particular, el material magnético de hierro no está recubierto, es decir, son partículas de material magnético desnudas. Preferiblemente, el material magnético de hierro presenta una saturación magnética de entre 5 y 100 emu/g (entre $5 \cdot 10^3$ y 10^5 A/m), más preferiblemente de entre 30 y 90 emu/g (entre $30 \cdot 10^3$ y $90 \cdot 10^3$ A/m), aún más preferiblemente entre 65 y 90 emu/g (entre $65 \cdot 10^3$ y $90 \cdot 10^3$ A/m), lo más preferido entre 70 y 90 emu/g (entre $70 \cdot 10^3$ y $90 \cdot 10^3$ A/m). Las propiedades magnéticas del material magnético de hierro se pueden determinar empleando un magnetómetro con sensor SQUID (*superconducting quantum interference device*). La imanación (M) del material magnético de hierro se mide en función del campo magnético externo aplicado (H) en el intervalo de -10000 a 10000 Oe (lo que equivale a -797700 a 797700 A/m) a

- temperatura ambiente. El valor de saturación magnética del material es aquel valor de M alcanzado cuando cualquier incremento posterior en H no provoca un aumento en la magnetización del material. Preferiblemente, el material de hierro presenta un contenido en hierro de al menos el 10% en peso respecto al peso total del material, preferiblemente de al menos 20% en peso, más preferiblemente de al menos 25% en peso, aún más preferiblemente de al menos 30% en peso, aún más preferiblemente de al menos el 35% en peso, aún más preferiblemente de al menos el 40% en peso, aún más preferiblemente de al menos el 45% en peso, aún más preferiblemente de al menos el 50% en peso, aún más preferiblemente de al menos 55% en peso, aún más preferiblemente de al menos 60% en peso, aún más preferiblemente de al menos 65% en peso. El porcentaje de hierro se puede determinar empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), utilizando el procedimiento descrito en los ejemplos.
- 15 Preferiblemente el material magnético de hierro comprende una especie de hierro seleccionada del grupo que consiste en Fe(II), Fe(III), Fe metálico y mezcla de los mismos. Un ejemplo serían los minerales magnéticos de hierro, tales como la magnetita (formado por óxido ferroso-diférrico $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, a veces se formula como Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la ilmenita (FeTiO_3) y la pirrotita ($\text{Fe}_{0,8-1}\text{S}$), entre otros. En una
- 20 realización preferida, el material magnético de hierro es el mineral magnetita.

El uso de minerales magnéticos de hierro, en particular de la magnetita, es ventajoso desde el punto de vista económico y ambiental ya que son materiales abundantes, respetuosos con el medioambiente y de fácil separación de las matrices acuosas.

- 25 El material magnético de hierro está en forma de partículas. El término “partícula” hace referencia a que el material magnético de hierro está en forma de polvo o gránulos con un diámetro promedio inferior a 5 mm, preferiblemente cuyo diámetro promedio está comprendido entre 0,05 μm y 5 mm, más preferiblemente entre 0,05 μm y 1 mm, aún
- 30 más preferiblemente entre 0,05 μm y 500 μm , aún más preferiblemente entre 0,05 μm y 100 μm , aún más preferiblemente entre 0,1 μm y 10 μm , aún más preferiblemente entre 0,1 μm y 5 μm , aún más preferiblemente entre 0,1 μm y 1 μm , aún más preferiblemente entre 0,1 μm y 0,5 μm , lo más preferido entre 0,1 μm y 0,3 μm . Preferiblemente, la distribución de tamaño de partículas debe ser suficientemente estrecha en el intervalo
- 35 de tamaño establecido. La determinación del tamaño de partícula de material magnético

de hierro y su distribución puede realizarse mediante microscopia electrónica de barrido, por ejemplo, utilizando las condiciones descritas en los ejemplos. Se mide la longitud y el ancho de los microplásticos y se le asigna el tamaño de la mayor dimensión (longitud). El diámetro promedio se define como el promedio de la longitud (sumatorio de las

5 longitudes de las partículas analizadas entre el número de partículas analizadas), siendo la longitud la dimensión mayor de cada partícula de material magnético de hierro. Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula, resulta conveniente utilizar los valores estadísticos D10, D50 y D90, que son los que interceptan el 10%, 50% y 90% en volumen de las partículas acumuladas. En el intervalo preferido el D10 (indica

10 que el 10% en volumen de las partículas de la muestra presentan un diámetro menor que este valor) es inferior o igual a 0,3 μm , el D50 (indica que el 50% en volumen de las partículas de la muestra presentan un diámetro menor que este valor, y representa el tamaño medio de grano) es inferior o igual a 0,50 μm y el D90 (indica que el 90% en volumen de las partículas de la muestra presentan un diámetro menor que este valor)

15 es inferior o igual a 0,8 μm . En el intervalo más preferido el D10 (indica que el 10% en volumen de las partículas de la muestra presentan un diámetro menor que este valor) es inferior o igual a 0,15 μm , el D50 (indica que el 50% en volumen de las partículas de la muestra presentan un diámetro menor que este valor, y representa el tamaño medio de grano) es inferior o igual a 0,20 μm y el D90 (indica que el 90% en volumen de las

20 partículas de la muestra presentan un diámetro menor que este valor) es inferior o igual a 0,35 μm . Las partículas de material magnético de hierro pueden obtenerse mediante molturado del material y posterior tamizado en los intervalos de tamaños anteriormente descritos. El tamaño de las partículas de material magnético de hierro hace referencia al diámetro promedio de dichas partículas determinado en seco, sin considerar que el

25 material magnético experimenta aglomeración de sus partículas cuando se le suspende en una matriz acuosa.

Los términos “agregados de microplástico con las partículas del material magnético de hierro” o “agregados microplástico-material magnético de hierro” hacen referencia a una

30 agrupación de partículas formadas por los microplásticos y las partículas del material magnético de hierro, preferiblemente, debido a la interacción que se produce entre ambos. Asimismo, los términos “agregados de partículas de naturaleza orgánica con las partículas del material magnético de hierro” o “agregados partículas orgánicas-material magnético de hierro” hacen referencia a una agrupación de partículas formadas por las

35 partículas de naturaleza orgánica (no microplásticos) y las partículas del material

magnético de hierro debido a la interacción que se produce entre ambos. Asimismo, los términos “agregados de partículas orgánicas de naturaleza no plástica con las partículas del material magnético de hierro” o “agregados de partículas orgánicas de naturaleza no plástica-material magnético de hierro” hacen referencia a una agrupación de partículas
5 formadas por las partículas orgánicas de naturaleza no plástica y las partículas del material magnético de hierro debido a la interacción que se produce entre ambos. Esta interacción es de naturaleza físico-química, no se ha observado cambio en la estructura química, aunque si existe un anclaje efectivo entre la superficie de ambas sustancias de forma que el agregado se mantiene pese a la agitación o modificación de las
10 propiedades del agua (temperatura, pH).

La expresión “partículas orgánicas de naturaleza no plástica” o “partículas sólidas orgánicas de naturaleza no plástica” hace referencia a partículas que pueden presentar cualquier forma y cuyo diámetro promedio se encuentra en el rango de 0,1 μm a 1 cm,
15 preferiblemente de 0,1 μm a 5 mm, 0,1 μm a 5 mm, preferiblemente de 0,1 μm a 1 mm, más preferiblemente de 0,1 μm a 500 μm , aún más preferiblemente de 100 μm a 500 μm , aún más preferiblemente de 100 μm a 250 μm , y que no están compuestas de un material plástico, siendo el diámetro promedio el promedio de la longitud (sumatorio de las longitudes de las partículas analizadas entre el número de partículas analizadas) y
20 siendo la longitud la dimensión mayor de cada partícula. Ejemplos de plásticos son los mismos que se han descrito para los microplásticos. Ejemplos de partículas de materiales (orgánicos) no plásticos son aquellos de procedencia vegetal (hojas, ramas, semillas, frutos, etc.), animal (huesos, microcrustáceos, larvas, restos de animales, etc.), hongos, etc. El tamaño de las partículas se puede determinar del mismo modo que se
25 ha descrito para los microplásticos.

La expresión “partículas de naturaleza orgánica” incluye tanto las “partículas orgánicas de naturaleza no plástica” como a los “microplásticos” definidos anteriormente.

30 En una realización particular, las partículas de naturaleza orgánica se seleccionan del grupo que consiste en microplásticos, partículas orgánicas de naturaleza no plástica y mezcla de los mismos, preferiblemente microplásticos.

A continuación, la etapa b) se realiza introduciendo los agregados de la etapa a) en una
35 disolución salina acuosa para romper los agregados, en donde la sal de la disolución

salina acuosa se selecciona del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaCl , NaI , ZnBr_2 , ZnCl_2 , y mezclas de las mismas, y en donde la concentración de sal de la disolución salina acuosa se encuentra en el rango de 10 g/L a 1000 g/L.

- 5 En una realización preferida, la sal de la disolución acuosa salina de la etapa b) se selecciona del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaCl , NaI , ZnCl_2 y mezclas de las mismas; más preferiblemente, del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaCl , NaI , y mezclas de las mismas, aún más preferiblemente la sal es NaH_2PO_4 , NaCl o NaI , todavía más preferiblemente NaH_2PO_4 .

10

Preferiblemente, la concentración de sal(es) de la disolución acuosa salina de la etapa b) se selecciona en base a la solubilidad en agua de la(s) sal(es) utilizada(s). La concentración de la disolución acuosa salina concentrada es de al menos 10 g/L. Preferiblemente, la concentración de la disolución acuosa salina concentrada se encuentra en el rango de 10 g/L a 1000 g/L, preferiblemente de 100 g/L a 1000 g/L, más preferiblemente de 300 g/L a 1000 g/L, aún más preferiblemente de 300 g/L a 900 g/L, aún más preferiblemente de 500 g/L a 900 g/L, lo más preferido de 700 g/L a 900 g/L.

15

En una realización particular, la disolución acuosa salina es una disolución acuosa de una sal seleccionada del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , y mezclas de las mismas, en donde la concentración de la sal es de 500 g/L a 900 g/L.

20

En una realización particular, la disolución acuosa salina es una disolución acuosa de NaCl , en donde la concentración de NaCl es de 100 g/L a 360 g/L.

25

En otra realización particular la disolución acuosa salina es una disolución acuosa de NaI , en donde la concentración de NaI es de 150 g/L a 600 g/L.

- En una realización preferida, la disolución acuosa salina es una disolución acuosa de NaH_2PO_4 en una concentración de 700 g/L a 900 g/L.

30

En una realización preferida, la concentración de agregados introducidos en la disolución salina acuosa en la etapa b) es de 1 mg/L a 2000 g/L.

En una realización preferida, la mezcla obtenida en la etapa b) se somete a agitación. La agitación favorece la interacción de los agregados microplástico-material magnético de hierro con la disolución salina concentrada. La agitación se puede realizar mediante cualquier método convencional conocido por el experto en la materia, como por ejemplo, 5 agitación mecánica, magnética o mediante ultrasonidos, y más preferiblemente, mediante ultrasonidos.

En una realización preferida, el tiempo requerido para llevar a cabo la ruptura de los agregados microplástico-material magnético de hierro empleando la disolución acuosa 10 salina de la etapa b) se encuentra en el rango de 1 s a 24 h, más preferiblemente de 1 s a 12 h, aún más preferiblemente de 1 s a 6 h, aún más preferiblemente de 1 s a 1 h, lo más preferido de 1 min a 30 min.

En una realización particular, el procedimiento de la invención se realiza de forma 15 discontinua, es decir, por lotes.

En otra realización particular, el procedimiento de la invención se realiza de forma continua.

20 La siguiente etapa, etapa c), es opcional y es la separación de las partículas de material magnético de hierro de las partículas de naturaleza orgánica por aplicación de un campo magnético y/o separación por densidad.

En una realización preferida se realiza la etapa c). 25

En dicha etapa, la mezcla obtenida en la etapa b) se somete a separación por densidad y/o aplicación de campo magnético para la separación de los microplásticos limpios en el sobrenadante.

30 En una realización preferida, se realiza la etapa c) y las partículas de material magnético de hierro se separan de las partículas de naturaleza orgánica en dicha etapa c) por densidad.

En otra realización, se realiza la etapa c) y las partículas de material magnético de hierro se separan de las partículas de naturaleza orgánica en dicha etapa c) por aplicación de campo magnético.

- 5 En otra realización, se realiza la etapa c) y las partículas de material magnético de hierro se separan de las partículas de naturaleza orgánica en dicha etapa c) por densidad y por aplicación de campo magnético.

- En una realización preferida, la mezcla obtenida en la etapa b) se deja reposar y a
10 continuación, se retiran los microplásticos limpios en el sobrenadante mediante la filtración del mismo, en particular mediante filtración a vacío.

- Preferiblemente, la mezcla obtenida en la etapa b) se deja reposar y a la vez se aplica un campo magnético en la parte inferior del recipiente que la contiene, y a continuación,
15 se retiran los microplásticos limpios en el sobrenadante mediante la filtración del mismo, en particular mediante filtración a vacío.

- En una realización particular, el tiempo de reposo de la mezcla obtenida en la etapa b) se encuentra en el rango de 1 min a 24 h, más preferiblemente de 1 min a 12 h, aún
20 más preferiblemente de 1 min a 6 h, aún más preferiblemente de 1 min a 1 h, lo más preferido de 1 min a 30 min.

En una realización particular, no se realiza la etapa c).

- 25 En una realización particular, todas las etapas del procedimiento de la presente invención se realizan a una temperatura en el rango de 5 a 95 °C, preferiblemente de 10 a 30 °C, más preferiblemente de 20 a 25 °C.

- Los microplásticos obtenidos en la etapa c) se podrían someter a un paso adicional de
30 caracterización con el fin de conocer su composición, tamaño y/o forma. Asimismo, el material magnético obtenido en la etapa c) puede ser recuperado y reutilizado para la separación de microplásticos de matrices acuosas, como por ejemplo los procedimientos descritos en los documentos ES 2 796 998 A1 y WO 2020/240069 A1.

Los microplásticos se pueden caracterizar por diferentes técnicas con el fin de conocer su composición (espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y/o espectroscopia Raman), tamaño (microscopía óptica y/o microscopía electrónica de barrido o dispersión de luz dinámica (DLS)) y forma (microscopía óptica y/o microscopía electrónica de barrido).

Tal como se muestra en los ejemplos, los microplásticos recuperados estaban completamente limpios de material magnético, lográndose rendimientos de recuperación de material magnético superiores al 99,0% con independencia de la naturaleza de las partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica y de su tamaño. En una realización particular del primer aspecto de la invención, al menos el 40% de los microplásticos fueron recuperados; en otra realización particular, al menos el 50% de los microplásticos fueron recuperados; en una realización preferida, al menos el 70% de los microplásticos fueron recuperados; en la realización más preferida, al menos el 90% de los microplásticos fueron recuperados. La caracterización del material magnético recuperado permitió confirmar que el sólido no sufrió ningún cambio significativo en su composición, tamaño y cristalinidad. De hecho, el material magnético de hierro recuperado se empleó de nuevo en el sistema sin apreciarse ninguna pérdida de eficacia.

Por ello, en un segundo aspecto, la invención se relaciona un procedimiento de ruptura de agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica según el primer aspecto comprendiendo además la caracterización de las partículas de naturaleza orgánica y/o la recuperación del material magnético de hierro.

En un aspecto adicional, la invención se relaciona con el uso de un procedimiento de ruptura de agregados de partículas orgánicas-material magnético de hierro según el primer aspecto para la caracterización de las partículas orgánicas y/o la recuperación del material magnético de hierro.

A continuación se describen ejemplos ilustrativos que revelan las características y ventajas de la invención, sin embargo, no deben interpretarse como limitativos del objeto de la invención tal como se define en las reivindicaciones.

35 Ejemplos

Materiales y métodos

Determinación del tamaño y forma de partícula de microplástico

5

En la presente invención, los microplásticos fueron añadidos a las matrices acuosas para posteriormente llevar a cabo su separación vía magnética mediante el procedimiento descrito en la memoria. El rango de tamaño de partícula de los microplásticos se determinó previamente mediante su tamizado empleando tamices de
10 diferentes tamaños (5 mm, 1 mm, 500 μ m, 250 μ m, 100 μ m, 50 μ m y 20 μ m).

Para la medida del tamaño de los microplásticos se empleó un microscopio óptico vertical Nikonn Eclipse Ci-S/Ci-L equipado con una cámara digital DS-Fi2 y una unidad de control DS-U3, con software para la medida y procesado de imágenes (NIS-Elements
15 L imaging). También se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6335F, con amplificación de 10 X a 500.000 X. Se mide la longitud y el ancho de los microplásticos y se les asigna el tamaño de la mayor dimensión (longitud). La forma de los microplásticos se analiza observando las imágenes de las partículas a diferentes aumentos.

20

Determinación de la composición de los microplásticos

La composición de los microplásticos se determinó mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Las muestras de microplásticos se
25 analizaron siguiendo el procedimiento clásico de análisis empleando pastillas de KBr. Las pastillas se elaboraron añadiendo 1 mg de muestra de microplástico y 99 mg de KBr aproximadamente. La mezcla de polvo obtenida se compactó aplicando 10 toneladas de presión mediante una prensa hidráulica, obteniéndose las pastillas de KBr. Las muestras se analizaron a continuación mediante el espectrofotómetro Spectrum Two
30 (Perkin Elmer). Los ensayos de transmisión se realizaron en el rango espectral de 4000 – 450 cm^{-1} . Los espectros obtenidos fueron comparados con las bases de datos de las librerías para determinar el tipo de polímero que conforma el microplástico utilizando el Software Spectrum de Perkin Elmer.

Determinación del tamaño de partícula del material magnético de hierro

35

El tamaño de partícula de material magnético de hierro (diámetro promedio) y su distribución se determinaron mediante el análisis por microscopia electrónica de barrido del material seco. El equipo utilizado fue un JEOL JSM 6335F, con amplificación de 10 X a 500.000 X. Se mide la longitud y el ancho de las partículas de material magnético de hierro y se les asigna el tamaño de la mayor dimensión (longitud). Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula, resulta conveniente utilizar los valores estadísticos D10, D50 y D90, que son los que interceptan el 10%, 50% y 90% en volumen de las partículas acumuladas.

10

Determinación del porcentaje de hierro

El contenido en hierro del material magnético de hierro se determinó empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), concretamente el modelo S2 Picofox (Bruker), con una fuente de molibdeno. El procedimiento de preparación de la muestra consistió en su digestión en vaso abierto utilizando una disolución de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en una proporción en volumen de 6:2:0,5, a 105 °C durante 1,5 h. La concentración de material en el vaso fue de 1000 mg/L y se empleó un volumen total de 10 mL. En caso de ser necesario, el material magnético de hierro fue previamente molturado hasta un tamaño inferior a 100 µm. Una vez digerida la muestra de material, se añadió en la disolución un patrón interno de galio para la posterior cuantificación. Una alícuota de 3 µL de la disolución resultante se introdujo en el espectrómetro para su análisis, que se llevó a cabo a 50 kV y 600 µA con un tiempo de adquisición de 500 s. La integración del pico correspondiente al hierro en el espectrograma obtenido permitió determinar el porcentaje de hierro en peso contenido en el material.

20

25

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polvo (DRXP) se utilizó para llevar a cabo la identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en el material magnético de hierro. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro X'Pert PRO theta/theta de Panalytical con tubo de Cu (radiación K α , 8,04 keV). El difractómetro dispone de un monocromador secundario de grafito y un detector de gas Xe. Se llevó a cabo un barrido theta/2theta con un intervalo en 2 θ de 10 a 80°, un incremento angular de 0,04° y un tiempo de

35

acumulación de 4s. Previo a su análisis, las partículas de material magnético de hierro fueron molturadas, en caso de ser necesario, hasta un tamaño inferior a 100 μm . Para la identificación de las fases cristalinas presentes en los difractogramas recogidos, se hizo uso del software High Score Plus y la base de datos cristalográfica PDF-4 Full File de la ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Determinación de la saturación magnética

Las propiedades magnéticas del material magnético de hierro se midieron empleando un magnetómetro Quantum Design MPMS XL-5 con sensor SQUID (*superconducting quantum interference devices*). En caso de ser necesario, el material magnético de hierro fue previamente molturado hasta un tamaño inferior a 100 μm . El momento magnético (M) del material magnético de hierro fue medido en función del campo de magnetización externo aplicado (H) en el rango de -10000 a 10000 Oe (lo que equivale a -797700 a 797700 A m^{-1} en el SI) a temperatura ambiente. El valor de saturación magnética es aquel valor de M alcanzado cuando cualquier incremento posterior en H no provoca un aumento en la magnetización del material.

Ejemplo 1. Ruptura de agregados microplástico-material magnético de hierro mediante su tratamiento con una disolución salina concentrada

Los experimentos de ruptura de agregados microplástico-material magnético de hierro se llevaron a cabo tras la formación de dichos agregados obtenidos siguiendo los procedimientos descrito en los documentos ES 2 796 998 A1 y WO 2020/240069 A1. Concretamente, se utilizaron 20 mg de microplástico y 40 mg de mineral magnético de hierro en un volumen de 20 mL de agua con una concentración de cloruro de sodio de 0,1 g/L y pH 7. Los microplásticos, el mineral magnético de hierro y el agua se introdujeron en un vial de vidrio. Se agitó mecánicamente la suspensión durante 30 s utilizando un agitador de paletas. Posteriormente se aplicó un campo magnético generado con un imán para separar los agregados y la magnetita libre. Se utilizaron tres tipos de microplástico: poliestireno (PS), polipropileno (PP) y polietileno tereftalato (PET). Asimismo, se probaron dos rangos de tamaño de partícula de microplástico: 100 – 250 μm y 250 – 500 μm . Se empleó un mineral magnético de hierro, magnetita molturada (con un diámetro medio de partícula de 0,2 μm en seco y distribución de tamaños de partícula según se muestra en la Figura 1), para realizar el procedimiento

de separación. El carácter cristalino de la magnetita utilizada se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos X, que también mostró que la única fase presente en el sólido es magnetita (Fe_3O_4). El porcentaje de hierro del mineral magnético utilizado estuvo dentro del intervalo de 68 – 78% en peso. Por su parte, el valor de saturación magnética del material se encontró en el intervalo de 70 a 90 emu/g, lo que se corresponde con $70 \cdot 10^3$ a $90 \cdot 10^3$ A/m en unidades del sistema internacional.

La separación de los microplásticos de poliestireno, polipropileno y polietileno tereftalato fue superior al 99,0%. Asimismo, se retiró también del agua más del 99,9% de la magnetita adicionada. Los sólidos separados magnéticamente, particularmente los agregados microplástico-material magnético (claramente distinguibles por su mayor tamaño (100 – 250 μm y 250 – 500 μm)), fueron a continuación sometidos al proceso de ruptura de los agregados.

Los agregados microplástico-material magnético se resuspendieron en 20 mL de una disolución salina concentrada (NaH_2PO_4 , 850 g/L, densidad 1,35 g/cm³). La muestra se agitó mecánicamente de forma vigorosa durante 15 minutos y, a continuación, se introdujo en un baño de ultrasonidos durante otros 20 minutos. Tras el experimento, las partículas flotantes localizadas en la parte superior del vial fueron recogidas con una pipeta y el resto del contenido del vial se llevó a filtración. Con ello, se retiraron todos los sólidos que hubieron sedimentado en el fondo del vial. Tanto las partículas flotantes (fundamentalmente, microplásticos), como las que hubieron sedimentado (fundamentalmente, material magnético) fueron lavadas utilizando agua desionizada con el fin de eliminar los restos de sales de la superficie de las partículas. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado y a temperatura ambiente (20-25 °C).

La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos en la ruptura de los agregados microplástico-material magnético con diferentes tamaños y tipos de plástico, atendiendo al porcentaje de recuperación de microplástico limpio (libre de material magnético). Las Figuras 2 y 3 muestran imágenes de microscopía óptica y de microscopía electrónica de barrido, respectivamente, de los agregados microplástico-material magnético antes y después de someterse al tratamiento con la disolución salina concentrada con el microplástico PS 250 – 500 μm . Asimismo, la Figura 4 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido, respectivamente, de los agregados microplástico-material magnético antes

y después de someterse al tratamiento con la disolución salina concentrada con el microplástico PET 100 – 250 μm .

La ruptura de los agregados microplástico-material magnético fue muy eficaz, lográndose rendimientos de recuperación superiores al 99,0% con independencia de la naturaleza del plástico y de su tamaño. Tal como se muestra en las Figuras 2, 3 y 4, de microscopia óptica y electrónica de barrido respectivamente, los microplásticos recuperados estaban completamente limpios. Así, sus superficies no mostraron en ningún caso la presencia de material magnético, lo que da buena muestra de la efectividad del tratamiento desarrollado para la ruptura de los agregados microplástico-material magnético.

Es importante destacar que, durante el tratamiento de ruptura de los agregados, la lixiviación de hierro del material magnético fue completamente despreciable ($<0,1 \text{ mg/L}$).

Tabla 1

Microplásticos			Magnetita		Ruptura de agregados
Naturaleza	Tamaño (μm)	Cantidad (mg)	Tamaño (μm)	Cantidad (mg)	Porcentaje de microplásticos limpios recuperados (%)
PS	100 – 250	20	0,2	40	$\geq 99,0$
	250 – 500				$\geq 99,0$
PP	100 – 250				$\geq 99,0$
	250 – 500				$\geq 99,0$
PET	100 – 250				$\geq 99,0$
	250 – 500				$\geq 99,0$

Los experimentos de ruptura de los agregados microplástico-material magnético de hierro usando el proceso de la invención fueron también llevados a cabo usando PS de

tamaño 250-500 μm como microplástico siguiendo el procedimiento detallado en el Ejemplo 1, pero variando la concentración de la disolución salina, p.e. la concentración de NaH_2PO_4 acuoso (0.5, 10, 100, 500 y 850 g L^{-1}).

- 5 La Tabla 2 muestra el porcentaje de recuperación de microplásticos limpios (libres de material magnético) obtenidos de la ruptura de los agregados de microplásticos-material magnético (PS de tamaño 250-500 μm y Fe_3O_4) a diferentes concentraciones de sales. Como puede verse, el porcentaje de microplásticos recuperados es moderado a concentraciones de NaH_2PO_4 de 10 g L^{-1} , pero aumentó significativamente hasta el
- 10 91.0% a una concentración de sal de 500 g L^{-1} . Se obtuvo una recuperación virtualmente cuantitativa a una concentración de sal de 850 g L^{-1} . Estos resultados muestran que la recuperación se puede realizar en un amplio rango de concentraciones de sal.

Tabla 2

PS (mg)	Fe_3O_4 (mg)	Concentración NaH_2PO_4 (g L^{-1})	Microplásticos limpios recuperados (%)
20	40	0.5	41.6
		10	51.7
		100	74.5
		500	91.0
		850	99.0

15

- Después, se evaluó el efecto de la sal de la disolución acuosa salina. Los agregados microplástico-material magnético fueron resuspendidos en 20 mL de una disolución de NaCl o de NaI (NaCl : 360 g/L , densidad 2,16 g/cm^3 ; NaI : 460 g/L , densidad 3,67 g/cm^3). La muestra fue agitada mecánicamente de manera vigorosa durante 15 minutos y
- 20 posteriormente colocada en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos más. Tras el experimento, las partículas flotantes localizadas en la parte superior del vial fueron recogidas con una pipeta y el resto del contenido del vial se filtró. Todos los sólidos sedimentados al fondo del vial fueron eliminados. Tanto las partículas flotantes (principalmente microplásticos) como las partículas sedimentadas (principalmente
- 25 material ferromagnético) fueron lavadas simplemente utilizando agua desionizada para

eliminar trazas de sal de la superficie de las partículas. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos en la ruptura de los agregados de microplástico-material magnético con una disolución salina de NaCl y NaI

Tabla 3

Sal	PS		Magnetita		Microplásticos limpios recuperados. (%)
	Tamaño (µm)	Cantidad (mg)	Tamaño (µm)	Cantidad (mg)	
NaCl	250 – 500	20	0,2	40	≥92,0
NaI	250 – 500	20	0,2	40	≥99,0

10 ***Ejemplo 2. Ruptura de agregados partículas sólidas de naturaleza orgánica no plástica-material magnético de hierro mediante su tratamiento con una disolución salina concentrada***

Los experimentos de ruptura de agregados partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica-material magnético de hierro se llevaron a cabo tras el experimento de separación magnética de dichas partículas siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se utilizaron 20 mg de partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica y 40 mg de mineral magnético de hierro en un volumen de 20 mL. Se utilizaron tres tipos de partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica en agua: hojas de pino, hojas de olmo y hojas de mimosa. En todos los casos, se utilizaron hojas molturadas y tamizadas en un intervalo de tamaño de 100 a 250 µm utilizando tamices con dichos diámetros de luz de malla. Se empleó un mineral magnético de hierro, magnetita molturada (con un diámetro medio de partícula de 0,2 µm en seco y distribución de tamaños de partícula según se muestra en la Figura 1), para realizar el procedimiento de separación. El carácter cristalino de la magnetita utilizada se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos X, que también mostró que la única fase

presente en el sólido es magnetita (Fe_3O_4). El porcentaje de hierro del mineral magnético utilizado estuvo dentro del intervalo de 68 – 78% en peso. Por su parte, el valor de saturación magnética del material se encontró en el intervalo de 70 a 90 emu/g, lo que se corresponde con $70 \cdot 10^3$ a $90 \cdot 10^3$ A/m en unidades del sistema internacional.

5

La separación de las partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica del agua fue superior al 99,0%. Asimismo, se retiró también del agua más del 99,9% de la magnetita adicionada. Los sólidos separados magnéticamente, particularmente los agregados partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica-material magnético (claramente distinguibles por su mayor tamaño (100 – 250 μm), fueron a continuación sometidos al proceso de ruptura de los agregados.

Los agregados partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica-material magnético se resuspendieron en 20 mL de una disolución salina concentrada (NaH_2PO_4 , 850 g/L, densidad 1,35 g/cm³). La muestra se agitó mecánicamente de forma vigorosa durante 15 minutos y, a continuación, se introdujo en un baño de ultrasonidos durante otros 20 minutos. Tras el experimento, las partículas flotantes localizadas en la parte superior del vial fueron recogidas con una pipeta y el resto del contenido del vial se llevó a filtración. Con ello, se retiraron todos los sólidos que hubieron sedimentado en el fondo del vial. Tanto las partículas flotantes (fundamentalmente, partículas orgánicas), como las que hubieron sedimentado (fundamentalmente, material magnético) fueron lavadas utilizando agua desionizada con el fin de eliminar los restos de sales de la superficie de las partículas. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado y a temperatura ambiente (20-25 °C)..

25

La Tabla 4 recoge los resultados obtenidos en la ruptura de los agregados partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica -material magnético de hierro, atendiendo al porcentaje de recuperación de partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica limpias (libres de material magnético de hierro).

30

La ruptura de los agregados partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plásticas-material magnético de hierro fue muy eficaz, lográndose rendimientos de recuperación superiores al 99,0% con independencia de la naturaleza de las partículas sólidas de naturaleza orgánicas no plástica y de su tamaño.

35

Es importante destacar que, durante el tratamiento de ruptura de los agregados, la lixiviación de hierro del material magnético fue completamente despreciable ($<0,1$ mg/L).

Tabla 4

5

Partículas en suspensión			Magnetita		Ruptura de agregados
Naturaleza	Tamaño (μm)	Cantidad (mg)	Tamaño (μm)	Cantidad (mg)	Porcentaje de partículas orgánicas limpias recuperados (%)
Hoja de pino	100 – 250	20	0,2	40	$\geq 99,0$
Hoja de olmo	100 – 250				$\geq 99,0$
Hoja de mimosa	100 – 250				$\geq 99,0$

Ejemplo 3. Reutilización del material magnético de hierro recuperado por tratamiento con una disolución salina concentrada de la fracción magnética obtenida en la separación de microplásticos de poliestireno contenidos en una matriz acuosa sintética

10

Los experimentos de reutilización del material magnético de hierro se llevaron a cabo tras el experimento de separación magnética de microplásticos de poliestireno de un rango de tamaño de 100 – 250 μm contenidos en una matriz acuosa sintética. Para dar lugar a la formación de agregados microplásticos-material magnético de hierro se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando 20 mg de microplástico y 40 mg de mineral magnético de hierro en un volumen de 20 mL. Se empleó un mineral magnético de hierro, magnetita molturada (con un diámetro medio de partícula de 0,2 μm en seco y distribución de tamaños de partícula según se muestra en la Figura 1), para realizar el procedimiento de separación. El carácter cristalino de la magnetita utilizada se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos X, que también mostró que la única fase presente en el sólido es magnetita (Fe_3O_4). El porcentaje de hierro del mineral magnético utilizado estuvo dentro del intervalo de 68 – 78% en peso. Por su parte, el valor de saturación magnética del material se encontró en el intervalo de 70 a 90 emu/g, lo que se corresponde con $70 \cdot 10^3$ a $90 \cdot 10^3$ A/m en unidades del sistema internacional.

25

La separación de los microplásticos de poliestireno de la matriz acuosa sintética se llevó a cabo por formación de agregados microplástico-material magnético de hierro y aplicación de un campo magnético. El rendimiento en la separación de microplásticos fue superior al 99,0%. Asimismo, se retiró también del agua más del 99,9% de la magnetita adicionada. Todas las partículas sólidas separadas magnéticamente fueron a continuación sometidos al proceso de ruptura de los agregados, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

- 10 La magnetita recuperada tras el tratamiento con la disolución salina concentrada (NaH_2PO_4 , 850 g/L, densidad 1,35 g/cm³), fue lavada con abundante agua desionizada y llevada a sequedad (60 °C durante 12 h). A continuación, dicha magnetita fue nuevamente utilizada para la separación de microplásticos de poliestireno de un rango de tamaño de 100 – 250 μm de una matriz acuosa sintética. Se utilizaron 20 mg de microplástico y 40 mg de mineral magnético de hierro reutilizado en un volumen de 20 mL siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5

20

Microplástico PS		Magnetita reutilizada		Rendimiento de la separación de microplásticos PS (%)
Tamaño (μm)	Cantidad (mg)	Tamaño (μm)	Cantidad (mg)	
100 – 250	20	0,2	40	>99,0%

- El material magnético de hierro reutilizado permitió alcanzar el mismo rendimiento en la separación de microplásticos de poliestireno que el material magnético de hierro fresco, lo que confirma la viabilidad del tratamiento de recuperación desarrollado. Es importante también destacar que, durante el tratamiento, la lixiviación de hierro del material magnético fue completamente despreciable (<0,1 mg/L). Asimismo, la caracterización del material magnético de hierro recuperado permitió confirmar que el mineral no sufrió ningún cambio significativo en su composición, tamaño y cristalinidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de ruptura de agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 a) proveer los agregados de material magnético de hierro con partículas de naturaleza orgánica,
 - b) introducir los agregados de la etapa a) en una disolución salina acuosa para romper los agregados, en donde la sal de la disolución salina acuosa se selecciona del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaCl , NaI , ZnBr_2 , ZnCl_2 , y mezclas de
10 las mismas, y en donde la concentración de sal de la disolución salina acuosa se encuentra en el rango de 10 g/L a 1000 g/L y
 - c) opcionalmente separar las partículas de material magnético de hierro de las partículas de naturaleza orgánica por densidad y/o por aplicación de un campo magnético.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde las partículas de naturaleza orgánica son microplásticos.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde los microplásticos se seleccionan del grupo que consiste en poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), polietileno (PE) incluyendo polietileno de alta densidad (HDPE) y de
20 baja densidad (LDPE), policloruro de vinilo (PVC), policarbonato (PC), poliuretano (PU) y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en poliestireno, polipropileno, polietileno tereftalato, y mezclas de los mismos.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de naturaleza orgánica presentan un tamaño en el rango de 0,1 μm a 5 mm, preferiblemente de 0,1 μm a 1 mm, más preferiblemente de 0,1 μm a 500 μm , más preferiblemente de 100 μm a 500 μm , aún más preferiblemente de 100 μm a 250 μm .
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal de la disolución salina acuosa de la etapa b) es seleccionada del grupo que consiste en NaH_2PO_4 , NaCl , NaI y mezclas de las mismas.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de sal de la disolución salina acuosa de la etapa b) se encuentra en el rango de 100 g/L a 1000 g/L.
- 5 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el material magnético de hierro comprende una especie de hierro seleccionada del grupo que consiste en Fe(II), Fe(III), Fe metálico y mezcla de los mismos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde el material magnético de hierro es
10 magnetita.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el diámetro promedio del material magnético de hierro está comprendido entre 0,1 μm y 10 μm .
15
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el diámetro promedio del material magnético de hierro está comprendido entre 0,1 μm y 0,3 μm .
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la
20 concentración de agregados introducidos en la disolución salina acuosa en la etapa b) es de 1 mg/L a 2000 g/L.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla resultante de la etapa b) se somete a agitación.
25
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se realiza la etapa c), preferiblemente en donde las partículas de material magnético de hierro se separan de las partículas de naturaleza orgánica en la etapa c) por densidad.
- 30 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende la caracterización de las partículas de naturaleza orgánica y/o la recuperación del material magnético de hierro.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un procedimiento para la ruptura de los agregados
5 microplástico-material magnético. El procedimiento permite tanto la regeneración del
material magnético como la obtención de microplásticos libres de material magnético.
Consta fundamentalmente de la ruptura de los agregados de material magnético-
microplástico mediante su tratamiento con una disolución acuosa salina concentrada, y
la posterior separación por densidad y/o aplicación de campo magnético de ambos tipos
10 de sólidos.

FIGURAS

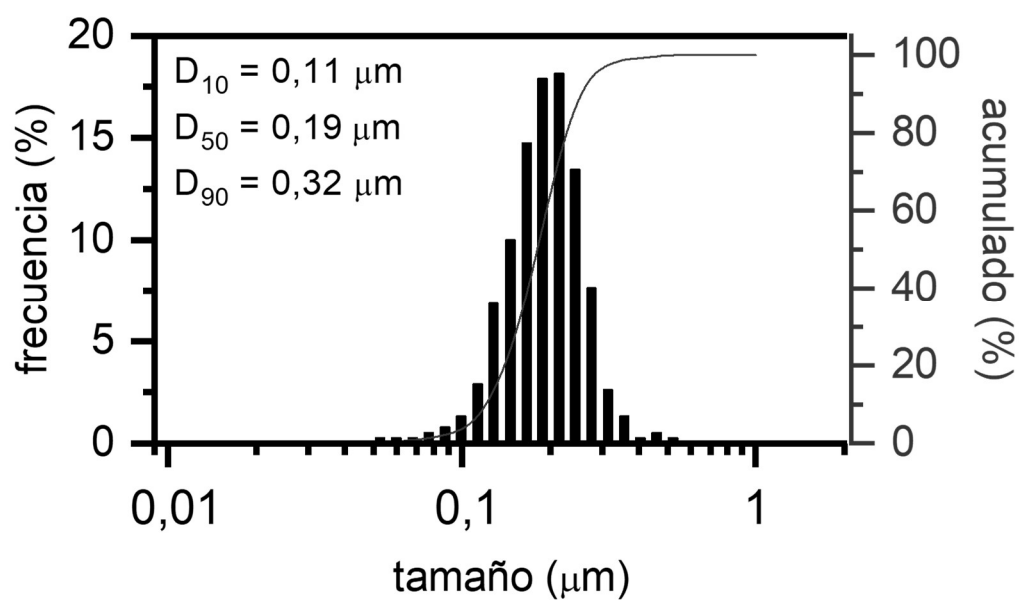


FIG 1.

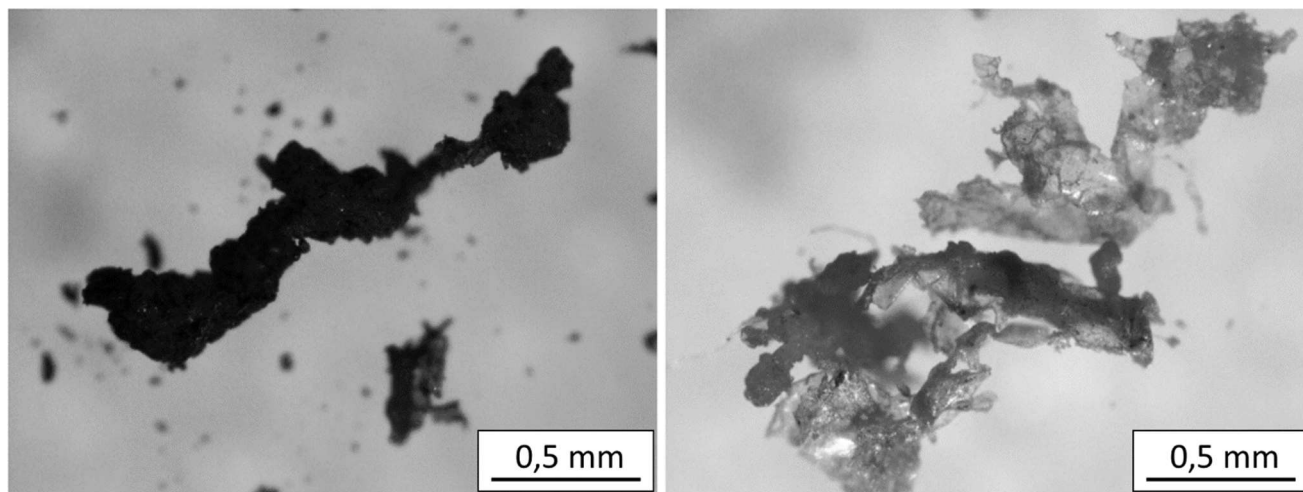


FIG 2.

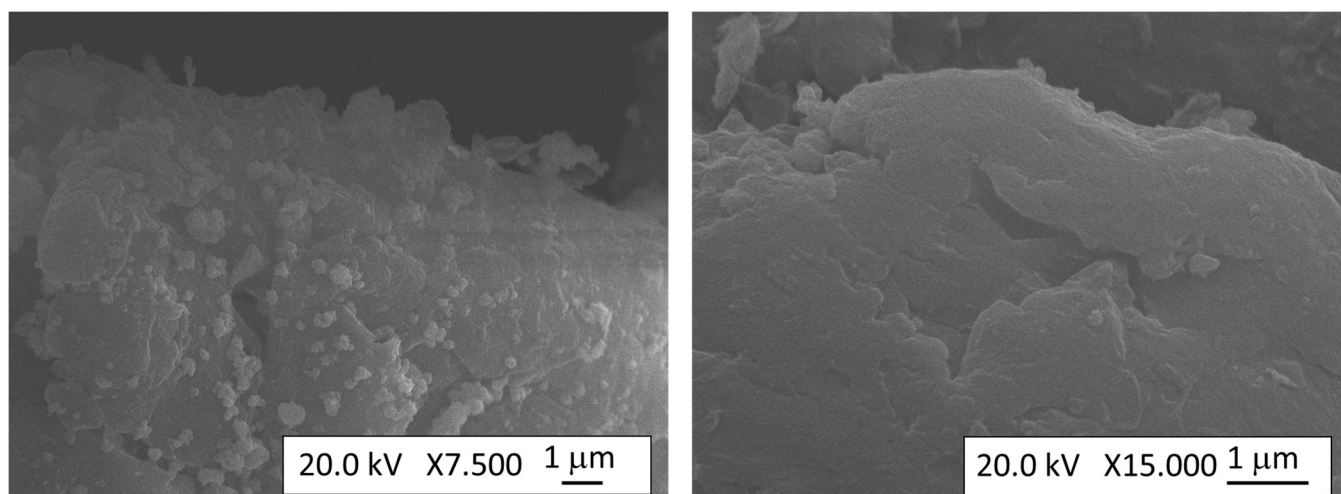


FIG 3.

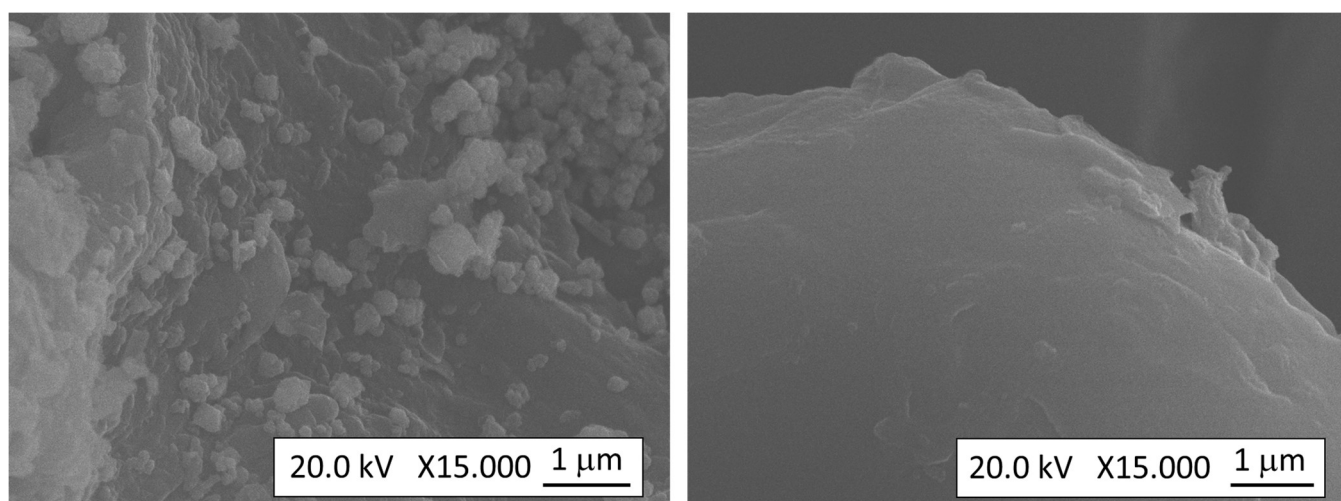


FIG 4.