

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2010/024655 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
4 de marzo de 2010 (04.03.2010)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C02F 3/28 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)

(74) Mandatario: RIOS JARA, David @; Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, CP-78216 San Luis Potosí, S.L.P. (MX).

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/MX2009/000087

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:  
24 de agosto de 2009 (24.08.2009)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
12/197,350 25 de agosto de 2008 (25.08.2008) US

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNOLOGICA, A.C [MX/MX]; Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, CP-78216 San Luis Potosí, S.L.P. (MX).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores: CERVANTES CARRILLO, Francisco Javier; Valle Azul 125., Residencial Miravalle, CP-78124 San Luis Potosí, S.L.P. (MX). RANGEL MENDEZ, José René; Silvestre Lopez Portillo 113., Fraccionamiento Tangamanga, CP-78269 San Luis Potosí, S.L.P. (MX). GARCIA ESPINOSA, Alberto; Calle Miguel Hidalgo 103., Col. Buena Vista Sur, CP-96739 Minatitlán, Veracruz (MX). MORENO REYNOSA, Ma. Antonieta; Av. Flamboyant, M-9 L-2, Col. El Carmen, CP-29016 Tuxtla Gutierrez, Chiapas (MX). RAZO FLORES, Elías; Rincón de las Arboledas 309, Rinconada de los Andes, CP-78216 San Luis Potosí, S.L.P. (MX).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: IMMOBILISED REDOX MEDIATORS FOR TREATMENT OF CONTAMINATED WATER AND GAS EMISSIONS

(54) Título : MEDIADORES REDOX INMOVILIZADOS PARA TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS Y EMISIONES DE GAS

(57) Abstract: The present invention relates to a treatment process applicable for degrading or converting organic and inorganic contaminants, commonly found in industrial waste waters, contaminated aquifers and gas emissions, wherein reduction or oxidation reactions (e.g. redox reactions) are involved. The treatment concept comprises reactors wherein catalysts, with properties mediated by redox, have been immobilised in ion exchange resins to improve and accelerate the conversion of priority contaminants through chemical or biological means.

(57) Resumen: La presente invención se relaciona con un proceso de tratamiento aplicable para degradar o transformar contaminantes orgánicos e inorgánicos, comúnmente encontrados en aguas residuales industriales, acuíferos contaminados y emisiones de gas, en el cual se involucran reacciones de reducción u oxidación (por ej. reacciones redox). El concepto de tratamiento comprende reactores en los cuales los catalizadores, con propiedades mediadas por redox, han sido inmovilizados en resinas de intercambio iónico para mejorar y acelerar la transformación de contaminantes prioritarios por medios químicos o biológicos.



WO 2010/024655 A1

## **MEDIADORES REDOX INMOVILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS Y EMISIONES DE GAS.**

### **Campo de la invención**

La presente invención está relacionada a un proceso de tratamiento aplicable para degradar o  
5 transformar contaminantes orgánicos e inorgánicos, comúnmente encontrados en aguas  
residuales industriales, acuíferos contaminados y emisiones de gas, en los cuales reacciones  
de oxidación o reducción (por ej. reacciones redox) están involucradas.

El concepto de tratamiento comprende reactores en los cuales han sido inmovilizados  
catalizadores, con propiedades mediadas por redox, en resinas de intercambio iónico para  
10 mejorar y acelerar la transformación de contaminantes prioritarios por medios químicos o  
biológicos.

### **Antecedentes de la invención**

La industria química y petroquímica produce miles de compuestos a nivel mundial cada año  
y está aún en expansión. El mercado global de este sector es enorme y solo durante los  
15 primeros 9 meses del 2004, las ventas en Estados Unidos de Norteamérica sumaron hasta  
110.4 billones de dólares de 26 compañías del sector químico.

Desafortunadamente, ligado a los grandes beneficios económicos obtenidos de la producción  
química y petroquímica, han sido descargados largos volúmenes de aguas residuales y  
emisiones de gas que contienen muchos diferentes contaminantes prioritarios tóxicos y  
20 recalcintrantes (Razo-Flores et al. 2006). Los contaminantes prioritarios se refieren a  
químicos industriales, los cuales tienen efectos serios en el medio ambiente y en la salud  
pública, y así están enlistados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos  
de Norteamérica. Entre los contaminantes prioritarios generados por diferentes sectores  
industriales están compuestos tales como colorantes azo, nitroaromáticos, compuestos  
25 alifáticos clorados, aromáticos clorados y metaloides, los cuales permanecen intactos en  
sistemas de tratamiento de aguas residuales aeróbicos convencionales. Sin embargo, bajo  
condiciones anaeróbicas, estos contaminantes pueden llevar a cabo transformaciones  
reductivas generalmente formando compuestos que son biodegradables aeróbicamente (Field  
et al. 1995). Durante las dos últimas décadas, la evidencia acumulada mostrando el potencial  
30 de convertir contaminantes electrofílicos en bioreactores anaeróbicos de alta velocidad, tales

como los sistemas de lecho de lodo anaeróbico de flujo ascendente (UASB) y lecho de lodo granular expandido (EGSB) (Cervantes et al. 2001; dos Santos et al. 2005). Sin embargo, la transformación reductiva de muchos compuestos recalcitrantes diferentes se procede muy lentamente debido a las limitaciones de transferencia de electrones y a los efectos de toxicidad, llevando a un comportamiento pobre o aún colapsado de biorreactores anaeróbicos (van der Zee et al. 2001).

Las quinonas, grupos activos redox muy abundantes en las sustancias húmicas, han sido probados para acelerar la transferencia de electrones durante la (bio)transformación reductiva de una amplia variedad de contaminantes prioritarios, aumentando las velocidades de conversión reductivas por uno a varios órdenes de magnitud (Field & Cervantes 2005). Los mediadores redox con grupos quinonas no necesariamente tienen que ser suplementados abundantemente en biorreactores anaeróbicos para acelerar la transformación reductiva de contaminantes electrofílicos, al estar siendo regenerados durante la transferencia de electrones de un donador de electrones a los contaminantes. No obstante lo anterior, la adición continua de mediadores redox debe ser suplementada en biorreactores anaeróbicos con el objeto de alcanzar velocidades de conversión aumentadas, lo cual sube los costos de tratamiento.

Una aproximación para eliminar el prerrequisito de suplementar mediadores redox de manera continua es crear un nicho para su inmovilización en reactivos anaeróbicos. Sin embargo, han sido reportados escasos intentos para aplicar mediadores redox con grupos quinonas inmovilizados para la reducción anaeróbica de contaminantes eliminadores de electrones. Una de las alternativas disponibles considera la aplicación de carbón activado como una fuente natural de mediadores redox con grupos quinonas y su potencial para reducir colorantes azo ha sido explorada en biorreactores anaeróbicos (van der Zee et al. 2003). Sin embargo, los efectos catalíticos del carbón activado disminuyen gradualmente atribuible a su deslavado a largo plazo del reactor. Más aún, los grupos activos redox en el carbón activado tienen un potencial redox, el cual transfiere electrones efectivamente a un número limitado de contaminantes. Otra aproximación de inmovilización reportada es insertar mediadores redox con grupos quinonas dentro de diferentes materiales a través de procedimientos de polimerización (Guo et al. 2007). A través de esta técnica de inmovilización, los mediadores redox con grupos quinonas permanecen atrapados dentro del polímero sintetizado. Las desventajas de esta estrategia son: 1) las limitaciones de transferencia de masa dado que una

mayor parte de los mediadores redox están embebidos dentro del material polimérico haciendo su accesibilidad dependiente de la difusión; 2) pérdida gradual de los catalizadores redox debido a una disrupción del material polimérico por causa de la fuerza mecánica débil de los materiales explorados hasta el momento.

- 5 No han sido reportados intentos para inmovilizar quinonas en resinas de intercambio iónico y se pueden subrayar un número de ventajas con esta estrategia. Al seleccionar apropiadamente una resina de intercambio iónico y un mediador redox con grupos quinona, dos principales metas pueden ser alcanzadas: 1) atracción estable entre grupos activos funcionales en resinas de intercambio iónico y el mediador redox; y 2) los grupos activos redox (por ej. quinonas)
- 10 permanecen disponibles para catálisis, porque otros grupos funcionales, con una mayor atracción por la resina de intercambio, pueden unir ambos materiales. Además, se puede seleccionar un mediador redox con la estructura apropiada y el potencial redox apropiado para transferir electrones efectivamente de un donador de electrones externo a un contaminante electrofílico específico. La última observación es particularmente importante
- 15 considerando que las propiedades redox difieren en gran medida entre los distintos catalizadores disponibles en el mercado, resultando en impactos diferentes hacia la conversión de un contaminante particular (Field & Cervantes 2005). Más aún, los mediadores redox con grupos quinonas pueden ser inmovilizados cuidadosamente en la superficie de partículas de resina de intercambio iónico no porosas disminuyendo las limitaciones de
- 20 transferencia de masa durante la catálisis. Beneficios adicionales de considerar resinas de intercambio iónico es que varios de estos materiales poliméricos tienen la fuerza mecánica apropiada para prevalecer sin ser afectados en reactores anaeróbicos de alta velocidad y un peso específico, lo cual previene su deslavado durante la operación continua de bioreactores anaeróbicos.
- 25 Hay diversas ventajas para considerar mediadores redox con grupos quinonas para transformación reductiva de contaminantes electrofílicos. Las quinonas son muy abundantes en el humus, el cual es la fracción orgánica más abundante que se acumula en ambientes terrestres y acuáticos. Por lo tanto, las sustancias húmicas representan una fuente abundante y costo-efectiva de mediadores redox con grupos quinonas. Más aún, las sustancias húmicas
- 30 tienen una estabilidad remarcable en el ambiente. De hecho, materiales húmicos de alto peso molecular tienen un tiempo de residencia mayor a 500 años (Stevenson 1994).

### **Breve descripción de la invención**

La presente invención está relacionada a un proceso de tratamiento apropiado para convertir contaminantes prioritarios, los cuales son susceptibles a transformación redox por medios químicos o biológicos. El concepto de tratamiento comprende reactores en los cuales los catalizadores, con propiedades mediadas por redox, han sido inmovilizados en resinas de intercambio iónico con el objeto de mejorar y acelerar la degradación o transformación de contaminantes prioritarios susceptibles a (bio)transformación redox.

En la presente invención, las resinas de intercambio iónico fueron seleccionadas en base a sus propiedades fisicoquímicas, su capacidad para inmovilizar mediadores redox con grupos quinonas, y en la estabilidad física y química de la unión resina de intercambio iónico-quinona. En el presente trabajo, han sido inmovilizados exitosamente diferentes mediadores redox con grupos quinonas en resinas de intercambio iónico. Las quinonas inmovilizadas fueron física y químicamente estables dentro de un rango de pH (2 a 10) y temperatura (25 a 55 °C). Más aún, la fuerza mecánica y el peso específico de las resinas de intercambio iónico saturadas previnieron su ruptura y deslavado de los reactores fluidizados operados a velocidades de carga hidráulica altas (hasta 30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-h).

Los efectos catalíticos de las quinonas inmovilizadas fueron probadas en la decoloración reductiva de diferentes colorantes azo por lodos granulares anaeróbicos. Los controles estériles en donde las resinas de intercambio iónico saturadas con quinonas fueron incubadas con diferentes colorantes azo no mostraron ninguna reducción de los colorantes azo probados. En incubaciones activas biológicamente, las quinonas inmovilizadas aceleraron la velocidad de decoloración reductiva de colorantes azo hasta en aproximadamente 9 veces, comparado con los controles carentes de quinonas. Adicionalmente, las quinonas inmovilizadas preservaron su entrada catalítica después de al menos 5 ciclos repetidos mostrando la estabilidad de la conexión resina de intercambio iónico-quinona. El proceso de tratamiento descrito aquí puede ser extrapolado a la transformación redox de diversos contaminantes prioritarios comúnmente encontrados en aguas residuales industriales, acuíferos contaminados y emisiones de gas. Los contaminantes, que pueden ser convertidos por este proceso de tratamiento, incluyen, aunque no exclusivamente: colorantes azo, contaminantes alifáticos polihalogenados y aromáticos, compuestos orgánicos incluyendo grupos nitro en su estructura, metaloides oxidados y radionúclidos. Más aún, los mediadores redox con grupos quinonas inmovilizados descritos en la presente invención pueden ser

aplicados también para el tratamiento de emisiones de gas que contengan contaminantes susceptibles a transformación redox por medios químicos o biológicos.

En virtud de lo anterior, la presente invención comprende un método para unir mediadores redox a resinas de intercambio iónico, caracterizado porque comprende saturar una resina de intercambio iónico con dicho mediador redox por atracción electrostática hasta alcanzar un equilibrio de adsorción mediante agitación constante. Dichos mediadores redox se seleccionan a partir de quinonas o sustancias húmicas en donde dichas quinonas incluyen grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino y en donde dichas sustancias húmicas han sido modificadas con grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.

Otro aspecto de la invención reclama y describe un proceso de tratamiento de contaminantes electrofilicos, caracterizado porque comprende poner en contacto a dicho contaminante con un mediador redox inmovilizado a una resina de intercambio iónico y lodos biológicamente activos, en donde dichos mediadores redox se seleccionan a partir de quinonas o sustancias húmicas. Adicionalmente, dichos contaminantes electrofilicos se seleccionan a partir de colorantes azo, compuestos polihalogenados, alifáticos o aromáticos que contienen grupos nitro en su estructura, metaloides oxidados, radionúclidos o compuestos volátiles. Cabe señalar que dichos contaminantes electrofilicos se encuentran en aguas residuales industriales, acuíferos contaminados o emisiones de gas. Es importante resaltar que dichas quinonas incluyen grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino y dichas sustancias húmicas han sido modificadas con grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino. En una modalidad preferida de la invención dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura de entre 10 y 65 °C. Una modalidad adicional del presente proceso comprende el paso de introducir un donador de electrones adecuado y nutrientes para promover la actividad biológica de microorganismos. Es otra modalidad del proceso el paso de poner en contacto dichos lodos y dichos mediadores redox inmovilizados a una velocidad hidráulica de hasta 30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-h. Asimismo, dicho proceso se lleva a cabo a un pH de entre 2 y 10 y en una modalidad aún más preferida el proceso se lleva a cabo a una temperatura de entre 25 y 55 °C.

Se reclama el uso de mediadores redox inmovilizados en resinas de intercambio iónico, para el tratamiento de contaminantes electrofilicos.

En una modalidad preferida, se reclama y describe un mediador redox útil en el tratamiento de contaminantes electrofilicos, en donde dicho mediador redox ha sido inmovilizado a una resina de intercambio iónico por medio del método descrito en párrafos anteriores. Dicho mediador redox se selecciona de quinonas o sustancias húmicas, en donde dichas quinonas incluyen grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino y dichas sustancias húmicas han sido modificadas con grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.

### Breve descripción de las figuras.

Figura 1. Muestra las isotermas de adsorción de AQDS en la resina AMBERJET 4600 CL a 25°C y diferentes valores de pH.  $\diamond$ , pH= 6;  $\square$ , pH=7;  $\Delta$ , pH=8.

Figura 2. Muestra la decoloración de RR2 (0.3mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos:  $\circ$ , control estéril incluyendo resina AQDS- saturada;  $\square$ , lodo activo en ausencia de AQDS;  $\Delta$ , lodo activo suplementado con resina AQDS-saturada. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

Figura 3. Muestra las isotermas de adsorción de NQS en una resina de intercambio iónico esférica a diferentes valores de pH.  $\diamond$ , pH=6;  $\square$ , pH=7;  $\Delta$ , pH=8.

Figura 4. Muestra la decoloración de RR2 (0.3 mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos:  $\circ$ , control estéril incluyendo resina NQS-saturada;  $\square$ , lodo activo en ausencia de NQS;  $\Delta$ , lodo activo suplementado con resina NQS-saturada. La concentración de NQS fue provista a 4.8 mM.

Figura 5. Muestra la decoloración de MO (0.3mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos:  $\circ$ , control estéril incluyendo resina AQDS- saturada;  $\square$ , lodo activo en ausencia de AQDS;  $\Delta$ , lodo activo suplementado con resina AQDS-saturada. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

Figura 6. Muestra la decoloración de MO (0.3 mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos:  $\circ$ , control estéril incluyendo resina

NQS-saturada; □, lodo activo en ausencia de NQS; Δ, lodo activo suplementado con resina NQS-saturada. La concentración de NQS fue provista a 4.8 mM.

Figura 7. Muestra las isotermas de adsorción de ADQS en una resina de intercambio iónico fibrosa a diferentes valores de pH. ◇, pH=6; □, pH=7; Δ, pH=8.

5 Figura 8. Muestra la decoloración de MO (0.3mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos: ○, control estéril incluyendo resina fibrosa AQDS- saturada; □, lodo activo en ausencia de AQDS; Δ, lodo activo suplementado con resina fibrosa AQDS-saturada. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

10 Figura 9. Muestra la biodegradación de tetracloruro de carbono (100 μM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

15 Figura 10. Muestra la transformación reductiva de nitrobenzeno (100 mg/L) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

20 Figura 11. Muestra la decoloración de RR2 en reactores UASB en la ausencia y en la presencia de AQDS inmovilizada. AQDS fue suplementada en el reactor adaptado-AQDS a una concentración inicial de 5 mmol/L<sub>reactor</sub> inmovilizada en resina AMBERJET 4600 CL.

Figura 12. Muestra la remoción de tetracloruro de carbono en filtros percolados en ausencia y presencia de HA inmovilizados. Los HA fueron suplementados en el reactor suplementado con HA a una concentración inicial de 100 mg/L<sub>reactor</sub> inmovilizados en resina AMBERJET 4600 CL.

## 25 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION.

Los contaminantes prioritarios que contienen grupos electrofilicos en su estructura prevalecen sin ser afectados en procesos de tratamientos de aguas residuales biológicos aeróbicos convencionales. Sin embargo, debido a la naturaleza electrofilica de estos compuestos, pueden ser reducidos fácilmente en procesos de tratamiento de aguas residuales



biológicos anaeróbicos (Field et al. 1995). De hecho, los sistemas de tratamiento anaeróbico de alta velocidad representan tecnologías adecuadas para convertir reductivamente contaminantes electrofílicos (Cervantes et al. 2001; dos Santos et al. 2005). No obstante lo anterior, la transformación reductiva de varios contaminantes prioritarios procede muy lentamente en sistemas de tratamiento anaeróbicos debido a su recalcitrancia y toxicidad (van der Zee et al. 2001). Será claro para un técnico en la materia que la transferencia de electrones entre un donador de electrones externo y los contaminantes electrofílicos es el aspecto limitante de velocidad durante la transformación reductiva de este tipo de compuesto.

Las quinonas, grupos funcionales activos muy abundantes en el humus, han sido reportados que superan las limitaciones de transferencia de electrones durante la transformación reductiva de diversos contaminantes prioritarios electrofílicos distintos, aumentando las velocidades de conversión reductiva de uno a varios órdenes de magnitud (Field & Cervantes 2005). Los mediadores redox con grupos quinonas no necesariamente tienen que ser suplementados abundantemente en bioreactores anaeróbicos para mejorar y acelerar la transformación reductiva de contaminantes electrofílicos, ya que están siendo regenerados durante la transferencia de electrones de un donador de electrones a los contaminantes. No obstante lo anterior, la adición continua de mediadores redox debe ser suplementada en bioreactores anaeróbicos para lograr velocidades de conversión aumentadas, lo cual sube los costos de tratamiento.

Una aproximación para eliminar el prerequisite de suplementar los mediadores redox de manera continua es crear un nicho para su inmovilización en bioreactores anaeróbicos. La presente invención se relaciona con un proceso de tratamiento que comprende reactores en los cuales los catalizadores, con propiedades de óxido-reducción, han sido inmovilizados en resinas de intercambio iónico para mejorar y acelerar la transformación reductiva de contaminantes prioritarios.

Hay un número de ventajas que deben ser subrayadas con esta estrategia. Al seleccionar apropiadamente una resina de intercambio iónico y un mediador redox con grupos quinona, se alcanzan dos metas principales: 1) atracción estable entre los grupos funcionales activos en resinas de intercambio iónico y el mediador redox; y 2) los grupos activos con propiedades redox (por ej. Quinonas) permanecen disponibles para la catálisis, porque otros grupos funcionales, con una atracción mayor por la resina de intercambio, pueden unir ambos materiales por atracción electrostática. Más aun, se puede seleccionar un mediador redox con

una estructura y un potencial redox apropiados para transferir electrones efectivamente de un donador de electrones externo a un contaminante electrofílico específico. La última observación es particularmente importante considerando que las propiedades redox difieren en gran medida entre los distintos catalizadores disponibles en el mercado, resultando en impactos diferentes hacia la conversión de un contaminante particular (Field & Cervantes 2005). Adicionalmente, los mediadores redox con grupos quinonas podrían ser inmovilizados cuidadosamente en la superficie de resinas de intercambio iónico no porosa disminuyendo las limitaciones de transferencia de masa durante la catálisis. Beneficios adicionales de considerar resinas de intercambio iónico es que diversos de estos materiales poliméricos tienen la fuerza mecánica apropiada para prevalecer sin ser afectados en reactores anaeróbicos de alta velocidad y un peso específico, lo cual previene su deslavado durante la operación continua de los bioreactores anaeróbicos.

Hay también ventajas adicionales al considerar mediadores redox con grupos quinonas para la transformación reductiva de contaminantes electrofílicos. Las quinonas son muy abundantes en el humus, la cual es la fracción orgánica más abundante que se acumula en ambientes terrestres y acuáticos. Por lo tanto, las sustancias húmicas representan una fuente abundante y costo-efectiva de mediadores redox con grupos quinonas. Más aún, las sustancias húmicas tienen una estabilidad sobresaliente en el ambiente. De hecho, materiales húmicos de alto peso molecular tienen un tiempo de residencia mayor a 500 años (Stevenson 1994). Los grupos funcionales específicos pueden ser insertados estratégicamente en las sustancias húmicas por medios convencionales para promover su inmovilización en resinas de intercambio iónico.

La evidencia reportada en la presente invención revela que los mediadores redox con grupos quinonas inmovilizados en diferentes resinas de intercambio iónico, mantienen sus propiedades catalíticas para mejorar y acelerar la transformación reductiva de contaminantes electrofílicos conducida por lodos granulares anaeróbicos. Por lo tanto, proponemos la aplicación de quinonas inmovilizadas en resinas de intercambio iónico, para la transformación reductiva de contaminantes electrofílicos en bioreactores anaeróbicos. El proceso de tratamiento que proponemos combina las propiedades catalíticas de mediadores redox con grupos quinonas inmovilizados y la actividad biológica de lodos granulares anaeróbicos. Los lodos granulares anaeróbicos es el inóculo común considerado para la operación de bioreactores anaeróbicos de alta velocidad, tales como sistemas de tratamiento

EGSB y UASB. Sin embargo, el concepto de tratamiento no pretende ser limitado a estas configuraciones de bioreactores, sino a cualquier tipo de bioreactor con la intensidad de mezclado apropiada, tales como los reactores de lodos fluidizados, para garantizar una transferencia de masa apropiada durante la catálisis. Las propiedades fisicoquímicas de las resinas de intercambio iónico seleccionadas, tales como fuerza mecánica, peso específico, y alta capacidad para adsorber quinonas irreversiblemente, las hacen apropiadas para aplicarlas en bioreactores anaeróbicos de alta velocidad por periodos prolongados de operación. Con esta estrategia de tratamiento, el prerequisite de añadir continuamente mediadores redox en bioreactores anaeróbicos es eliminado disminuyendo los costos operacionales de tratamiento anaeróbico de aguas contaminadas.

Los resultados descritos en los siguientes ejemplos fueron obtenidos bajo condiciones experimentales que mimetizan aquellas prevalientes en bioreactores anaeróbicos de alta velocidad, tales como intensidad de mezclado, concentración de lodos, temperatura y pH. Más aún, las resinas de intercambio iónico, saturadas con diferentes quinonas, fueron expuestas a condiciones hidráulicas extremas para determinar la robustez de los complejos resinas-quinonas y la factibilidad de guardar este material en bioreactores anaeróbicos. Los resultados revelaron que la aplicación de velocidades hidráulicas tan altas como  $30 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ , las cuales son mucho más altas que aquellas aplicadas en bioreactores anaeróbicos de alta velocidad, no causaron ningún deslavado de quinonas inmovilizadas o resinas saturadas.

El concepto de tratamiento descrito en la presente invención puede ser también extrapolado para la conversión de contaminantes susceptibles a transformación redox química o biológica en emisiones de gas. Los mediadores redox con grupos quinonas inmovilizados en sistemas de tratamiento podrían mejorar y acelerar la conversión de compuestos volátiles, tales como sulfuro, a través de reacciones redox.

Los siguientes ejemplos son presentados como ilustrativos de la presente invención y no intentan restringir su alcance de manera alguna.

#### **EJEMPLO 1.**

La capacidad de un lodo granular anaeróbico para decolorar reductivamente un colorante azo, Reactivo Rojo 2 (RR2), fue probado en incubaciones por lote en la presencia y ausencia de mediadores redox inmovilizados.

El lodo granular anaeróbico fue obtenido a partir de un reactor UASB a escala completa tratando agua residual industrial originada a partir de una cervecería. El lodo anaeróbico fue estabilizado en un reactor UASB a escala de laboratorio, operado a un tiempo de residencia hidráulica de 12 horas, y fue alimentado con un medio basal, cuya composición es como se muestra (mg/L):  $\text{NaHCO}_3$  (2000),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (280),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (250),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (100),  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (10) y 1 ml/L de solución de elementos traza. La solución de elementos traza contenía (mg/L):  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (2000),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (50);  $\text{ZnCl}_2$ , (50);  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (38);  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (500);  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (50);  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (90);  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (2000);  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (92);  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (162); EDTA (1000); y 1ml/L de HCl (36%). Se utilizó glucosa como fuente de energía durante la estabilización del lodo a 1000 mg/L. El pH del influente fue ajustado a 7 durante la operación del reactor UASB. El lodo anaeróbico mostró actividad metanogénica estable tomando en cuenta para >90% de la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO). El lodo estabilizado fue lavado con agua corriente y tamizado antes de conducir los ensayos de decoloración.

La inmovilización de antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS), un mediador redox ampliamente utilizado durante la transformación reductiva de varios contaminantes (Field & Cervantes 2005), fue llevada a cabo en una resina de intercambio iónico. La resina de intercambio iónico utilizada para la inmovilización de AQDS fue esférica, no porosa, con un diámetro promedio de 2mm, y un peso específico de 1.25 g/cm<sup>3</sup> (resina AMBERJET 4600 CL producida por ROHM y HAAS): La resina de intercambio iónico se comporta como una base fuerte en un amplio rango de pH (4-12) y tiene una capacidad de intercambio aniónico nominal de 1.4 meq/g. La inmovilización de AQDS fue conducida a pH 7. La figura 1 muestra las isotermas de adsorción de AQDS en la resina de intercambio iónico a diferentes valores de pH. El rango de pH seleccionado es relevante para la operación de sistema de tratamiento de agua residual.

La resina AMBERJET 4600 CL (4 g) fue saturada con AQDS usando una solución madre de 1500 mg AQDS/l a un pH de 7. El equilibrio de adsorción requirió 10 días de incubación a 25° C con una intensidad de agitación de 180 rpm. Después de alcanzar el equilibrio químico, la resina AMBERJET 4600 CL saturada fue lavada al menos 3 veces hasta que no se detectó AQDS en el medio basal de lavado. La capacidad máxima de adsorción de AQDS alcanzada fue de 1.72 meq/g.

Con el objeto de verificar la robustez del enlace inmovilizante entre la resina de intercambio iónico y el AQDS, la resina saturada con AQDS fue lavada varias veces con el medio basal descrito anteriormente. Después de 5 ciclos de lavado, la resina de intercambio iónico mantuvo la misma capacidad para inmovilizar AQDS evidenciada por la carencia de AQDS del medio basal de lavado. Adicionalmente, la resina saturada con AQDS fue colocada en una columna a escala de laboratorio, la cual fue alimentada con el mismo medio basal utilizado durante el procedimiento de lavado.

Se impusieron velocidades de carga hidráulica extremas (de hasta  $30 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ ) en la columna por al menos una semana y no se detectó ni disrupción de la resina ni desorción del AQDS. Adicionalmente, la resina de intercambio iónico guardó más del 97% de su capacidad original para inmovilizar AQDS dentro de amplios rangos de pH (4-10) y temperatura (25-55°C). Considerando toda esta información, se puede concluir que la resina saturada con AQDS es apropiada para su aplicación bajo las condiciones que prevalecen usualmente en bioreactores continuos convencionales.

La figura 1 muestra las isotermas de adsorción de ADQS en una resina AMBERJET 4600 CL a 25°C y diferentes valores de pH.  $\diamond$ , pH= 6;  $\square$ , pH=7;  $\Delta$ , pH=8.

Los ensayos de decoloración fueron conducidos en botellas de vidrio de suero de 120 ml con el medio basal descrito anteriormente. La concentración de  $\text{NaHCO}_3$  fue modificada a 5000 mg/L para crear un buffer apropiado (pH 7.2) con un espacio superior de  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (80%/20%). Las porciones de medio basal (50 ml) fueron ubicadas en las botellas de suero, las cuales fueron entonces inoculadas con el lodo granular anaeróbico estabilizado a 30 g de sólidos suspendidos volátiles (SSV)/L. Las botellas inoculadas fueron inmediatamente selladas con tapones de hule y tapas de aluminio. Las condiciones anaeróbicas fueron establecidas purgando el espacio superior (70ml) de las botellas con una mezcla de  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (80%/20%) por 5 min. Todas las botellas fueron suplementadas con glucosa como fuente de energía (1 g DQO/L) y preincubadas a 25°C durante 12 h. Después del periodo de incubación, las botellas fueron purgadas nuevamente con la misma mezcla de gas y fueron suplementadas con un pulso extra de glucosa (1g DQO/L). El colorante azo, RR2, fue añadido a una concentración inicial de 0.3 mM a partir de una solución madre anaeróbica esterilizada. Se incluyeron 3 tratamientos experimentales en el protocolo con el objeto de elucidar el impacto catalítico del AQDS inmovilizado en la decoloración reductiva de RR2. Primeramente, se proveyó un control estéril con nutrientes (medio basal), glucosa, lodo y AQDS inmovilizado, el cual fue

esterilizado en una autoclave bajo condiciones convencionales. Otro control incluyó lodo activo, provisto con nutrientes y glucosa, pero en ausencia de AQDS. Finalmente, otro tratamiento contenía lodo activado suplementado con nutrientes, glucosa y resina saturada con AQDS. La resina saturada con AQDS fue preparada bajo las condiciones experimentadas  
5 descritas anteriormente. La resina saturada con AQDS fue añadida durante el procedimiento de inoculación para obtener una concentración de AQDS de 4.8 mM. Todos los tratamientos experimentales fueron llevados a cabo por triplicado.

La decoloración de RR2 siguió una cinética de primer orden en todos los tratamientos evidenciando por el alto coeficiente de determinación ( $r^2 > 0.98$ ) obtenido en todas las  
10 incubaciones realizadas. Las constantes de velocidad de primer orden de la decoloración de RR2, obtenidas bajo las condiciones aplicadas, fueron calculadas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$A_t = A_o * e^{-K_d * t}$$

Donde:

15  $A_t$  = absorbancia a un tiempo dado (t)

$A_o$  = absorbancia al tiempo cero

$K_d$  = constante de velocidad de primer orden de decoloración

t = tiempo

La figura 2 muestra la decoloración de RR2 bajo las condiciones experimentales aplicadas.  
20 No ocurrió una decoloración de RR2 significativa (<5%) en los controles estériles. El efecto catalítico del AQDS inmovilizado en incubaciones biológicamente activas fue reflejado en un valor  $K_d$  1.63 veces más alto comparado con el control sin AQDS. Más aún, el AQDS inmovilizado no sólo aceleró la reducción de RR2 por el lodo anaeróbico, sino que también mejoró la magnitud de descoloración de este contaminante. De hecho, el 97% del RR2  
25 inicialmente añadido fue decolorado en cultivos suplementados con AQDS, mientras que solo ocurrió un 74% de decoloración en ausencia de AQDS.

EJEMPLO 2

El siguiente caso fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1, excepto que el mediador redox inmovilizado en este caso fue 1,2-naftoquinona-4-sulfonato (NQS). La figura 3 muestra las isotermas de adsorción de NQS en la resina de intercambio iónico descrita en el Ejemplo 1. Como ocurrió con el AQDS, la resina saturada con NQS mostró estabilidad dentro de los amplios rangos de pH (4-10) y temperatura (25-55°C). La resina saturada con NQS prevaleció sin ser afectada bajo las mismas condiciones hidráulicas descritas en el Ejemplo 1 para la resina saturada con AQDS. La capacidad máxima de adsorción de NQS alcanzada en la resina AMBERJET 4600 CL fue de 1.39 meq/g, la cual fue mantenida después de al menos 5 ciclos experimentales.

- 10 La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción de NQS en una resina de intercambio iónico esférica a diferentes valores de pH.  $\diamond$ , pH=6;  $\square$ , pH=7;  $\Delta$ , pH=8.

Los ensayos de decoloración revelaron que el NQS inmovilizado en la resina AMBERJET 4600 CL conservó sus propiedades catalíticas como se evidencia en una velocidad de decoloración 3.3 veces más alta en cultivos suplementados con NQS comparado con los controles biológicamente activos que carecían de este mediador redox (Figura 4). Más aún, el control estéril no mostró decoloración significativa de RR2 (<7%). El efecto catalítico de NQS inmovilizado estuvo reflejado también en una mayor magnitud de la decoloración de RR2. Ciertamente, el 97% de RR2 inicialmente añadido fue decolorado en cultivos suplementados con NQS, mientras que sólo el 74% de decoloración ocurrió en ausencia de NQS inmovilizado.

La figura 4 muestra la decoloración de RR2 (0.3 mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos:  $\circ$ , control estéril incluyendo resina NQS-saturada;  $\square$ , lodo activo en ausencia de NQS;  $\Delta$ , lodo activo suplementado con resina NQS-saturada. La concentración de NQS fue provista a 4.8 mM.

### EJEMPLO 3

El siguiente caso fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1, excepto que el colorante azo decolorado aquí fue Naranja de metilo (MO). La figura 5 muestra la decoloración de MO en los diferentes tratamientos experimentales. Fue evidente que el AQDS inmovilizado en la resina AMBERJET 4600 CL tuvo un efecto catalítico en la decoloración de este colorante azo. El AQDS inmovilizado aumentó 3.4 veces

la velocidad de decoloración, comparado con el control biológicamente activo que careció de AQDS. Mientras tanto, no ocurrió una decoloración de MO significativa (<5%) en controles estériles. Más aún, el AQDS inmovilizado no sólo aceleró la reducción de MO, sino que también mejoró su decoloración ya que el MO fue totalmente decolorado después de 2 horas de incubación, mientras que sólo el 55.5% de MO fue decolorado en ausencia de AQDS.

#### EJEMPLO 4

El siguiente caso fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 2, excepto que el colorante azo decolorado aquí fue Naranja de Metilo (MO). La figura 6 muestra la decoloración de MO en los diferentes tratamientos experimentales. Fue evidente que el NQS inmovilizado en la resina de intercambio iónico tuvo un efecto catalítico en la decoloración de este colorante azo. El NQS inmovilizado aumentó 8.8 veces la velocidad de decoloración, comparado con el control biológicamente activo que carecía de NQS. Mientras tanto, no ocurrió una decoloración significativa de MO (<5%) en los controles estériles. Más aún, el NQS inmovilizado no sólo aceleró la reducción de MO, sino que también mejoró su decoloración ya que el MO fue totalmente decolorado después de 4 horas de incubación, mientras que sólo el 26% de MO fue decolorado en ausencia de NQS.

#### EJEMPLO 5

El siguiente ejemplo fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1, excepto que el colorante azo decolorado aquí fue Naranja de Metilo (MO). Otra diferencia con respecto al Ejemplo 1 es que el AQDS fue inmovilizado en una resina de intercambio iónico diferente. La resina de intercambio iónico (FIBAN A-1 adquirida del Instituto de Química Orgánica Física de la Academia Nacional de Ciencias de Bielorrusia) utilizada en el presente experimento es no-porosa, fibrosa y con una capacidad de intercambio nominal de entre 2.5 y 3.0 meq/g de fibra seca, su capacidad de hinchamiento es de aproximadamente 0.5 – 0.7 g H<sub>2</sub>O / g de fibra seca. La figura 7 muestra las isothermas de adsorción de AQDS en la resina de intercambio iónico a diferentes valores de pH. La resina de intercambio iónico se comporta como una base fuerte en un amplio rango de pH (4-12) y tiene un peso específico de 0.83 g/cm<sup>3</sup>. Como ocurrió con la resina de intercambio iónico descrita en el Ejemplo 1, la resina saturada con AQDS descrita en el presente ejemplo también prevaleció no afectada a velocidades de carga hidráulica extremas (hasta de 30



m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-h) en la columna por varios días. No se detectó ni disrupción de la resina de desorción del AQDS. Más aún, la resina de intercambio iónico guardó más del 97% de su capacidad original para inmovilizar AQDS dentro de rangos amplios de pH (4-10) y temperatura (25-55°C).

- 5 El AQDS inmovilizado en FIBAN A-1 guardó sus propiedades catalíticas, las cuales aumentaron 4 veces la K<sub>d</sub> durante la decoloración de MO (Figura 8). Más aún, ocurrió una decoloración insignificante (<1%) en el control estéril. Adicionalmente, las incubaciones biológicamente activas provistas con AQDS inmovilizado alcanzaron una decoloración completa de MO después de 2 horas de incubación, mientras que solo el 65% de decoloración  
10 ocurrió en ausencia de AQDS inmovilizado.

La Figura 8 muestra la decoloración de MO (0.3mM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. Símbolos: ○, control estéril incluyendo resina fibrosa AQDS- saturada; □, lodo activo en ausencia de AQDS; Δ, lodo activo suplementado  
15 con resina fibrosa AQDS-saturada. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

#### EJEMPLO 6 (Teórico)

- El siguiente caso fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1, excepto que el contaminante degradado aquí fue tetracloruro de carbono (CT). La figura 9 muestra la biodegradación de CT en los diferentes tratamientos experimentales.  
20 Fue evidente que el AQDS inmovilizado en resina AMBERJET 4600 CL tuvo un efecto catalítico en la biodegradación de este solvente halogenado. El AQDS inmovilizado aumentó 6 veces la velocidad de conversión de CT, comparado con el control biológicamente activo carente de AQDS. Mientras tanto, no ocurrió conversión significativa (<2%) de CT en los controles estériles incluyendo AQDS inmovilizado (datos no mostrados). Más aún, el AQDS  
25 inmovilizado no sólo aceleró la reducción de CT, sino que también mejoró su magnitud de declorinación. De hecho, ocurrió un 70 % de declorinación de CT (medida como cloro inorgánico libre) en cultivos modificados-AQDS después de 12 días de incubación, mientras que sólo un 30% de declorinación fue evidente en los controles biológicamente activos carentes de AQDS.

- 30 La Figura 9 muestra la biodegradación de tetracloruro de carbono (100 μM) por lodos granulares anaeróbicos (30 g SSV/L) con glucosa (1 g DQO/L) como donador de electrones

externo. Los datos representan el promedio de incubaciones por triplicado. La concentración de AQDS fue provista a 4.8 mM.

#### EJEMPLO 7 (Teórico)

El siguiente caso fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1, excepto que el contaminante degradado fue nitrobenzeno (NB). La figura 10 muestra la transformación reductiva de NB en los diferentes tratamientos experimentales. Fue evidente que el AQDS inmovilizado en resina AMBERJET 4600 CL tuvo un efecto catalítico en la reducción de NB. El AQDS inmovilizado aumentó 6 veces la velocidad de conversión de NB, comparado con el control biológicamente activo carente de AQDS. Mientras tanto, no ocurrió una conversión significativa (<2%) de NB en los controles estériles incluyendo AQDS inmovilizado (datos no mostrados). Se detectó anilina como el producto final de la reducción de NB. La magnitud de la reducción de NB fue de un 90% en la presencia de AQDS inmovilizados, pero sólo el 27% de la reducción ocurrió en ausencia de esta quinona inmovilizada.

#### 15 EJEMPLO 8 (Teórico)

En el siguiente ejemplo, se evaluó la capacidad de AQDS inmovilizado en resina AMBERJET 4600 CL para mejorar la decoloración de RR2 en reactores UASB continuos a escala de laboratorio. El AQDS fue inmovilizado en resina AMBERJET 4600 CL bajo condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1 ( 25 °C, pH7). La resina saturada con AQDS fue puesta en un reactor UASB 2-L para obtener una concentración de AQDS de 5 mmol/L<sub>reactor</sub>. Un reactor control también fue instalado bajo las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia de AQDS. Ambos reactores fueron puestos en un cuarto a 25°C y sembrados con lodo granular anaeróbico (30 g de SSV/L). Los reactores UASB a escala de laboratorio fueron alimentados con una mezcla de ácidos grasos volátiles (acetato:propionato:butirato =1:1:1 basado en relación DQO) a una concentración final de 1.5 g DQO/L preparado en medio basal. La concentración de colorante azo RR2 fue mantenida a 200 mg RR2/L a lo largo del estudio. Los reactores UASB fueron operados a un tiempo de residencia hidráulico de 6 horas y con una velocidad de flujo ascendente de 2 m/h.

El medio basal contuvo (mg/L): NaHCO<sub>3</sub> (1000), NH<sub>4</sub>Cl (280), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (250), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (100), CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (10) y 1 ml/L de micronutrientes y el pH fue ajustado a 7 en el influente. La decoloración de RR2 fue determinada espectrofotométricamente a la longitud de onda de

RR2 de máxima absorbancia (539 nm). Las muestras en fase líquida (0.75 ml) fueron centrifugadas (10000 g, 3 min) y diluidas hasta una absorbancia de menos de 1 en buffer de fosfatos (10.86 g l-1 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 5.38 g L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). El buffer contenía ácido ascórbico recién añadido (200 mg/L) para prevenir reacciones de autooxidación.

- 5 La Figura 11 muestra la decoloración de RR2 llevada a cabo en ambos reactores UASB durante un año de operación. El reactor suplementado con AQDS alcanzó un 95% de decoloración de RR2 y mostró un comportamiento estable durante todo el periodo experimental. En contraste, el reactor UASB carente de AQDS mostró un comportamiento inestable debido a la acumulación de RR2 en el reactor durante varios periodos y alcanzó
- 10 sólo un 41% (promedio) de decoloración de RR2.

#### EJEMPLO 9 (Teórico)

En el siguiente ejemplo se evaluó la capacidad de ácidos húmicos (HA) inmovilizados en resina AMBERJET 4600 CL (ROHM y HAAS), para mejorar la decoloración reductiva de tetracloruro de carbono (CT, generado en una emisión de gas), en filtros percolados a escala

15 de laboratorio. El HA (Leonardita, adquirida de la Sociedad Internacional de Substancias Húmicas, IHSS), fue primeramente sulfonada por el método descrito por Yudov et al. (2005) para insertar los grupos apropiados requeridos para la inmovilización en resinas de intercambio aniónico. Los HA sulfonados fueron entonces inmovilizados en resina AMBERJET 4600 CL bajo las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 1 (25°C,

20 pH 7), el cual fue usada como matriz de soporte en el filtro percolado. La resina saturada con HA fue puesta en un cilindro de vidrio de 1.5 L (diámetro: 5 cm, altura: 39 cm) para obtener una concentración de HA de 200 mg/L<sub>reactor</sub>. Un filtro percolado control fue también instalado bajo las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia de HA. Ambos

25 filtros cilíndricos fueron puestos en un cuarto a 25 °C y sembrado con lodo anaeróbico (30 g de SSV/L). El CT en fase gaseosa fue introducido en el fondo de los filtros percolados por una bomba de jeringa a una concentración de 50 ppmv (mg CT por litro de gas). Los filtros percolados a escala de laboratorio fueron alimentados con una fase líquida a fin de proveer con los nutrientes, cosustrato, capacidad buffer y humedad requeridas en el proceso de degradación. Una mezcla de ácidos grasos volátiles (acetato:propionato:butirato= 1:1:1)

30 basados en relación DQO) a una concentración final de 500 mg DQO/L fue incluida como cosustrato en medio basal. Los filtros percolados fueron operados a un tiempo de residencia hidráulica de 6 horas y con una velocidad de flujo ascendente de 2 m/h. El tiempo de

retención de la fase gaseosa fue puesto a 2 min. El medio basal contenía (mg/L): NaHCO<sub>3</sub> (1000), NH<sub>4</sub>Cl (280), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (250), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (100), CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (10) y 1 ml/L de micronutrientes y el pH fue ajustado a 7.

La eficiencia de remoción de CT fue determinada monitoreando la concentración de CT en las muestras de fase gaseosa de entrada y salida. Las concentraciones de CT fueron determinadas por un método cromatográfico previamente reportado (Cervantes et al. 2004).

La figura 12 muestra la eficiencia de remoción de CT alcanzada por ambos filtros percolados durante un año de operación. El filtro suplementado con HA alcanzó un 95% de remoción de CT y mostró un comportamiento estable durante todo el periodo experimental. En contraste, el filtro percolado carente de HA mostró un comportamiento inestable y alcanzó únicamente un 22% (promedio) de remoción de CT. Más aún, no ocurrió acumulación de intermediarios en el filtro suplementado con HA. En cambio, se detectaron cloroformo y diclorometano como los productos principales obtenidos en el filtro percolado carente de HA durante la dechloración de CT.

## 15 REFERENCIAS.

Cervantes, F.J., van der Zee, F.P., Lettinga, G. and Field, J.A. (2001). Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinines as redox mediators. *Water Sci. Technol.* 44(4), 123-128.

Cervantes, F.J., Vu-Thi-Thuy, L., Lettinga, G. and Field, J.A. (2004). Quinone-respiration improves dechlorination of carbon tetrachloride by anaerobic sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64, 702-711.

dos Santos, A.B., Taverse, J., Cervantes, F.J. and van Lier, J.B. (2005). Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnol. Bioeng.* 89, 42-52.

Field, J. A., Stams A.J.M., Kato, M and Schraa, G., (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in co-cultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek* 67:47-77.

Field, J.A. & Cervantes, F.J. (2005). Microbial redox reactions mediated by humus and structurally related quinines. In. *Use of Humic Substances to Remediate Polluted*

*Environments: from Theory to Practice*. Perminova, I.V., Hatfield, K. & Hertkorn, N. Eds. Springer Publishers. The Netherlands. Chapter 17, 343-352.

5 Guo, J., Zhou J., Wang D., Tian C., Wang P., Salah Uddin M. & Yu H. (2007). Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria. *Water Res.* 41, 426-432.

Razo-Flores E., Macarie, H. & Morier, F. (2006). Application of biological treatment systems for chemical and petrochemical wastewaters. In: *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters: Principles & Applications*. Cervantes, F.J., Pavlostathis, S.G. & van Haandel A. C. (Eds.). IWA Publishing, London.

10 Stevenson, F.J. (1994) *Humus Chemistry: Genesis Compostion, Reactions*. John Wiley and Sons, Inc. New York.

van der Zee F.P., Bischops I.A.E., Lettinga G. & Field J. A. (2003). Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 402-407.

15 van der Zee F.P., Bouwman RHM, Strik DPBTB, Lettinga G and Field JA (2001). Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnol Bioeng* 75:691-701.

20 Yudov M.V., Zhilin, D.M., Pankova, A.P., Rusanov, A.G., Perminova, I.V., Petrosyan, V.S. and Matorin, D.N. (2005). Synthesis, metal-binding properties and detoxifying ability of sulphonated humic acids. In: *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: from Theory to Practice*. Perminova, I.V., Hatfield, K. & Hertkorn, N. Eds. Springer Publishers. The Netherlands. Chapter 24, 485-497.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para unir mediadores redox a resinas de intercambio iónico, caracterizado porque comprende saturar una resina de intercambio iónico con dicho mediador redox por atracción electrostática hasta alcanzar un equilibrio de adsorción mediante agitación constante.  
5
- 2.- El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde dichos mediadores redox se seleccionan a partir de quinonas o sustancias húmicas.
- 3.- El método de conformidad con la reivindicación 2, en donde dichas quinonas incluyen grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.
- 10 4.- El método de conformidad con la reivindicación 2, en donde dichas sustancias húmicas han sido modificadas con grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.
- 5.- Un proceso de tratamiento de contaminantes electrofílicos, caracterizado porque comprende poner en contacto a dicho contaminante con un mediador redox inmovilizado a una resina de intercambio iónico y lodos biológicamente activos.  
15
- 6.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde dichos mediadores redox se seleccionan a partir de quinonas o sustancias húmicas.
- 7.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde dichos contaminantes electrofílicos se seleccionan a partir de colorantes azo, compuestos polihalogenados, alifáticos o aromáticos que contienen grupos nitro en su estructura, metaloides oxidados, radionúclidos o compuestos volátiles.  
20
- 8.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde dichos contaminantes electrofílicos se encuentran en aguas residuales industriales, acuíferos contaminados o emisiones de gas.
- 25 9.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 6, en donde dichas quinonas incluyen grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.

- 10.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 6, en donde dichas sustancias húmicas han sido modificadas con grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.
- 5 11.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura de entre 10 y 65 °C.
- 12.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque comprende el paso de introducir un donador de electrones adecuado y nutrientes para promover la actividad biológica de microorganismos.
- 10 13.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque comprende el paso de poner en contacto dichos lodos y dichos mediadores redox inmovilizados a una velocidad hidráulica de hasta 30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-h.
- 14.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque dicho proceso se lleva a cabo a un pH de entre 2 y 10.
- 15 15.- El proceso de tratamiento de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura de entre 25 y 55 °C.
- 16.- Un mediador redox útil en el tratamiento de contaminantes electrofilicos, caracterizado porque dicho mediador redox está inmovilizado a una resina de intercambio iónico por medio del método descrito en la reivindicación 1.
- 20 17.- El mediador redox de conformidad con la reivindicación 16, en donde dicho mediador redox se selecciona de quinonas o sustancias húmicas.
- 18.- El mediador redox de conformidad con la reivindicación 17, en donde dichas quinonas incluyen grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.
- 25 19.- El mediador redox de conformidad con la reivindicación 17, en donde dichas sustancias húmicas han sido modificadas con grupos funcionales seleccionados a partir de sulfato, fosfato o amino.

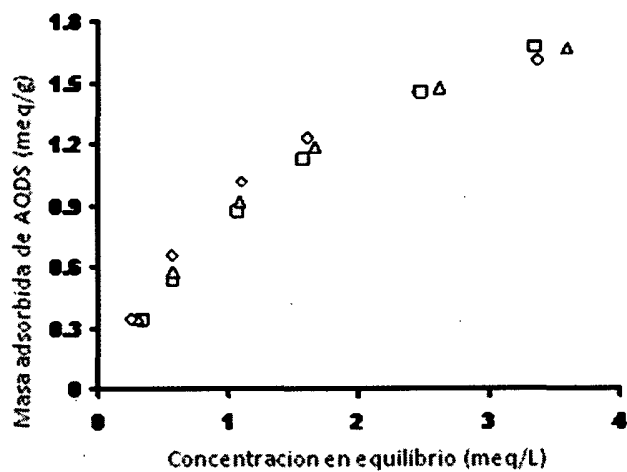


Figura 1

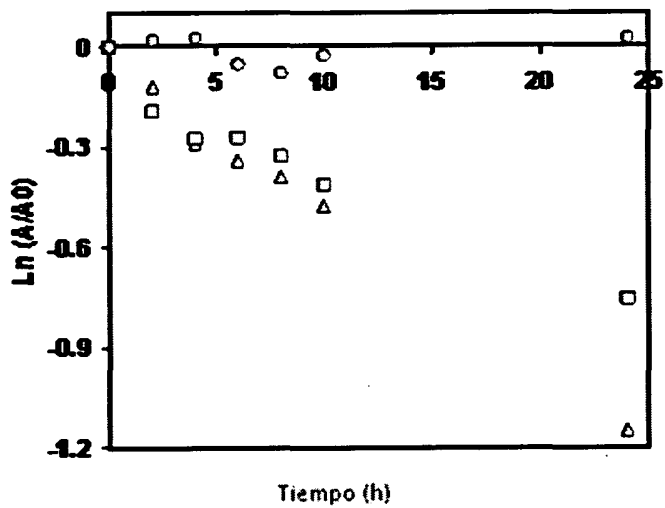


Figura 2



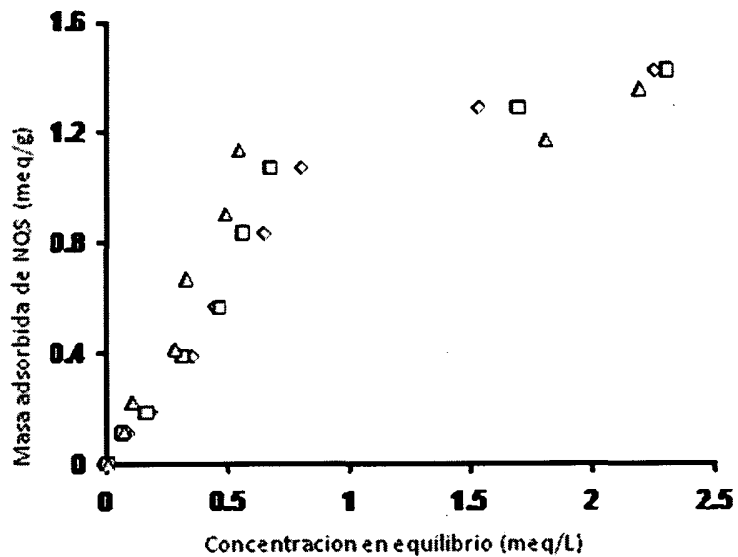


Figura 3

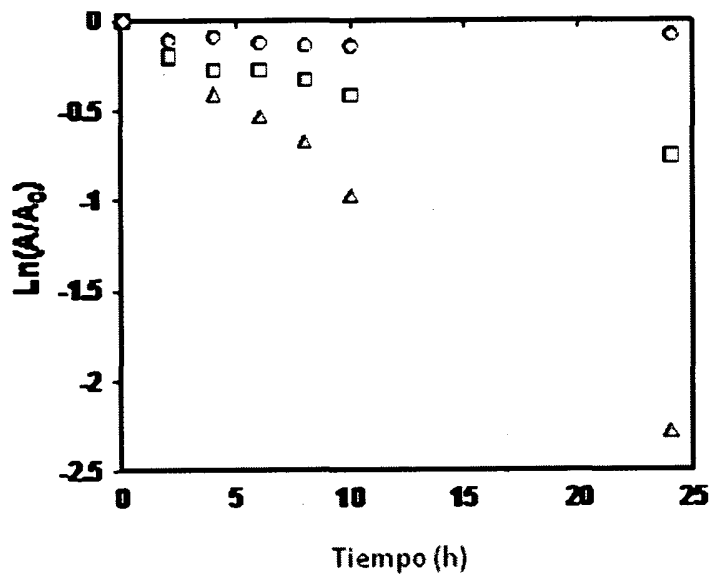


Figura 4

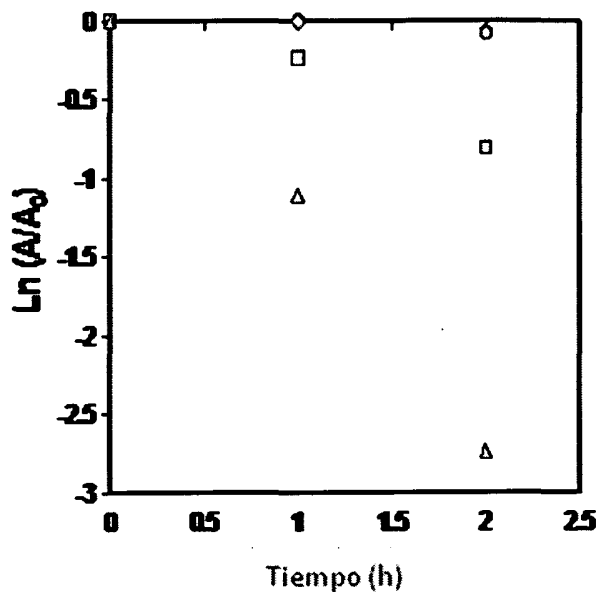


Figura 5

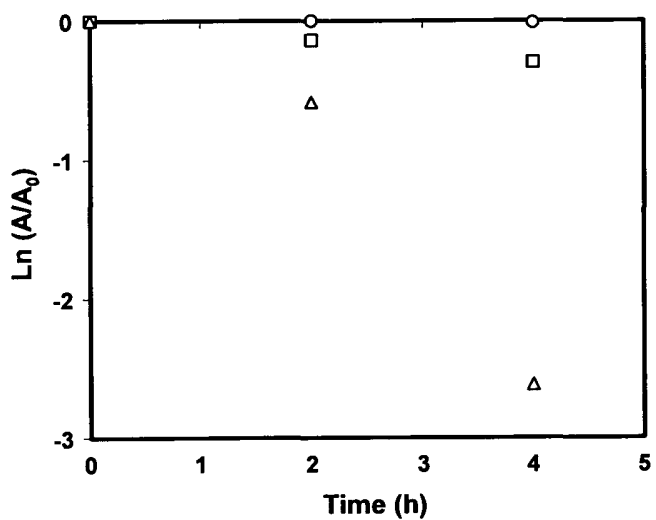


Figura 6

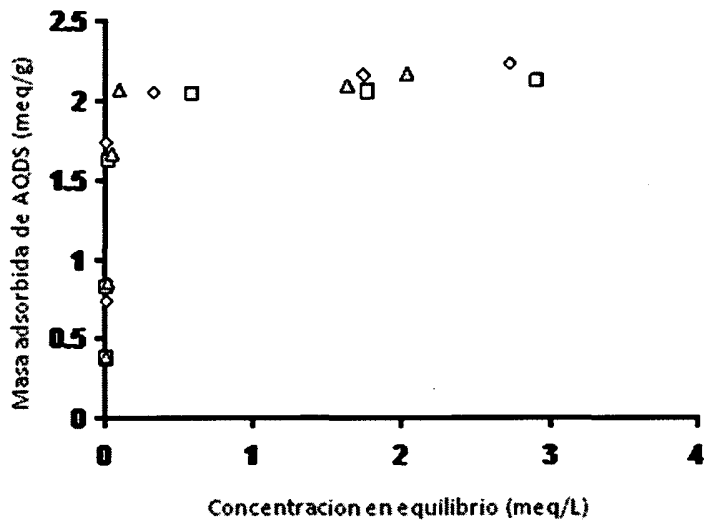


Figura 7

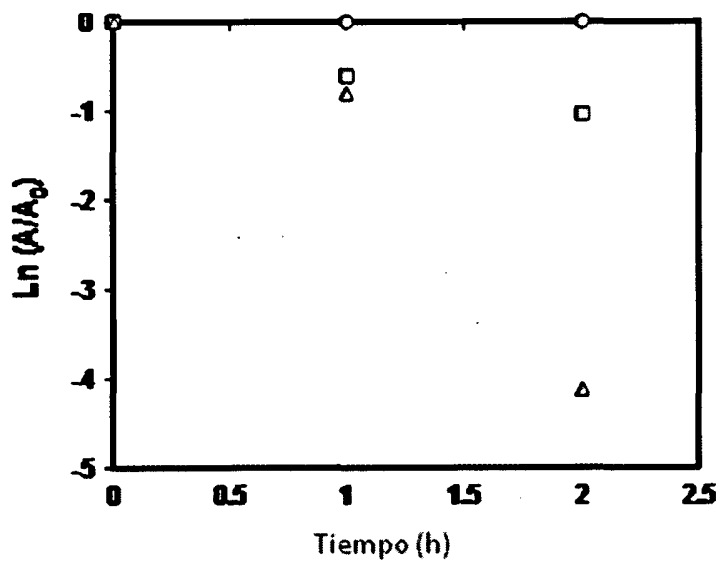


Figura 8

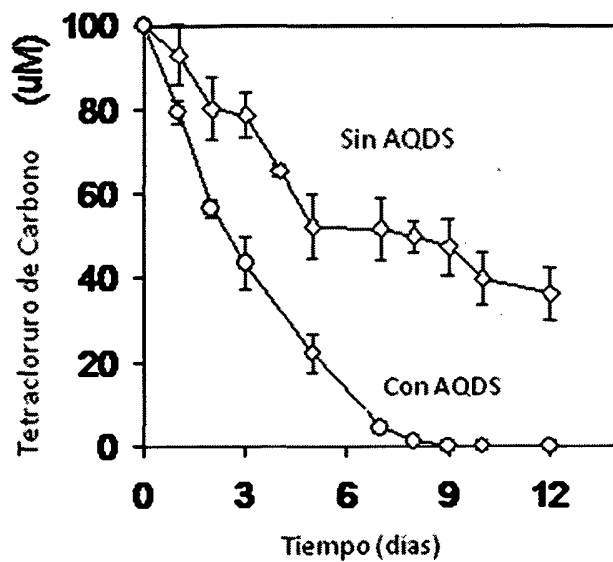


Figura 9

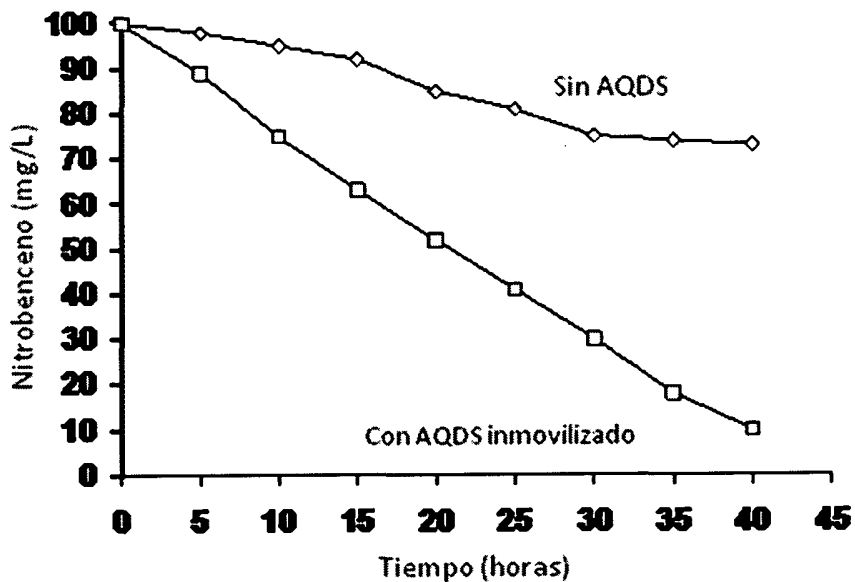


Figura 10

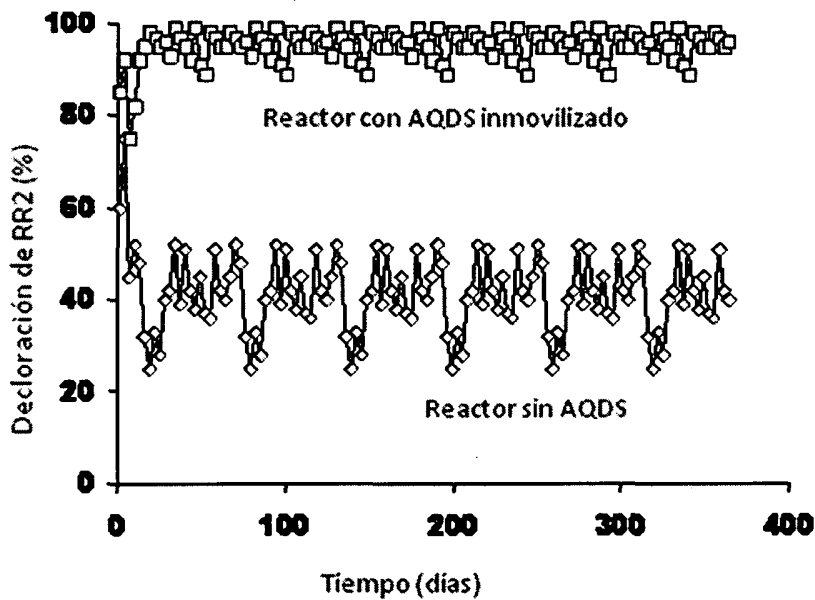


Figura 11

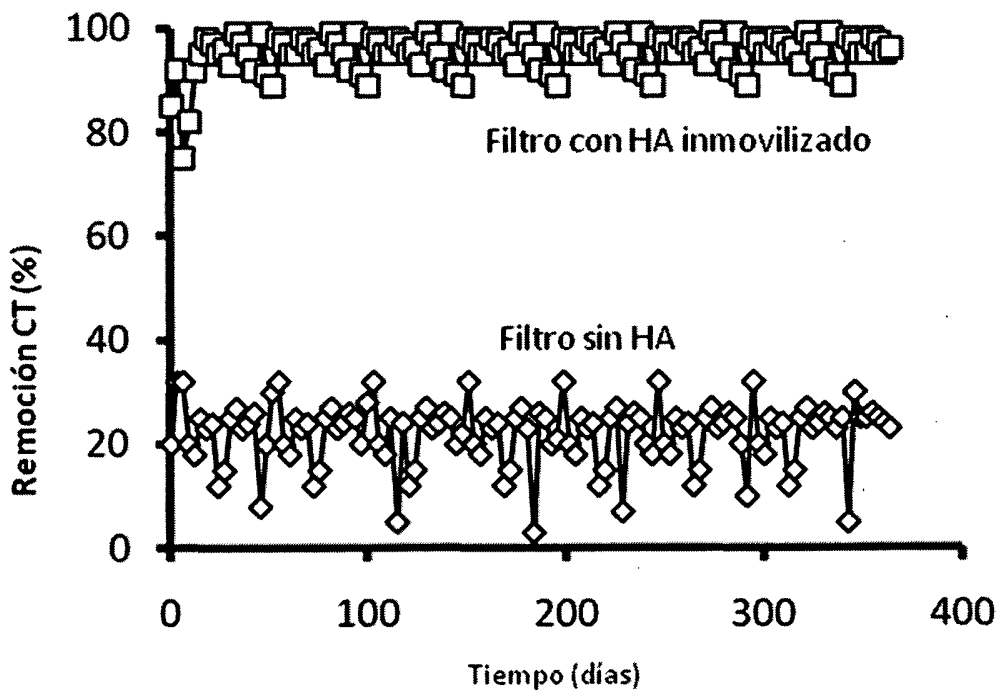


Figura 12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ MX 2009/000087

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC, WPI,XPESP,NPL,ISI-WEB,HCAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIANBO GUO ET AL. "Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria" WATER RESEARCH 28-11-2006 [on line] Vol.41 pages 426-432; paragraphs 1-2.8	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 December 2009 (04.12.2009)

Date of mailing of the international search report

**(10/12/2009)**

Name and mailing address of the ISA/  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. +34 91 349 30 48

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX 2009/000087

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ARANDA-TAMURA, C. ET AL. "Effects of different quinoid redox mediators on the removal of sulphide and nitrate via denitrification" Chemosphere 10-07-2007 [on line] Vol.69 pages 1722-1727; paragraphs 2.2, 5.	1-19
A	PERALTA-ZAMORA, P. ET AL. "Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase" Applied Catalysis B. Environmental 2003 Vol.42 pages 131-144; paragraphs 1, 3.1.	1-19
A	dos Santos, A.B. ET AL "review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology" Bioresource Technology 03-01-2007 [on line] Vol.98 pages 2369-2385; paragraph 4.2.2	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX 2009/000087

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C02F 3/28*** (2006.01)

***B01J 20/22*** (2006.01)



# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°  
PCT/ MX 2009/000087

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

**C02F, B01J**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

**INVENES,EPODOC, WPI,XPESP,NPL,ISI-WEB,HCAPLUS**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	JIANBO GUO ET AL. "Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria" WATER RESEARCH 28-11-2006 [on line] Vol.41 páginas 426-432; apartados 1-2.8	1-19

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.
“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

**04 Diciembre 2009 (04.12.2009)**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

**10-DICIEMBRE-2009 (10/12/2009)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

**V. Balmaseda Valencia**

N° de teléfono +34 91 349 30 48

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/MX 2009/000087

C (continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	ARANDA-TAMURA, C. ET AL. "Effects of different quinoid redox mediators on the removal of sulphide and nitrate via denitrification" Chemosphere 10-07-2007 [on line] Vol.69 páginas 1722-1727; apartados 2.2, 5.	1-19
A	PERALTA-ZAMORA, P. ET AL. "Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase" Applied Catalysis B. Environmental 2003 Vol.42 páginas 131-144; apartados 1, 3.1.	1-19
A	dos Santos, A.B. ET AL "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology" Bioresource Technology 03-01-2007 [on line] Vol.98 páginas 2369-2385; apartado 4.2.2	1-19

**CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**

***C02F 3/28*** (2006.01)

***B01J 20/22*** (2006.01)