



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 178 540**

②① Número de solicitud: 200000656

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: C02F 1/72

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **14.03.2000**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2002**

Fecha de concesión: **01.10.2003**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2003**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.11.2003**

⑦③ Titular/es: **UNIVERSIDAD DE SEVILLA**  
c/ **Valparaiso, 5 - 2ª Pl.**  
**41013 Sevilla, ES**

⑦② Inventor/es: **Lebrato Martínez, Julián;**  
**Contreras Carrillo, Milagros;**  
**Escot Toledo, Encarnación;**  
**Isaac Oria, Laura;**  
**Lucas Alcántara, Manuel;**  
**Martínez Villa, M<sup>a</sup> Jesús;**  
**Morón Romero, M<sup>a</sup> José;**  
**Muñoz Montero, Celia María;**  
**Martínez Alfaro, Mercedes;**  
**Naranjo Vasco, Mercedes;**  
**Narbona Valle, Eva María;**  
**Prieto Tapia, Ernesto;**  
**Ruiz Cabrera, Consuelo y**  
**Morón Romero, Carmen**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público.

Se refiere la presente invención a un procedimiento de tratamiento de aguas destinadas al consumo público con altas concentraciones de amonio por la oxidación de éste mediante peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). También forman parte del procedimiento los métodos de control analítico y en continuo del peróxido de hidrógeno residual en las aguas tratadas.

La existencia de altos niveles de amonio en las aguas de abastecimiento aparece con bastante frecuencia debido a la contaminación de los acuíferos por infiltración de las aguas de lluvia. Estas arrastran los compuestos nitrogenados procedentes de las explotaciones agropecuarias.

La necesidad de solucionar estos problemas de contaminación y la falta de sistemas de tratamiento viables económicamente y eficaces, llevan a la búsqueda de nuevos métodos de eliminación de estas especies contaminantes.

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

**DESCRIPCION**

Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público.

**Objeto de la invención**

5

Se refiere la presente invención a un procedimiento de tratamiento de aguas destinadas al consumo público con altas concentraciones de amonio por la oxidación de éste mediante peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y a los métodos de control analítico y en continuo.

10

La invención se basa en el potencial de oxidación-reducción de amonio del peróxido de hidrógeno. El peróxido residual se detectará mediante la determinación de cloro libre residual en las aguas tratadas o de su potencial redox.

**Estado de la técnica**

15

Los tratamientos que actualmente se aplican para la eliminación del amonio, de los nitratos y nitritos se basan en la filtración del agua mediante equipos de ósmosis inversa o sistemas de ultrafiltración. El inconveniente de estos tratamientos es el elevado coste de los equipos y de su mantenimiento, así como la necesidad de personal técnico especializado.

20

Se conoce la aplicación del peróxido de hidrógeno en combinación con lámparas de ultravioleta en el tratamiento de aguas de consumo público, patente E91102539. Sin embargo, esta técnica ha sido aplicada en tratamientos de desinfección del agua y no en la eliminación de la contaminación por amonio.

25

Ya que las técnicas hasta ahora empleadas para la eliminación de las elevadas concentraciones de amonio en el agua no son económicamente viables, y a veces no son del todo efectivas, se ha procedido a la búsqueda de un nuevo sistema de tratamiento.

30

Basándonos en el fuerte poder de oxidación del peróxido de hidrógeno se ha utilizado este compuesto para disminuir la carga de amonio existente en el agua destinada a consumo público. Además, presenta la ventaja frente a otros agentes que al reducirse se transforma en agua y oxígeno, compuestos no tóxicos y que no necesitan de un tratamiento adicional para su eliminación.

35

El amonio en las aguas es un elemento contaminante que constituye un riesgo potencial para la salud pública. Esto es, el amonio se oxida a nitritos que constituye un agente cancerígeno. De esta forma, la eliminación de este riesgo pasa por la oxidación completa del amonio a nitratos. Los efectos de esta sustancia no son tan nocivos para la salud del hombre, por lo que la normativa vigente es más permisiva con las concentraciones presentes en el agua de consumo.

40

El paso de amonio a nitratos, sin elevar la presencia de la especie intermedia (nitritos), debe ser realizada mediante un agente con mayor potencial redox que el de las especies nitrogenadas implicadas en el proceso. En nuestro caso este elemento es el peróxido de hidrógeno.

**Descripción de la invención**

45

La existencia de altos niveles de amonio en las aguas de abastecimiento aparece con bastante frecuencia debido a la contaminación de los acuíferos por infiltración de las aguas de lluvia. Estas arrastran los compuestos nitrogenados procedentes de las explotaciones agropecuarias.

50

La necesidad de solucionar estos problemas de contaminación y la falta de sistemas de tratamiento viables económicamente y eficaces, llevan a la búsqueda de nuevos métodos de eliminación de estas especies contaminantes. En este sentido, se aplica el peróxido de hidrógeno para la reducción de la presencia de amonio en las aguas destinadas al consumo público.

55

El amonio en presencia de  $H_2O_2$ , agente fuertemente oxidante, es oxidado a nitratos. En base a este hecho, se ha utilizado este compuesto para disminuir la carga de amonio existente en el agua destinada a consumo público.

60

En un principio, se pensaba en la oxidación de estos compuestos nitrogenados mediante la aplicación de hipoclorito sódico ( $NaClO$ ), elemento ampliamente empleado como desinfectante para la potabilización de aguas. Sin embargo, este no tiene poder suficiente para la oxidación del amonio hasta nitratos; la oxidación sólo transcurre hasta la especie intermedia, nitritos. Sin embargo, al aplicar altas concentraciones

de hipoclorito sódico se ve incrementada la presencia de nitritos en el medio y se produce la oxidación a nitratos. El uso de este agente no es adecuado en nuestro caso ya que no se puede controlar la cantidad de nitritos en el agua y sería necesario aplicar altas dosis de hipoclorito para conseguir el paso de nitritos a nitratos.

5 El peróxido de hidrógeno tiene un potencial de oxidación-reducción de 1,77 mV; el cual es suficiente para oxidar el amonio hasta nitratos, según podemos observar en la tabla adjunta.

TABLA I

10 *Potenciales de óxido-reducción de las especies implicadas en el estudio*

1.	$\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-0.86 mV
	$\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{e}^-$	- 0.84 mV
	$\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-1.70 mV
2.	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.78 mV
3.	$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63 mV

15 (F.Burriel Martí, *Química Analítica Cualitativa*, Ed. Paraninfo, 1998. D.A.Skoog, *Análisis Instrumental*, Ed. McGraw Hill, 1990; F. Pino Pérez, *Equilibrios Iónicos en Disolución. Análisis Volumétrico*. Ed.Universidad de Sevilla, 1975).

25 Para asegurar la ausencia de peróxido de hidrógeno residual y apoyándonos en que la legislación vigente obliga a la existencia de ciertos valores de cloro libre en el agua de abastecimiento, se dosifica hipoclorito sódico. La dosis suministrada debe ser tal que permita la completa reducción del peróxido de hidrógeno y mantengan los valores de cloro residual establecidos.

30 Debido a la posibilidad de que exista un exceso de peróxido de hidrógeno en las aguas, es necesario buscar un método de detección de este elemento. Como el potencial redox aumenta al incrementarse la concentración de peróxido en el agua se va a utilizar este parámetro como sistema de medida.

35 Como indicador adicional de ausencia de peróxido de hidrógeno se realiza la determinación del cloro libre residual en las aguas de abastecimiento. La existencia de este demuestra la completa eliminación del peróxido por ser éste reducido por el hipoclorito.

El ámbito de aplicación del sistema de tratamiento planteado se centra en la potabilización de aquellas aguas que presenten elevadas, cargas de amonio.

#### 40 Modos de realización de la invención

Debido a la escasa bibliografía existente entorno a la utilización de esta sustancia en el tratamiento de aguas potables, se ha procedido al estudio en el laboratorio de los rendimientos de oxidación del peróxido de hidrógeno sobre las especies nitrogenadas nitritos, amonio y nitratos.

Se ha procedido a la realización de distintos ensayos a escala de laboratorio, en búsqueda de un tratamiento para reducir la concentración de amonio en las aguas hasta los valores permitidos por la legislación vigente. Este tratamiento se ha nevado a cabo con aguas que presentaban la problemática descrita.

50 Los niveles de las especies nitrogenadas detectados en las aguas a tratar fueron:

55

60

ENSAYO	UNIDAD	CONCENTRAC.	NIVEL DE GUÍA	CMA
<b>Nitritos</b>	mg/l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.04	-----	0.1
<b>Nitratos</b>	mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	No detectado	25	50
<b>Amonio</b>	mg/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.88	0.05	0.5
<b>Cloro residual</b>	mg/l Cl <sub>2</sub>	No detectado	0.2-0.8	

15 Ensayo 1

El tratamiento químico ha consistido en una serie de ensayos con dos agentes oxidantes, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % p/v y NaClO. Para ello se ha tomado un volumen de muestra problema conocido al que se le añaden distintas dosis de estas sustancias de forma individual, dándoles un tiempo de retención de 30 minutos.

De esta forma los resultados obtenidos fueron:

		AMONIO (mg/L)		NITRITOS (mg/L)		NITRATOS (mg/L)	
AGENTE OXIDANTE		CON*	SIN*	CON	SIN	CON	SIN
<b>NaClO</b>	2%	0.05	0.04	2.28	1.72	21.9	19.2
	5%	<0.02	0.02	2.46	2.37	24.3	30.6
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	2%	0.74	0.21	0.08	0.07	0.95	6.83
	5%	0.48	0.55	0.07	0.09	3.73	1.76

\*CON: la mezcla se ha sometido una agitación continua durante el proceso completo de reacción.

\*SIN: la mezcla se ha realizado con una agitación previa, llevándose a cabo la reacción sin agitación durante el tiempo de reacción.

 Dosis que mantiene los niveles de las especies nitrogenadas dentro de los márgenes legales.

45 *Conclusiones*

- El intercambio de electrones ocurre de forma natural, sin agitación.

50 - El peróxido de hidrógeno al tener un potencial de oxidación mayor (E = 1.77 mV), es capaz de oxidar hasta nitratos con una concentración de 2% v/v, de peróxido de hidrógeno al 30% p/v.

A juzgar por los resultados obtenidos se considera el uso de peróxido de hidrógeno como adecuado para la oxidación del amonio presente en las aguas.

55 Ensayo 2

A continuación, se procede al ajuste de la dosis del oxidante a suministrar.

60 Los resultados obtenidos a distintas concentraciones son los que se indican en la tabla siguiente:

		AMONIO (mg/L)	NITRITOS (mg/L)	NITRATOS (mg/L)
5	AGENTE OXIDANTE	SIN AGITACIÓN*	SIN AGITACIÓN	SIN AGITACIÓN
	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0.10%	<0.02	0.038
10		0.20%	<0.02	0.023
		0.25%	<0.02	0.012
		0.30%	<0.02	0.017
15		0.40%	<0.02	0.016
		0.50%	<0.02	0.031

20 \*SIN: la mezcla se ha realizado con una agitación previa, llevándose a cabo la reacción sin agitación durante el tiempo de reacción.

- 25  Dosis que mantiene los niveles de las especies nitrogenadas dentro de los márgenes legales
- 30  Dosis que superan la CMA (Concentración máxima admisible, 50 mg/L), según normativa vigente.

*Conclusiones*

- 35 -. Utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno al 0,1 % v/v, los resultados que se obtienen son satisfactorios.
- 40 -. Los niveles de amonio están dentro de los límites permitidos por la normativa vigente, al igual que el resto de especies nitrogenadas.

Ensayo 3

45 Con el fin de optimizar la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a aplicar se ha ensayado el tratamiento con concentraciones menores de 0.1 % v/v. Los resultados obtenidos a los treinta minutos de reacción son los que se indican a continuación:

		AMONIO (mg/L)	NITRITOS (mg/L)	NITRATOS (mg/L)
50	AGENTE OXIDANTE	SIN AGITACIÓN*	SIN AGITACIÓN	SIN AGITACIÓN
	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0.025%	0.36	0.05
55		0.050%	<0.02	0.06
				11.1

- 60  Dosis que mantiene los niveles de las especies nitrogenadas dentro de los márgenes legales,

## ES 2 178 540 B1

### Conclusiones

5 -. Una dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0.025% v/v reduce los niveles de amonio, permaneciendo estables los niveles de nitritos y aumentando los nitratos después del tratamiento, estando todas las concentraciones por debajo de las exigidas por la normativa vigente.

### Ensayo 4

10 Como las exigencias de la legislación vigente requieren mantener una presencia de cloro libre en las aguas potables de 0.2 a 0.8 mg/L se aplica hipoclorito sódico antes de suministrar el agua a los usuarios. Puesto que el peróxido de hidrógeno presenta mayor poder de oxidación que el hipoclorito, el primero oxidará a este último, y si se detecta la presencia de cloro libre en las aguas será porque no hay peróxido de hidrógeno disponible para reaccionar con el hipoclorito. De esta forma, se estudian los efectos que presenta la dosificación de NaClO sobre las aguas tratadas con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 0.025% v/v.

15

Se han realizado dos ensayos:

1.- con la dosis de hipoclorito aplicada en el municipio en el momento del estudio: 7,14 mL NaClO/m<sup>3</sup> agua a tratar.

20

Agente desinfectante	Cloro libre (mg/L)
NaClO	No detectado

25

2.- con dosis mayores a la anterior:

30

	<b>AGENTE DESINFECTANTE (mL/m<sup>3</sup>)</b>	<b>CLORO LIBRE (mg/L)</b>
<b>NaClO</b>	<b>5</b>	<b>0.102</b>
	<b>10</b>	<b>0.145</b>
	<b>12.5</b>	<b>0.150</b>
	<b>15</b>	<b>0.323</b>
	<b>17.5</b>	<b>0.421</b>
	<b>20</b>	<b>0.450</b>

35

40

### Conclusiones

45

-. No se consiguen los niveles de cloro libre exigidos en las aguas de consumo con la dosis de hipoclorito sódico suministrada al agua de consumo del municipio.

50

-. Se estima que 20 mL/m<sup>3</sup> de hipoclorito es la dosis adecuada para conseguir los niveles de cloro libre exigidos por la normativa vigente.

-. La detección de cloro libre en las aguas tratadas indica la no existencia de peróxido de hidrógeno residual que reaccione con el NaClO.

55

Los ensayos realizados indican que la dosificación óptima de peróxido de hidrógeno que hay que añadir para potabilizar aguas con exceso de amonio es de 0.025% a 0.10% v/v de peróxido de hidrógeno por cada mg/l de amonio presente en el agua a tratar. Para reducir los costes de aplicación de este procedimiento, se puede añadir peróxido de hidrógeno en una dosificación del 0.025% a 0,05% por cada mg/l de amonio presente en el agua a tratar.

60

La dosificación más preferida para reducir al máximo los costes de aplicación de este procedimiento, es de 0,025% v/v de peróxido de hidrógeno por cada mg/l de amonio presente en el agua a tratar, y esta cantidad es suficiente de acuerdo a los ensayos realizados.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público **caracterizado** porque consta de las siguientes etapas: a) oxidación de amonio mediante la aplicación de peróxido de hidrógeno, b) métodos de control analítico del peróxido de hidrógeno residual y c) aplicación en continuo de los métodos de control analítico del peróxido de hidrógeno residual.

2. Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público según reivindicación 1 **caracterizado** porque utiliza una dosificación de 0.025 a 0.10% v/v de peróxido de hidrógeno por cada mg/l de amonio presente en el agua a tratar.

3. Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público según reivindicación 1 **caracterizado** porque utiliza una dosificación de 0.025% a 0.05% v/v de peróxido de hidrógeno por cada mg/l de amonio presente en el agua a tratar.

4. Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público según reivindicación 1 **caracterizado** porque utiliza una dosificación de 0.025% v/v de peróxido de hidrógeno por cada mg/l de amonio presente en el agua a tratar.

5. Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público según reivindicación 1 a 4, en el que el método de control analítico consiste en la detección de peróxido de hidrógeno residual mediante la determinación de cloro libre residual en las aguas tratadas.

6. Procedimiento de potabilización de aguas con elevada carga de amonio para consumo público según reivindicación 1 a 4, en el que la detección de peróxido de hidrógeno residual se realiza mediante la determinación del potencial redox de las aguas tratadas.

30

35

40

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: C02F 1/72

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5536385 A (SHELDON et al.) 16.07.1996, todo el documento.	1
A	JP 10-165965 A (EBARA KOGYO SENJO KK) 23.06.1998 (resumen) [en línea] [recuperado el 06.11.2002] Recuperado de EPO WPI Database, DW 199835, n.º acceso 1998-406818 [35]	1
A	DE 4016715 A (BAYER AG) 28.11.1991 (resumen) [en línea] [recuperado el 05.11.2002] Recuperado de EPO WPI Database, DW 199149, n.º acceso 1991-355023 [04]	1

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

15.11.2002

**Examinador**

N. Vera Gutiérrez

**Página**

1/1