

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 256**

51 Int. Cl.:

C02F 3/08	(2013.01)
C02F 3/10	(2013.01)
B01J 19/30	(2006.01)
G01N 11/16	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)
C12N 11/082	(2010.01)
C12M 1/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2021 PCT/EP2021/073882**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2022 WO22043550**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2021 E 21772724 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 4172114**

54 Título: **Uso de un soporte de biopelícula para reactores de biopelícula de lecho móvil**

30 Prioridad:

31.08.2020 SE 2051008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

**VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES
SUPPORT (100.0%)
Immeuble L'Aquarène1 Place Montgolfier
94417 Saint-Maurice Cedex, FR**

72 Inventor/es:

MAGNUSSON, PER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 984 256 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un soporte de biopelícula para reactores de biopelícula de lecho móvil

Campo de la invención

5 Esta invención pertenece en general al campo de los reactores de biopelícula de lecho móvil que usan soportes. Más particularmente, la invención se refiere al uso de elementos de soporte para el crecimiento de biopelículas sobre los mismos, en donde dichos elementos de soporte están diseñados para fluir libremente en un líquido que se va a purificar de contaminantes biológicamente por dicha biopelícula en crecimiento. Además, dichos elementos de soporte están diseñados además para tener una vida útil significativamente mejorada en dicho proceso de purificación en comparación con los elementos de soporte del estado de la técnica de dicho uso.

10 Antecedentes de la invención

Se sabe que en el tratamiento biológico de agua o aguas residuales, el agua se hace pasar a través de algún tipo de reactor o varios reactores (un recipiente u otro espacio) en donde se utilizan microorganismos para convertir contaminantes en el agua en productos finales inocuos tales como dióxido de carbono y agua. El tratamiento puede realizarse con suministro de aire (aeróbicamente), sin suministro de aire (anaeróbicamente) o sin suministro de aire pero con presencia de cantidades significativas de nitrato (anóxicamente).

15 Para aumentar la eficacia del proceso de tratamiento, es común apuntar a un alto contenido de microorganismos activos en el proceso evitando que dichos organismos escapen junto con el agua tratada, ya sea permitiendo que los microorganismos crezcan suspendidos en el reactor y separándolos del agua en una etapa de separación después del reactor y devolviendo los microorganismos al reactor (por ejemplo, el proceso de lodo activado), o introduciendo algún tipo de material de soporte que tiene superficies en el reactor de proceso en donde los microorganismos pueden crecer como una biopelícula y por tanto retenerse en el proceso (el proceso de biopelícula).

También hay mezclas de estos dos tipos de proceso, denominados procesos híbridos, en donde el material de soporte se introduce en el proceso de lodo activado de modo que los microorganismos suspendidos así como los microorganismos que crecen en biopelículas se pueden utilizar en el proceso. El proceso de biopelícula tiene varias ventajas en comparación con el proceso de lodo activado. Por ejemplo, se pueden aplicar cargas más altas y los procesos de biopelícula son sustancialmente menos sensibles a variaciones y perturbaciones. Muchos procesos convencionales de biopelículas se basan en el envasado del material de soporte en el reactor de tratamiento, comprendiendo dicho material cuerpos o bloques de relleno que se mantienen fijos e inmóviles en el proceso. Estas realizaciones del proceso implican el riesgo de obstrucción del lecho de biopelícula por biomasa u otro material particulado y la formación de zonas muertas en el proceso, en donde el contacto entre el agua y los microorganismos activos es insatisfactorio.

Un tipo de proceso de biopelícula para el tratamiento de aguas residuales, que ha llegado a ser muy exitoso durante los últimos 25 años, se denomina proceso MBBR, es decir "Reactor de biopelícula de lecho móvil" donde se utiliza un material de soporte que se mantiene en suspensión y en movimiento en el volumen del reactor de proceso. El material de soporte que tiene microorganismos que crecen sobre él se mantiene en el proceso haciendo pasar agua saliente a través de un filtro (tamiz o rejilla) que tiene un diámetro de abertura o anchura de ranura que es tan pequeña que el material de soporte no puede pasar a su través mientras lo hace el agua tratada. La ventaja de este tipo de proceso es que se elimina el riesgo de obstrucción del lecho de biopelícula y la formación de zonas muertas. El uso de un material de soporte que se mantiene en suspensión y movimiento en el proceso se presentó originalmente para diferentes aplicaciones de procesos híbridos, es decir, se suministraron soportes suspendidos a procesos de lodo activado para mejorar su función.

En los reactores de lecho móvil, la biopelícula crece sobre un soporte que flota libremente alrededor del reactor. El material de soporte ha sido generalmente de piezas de gomaespuma o piezas pequeñas de plástico. Los procesos que usan piezas de gomaespuma son conocidos con los nombres Captor y Linpor. Las desventajas de las piezas de gomaespuma son que el área efectiva de la biopelícula es pequeña porque el crecimiento en el exterior de las piezas de gomaespuma obstruye los poros y evita la entrada de sustrato y oxígeno en las partes internas de las piezas de la gomaespuma. Además, se deben usar tamices que impidan que las piezas de gomaespuma salgan de los reactores y se debe tener un sistema que bombee regularmente las piezas de gomaespuma lejos de los tamices para evitar que estas se bloqueen. Por lo tanto, se han construido muy pocas plantas con gomaespuma como material de soporte.

50 Sin embargo, actualmente muchas plantas de purificación están construidas con procesos de lecho móvil donde el material de soporte es pequeñas piezas de plástico. Las piezas de plástico se distribuyen normalmente de manera uniforme en todo el volumen de agua y en la práctica se opera con grados de llenado con medio de soporte de biopelícula hasta aproximadamente el 90 % del volumen del reactor. Los tamices mantienen las piezas de plástico en su lugar en el reactor. Los reactores se hacen funcionar de manera continua sin necesidad de lavado de retorno. El proceso es muy flexible con respecto a la forma del biorreactor. El área superficial específica de la biopelícula es mayor que para los filtros de goteo, pero considerablemente menor que en los procesos de filtros aireados biológicos (BAF). Sin embargo, sobre una base de volumen total, se ha encontrado que los procesos de lecho móvil con un material de soporte de pequeñas piezas de plástico son tan eficientes como los procesos BAF cuando se tiene en

cuenta el volumen adicional que se necesita para la expansión del lecho de filtro y para el depósito de agua de lavado en los procesos BAF. Ejemplos de proveedores de procesos de lecho móvil con pequeñas piezas de plástico como material de soporte son Veolia Water Technologies, Infilco, Degremont, Biowater Technology, y sistemas Aqwise.

5 Dado que los soportes en el proceso de MBBR están expuestos a colisiones repetidas entre sí y otras superficies en el reactor, tales como paredes del reactor, mezcladores sumergidos, tamices y otro equipo más en el reactor, las superficies que están expuestas a otros soportes u otras superficies en el reactor se mantienen limpias del crecimiento de biopelículas. Por lo tanto, la eficiencia del proceso depende en gran medida del área que está protegida contra colisiones, por ejemplo, en pasajes interiores o compartimentos en los soportes. De hecho, esta área superficial protegida del medio de soporte y la capacidad de las piezas de plástico para limpiarse entre sí mediante colisiones
10 entre sí y otras superficies internas del reactor del exceso de formación de biopelículas y, por lo tanto, eliminar la obstrucción y los volúmenes muertos, es lo que hace al proceso de MBBR con medios de plástico tan eficiente y eficaz.

Los medios de soporte de plástico para aplicaciones de MBBR necesitan soportar entornos rigurosos durante períodos de tiempo prolongados. Cuando se usan en plantas de MBBR a nivel mundial para el tratamiento de aguas residuales, necesitan soportar, entre otras cosas, fuerzas de cizallamiento de mezcla concentradas y constantes, fuerzas de cizallamiento procedentes del raspado de la pared, cambios de temperatura estacionales y todos los tipos de productos químicos presentes en las aguas residuales y usados en el proceso de tratamiento de aguas residuales durante períodos de tiempo prolongados en un medio acuoso. El entorno podría llegar a ser incluso más riguroso si las condiciones de la pared del reactor son pobres (por ejemplo paredes rotas y rugosas) o para la utilización de mezcladores de alta velocidad, altas velocidades de aireación (por lo tanto, fuerzas de cizallamiento más altas y más colisiones) o un alto grado de llenado de soporte en comparación con el volumen del reactor (por lo tanto, más colisiones). Estos entornos con el tiempo harán finalmente que las piezas de soporte de plástico se rompan y alcancen su vida útil final. La rotura de los soportes plásticos no permitiría que funcionaran como soportes de biopelículas en MBBR. Naturalmente, a cada planta de tratamiento de aguas residuales (WWTP) le gustaría una vida útil lo más larga posible de los medios de soporte, ya que tiene un coste reemplazarlos por nuevas piezas de soporte de plástico que es necesario para que el proceso biológico de tratamiento de aguas residuales trate las aguas residuales. Adicionalmente, si los soportes no se reemplazan a tiempo antes de la rotura, las piezas de medio rotos pueden pasar a través de los tamices y provocar problemas significativos más abajo en el WWTP y finalmente salir de la planta y extenderse en la naturaleza.

La vida útil del medio de soporte de plástico empleado en el estado de la técnica puede variar ampliamente a la luz de las diferentes condiciones ambientales en diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales como se describió anteriormente y si las condiciones son más duras, la vida útil será más corta pero podría variar entre, pero no limitado a, 5-25 años dependiendo de las condiciones. Al final de la vida útil del soporte del estado de la técnica, las paredes del tanque de MBBR y los equipos desgastados más antiguos pueden tener que ser reacondicionados o reemplazados a gran coste para reducir el cizallamiento y la fricción cuando se suspenden en el reactor nuevos medios de soporte de plástico del estado de la técnica, ya que de otro modo la vida útil de los nuevos medios sería significativamente más corta que cuando se construyó por primera vez la planta. Los documentos US 2016/376175 A1 y EP 0 776 863 A1 describen reactores de biopelícula de lecho móvil (MBBR) que usan soportes hechos de polietileno. Los documentos US 2020/024376 A1 y EP 1 790 580 A1 describen artículos fabricados de polietileno de alta densidad que tiene distribución bimodal de peso molecular.

40 Como tal, existe la necesidad de un soporte con mayor vida útil, especialmente uno que pueda funcionar incluso en equipos más antiguos o desgastados.

Compendio de la invención

Por consiguiente, la presente invención busca preferiblemente mitigar, aliviar o eliminar una o más de las deficiencias identificadas anteriormente en la técnica y las desventajas individualmente o en cualquier combinación y resuelve al menos los problemas mencionados anteriormente proporcionando el uso de un soporte para transportar una biopelícula en un reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR) según la reivindicación 1. El soporte que tiene estabilidad mejorada contra las tensiones ambientales, caracterizado porque el soporte comprende un material de soporte, en donde el material de soporte comprende al menos un polietileno de alta densidad que tiene una distribución bimodal del peso molecular, por lo que el material de soporte tiene una distribución bimodal o multimodal del peso molecular.

La presente invención tiene la ventaja sobre la técnica anterior de que el soporte lleva una biopelícula en un reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR) que tiene estabilidad mejorada contra las tensiones ambientales.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros aspectos, características y ventajas de los cuales es capaz la invención serán evidentes y se elucidarán a partir de la siguiente descripción de realizaciones de la presente invención, haciéndose referencia a los dibujos adjuntos, en donde

La Fig. 1 es una representación de estructuras moleculares para los tipos más comunes de polietileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE),

- La Fig. 2 es una ilustración de la respuesta a la deformación a partir de una deformación dúctil por tracción de un polímero semicristalino durante la aplicación de tensión,
- La Fig. 3 es una ilustración de las etapas de fractura frágil; (a) las laminillas cristalinas comienzan a arrancarse, (b) las moléculas de unión comienzan a estirarse de manera estanca, (c) rotura limpia de las laminillas,
- 5 La Fig. 4 es una ilustración que muestra los modos de fallo de una tubería hecha de polímero semicristalino - prueba de presión hidrostática interna,
- La Fig. 5 es un gráfico que muestra la curva de rotura por fluencia,
- La Fig. 6 es una ilustración que muestra la dependencia del peso molecular y la distribución del peso molecular del punto de cruce del módulo de almacenamiento y pérdida como función de la frecuencia angular,
- 10 La Fig. 7 es un gráfico que muestra el punto de cruce del módulo de almacenamiento y pérdida del final de la vida del Medio-1, final de la vida del Medio-2 y el medio virgen antes de su uso como función de la frecuencia angular en un barrido de frecuencia de reología a 180 °C,
- La Fig. 8 es una imagen de microscopía óptica de una pieza de Medio-1 virgen no usada a la izquierda y a la derecha una parte no rota de una pieza de Medio-1 usada por MBBR,
- 15 La Fig. 9 es una imagen de microscopía óptica "frontal" de una pieza de Medio-1 de soporte virgen no usada a la izquierda y a la derecha una pieza de Medio-1 de soporte rota,
- La Fig. 10 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-1 de soporte virgen no usada a la izquierda y a la derecha una pieza de Medio-1 de soporte rota
- La Fig. 11 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-1 de soporte dañada,
- 20 La Fig. 12 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-1 de soporte dañada,
- La Fig. 13 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-1 de soporte dañada,
- La Fig. 14 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-1 de soporte dañada,
- La Fig. 15 es una imagen de microscopía óptica "frontal" de una pieza de Medio-2 de soporte virgen no usada a la izquierda y a la derecha de una pieza de Medio-2 de soporte usada,
- 25 La Fig. 16 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-2 de soporte virgen no usada a la izquierda y a la derecha de una pieza de Medio-2 de soporte dañada,
- La Fig. 17 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-2 de soporte dañada,
- La Fig. 18 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-2 de soporte virgen no usada a la izquierda y a la derecha una pieza de Medio-2 de soporte dañada,
- 30 La Fig. 19 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-2 de soporte dañada,
- La Fig. 20 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-2 de soporte dañada,
- La Fig. 21 es una imagen "lateral" de microscopía óptica de una pieza de Medio-2 de soporte dañada,
- La Fig. 22 es una imagen de microscopía óptica "frontal" de una pieza de Medio-2 de soporte rota,
- 35 La Fig. 23 muestra tres gráficos que muestran la MWD típica con la composición de comonomero/distribución de SCB para (a) polietileno producido usando catalizador de Ziegler-Natta, (b) polietileno producido usando catalizador de Ziegler-Natta en proceso en tándem, (c) polietileno producido usando catalizador de metaloceno,
- La Fig. 24 muestra un gráfico de la distribución de pesos moleculares de la mayoría de los polímeros sintéticos,
- La Fig. 25 es una ilustración de la distribución bimodal de peso molecular que consiste en un copolímero de alto peso molecular que proporciona una resistencia al agrietamiento por tensión aumentada y un homopolímero de bajo peso molecular que proporciona una procesabilidad mejorada y una rigidez superior,
- 40 La Fig. 26 es una imagen de la paleta mezcladora usada en los ensayos de mezcla pesada,
- La Fig. 27 es un gráfico que muestra los puntos de cruce del módulo de almacenamiento y de pérdida de los diferentes materiales de soporte de HDPE como función de la frecuencia angular en un barrido de frecuencia de reología de fusión,

La Fig. 28 es un gráfico que muestra el valor delta de los diferentes materiales de soporte de HDPE como función de la frecuencia angular en los barridos de frecuencia de reología de fusión,

La Fig. 29 es una ilustración de una distribución de peso molecular (MWD) unimodal (discontinua) típica y dos bimodales diferentes,

5 La Fig. 30 son ilustraciones de ejemplos de medios de soporte plásticos desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas,

10 La Fig. 31 son ilustraciones de ejemplos de medios de soporte plásticos desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas,

La Fig. 32 son ilustraciones de ejemplos de medios de transporte plásticos desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas

15 La Fig. 33 son ilustraciones de ejemplos de medios de soporte plásticos desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas,

La Fig. 34 son ilustraciones de ejemplos de medios de soporte plásticos desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas,

20 La Fig. 35 son ilustraciones de ejemplos de medios de soporte plásticos desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas,

25 La Fig. 36 son ilustraciones de ejemplos de medios de soporte de plástico desde arriba, desde el lado y en tres dimensiones que tienen un área superficial protegida utilizada para la formación de biopelículas en aplicaciones de MBBR para el tratamiento de contaminantes en corrientes líquidas,

La Fig. 37 es una imagen de un ejemplo de una pared interior lisa dentro de un biorreactor MBBR,

La Fig. 38 es una imagen de un ejemplo de una pared interna con cavidades en la pared dentro de un biorreactor MBBR,

La Fig. 39 es una imagen de un ejemplo de una pared interna con objetos afilados dentro de un biorreactor MBBR,

La Fig. 40 es una imagen de un ejemplo de una pared interna con juntas rugosas dentro de un biorreactor MBBR,

30 La Fig. 41 es una imagen de un ejemplo de una pared interna con juntas no alisadas dentro de un biorreactor MBBR,

La Fig. 42 es una imagen de un ejemplo de una pared interna con calidades imperfectas dentro de un biorreactor MBBR,

La Fig. 43 es una imagen de un ejemplo de una pared interna dentro de un biorreactor MBBR que se ha degradado de suave a rugoso durante largos períodos de tiempo.

Descripción de realizaciones

35 La siguiente descripción se centra en una realización de la presente invención aplicable a un soporte de plástico según la presente invención con una resistencia significativamente aumentada para resistir las duras condiciones empleadas generalmente en diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales, prolongando así significativamente la vida útil del soporte.

40 Como tal, no solo se prolonga la vida útil del soporte para aplicaciones generales de MBBR, sino que la mayor resistencia puede facilitar el retraso o eliminar la restauración de equipos más antiguos o desgastados.

También puede facilitar un mejor uso de mezcladores sumergibles.

De manera similar, puede facilitar la utilización de energías de mezcla superiores a las generales si es necesario.

Además, puede facilitar el tratamiento de aguas residuales que comprenden sustancias perjudiciales plásticas más severas.

45 También puede facilitar la utilización de la tecnología MBBR como parte de la línea de tratamiento para la producción de agua potable, ya que las propiedades mejoradas de los medios de soporte según la presente invención podrían manejar las condiciones más duras durante un tiempo mucho más prolongado y reducir significativamente o eliminar

la producción de microplásticos procedentes de los medios de soporte de plástico en comparación con los medios de soporte de plástico del estado de la técnica.

Los soportes de MBBR se diseñan generalmente con una estructura que permite una alta área superficial para adaptarse al crecimiento de biopelículas (véanse los ejemplos de diseños de soportes en las Figuras 30 a 36). Normalmente, los soportes se producen mediante moldeo por extrusión o inyección a partir de una o más materias primas de plástico que cuando se funden o se mezclan en estado fundido en el equipo de procesamiento de extrusión se convierten en el material de soporte que en la etapa de fusión se conforma entonces en el diseño y la forma del soporte deseados antes de enfriar la masa fundida del material de soporte en piezas de soporte sólidas. Sin embargo, los soportes pueden colorearse mediante la adición de colorante en el proceso de extrusión, coextruirse con insertos de material, tales como tiras metálicas para funcionalidad añadida, podrían añadirse diversos compuestos inorgánicos en el proceso de fusión por extrusión para cambiar la densidad, por lo que estos también serán parte del material de soporte.

El proceso de producción del vehículo es generalmente continuo y las piezas de soporte pueden formarse individualmente en, por ejemplo, el caso del moldeo por inyección o cortando hebras largas enfriadas y sólidas en piezas individuales como en el caso de la extrusión.

Los soportes de MBBR consisten, por tanto, esencialmente en material de soporte.

Los soportes plásticos para MBBR están hechos generalmente de plásticos poliméricos.

Un grupo de plásticos poliméricos son las poliolefinas plásticas, que son hidrocarburos de alto peso molecular que incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, copolímero de polipropileno, polimetilpenteno y polipropileno.

Estos representan los únicos plásticos con una gravedad específica menor que el agua, o en otras palabras, son los únicos plásticos comunes que pesan menos que el agua. Dado que la gravedad específica de los medios plásticos para MBBR debe ser menor que el agua para mantenerlos fluyendo fácilmente suspendidos en el agua en el volumen del reactor sin tener que usar demasiada energía, las poliolefinas son una buena elección para los medios de soporte plásticos que no están espumados (la espumación disminuiría naturalmente la gravedad específica del material).

De las poliolefinas, la elección para la producción de medios de soporte para MBBR es polietileno, ya que es un polímero básico con propiedades muy versátiles y adecuadas para este tipo de aplicación y se conforma fácilmente a alta velocidad al diseño deseado de los medios de soporte. También se puede hacer que el polietileno tenga una densidad más alta (aún por debajo de la densidad del agua) que, por ejemplo, el polipropileno y, por lo tanto, es más fácil de mantener en suspensión debido a la menor flotabilidad, de modo que los soportes no solo flotan alrededor de la superficie.

Descripción general del polietileno

El polietileno, al igual que muchos otros tipos de polímeros, tiene un comportamiento material diverso con propiedades variables dependientes de su estructura y diferentes tipos de polietileno están fácilmente disponibles en el mercado. Su diversidad puede explicarse por su estructura molecular.

El polietileno es un material termoplástico compuesto de átomos de carbono e hidrógeno unidos entre sí formando productos de alto peso molecular. Indicado de manera general, el etileno con la aplicación de calor y presión se convierte en polietileno. Las cadenas poliméricas pueden tener de cientos de miles a varios millones de unidades de carbono (es decir, grupos metileno) de largo. Las moléculas de cadena lateral corta y/o larga (ramificaciones) existen con las moléculas de cadena principal larga del polímero. Cuanto más larga es la cadena principal, mayor es el número de átomos y, en consecuencia, mayor es el peso molecular. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la cantidad de ramificaciones determinan muchas de las propiedades físicas del producto final.

El peso molecular, su distribución y cristalinidad (densidad) tienen el mayor impacto en las propiedades del PE. La cristalinidad depende a su vez del peso molecular y del grado de ramificación. Cuanto menos ramificadas estén las cadenas poliméricas, y cuanto menor sea el peso molecular, mayor será la cristalinidad del polietileno.

Los tipos más comunes de polietileno son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE). El LDPE tiene un alto grado de ramificación de cadena corta y larga a lo largo de las cadenas principales, mientras que el LLDPE tiene un alto grado de ramificación de cadena corta solamente y el HDPE tiene una baja cantidad de ramificación de cadena corta (Fig. 1). Por lo tanto, el LDPE está más restringido (porque la molécula es menos lineal) para formar regiones cristalinas después del enfriamiento desde la fusión disminuyendo la densidad porque las cadenas poliméricas no pueden plegarse tan fácilmente en una estructura plegada cristalina altamente ordenada. El LLDPE y el HDPE, por otro lado, tienen más cadenas poliméricas lineales (especialmente HDPE) aumentando su cristalinidad y dándoles de este modo propiedades mecánicas superiores y mayor rigidez necesaria para una aplicación como MBBR. Sin embargo, el LLDPE tiene una densidad inferior (0,91-0,93 g/cm³) que HDPE (0,93-0,97 g/cm³) debido a una mayor cantidad de ramificación, lo que la hace menos adecuada que el HDPE para su uso como material para la producción de medios de soporte que se van a usar en MBBR.

Según una realización, el HDPE, como se usa en la presente memoria, se refiere a polietileno que tiene una densidad de 0,93-0,97 g/cm³. Normalmente, su densidad supera 0,93 g/cm³.

5 Según una realización, el HDPE, como se usa en la presente memoria, se refiere a un homopolímero o un copolímero, en donde el homopolímero se produce a partir del monómero de etileno, mientras que el copolímero comprende adicionalmente al menos otro monómero de alqueno, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

Rutas generales de fallo de soportes plásticos de MBBR

10 Los soportes plásticos para aplicaciones de MBBR (ejemplos de, pero no se limitan a, diferentes tipos de medios de soporte se ven en las figuras 30-36) necesitan soportar entornos rigurosos durante periodos de tiempo prolongados. Cuando se usan en plantas de MBBR a nivel mundial para el tratamiento de aguas residuales, necesitan soportar, entre otras cosas, fuerzas de cizallamiento concentradas y constantes de mezcladores mecánicos, fuerzas de cizallamiento constantes de impactos en paredes, fuerzas de cizallamiento constantes de impactos de soportes-soportes, cambios de temperatura estacionales y todos los tipos de sustancias químicas, tanto presentes en las aguas residuales como usadas en el proceso de tratamiento de aguas residuales durante periodos de tiempo prolongados en un medio acuoso. El entorno podría llegar a ser incluso más riguroso si las condiciones de la pared del reactor son pobres (por ejemplo paredes rotas y rugosas) o para la utilización de mezcladores de alta velocidad, altas velocidades de aireación (por lo tanto, fuerzas de cizallamiento más altas y más colisiones) o un alto grado de llenado del soporte en comparación con el volumen del reactor (por lo tanto, más colisiones). Estos entornos con el tiempo harán finalmente que las piezas de soporte de plástico se rompan y alcancen su vida útil final. Naturalmente, a cada WWTP le gustaría una vida útil del medio de soporte tan larga como sea posible, ya que tiene un coste reemplazarlos con nuevas piezas de soporte de plástico y reemplazar los soportes existentes interrumpiría temporalmente el proceso de tratamiento biológico, ya que la nueva biopelícula tendría que crecer sobre el nuevo medio de soporte. Adicionalmente, si los soportes no se reemplazan a tiempo antes de la rotura, las piezas rotas de medios pueden pasar a través de los tamicos y finalmente salir del WWTP y extenderse en la naturaleza.

25 Las plantas de tratamiento de aguas residuales que emplean tecnología MBBR antes o después tienen que intercambiar medios de soporte plásticos cuando ha alcanzado su vida útil final. La vida útil de los medios de soporte empleados puede variar ampliamente a la luz de las diferentes condiciones ambientales en diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales como se describió anteriormente y si las condiciones son más duras, la vida útil será más corta pero podría variar entre, pero no se limita a, 5-25 años dependiendo de las condiciones. Sin embargo, el tipo de material polimérico usado para la producción de medios de soporte plásticos también puede desempeñar un gran papel en la determinación de la vida útil del soporte. Naturalmente, los diferentes tipos de materiales tienen diferentes propiedades y algunas de estas diferentes propiedades pueden ser de gran importancia para mejorar la vida útil de los medios de soporte utilizados en un proceso MBBR. Si se pudiera identificar la propiedad o propiedades para en este caso HDPE (que se elige en la invención por sus propiedades como materia prima para la producción de medios de soporte como se explicó anteriormente) que afectan a la vida útil del soporte en un proceso de MBBR, la mayoría también podría hacer un esfuerzo para intentar modificar dicho material de HDPE y mejorar de ese modo esa propiedad o propiedades específicas sin perjudicar las otras propiedades del HDPE necesarias para tener un proceso de MBBR funcional.

40 Para identificar la propiedad más importante para que la materia prima tenga que producir medios de soporte plásticos con una vida útil prolongada, primero se tiene que entender por qué y cómo se produce la rotura del soporte. La rotura del soporte puede estar provocada por numerosas razones pero generalmente puede dividirse en tres categorías:

- La degradación molecular de la estructura del material de HDPE debida, por ejemplo, a la degradación por UV o al ataque de sustancias químicas sobre las cadenas de la cadena principal del polímero, da como resultado la escisión de la cadena y el deterioro de las propiedades físicas que, en combinación con la tensión de cizallamiento continua (alta o baja) en el reactor, rompen los soportes. Si la estructura molecular no cambia, esto significa que las propiedades mecánicas podrían restaurarse si el material se funde y se conforma de nuevo a un soporte. Si la estructura molecular se degrada, el material habría perdido sus propiedades mecánicas incluso si se refundiera.
- Degradación física a lo largo del tiempo del material de HDPE debido a factores ambientales tales como tensiones de cizallamiento continuas, cambios de temperatura y productos químicos que provocan agrietamiento por tensión en el material. Esto es diferente de la degradación molecular ya que no rompe los enlaces poliméricos en las cadenas principales de la cadena principal polimérica, sino que en su lugar rompe los enlaces secundarios, por ejemplo enlaces van der Waals, entre las cadenas poliméricas. Estas se rompen cuando las bajas tensiones mecánicas provocan el estiramiento y el eventual deslizamiento de la cadena con el tiempo de la fase amorfa del polímero, lo que provoca que las grietas se propaguen y finalmente rompa el plástico. El agrietamiento por tensión se acelera, por ejemplo, por temperaturas más altas, concentraciones de tensión y concentraciones químicas aumentadas y, en última instancia, conduce a un fallo frágil. El agrietamiento por tensión puede ser retenido durante un tiempo significativamente más largo si las tensiones de cizallamiento en el sistema se mantienen al mínimo posible. La degradación física puede revertirse volviendo a fundir el material pero, por supuesto, en términos de soportes de MBBR, esto no es prácticamente factible.

- Deformación plástica - Las fuerzas de cizallamiento demasiado altas en el reactor MBBR que son mayores que el límite elástico del material como material virgen conducen a que el material comience a ceder y estirarse hasta el fallo dúctil repentino que podría ser una forma de fallo de los soportes de MBBR si fuerzas de cizallamiento significativamente altas repentinas se aplican en el reactor, por ejemplo, si los medios de soporte se pegan en mezcladores mecánicos o en cualquier otro lugar donde se aplica una fuerza significativa al soporte pegado.

Si la degradación molecular del material plástico puede excluirse (esto puede medirse) sería la deformación plástica o la degradación física del plástico con el tiempo lo que provocaría que los medios de soporte fallaran y alcanzaran eventualmente el final de la vida.

La degradación física con el tiempo y la deformación plástica, respectivamente, conducen a dos tipos de fallos mecánicos para materiales plásticos. Fractura dúctil (a partir de deformación plástica) y fractura frágil (a partir de degradación física a lo largo del tiempo). El fallo dúctil es un tipo de fallo que generalmente se produce durante un corto período de tiempo a altos niveles de tensión. A nivel macroscópico, el fallo por tracción dúctil da como resultado la observación de la deformación visible (estricción) en la muestra de polímero. En comparación con el fallo dúctil, un polímero que experimenta fallo frágil tiene una rotura limpia con poca deformación del material debido a que se somete a tensión mediante niveles de tensión más bajos durante un período de tiempo prolongado.

El comportamiento dúctil a la tracción está influenciado por la naturaleza semicristalina del material. En la Fig. 2, la curva de tensión-deformación para la deformación dúctil por tracción está acompañada por ilustraciones de lo que ocurre dentro de la matriz polimérica semicristalina a escala micrométrica. Al principio, antes del límite elástico, no se observa deformación visible del material y la carga es soportada principalmente por laminillas cristalinas rígidas. A medida que aumenta la deformación, también aumenta la tensión y se produce la fluencia. Durante el período de tiempo entre el punto de fluencia y el inicio del endurecimiento por deformación, la carga sobre la muestra de prueba permanece a un nivel relativamente constante. La deformación en esta región se debe a una combinación de fase amorfa que se reordena por sí misma y laminillas de cristal que se deslizan una más allá de la otra, sin embargo, cada cristal individual en sí mismo está todavía intacto.

Entre valores de deformación de 0,5 y 1,0 en la Fig. 2 se observa una orientación creciente de las fases cristalina y amorfa en la dirección de estiramiento con valores de tensión-deformación crecientes. Después de la deformación de 1,5, un fuerte aumento del valor de la tensión con el aumento de la deformación indica la aparición del endurecimiento por deformación. Durante el endurecimiento por deformación, la fase amorfa ha alcanzado su extensión completa, y la deformación adicional del polímero en esta etapa se debe a la rotura y despliegue de las laminillas cristalinas. La rotura de las laminillas cristalinas en trozos más pequeños da como resultado la superficie fibrosa rugosa característica de fallo dúctil, como puede observarse bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM). A medida que la tensión continúa aumentando con el aumento de la deformación, se produce un fallo final y el material se rompe.

En comparación con el fallo dúctil, un polímero que experimenta un fallo frágil tiene una rotura limpia con poca deformación del material. A simple vista, la superficie de fractura parece lisa. Bajo un SEM, se puede ver que la superficie consiste realmente en extracciones aleatorias cortas. El fallo de tipo frágil se produce cuando se aplica una tensión baja durante un largo período de tiempo.

Como se muestra en la Fig. 3 a-b, en las etapas iniciales de fractura frágil, la fase amorfa comienza a estirarse bajo tensión. Debido al período de tiempo más largo, los enlaces interlaminares en la fase amorfa bajo tensión comienzan a relajarse y desenredarse entre sí hasta que el número de enlaces restantes se vuelve muy bajo. Cuando los pocos enlaces interlaminares restantes se estiran hasta su límite, son incapaces de separar las láminas cristalinas, en consecuencia, se produce una fractura frágil del polímero, como se ilustra en la Fig. 3c.

El crecimiento de grietas por tensión (SCG) es un fenómeno en materiales semicristalinos, tales como HDPE, por lo que pueden producirse grietas de crecimiento lento debido a la presencia de tensión en el material. La durabilidad a largo plazo del material puede depender de su resistencia para inhibir el inicio y el crecimiento lento de grietas. La investigación ha mostrado que el SCG es uno de los tres modos principales de fallo (Fig. 4) para polímeros semicristalinos.

El modo de fallo dúctil I da como resultado la deformación y refleja la propensión de un material a experimentar deformación "plástica" irreversible a gran escala cuando está bajo tensión. El mecanismo da como resultado una expansión localizada y una rotura final de la zona deformada.

El modo de fallo II está asociado con fluencia, rotura por fluencia y SCG. La fluencia es una deformación no reversible dependiente del tiempo, cuando se expone a una tensión de tracción constante. La rotura por fluencia es el evento terminal de fluencia y es una medida del tiempo que un material bajo una carga de tracción aplicada constante tarda en fallar.

La rotura por fluencia puede acelerarse mediante:

- Temperatura
- Concentraciones de tensión

- Fatiga
- Entorno químico

La Fig. 5 es representativa de una curva de ruptura por fluencia en donde la transición dúctil-frágil señala el inicio de la SCG.

5 Después de la iniciación de la grieta se desarrollan huecos por delante de la grieta. Estos huecos se fusionan gradualmente en huecos más grandes que se extienden mediante fibrillas que llevan carga altamente orientadas. Este proceso conocido como cuarteamiento continúa hasta que se alcanza un punto en donde las fibrillas más altamente estiradas se romperán dando como resultado una fractura.

10 Ahora es importante investigar los medios de soporte de MBBR que han estado en funcionamiento durante un tiempo significativo y que han alcanzado o están muy próximos al final de su vida. Al hacerlo, sería posible determinar qué ruta de fallo ha provocado el final de su vida. A continuación, sería posible determinar lo que podría hacerse a la materia prima de plástico para cortar esa ruta de fallo lo más posible.

15 Por lo tanto, la primera cosa a investigar sería confirmar si la degradación molecular de la materia prima plástica había tenido lugar en dos procesos de MBBR diferentes que tienen dos tipos diferentes de diseño de soporte (en términos de tamaño, silueta y forma) y había funcionado lo suficiente como para que los medios de soporte en ambas plantas alcanzaran el final de la vida. Esto se realizó comparando la estructura molecular de la materia prima de HDPE en medios de soporte vírgenes no usados, que era la misma para ambos tipos de medios, con la estructura molecular de la materia prima en los dos medios de soporte diferentes que habían alcanzado el final de la vida.

20 Con el fin de comparar las estructuras moleculares de la materia prima virgen de HDPE y HDPE en los medios de soporte que habían alcanzado el final de la vida, se realizaron mediciones de reología de fusión de los diferentes materiales. Los polímeros termoplásticos como el HDPE son fluidos viscoelásticos cuando se calientan por encima de su temperatura de fusión. Esto significa que se comportan de manera viscosa o elástica en estado fundido, dependiendo de la rapidez con que fluyan o se deformen en su procesamiento en estado fundido.

25 La relación estructura polimérica-reología es una clave para el desarrollo de polímeros con la reología correcta para el procesamiento. El objetivo final del ingeniero de diseño es modificar la estructura del material para proporcionar un mejor rendimiento de procesamiento de la masa fundida sin sacrificar el rendimiento del producto final (por ejemplo, propiedades mecánicas). Debido a su sensibilidad a los cambios en la estructura del polímero, la reología en estado fundido es la técnica deseada para comparar con gran precisión las diferencias de estructura molecular entre diferentes materias primas de HDPE. El proceso de transformación reacciona de forma muy sensible a pequeñas variaciones del material, es decir la reología de la masa fundida de polímero es muy sensible a pequeños cambios de la estructura del polímero.

Determinación de la ruta de fallo para soportes plásticos de MBBR

35 Debido a la sensibilidad de la reología, es un método más conveniente para caracterizar polímeros. Una pequeña cantidad de un polímero de alto peso molecular puede cambiar drásticamente el comportamiento de procesamiento y también lo hace la reología en estado fundido. Los parámetros de estructura importantes que definen la reología de las masas fundidas de polímeros son el peso molecular (MW), la distribución de peso molecular (MWD) y la ramificación. Mientras que un aumento del peso molecular provoca que aumente la viscosidad, el cambio de la distribución del peso molecular y la ramificación afecta principalmente a la elasticidad de la masa fundida. La dependencia del tiempo se ve afectada por ambos.

40 Las mediciones de reología proporcionarán por lo tanto datos exactos y fiables para determinar si la materia prima específica de HDPE usada para producir los soportes que han alcanzado el final de la vida se ha degradado molecularmente o no durante su empleo en un proceso de MBBR específico.

45 El módulo de pérdida caracteriza las propiedades viscosas del material, es decir, la disipación de energía. El módulo de almacenamiento es una medida de las propiedades elásticas y especifica la energía almacenada en el material. En el intervalo de la meseta newtoniana, la curva del módulo de pérdida tiene una pendiente constante a bajas frecuencias angulares y el módulo de almacenamiento tiene otra pendiente constante a bajas frecuencias cuando los datos se presentan en una escala logarítmica doble. En esta región, el módulo de pérdida G'' se está ejecutando por encima del módulo de almacenamiento G' , lo que significa que el comportamiento de la muestra es similar al de un fluido. Al aumentar las frecuencias angulares, el denominado punto de cruce (COP) entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida indica una transición de un comportamiento de deformación de tipo más viscoso a un comportamiento de deformación más elástico. El COP puede usarse por lo tanto como un criterio para una caracterización cualitativa del material.

55 La información que se obtiene a partir de la posición del COP es información cualitativa sobre la masa molar media del material y su distribución de masa molar (MMD). Una masa molar media creciente se expresa en un COP movido a frecuencias angulares más bajas. A frecuencias angulares más altas, las moléculas más cortas permanecen móviles, mientras que las moléculas más largas se quedan inmóviles ya a frecuencias angulares más bajas. Un desplazamiento

vertical del COP hacia un módulo inferior indica un MMD más amplio. Esto puede verse en la Fig. 6. A frecuencias angulares por encima del COP no queda tiempo suficiente para que las moléculas se desenreden. A una tensión o velocidad de cizallamiento dada, el material tiene una respuesta similar al caucho. Las propiedades elásticas dominan sobre las propiedades viscosas o fluidas. La región es la llamada región gomosa.

5 Puesto que un barrido de frecuencia como el de la Fig. 6 proporciona información detallada con respecto al peso molecular, distribución de peso molecular y ramificación, se compararon dos soportes con finales de vida diferentes tomados de dos reactores de MBBR diferentes con el material de HDPE virgen antes de utilizarse en las plantas y se analizaron para determinar sus respectivos G_x y ω_x en el punto de cruce según la Fig. 6. El objetivo era establecer estos valores para cada muestra con el fin de determinar si han cambiado o no. Si no la estructura molecular de las
10 muestras de HDPE al final de la vida estaría intacta y en tal caso no sería la causa del fallo del soporte de MBBR.

La Fig. 7 muestra la comparación de dos soportes con final de la vida diferentes (Medio-1 como se representa en la Fig. 30 y Medio-2 como se representa en la Fig. 31) después del uso en dos procesos de MBBR diferentes y el material de HDPE virgen como antes del uso. Se observa en la Fig. 7 que las curvas de fusión de barrido de frecuencia se encuentran básicamente una encima de la otra con diferencias muy pequeñas. Los valores del punto de cruce para
15 todas las muestras analizadas se pueden ver en la Tabla 1. Estos resultados muestran claramente que no ha habido degradación molecular de la materia prima de HDPE durante la operación en el proceso de MBBR, lo que significa que el fallo del soporte y el final de la vida deben deberse a la degradación física, a través de la degradación física con el tiempo (formación de grietas por tensión) o a través de la deformación plástica.

20 Tabla 1: Los valores de las coordenadas de los puntos de cruce (COP) para el Medio-1 den el fin de la vida, el Medio-2 en el fin de la vida y el medio virgen antes de su uso

Propiedad	Medio-1	Medio-2	Medio virgen
G_x (Pa)	46470	47010	47060
ω_x (rad/s)	36,5	35,7	34,2

Puesto que no había tenido lugar degradación molecular, la ruta de degradación física tenía que investigarse. Esto se realizó utilizando microscopía óptica. Las fotografías microscópicas de dos tipos diferentes de muestras rotas de
25 piezas de medios de soporte de dos procesos de MBBR diferentes se muestran en las Figuras 8-14 para el proceso número uno (Medio-1) y en las Figuras 15-21 para el proceso número dos (Medio-2).

Las figuras 8 y 9 muestran medios vírgenes a la izquierda, una parte no rota de un soporte (Medio-1, Fig. 8) y una parte rota de un soporte (Medio-1, Fig. 9) a la derecha. A partir de estas imágenes es evidente que el espesor de pared no se ha afectado particularmente durante el tiempo de funcionamiento del reactor MBBR. Por lo tanto, no se vio mucho raspado/erosión de las paredes. Esto se confirmó en todas las piezas probadas (pero no mostradas aquí),
30 también las rotas. Eso significó que la erosión de los medios por raspado por adelgazamiento de la pared tiene poco o nada que ver con la rotura de los medios. Sin embargo, en la Fig. 9 se puede ver a la derecha que una parte de pared exterior del soporte ha sido cortada en una rotura limpia por las paredes interiores perpendiculares en cada lado.

La Fig. 10 muestra medio de soporte virgen a la izquierda y una pieza de medio de soporte dañada (Medio-1) que están de lado. Las Figuras 11-14 muestran medios de soporte dañados (Medio-1) que están de lado. A partir del ángulo vertical se ven fácilmente las grietas por tensión formadas en todas las figuras 10-14. Tanto grietas iniciadas más pequeñas que acaban de empezar a crecer, como grietas por tensión más grandes que han crecido más y están a punto de romper las paredes exteriores provocadas por las grietas por tensión que siempre terminan con fractura frágil tal como se representa en la Fig. 10.
35

La Fig. 15 muestra medios vírgenes a la izquierda y un medio de soporte dañado (Medio-2 que tienen otra forma de diseño en comparación con el Medio-1) de un proceso de MBBR diferente. A partir de esta imagen es evidente que el espesor de la pared no se ha afectado particularmente durante el tiempo de funcionamiento del reactor MBBR como también fue el caso para el Medio-1. Por lo tanto, no se vio mucho raspado/erosión de las paredes. Esto se confirmó en todas las piezas probadas (pero no se muestra aquí). Eso significó que la erosión del medio a partir del raspado por el adelgazamiento de la pared tiene poco o nada que ver con la rotura del medio. Puede verse en la Fig. 15 que las aletas exteriores son más cortas, lo que puede deberse a raspado/erosión, sin embargo la Fig. 16 apunta a que esto se debe a otra causa.
40 45

En la Fig. 16 se puede ver que se ha iniciado una grieta por tensión y ha comenzado a crecer en la dirección vertical de la aleta exterior del Medio 2 comenzando a separar la aleta de la pared exterior. Esta propagación de grietas por tensión que termina con fractura frágil y con la aleta que cae de la pared exterior es probablemente el porqué de que las aletas sean más cortas en la Fig. 15 en comparación con los medios vírgenes. No debido a la erosión. Esto también se ve más claramente en la Fig. 17, donde la grieta por tensión está creciendo a lo largo del eje vertical de la aleta en
50

la muesca de la pared exterior. Este es un claro comportamiento de iniciación, propagación y eventual rotura de grietas por tensión debido a la baja resistencia continua a la tensión durante un largo período de tiempo.

Normalmente, las partes exteriores del soporte (paredes exteriores en el caso del Medio-1 y aletas y paredes exteriores en el caso del Medio-2) absorben la mayor parte de la tensión de cizallamiento en el reactor y cuando se han separado parcial o totalmente la tensión de cizallamiento continuada se aplicará en la esquina de 90 grados de las paredes exteriores. En ese punto, las grietas por tensión se iniciarán y crecerán desde allí en las paredes exteriores como se ve en las Figuras 18-20.

Finalmente, la pared exterior se rompe como se ve en la Fig. 21, donde se puede ver una rotura frágil completa en un lugar específico en la pared exterior. Naturalmente, las grietas se inician en momentos diferentes y se propagan a velocidades diferentes, pero finalmente dos grietas se han propagado lo suficiente como para conducir a la fractura y, por lo tanto, cortar una sección completa de una pared exterior, como se ve en la Fig. 22. Generalmente, las primeras roturas se producen en las esquinas entre las paredes interior y exterior debido a que esta área "más pesada" absorbe más tensión de cizallamiento. Cuando finalmente se han cortado todas las secciones de pared exterior, la tensión de cizallamiento en el reactor será absorbida por las paredes interiores que empezarán a deteriorarse entonces de la misma manera.

Por lo tanto, sorprendentemente se descubrió que el mecanismo de fallo para los medios de soporte en el proceso de MBBR era la rotura frágil debido a la formación y propagación de grietas por tensión. Esto no se esperaba, ya que el Medio-1 y el Medio-2 probados eran diferentes tipos de soportes, que se han usado en procesos muy diferentes para diferentes tipos de aguas residuales. Aunque el Medio-1 se había usado en un procedimiento aeróbico usando, el Medio-2 se había usado en un procedimiento anóxico usando mezclado mecánico sumergido, por lo que se esperaba fallo del soporte por diferentes rutas para el medio-1 y el medio-2.

Por lo tanto, resultó evidente que la estructura de materia prima de HDPE utilizada para la producción de medios de soporte de MBBR debe mejorarse para tener mejores propiedades en términos de resistencia a la formación de grietas por tensión.

25 Modos de aumentar la vida útil de los soportes plásticos de MBBR

La tenacidad del polímero y su resistencia a la rotura frágil dependerán en gran medida de la arquitectura molecular, particularmente del peso molecular, distribución del peso molecular, ramificación, cristalinidad y moléculas de unión. Las moléculas de unión están embebidas en cristalitos y regiones amorfas transversales (véase la Fig. 3) actúan como enlaces mecánicos entre los dominios cristalinos y por tanto desempeñan un papel decisivo en la resistencia al fallo frágil y propiedades mecánicas globales cuando se someten a tensión.

Se ha explicado previamente que se cree que la fractura frágil está provocada por el desenredo de enlaces interlaminares. El número y tipo de estas moléculas de unión desempeñan un papel importante en la resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno. Existen dos tipos de enlaces interlaminares.

El primer tipo es lo que se denomina moléculas de unión en puente. Los dos extremos de estas moléculas están embebidos en dos laminillas cristalinas diferentes, conectándolas de esta manera. Las moléculas de unión en puente tienen fuerza debido a enlaces covalentes. El otro tipo de enlace interlaminar está hecho de entrelazamientos de bucles sueltos y cilios y se cree que se mantienen juntos mediante fuerzas de van der Waals. Las moléculas de unión en puente se denominarán moléculas de unión. Todos los demás tipos de enlaces interlaminares se denominarán entrelazamientos.

El concepto de moléculas de unión fue propuesto por primera vez por Brown y Ward en su estudio de fractura frágil de polietileno. Brown y Ward teorizaron que existen dos tipos de enlaces moleculares portadores de carga en la fase amorfa de polietileno. El primer tipo consiste en los enlaces covalentes de moléculas de unión en puente, mientras que el segundo tipo implica enlaces de van der Waals entre cadenas amorfas. La tensión de fractura frágil σ_F de un polímero es por lo tanto una suma de las tensiones soportadas por ambos tipos de enlaces.

En base al trabajo de Brown y Ward, Huang y Brown teorizaron que una cadena polimérica debe tener una distancia de extremo a extremo (r , radio de giro) mayor que el espesor de dos capas laminares cristalinas con el fin de cristalizar en dos láminas y, por tanto, convertirse en una molécula de unión (véase de nuevo la Fig. 2).

Huang y Brown consideraron que sólo hay tres tipos de materiales de fase amorfa, a saber, cilio, bucle suelto y moléculas de unión y cualquier cadena con una distancia de extremo a extremo mayor que $2L$ tiene la misma oportunidad de tomar una cualquiera de las tres configuraciones de fase amorfa. Por lo tanto, una cadena solo tiene $1/3$ de oportunidades de convertirse en una molécula de unión.

El radio de giro de una molécula es una función de su peso molecular. En base a la teoría de probabilidad y las observaciones experimentales (empíricas), Huang y Brown desarrollaron teorías para explicar la fracción del área de la región amorfa ocupada por moléculas de unión en puente como una función del peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero.

El trabajo demostró que por debajo de un cierto peso molecular no se pudieron encontrar moléculas de unión. Otra investigación también encontró que a medida que aumenta el peso molecular medio en peso, también aumenta el número de moléculas de unión formadas. Esto significa que la resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno aumenta a medida que aumenta el peso molecular promedio en peso, ya que aumenta la concentración de moléculas de unión.

El modelo de Huang y Brown dio una buena explicación para los efectos del peso molecular sobre la resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno. En los últimos veinte años, la mayoría de los estudios sobre la resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno se han centrado, por tanto, únicamente en el efecto de las moléculas de unión. Sin embargo, la teoría de Huang y Brown no podía explicar la mayor resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno con un mayor contenido de comonomero (pequeñas inclusiones de, por ejemplo, 1-buteno o 1-hexano en la cadena principal de polietileno) en el extremo de alto peso molecular de la distribución de peso molecular. Además, incluso aunque los enlaces de van der Waals son mucho más débiles que los enlaces covalentes, Brown y Ward sintieron que no debían ignorarse. Otra investigación en los últimos diez a veinte años especuló también que además de las moléculas de unión, otros enlaces interlaminares (es decir, entrelazamientos de cadenas) podrían contribuir a la resistencia global al agrietamiento por tensión ambiental del polietileno.

La ramificación de cadena corta (SCB) afecta a las propiedades del polímero al fomentar los entrelazamientos de cadena y al mismo tiempo reducir la densidad del material. La investigación ha mostrado que cuando el contenido de SCB aumenta de 0 a 4,6 butilos/1000 átomos de carbono, la velocidad observada de crecimiento lento de grietas disminuye en un factor de 104. Janimak y Stevens demostraron la relación entre la ramificación de cadena corta y la densidad de molécula de unión. Representaron gráficamente sus resultados con datos de Huang y Brown en una representación gráfica de la fracción de molécula de unión frente a la densidad de ramificación. Ambos conjuntos de datos mostraron un aumento en la fracción de molécula de unión con un aumento en SCB. Además del número de SCB, la longitud de la SCB también tiene un efecto sobre la resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno. El trabajo realizado por Yeh et al. encontró que la resistencia al agrietamiento por tensión del polietileno aumentó drásticamente a medida que la longitud de SCB aumentaba de 2 a 6 átomos de carbono. Se cree que la razón de esto es la resistencia al deslizamiento creciente de la cadena con ramificaciones de SCB más largas.

El tipo de catalizador usado en la polimerización afecta a la distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD) en polietileno. Se sabe que el polietileno producido usando catalizadores de Ziegler-Natta tiene un contenido de SCB más alto en el extremo de bajo peso molecular de la distribución de peso molecular (MWD), como se muestra en la Fig. 23a. El uso de catalizadores de Ziegler-Natta en reactores de polimerización en tándem, por otro lado, puede producir PE con ramificaciones de cadena más corta en el extremo de alto peso molecular de la MWD (Fig. 22b), mientras que estos materiales de polietileno también tienden a tener una MWD bimodal. Las investigaciones sobre el catalizador de metalloceno han mostrado que las ramificaciones de cadena corta se distribuyen uniformemente a través de la MWD como se ilustra en la Fig. 23c. Para PE catalizado por metalloceno y PE polimerizado en tándem, la presencia de SCB en cadenas de MW más alto da como resultado una mayor densidad de moléculas de unión y, por lo tanto, una mayor alteración del mecanismo de plegado de cadena regular para la formación de laminillas. Por lo tanto, estos dos tipos de polietileno tendrían en general una mayor resistencia al agrietamiento por tensión que el polietileno producido usando catalizadores de Ziegler-Natta en el proceso estándar.

La SCB facilita la formación de moléculas de unión. Sin embargo, la SCB altera también las regularidades del cristalito y reduce la resistencia del cristalito. La disminución de la cristalinidad significa una densidad de material más baja. La densidad está directamente asociada con la rigidez y el límite elástico de tracción del polímero. Al incorporar diferentes cantidades de moléculas de unión modelo en polímeros lineales, se encuentra que un aumento en la densidad de moléculas de unión pasado un cierto punto da como resultado pérdida en la cristalinidad del polímero y la resistencia a la tracción. Para el polietileno usado en aplicaciones tales como plantas de tratamiento de aguas residuales de MBBR, tanto la alta resistencia al agrietamiento por tensión ambiental como la alta rigidez mecánica y resistencia son cualidades deseables. Por lo tanto, es importante equilibrar las dos propiedades. Por lo tanto, se planteó la hipótesis de que, debido a la naturaleza de los daños encontrados, la utilización de HDPE con una tecnología de producción bimodal que incluye ramificación de cadena en el extremo de alto peso molecular de la MWD (proceso en tándem) generaría una densidad suficientemente alta para la rigidez y el límite elástico de tracción, al tiempo que también facilitaría una resistencia al agrietamiento por tensión muy mejorada para su uso como materia prima para la producción de medios de soporte plásticos para MBBR con una vida útil mucho más prolongada.

En resumen, la resistencia al agrietamiento por tensión se verá afectada por los parámetros mostrados en la Tabla 2 de la manera indicada.

ES 2 984 256 T3

Tabla 2: Dependencia de la resistencia al agrietamiento por tensión (SCR) del peso molecular (Mw), la distribución de peso molecular (MWD), la ramificación de cadena corta (SCB), la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) y la ramificación de cadena larga (LCB)

	Cambio de propiedad	Efectos	ESCR
MW	↑	<ul style="list-style-type: none"> • Aumenta los entrelazamientos de la cadena • Aumenta la concentración de moléculas de unión • Aumenta el área de superficie lateral laminar • Aumenta la cristalinidad y la resistencia 	↑
MWD	↑	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora la procesabilidad • Aumenta los entrelazamientos de cadena 	↑
SCB	↑	<ul style="list-style-type: none"> • Aumenta los entrelazamientos de cadena • Reduce el deslizamiento de la cadena 	↑
SCBD	Relacionado con SCB	<ul style="list-style-type: none"> • Un contenido de SCB más alto en el extremo de MW alto aumenta las formaciones de enlaces interlaminares 	↑
LCB	↑	<ul style="list-style-type: none"> • Aumenta los entrelazamientos de cadena • HDPE no tiene generalmente niveles suficientemente altos de LCB para afectar a su ESCR 	↑

Materias primas para mejorar la vida útil de los soportes plásticos de MBBR

Hay hablando en términos generales tres tipos principales diferentes de HDPE que se encuentran en diferentes categorías dependiendo de cómo se producen. Estas categorías son: homopolímeros unimodales de HDPE, copolímeros unimodales de HDPE y homopolímeros bimodales o copolímeros de HDPE.

La estructura molecular del homopolímero de HDPE es una cadena principal lineal de la unidad de repetición (-CH₂-CH₂-), lo que significa que solo se usa etileno como monómero para la producción, ya que es un homopolímero producido a partir de un solo tipo de monómero. Este tipo de HDPE se produce usando un catalizador en un reactor. El resultado de este proceso es un polímero con una distribución de peso molecular razonablemente ancha (MWD ancha) como puede verse en la Fig. 24. Por ejemplo, supongamos que una muestra de polietileno con algunas de sus cadenas tiene cincuenta mil átomos de carbono en ellas, y otras que tienen cincuenta mil y dos átomos de carbono en ellas. Esta pequeña diferencia no equivale a nada. Sin embargo, casi nunca se encuentra una muestra de un polímero sintético en donde todas las cadenas tengan el mismo peso molecular. En su lugar, normalmente se puede ver una curva de campana o una distribución de pesos moleculares. Algunas de las cadenas poliméricas serán mucho mayores que todas las demás, en el extremo alto de la curva. Algunos serán mucho más pequeños, en el extremo inferior de la curva. El mayor número se acumulará normalmente alrededor de un punto central, el punto más alto en la curva. Para un homopolímero de polietileno unimodal se da la MWD ancha en la Fig. 24.

Con el desarrollo de tecnología de polietileno cada vez más sofisticada, las alfa olefinas 4, 6 y 8 se han convertido en comonómeros valiosos para la producción de una amplia gama de resinas de HDPE de copolímero unimodal. Eso significa que ya no solo se usa etileno como monómero para la producción de HDPE, sino que también se pueden incorporar pequeñas inclusiones de, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno en las cadenas principales del polímero. Al incluir estos monómeros, se puede aumentar la ramificación de la cadena.

En una realización, el HDPE comprende etileno y al menos otro alqueno, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, convirtiéndolo en un copolímero de HDPE.

Los homopolímeros unimodales de HDPE poseen una alta rigidez a la flexión (módulo de flexión) pero una baja resistencia al agrietamiento por tensión (ESCR). La disminución del índice de fusión (el aumento de la viscosidad de fusión significa un aumento del peso molecular promedio) puede ayudar a aliviar el agrietamiento por baja tensión, pero la procesabilidad del polímero sufre, debido a los caudales más bajos. La adición de alfa olefinas 4, 6 u 8 como un comonómero aumenta la ramificación de cadenas cortas del polímero resultante, mejorando de este modo las propiedades de flujo al tiempo que aumenta la resistencia al agrietamiento por tensión.

La aparición de nuevas aplicaciones con requisitos de funcionamiento aún más severos ha empujado las demandas de rendimiento en resinas de HDPE a nuevos niveles. Aunque la clase actual de resinas de HDPE unimodales generalmente funciona muy bien en términos de propiedades físicas y resistencia al agrietamiento por tensión (SCR), las resinas de HDPE bimodales representan una mejora incluso más significativa en todas estas propiedades. Las resinas de HDPE unimodales se producen usando un catalizador en un reactor. El resultado de este proceso es un polímero con una distribución de peso molecular razonablemente amplia como se muestra en la Fig. 24. Este amplio

intervalo de tamaños de cadena polimérica incluye tanto moléculas más pequeñas, que afectan a la procesabilidad (por ejemplo, caudales de extrusión), como moléculas mucho más grandes, que influyen en propiedades físicas tales como propiedades mecánicas y resistencia al agrietamiento por tensión. La densidad es un atributo crítico para las resinas de PE. Para un material de polietileno dado, la reducción de la densidad mejora muchas propiedades físicas importantes relacionadas con la ductilidad (o la falta de fragilidad), tales como SCR y muchas propiedades mecánicas.

La densidad se controla mediante la incorporación de comonómeros en el polímero a niveles relativamente pequeños durante la polimerización. Estos crean ramificaciones de cadena lateral corta, que actúan para alterar la estructura cristalina y disminuir la densidad. Sin embargo, este proceso no es completamente eficiente, porque el comonómero va preferentemente a las cadenas más pequeñas de menor peso molecular (véase la Fig. 23a), que son menos eficaces (que las cadenas poliméricas más largas) para influir en las propiedades físicas. Esta tendencia a la incorporación de comonómero en cadenas poliméricas más cortas limita la resistencia al agrietamiento por tensión y ciertas propiedades físicas para una resina unimodal a una densidad dada.

Las resinas bimodales se basan esencialmente en la combinación de dos polímeros, un polímero de alto peso molecular (HMW) y un polímero de bajo peso molecular (LMW).

Normalmente, estas resinas se producen usando dos reactores de polimerización en serie (LMW y HMW), cada uno operado en condiciones de proceso separadas. Este proceso permite que todo el comonómero se incorpore en la fracción de alto peso molecular, donde es más necesario para influir en las propiedades (Fig. 25). El resultado de esta tecnología es una tendencia sustancial en las propiedades físicas a una densidad de resina dada. En última instancia, este intervalo de rendimiento mejorado puede igualar una vida útil más larga y una mayor confianza en que el soporte mantendrá su integridad a través de un tipo de entornos más exigente.

Además, mezclando, por ejemplo, una distribución de peso molecular unimodal (Fig. 29) con una de las distribuciones de peso molecular bimodal en la Fig. 29, o mezclando las dos distribuciones de peso molecular bimodal en la Fig. 29, o mezclando todas las distribuciones de peso molecular en la Fig. 29 en sus estados de fusión durante la producción de medios de soporte, se podría formar un medio de soporte para MBBR que tiene una distribución de peso molecular multimodal. Dicha composición también puede aumentar la confianza de que el soporte mantendrá su integridad a través de un tipo de entornos más exigente. Por lo tanto, un medio de soporte que tiene una distribución multimodal podría utilizarse y determinarse según la norma ASTM D6474.

Por lo tanto, como se describe en la presente invención, se describe una distribución de peso molecular unimodal como en la Fig. 29 que tiene un pico, se describe una distribución de peso molecular bimodal como en la Fig. 29 que tiene dos picos y se describe una distribución de peso molecular multimodal que tiene más de dos picos a lo largo de su distribución de peso molecular.

En una realización, se proporciona el uso de un soporte para transportar una biopelícula en un reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR), caracterizado porque el soporte comprende un material de soporte, en donde el material de soporte comprende al menos un polietileno de alta densidad que tiene una distribución de peso molecular bimodal, por lo que el material de soporte tiene una distribución de peso molecular multimodal.

Los soportes de la invención mantendrán su integridad a través de un tipo de entornos más exigente, por lo que en una realización, el soporte para llevar una biopelícula en un reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR) tiene una estabilidad mejorada contra las tensiones ambientales.

En una realización, se proporciona el uso de un soporte para llevar una biopelícula en un reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR) que tiene estabilidad mejorada contra las tensiones ambientales, caracterizado porque el soporte comprende un material de soporte, en donde el material de soporte comprende al menos un polietileno de alta densidad que tiene una distribución de peso molecular bimodal, por lo que el material de soporte tiene una distribución de peso molecular multimodal.

El soporte que comprende HDPE que tiene una distribución de peso bimodal o multimodal tiene una estabilidad mejorada contra las tensiones ambientales. Eso significa que el soporte tendrá una mayor resistencia al daño a largo plazo que se caracterizó anteriormente, es decir, la rotura frágil debido a la formación de grietas por tensión y la propagación que sufren los soportes de MBBR durante el uso.

Esto no solo amplía la vida útil del soporte para aplicaciones generales de MBBR, sino que la mayor resistencia puede facilitar, retrasar o eliminar la restauración de equipos más antiguos o desgastados, que tienen un mayor desgaste en los soportes.

También significa que el soporte es más resistente a las energías de mezcla, y puede facilitar un mejor uso de mezcladores sumergibles, o la utilización de energías de mezcla superiores a las generales, si es necesario.

Las propiedades del soporte mejoradas también son una ventaja en aguas residuales que comprenden sustancias perjudiciales plásticas más severas, o en líneas de tratamiento para la producción de agua potable, donde la producción de microplásticos procedentes de los medios de soporte plásticos puede reducirse en gran medida.

Se utilizaron cuatro materias primas de HDPE bimodal para la producción de un primer tipo de medio de soporte para MBBR mostrado en la Figura 30. Estos se compararon en términos de vida útil en una primera prueba de mezcla pesada en un volumen de reactor que contenía agua y medios de soporte con materiales de soporte (Fig. 30) producidos a partir de materias primas de homopolímero de HDPE unimodal y copolímeros de HDPE unimodal. Se establecieron pruebas para inducir una tensión de cizallamiento elevada en los medios de soporte que eran naturalmente mayores que en una situación del mundo real debido a la limitación de tiempo pero todavía menores que la tensión de fluencia de la materia prima para evitar la deformación plástica y en su lugar inducir la formación de grietas por tensión y la fractura frágil.

Al mezclar, por ejemplo, un HDPE que tiene una distribución de peso molecular unimodal con un HDPE que tiene una distribución de peso molecular bimodal o, por ejemplo, al mezclar dos HDPE con distribuciones de peso molecular bimodales durante la producción de medios de soporte, se podría formar un medio de soporte para MBBR que tiene una distribución de peso molecular multimodal. Según la presente invención, se podría utilizar y determinar una distribución multimodal según la norma ASTM D6474. La utilización de un medio de soporte para MBBR que tenga una distribución multimodal de peso molecular según lo anterior podría ser interesante también según la presente invención, ya que puede reducir el precio de producción de los medios de soporte sin disminuir demasiado la resistencia al agrietamiento por tensión de los medios de soporte. Cuatro lotes (tres según la invención y un control) de un segundo tipo de medio de soporte para MBBR mostrado en la Fig. 32 que comprenden un copolímero de HDPE bimodal al 5 % en peso y un copolímero de HDPE unimodal al 95 % en peso, un copolímero de HDPE bimodal al 20 % en peso y un copolímero de HDPE unimodal al 80 % en peso, un copolímero de HDPE bimodal al 100 % y un copolímero de HDPE unimodal al 100 % (control) también se probaron en términos de vida útil en una segunda prueba de mezcla pesada.

Prueba de la vida útil mejorada de soportes de plástico de MBBR modificados frente a soportes de MBBR del estado de la técnica

Se realizaron pruebas en un volumen de reactor cilíndrico que tenía un diámetro de 80 cm, una longitud de 150 cm y usando una paleta mezcladora según la Fig. 26 con una longitud total de paleta de 35 cm. Además, un deflector de tablero está firmemente sujeto en el reactor.

El reactor se llena con 340 L de agua y 170 L de volumen aparente del tipo de soporte elegido para obtener un grado de llenado del 50 % por volumen aparente de medio de soporte en relación con el volumen de agua. Los soportes se mezclan primero a baja velocidad durante 24 h para humedecer los soportes y hacer que se suspendan fácilmente en el volumen de agua tras el mezclado. La frecuencia se eleva entonces teniendo una velocidad punta de 60 m/s y una densidad de potencia entre 1700-2200 W/m³ donde la densidad de potencia sería 1700 W/m³ si la eficiencia es del 80 %.

Esta mezcla pesada se realiza hasta la rotura visible del soporte (inspección visual diaria de los soportes). El resultado de las pruebas que comparan el tiempo hasta la rotura entre un primer tipo de medio de soporte (como se representa en la Fig. 30) que comprende diferentes tipos de copolímeros u homopolímeros de HDPE bimodales, unimodales puede verse en la Tabla 3. Adicionalmente, se realizaron las mismas pruebas de mezclado pesado para un segundo tipo de medio de soporte (como se representa en la Fig. 32) que comprende mezclas (combinaciones) de copolímeros de HDPE bimodales y unimodales con diferentes cantidades de HDPE bimodal incorporado en la mezcla. Los resultados de estas pruebas se pueden ver en la Tabla 4.

Se encontró inesperadamente que incluso un vehículo que tiene tan poco como el 5 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular mostró una vida útil prolongada de más del 100 % en comparación con un soporte de copolímero unimodal al 100 %.

Como tal, el material de soporte comprende al menos un 5 % en peso, tal como al menos un 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 o 45 % en peso de un polietileno de alta densidad con una distribución de peso molecular bimodal, por lo que el material de soporte tiene una distribución de peso molecular multimodal.

El material de soporte comprende al menos 5 % en peso, tal como al menos 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 o 45 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, y un segundo polietileno de alta densidad, teniendo el segundo polietileno de alta densidad distribución de peso molecular unimodal, bimodal o multimodal, teniendo preferiblemente una distribución de peso molecular unimodal, por lo que el material de soporte tiene una distribución de peso molecular multimodal.

En la tabla 4 también se muestran los resultados para un soporte que comprende el 20 % en peso del primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular. Este soporte mostró una vida útil de prueba de 28 días en comparación con los 7 días del soporte de copolímero unimodal al 100 %.

En una realización, el material de soporte comprende al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, lo más preferiblemente al menos 95 % en peso, de un polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular.

En una realización, el material de soporte comprende al menos 50 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular.

5 Un copolímero bimodal al 100 % mostró una vida útil asombrosa de 51 días en comparación con la vida útil de 7 días para los soportes estándar de copolímero unimodal al 100 %. Dicha resistencia significativamente aumentada para resistir las duras condiciones (imitando las empleadas generalmente en diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales), prolonga de este modo significativamente la vida útil del soporte.

En una realización, el material de soporte comprende un primer polietileno de alta densidad con una primera distribución bimodal de peso molecular y un segundo polietileno de alta densidad con una segunda distribución bimodal de peso molecular.

10 Como tal, en una realización, el material de soporte comprende al menos un 5 % en peso, tal como al menos un 10, 15, 20, 25, 50, 95 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, y un segundo polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular.

En una realización, el soporte comprende múltiples polietilenos de alta densidad con distribuciones bimodales de peso molecular.

15 En una realización, el material de soporte que comprende polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, comprende una fracción de menor peso molecular (LMW) y una fracción de mayor peso molecular (HMW), en donde la relación de picos de la fracción de LMW a la fracción de HMW está entre 10:1 y 1:10, preferiblemente entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente entre 2,5:1 y 1:2,5, más preferiblemente entre 2:1 y 1:2, lo más preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,5.

20 En una realización, la relación de picos se determina según el método ASTM D6474.

Dicha resistencia enormemente aumentada puede significar que la restauración de equipos más antiguos o desgastados de plantas de MBBR puede no ser necesaria, puesto que las propiedades mejoradas de los medios de soporte según la presente invención serían capaces de manejar las condiciones más duras durante un tiempo mucho más prolongado en comparación con los medios de soporte plásticos del estado de la técnica. Esto daría como resultado un ahorro tanto de recursos como de costes. Adicionalmente, los soportes de plástico mejorados aumentarían el alcance de posibles aplicaciones de MBBR tales como la utilización extendida de mezcladores sumergibles, el tratamiento de aguas residuales que contienen sustancias que son perjudiciales para las propiedades del HDPE, la utilización de energías de mezcla más altas cuando sea necesario, y la eliminación y/o minimización de la producción de microplásticos procedentes de los soportes de plástico en la línea de tratamiento para la producción de agua potable.

25

30

Está claro a partir de la Tabla 3 que los medios de soporte bimodales-co-1 a 4 son superiores a los soportes que comprenden bimodal-co-5 a 6 que a su vez son superiores a los medios de soporte de copolímero unimodal y los medios de soporte de homopolímero unimodal que es el que tiene la vida útil más corta.

35 Está claro a partir de la Tabla 4 que aumentar la cantidad de HDPE bimodal en la mezcla con HDPE unimodal aumenta significativamente la vida útil. Sin embargo, todavía es de interés tener medios de soporte de MBBR con cantidades más bajas de HDPE bimodal, ya que es más barato de producir, lo que significa un coste inicial más bajo para el usuario final, sin embargo, con el precio a pagar de una vida útil más baja. La vida útil mucho mayor para los medios de soporte usados en la Tabla 4 (Fig. 32) en comparación con la Tabla 3 (Fig. 30) se debe a un tipo diferente de medios de soporte más ligeros que se usan en la prueba de mezcla pesada en la Tabla 4, generando así menos fuerzas de cizallamiento en el reactor y prolongando la vida útil.

40

Bimodal-1 a bimodal-6 son diversos copolímeros de HDPE disponibles comercialmente que tienen una distribución bimodal de peso molecular. Unimodal-co-1 a unimodal-co-4 son diversos copolímeros de HDPE disponibles comercialmente que tienen una distribución de peso molecular unimodal. El unimodal-homo es un homopolímero de HDPE disponible comercialmente que tiene una distribución de peso molecular unimodal.

45 El copolímero bimodal al 100 % es un copolímero de HDPE disponible comercialmente que tiene una distribución bimodal de peso molecular. El copolímero unimodal al 100% (control) es un copolímero de HDPE disponible comercialmente que tiene una distribución de peso molecular unimodal. 5 % de Bimodal-co-95 % de unimodal-co y 20 % de bimodal-co-80 % de unimodal-co es una mezcla 5:95 % en peso y 20:80 % en peso, respectivamente, del copolímero bimodal y copolímero unimodal anteriores.

50

Tabla 3: Tiempo hasta la rotura en una primera prueba de mezcla pesada de un primer tipo de medio de soporte de MBBR que comprende HDPE de diferentes estructuras moleculares

Bimodal-1 (h)	Bimodal-2 (h)	Bimodal-3 (h)	Bimodal-4 (h)	Bimodal-5 (h)	Bimodal-6 (h)
(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)
459	465	454	462	301	402
Unimodal-co-1 (h)	Unimodal-co-2 (h)	Unimodal-co-3 (h)	Unimodal-co-4 (h)	Unimodal-homo	
(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	
72	105	205	211	27	

5 Tabla 4: Tiempo hasta la rotura en una segunda prueba de mezcla pesada de un segundo tipo de medios de soporte de MBBR que comprenden mezclas de HDPE de diferentes estructuras moleculares

Copolímero bimodal al 100 %	copolímero unimodal al 100 % (control)	5 % de Bimodal-co-95 % de unimodal-co	20 % de Bimodal-co-80 % de unimodal-co (días)
51 días	7 días	15 días	28 días

Caracterización de los soportes plásticos de MBBR mejorados

10 Como se vio en la Tabla 3, algunos de los medios de soporte bimodales tuvieron una vida útil más larga en las pruebas de mezcla pesada en comparación con otros. También algunos medios de soporte basados en copolímero unimodal tenían una vida útil más larga que otros medios de soporte basados en copolímero unimodal. Por lo tanto, era importante caracterizar estas diferencias con el fin de comprender la estructura molecular preferida de los medios de soporte de HDPE según la presente invención. Esto se realizó según los siguientes métodos que miden las características específicas necesarias para una vida útil prolongada como medio de soporte en diferentes aplicaciones de biorreactor de lecho móvil.

15 El módulo de almacenamiento (G' en Pa) representa la porción elástica del comportamiento viscoelástico, que describe el comportamiento en estado sólido de la muestra. El módulo de pérdida (G'' en Pa) caracteriza la porción viscosa del comportamiento viscoelástico, que puede verse como el comportamiento en estado líquido de la muestra.

20 El módulo de almacenamiento G' representa la energía de deformación almacenada y el módulo de pérdida G'' caracteriza la energía de deformación perdida (disipada) a través de la fricción interna cuando fluye. Los sólidos viscoelásticos con $G' > G''$ tienen un módulo de almacenamiento más alto que el módulo de pérdida. Esto se debe a enlaces dentro del material, por ejemplo enlaces químicos o interacciones físico-químicas. Por otra parte, los líquidos viscoelásticos con $G'' > G'$ tienen un módulo de pérdida más alto que el módulo de almacenamiento. La razón de esto es que, en la mayoría de estos materiales, no hay dichos enlaces fuertes entre las moléculas individuales.

25 Por lo tanto, aparte de determinar el punto de cruce para caracterizar los materiales como se describe en la Fig. 6 para una caracterización adicional, los valores de tangente delta podrían determinarse como una función de la frecuencia para todos los materiales. Los valores de tangente delta compararían entonces los materiales para ver la diferencia en la fuerza de unión interna entre ellos. Una mayor fuerza de unión interna sería muy preferible para aplicaciones de MBBR.

30 El valor de tangente delta describe la relación de las dos porciones del comportamiento viscoelástico según lo que sigue y se calcula por G''/G' . A partir del valor de tangente delta, se pudo calcular entonces el valor delta.

1. Para un comportamiento idealmente elástico $\delta = 0^\circ$. No hay porción viscosa. Por lo tanto, $G'' = 0$ y con eso $\tan \delta = G'' / G' = 0$.

2. Para un comportamiento idealmente viscoso $\delta = 90^\circ$. No hay ninguna porción elástica. Por lo tanto, $G' = 0$ y por lo tanto el valor de $\tan \delta = G''/G'$ se aproxima al infinito debido al intento de dividirse por cero.

Por lo tanto, el valor delta variará entre 0-90°. Cuanto menor es el valor delta, más elástico es el comportamiento del material y, por lo tanto, más fuertes son los enlaces químicos internos o las interacciones fisicoquímicas, lo que lo hace más adecuado para aplicaciones de MBBR.

5 Los medios de soporte probados en las pruebas de mezclado pesado se caracterizaron por lo tanto utilizando pruebas reológicas oscilatorias para determinar los puntos de cruce y los valores delta para todos los materiales de las Tablas 3 y 4 según el Método 1 siguiente:

Método 1:

10 Se utilizó un reómetro híbrido Discovery HR-2 de TA instruments equipado con una configuración de placa-placa. Se colocaron 0,4736 g de muestra de soporte de plástico sólido en la placa inferior con una abertura de separación entre las placas de 25,0 mm en el reómetro antes de cerrar la cámara del horno y luego se dejó que la muestra se fundiera completamente a 180 °C. Luego se abrió la cámara y se esparció la muestra de polímero en estado fundido y se distribuyó uniformemente en la placa inferior. El horno se cerró de nuevo y se dejó alcanzar 180 °C de nuevo. La separación entre las placas se redujo a 1,0 mm y se llevó a cabo una medición oscilatoria según lo que sigue.

1. Un barrido de tiempo de oscilación a 180 °C durante 600 s a una deformación del 2,0 % y una frecuencia de 10 Hz
- 15 2. El barrido del tiempo de oscilación fue seguido directamente por un barrido de amplitud de oscilación a 180 °C, una frecuencia de 1,0 Hz y un barrido de deformación logarítmico entre el 0,01-100 % con 5 puntos por década registrados
3. El barrido de amplitud de oscilación fue seguido directamente por un barrido de frecuencia de oscilación a 180 °C a una deformación del 5,0 % y un barrido de frecuencia logarítmico entre 0,1-64,0 Hz con 10 puntos por década registrados
- 20 El punto de cruce se determinó como la intersección del módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento representados como una función de la frecuencia angular (de la etapa 3 en el método 1).

25 Los datos de las curvas de barrido de frecuencia de fusión oscilatoria generados después de la etapa 3 en el Método 1 pueden verse en la Fig. 27, donde el módulo de almacenamiento y de pérdida se representó como una función de la frecuencia angular. Los datos del punto de cruce se determinaron entonces a partir de la Fig. 27 para caracterizar los materiales probados y pueden verse en la Tabla 5.

Adicionalmente, los valores delta se calcularon para todos los materiales como función de la frecuencia y los datos se muestran en la Fig. 28. El intervalo de los valores delta para las frecuencias probadas para cada material también se puede ver en la Tabla 6.

30 Los valores de densidad se midieron según el método ASTM 1505 para asegurarse de que las propiedades del HDPE modificado no cambian drásticamente la densidad de los soportes que aún necesitan estar en el intervalo similar al de los soportes del estado de la técnica para que sea posible utilizarlos en aplicaciones MBBR. Estos resultados se pueden ver en la Tabla 7.

35 La modalidad de la distribución de peso molecular (uni- o bimodal) del polietileno se determinó según la norma ASTM D6474 donde las distribuciones de peso molecular unimodal y bimodal podrían definirse como los ejemplos según la Fig. 29.

La inclusión de pequeñas cantidades de ramificación de comonomero utilizando α -olefinas mientras se mantiene una densidad suficientemente alta ($>0,94 \text{ g/cm}^3$) para su utilización en aplicaciones de MBBR, define un copolímero de HDPE en la presente invención, mientras que los homopolímeros de HDPE se definieron por no contener dicha ramificación de comonomeros.

40 En una realización, el material de soporte tiene una densidad de entre 0,9-1,1 g/cm^3 , más preferiblemente una densidad entre 0,92-0,98 g/cm^3 , incluso más preferiblemente una densidad entre 0,94-0,96 g/cm^3 .

La densidad se determina según el método ASTM D1505.

Tabla 5: Valores para los puntos de cruce determinados por barridos de frecuencia de reología de fusión de medios de soporte (representados en la Fig. 30) que comprenden HDPE bimodal o unimodal

COP	Bimodal-co-1	Bimodal-co-2	Bimodal-co-3	Bimodal-co-4	Bimodal-co-5	Bimodal-co-6
(rad/s)	2,0	0,9	1,6	1,5	12,7	4,7
G _x (Pa)	42700	30700	37200	42000	45000	25300
COP	Unimodal-co-1	Unimodal-co-2	Unimodal-co-3	Unimodal-co-4	Unimodal-homo	
(rad/s)	25,0	17,3	6,4	5,9	37,4	
G _x (Pa)	40800	38200	35400	27463	53349	

5 Está claro a partir de la Fig. 27 que los soportes de MBBR que comprenden medios de soporte bimodales (bimodal-co-1 a 4 en la Tabla 4) tienen frecuencias angulares en el punto de cruce que son significativamente más bajas (de aproximadamente 1 a 1,5) que los soportes de MBBR que comprenden HDPE unimodal (de aproximadamente 6 a 40). Adicionalmente, se puede ver en la Tabla 5 que dos medios de soporte bimodales adicionales (bimodal-co-5 y 6) pueden tener frecuencias angulares más altas en el punto de cruce (de aproximadamente 5 a 13) pero con la consecuencia de un tiempo más corto hasta la rotura en la prueba de mezclado pesado como se ve en la Tabla 3.

10 Por tanto, en una realización, el material de soporte tiene un punto de cruce a una frecuencia angular de <15 rad/s, preferiblemente por debajo de 6 rad/s, incluso más preferiblemente <3 rad/s. La frecuencia angular del punto de cruce y/o el módulo se pueden determinar según el Método 1.

En una realización, el material de soporte tiene un punto de cruce a un módulo entre 25000-45000 Pa. La frecuencia angular del punto de cruce y/o el módulo se pueden determinar según el Método 1.

15 En una realización, se utilizó el Método 1 que comprende las etapas de determinar la frecuencia angular del punto de cruce, el módulo y/o el valor final delta usando un reómetro híbrido Discovery HR-2 de TA instruments equipado con una configuración de placa-placa, en donde se colocaron 0,4736 g de muestra de soporte de plástico sólido en la placa inferior con una abertura de separación entre las placas de 25,0 mm en el reómetro antes de cerrar la cámara del horno y luego se permitió que la muestra se fundiera completamente a 180 °C. A continuación, se abrió la cámara y la muestra de polímero en estado fundido se esparció y se distribuyó uniformemente en la placa inferior. El horno se cerró de nuevo y se dejó alcanzar los 180 °C de nuevo. El espacio entre las placas se redujo a 1,0 mm, y se llevó a cabo una medición oscilatoria siguiendo las etapas de: realizar un barrido de tiempo de oscilación a 180 °C durante 20 600 s a una deformación del 2,0 % y una frecuencia de 10 Hz, seguido directamente de un barrido de amplitud de oscilación a 180 °C, una frecuencia de 1,0 Hz y un barrido de deformación logarítmico entre el 0,01-100 % con 5 25 puntos por década registrados, y seguido directamente de un barrido de frecuencia de oscilación a 180 °C a una deformación del 5,0 % y un barrido de frecuencia logarítmico entre 0,1-64,0 Hz con 10 puntos por década registrados.

Al mismo tiempo, los medios de soporte unimodal-co 3 y 4 que han tenido una frecuencia angular más baja en el punto de cruce en comparación con los medios de soporte bimodal-co-5 pero aún una vida útil más baja en la prueba de mezcla pesada. Esto muestra la ventaja importante de la bimodalidad con comonomero incorporado en la parte de peso molecular mayor. También se ve en la Tabla 5 que los medios de soporte unimodal-co-1 y 2 tienen frecuencias angulares significativamente más altas en el punto de cruce (peso molecular medio más bajo) en comparación con los 30 medios de soporte unimodal-co-3 y 4 y, por lo tanto, una vida útil más corta (peso molecular más bajo) en la prueba de mezcla pesada como se ve en la Tabla 3. Finalmente, el homopolímero unimodal mostró la frecuencia angular mucho más alta en el punto de cruce y ningún comonomero incluido tenía la vida útil más corta en la prueba de mezcla 35 pesada (Tabla 3).

Esto demostró claramente la importancia de la bimodalidad frente a la unimodalidad y también la ventaja importante de un peso molecular más alto tanto para diferentes medios de soporte bimodales como también para medios de soporte unimodales. La bimodalidad con inclusión de copolímero en la parte de alto peso molecular sólo tiene el efecto más alto sobre la resistencia al agrietamiento por tensión más alta seguido de una frecuencia angular más alta en el 40 punto de cruce (peso molecular medio más alto). La mayor resistencia al agrietamiento por tensión da al medio de soporte una vida útil del proceso más larga o la capacidad de soportar condiciones más rigurosas durante un tiempo significativamente más largo en aplicaciones de MBBR.

En una realización, el material de soporte comprende polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, que comprende una fracción de menor peso molecular (LMW) y una fracción de mayor peso molecular (HMW), en donde el LMW es un homopolímero o un copolímero y el HMW es un homopolímero o copolímero; siendo preferiblemente el LMW un homopolímero y siendo el HMW un copolímero.

Además, se determinaron los puntos de cruce de los medios de soporte (representados en la Fig. 32) probados en las pruebas de mezcla pesada de la Tabla 4 que comprenden mezclas de HDPE unimodal y diferentes cantidades de HDPE bimodal. Los valores de los puntos de cruce de estas mezclas se muestran en la Tabla 6.

5 Tabla 6: Valores para los puntos de cruce determinados mediante barridos de frecuencia de reología en estado fundido de medios de soporte (representados en la figura 32) que comprenden HDP bimodal al 100 %, copolímero de HDPE unimodal al 100 %, una mezcla de HDPE al 5 % bimodal-95 % unimodal o una mezcla de HDPE al 20 % bimodal-80 % unimodal

COP	Copolímero bimodal al 100 %	copolímero unimodal al 100 % (control)	5 % de Bimodal-co-95 % de unimodal-co	20 % de Bimodal-co-80 % de unimodal-co
(rad/s)	1,5	17,3	9,8	4,7
G _x (Pa)	42000	38200	39500	31000

10 A partir de la Tabla 6 está claro que cuanto más HDPE bimodal comprende el medio de soporte menor es la frecuencia angular en el punto de cruce, lo que indica un peso molecular medio más alto de la mezcla cuando se aumenta la cantidad bimodal en el medio de soporte. Esto se ajusta bien con el aumento del tiempo hasta la rotura de estos medios de soporte, como se muestra en la Tabla 4. De este modo, la utilización de un medio de soporte bimodal puro al 100 % es preferible en términos de rendimiento, sin embargo, el medio de soporte puede mejorarse también con inclusiones más pequeñas de HDPE bimodal. Puesto que el HDPE bimodal generalmente es más caro de producir que el HDPE unimodal que utiliza una cantidad menor que el HDPE bimodal puro al 100 % utilizando una mezcla de HDPE bimodal y unimodal o incluso mezclando material de HDPE bimodal diferente podría ser interesante para ciertas aplicaciones.

15 En una realización, el material de soporte tiene un valor final delta <35 grados, más preferiblemente <25 grados, más preferiblemente <20 grados, incluso más preferiblemente <15 grados. El valor final de delta puede determinarse según el Método 1.

20 Está claro a partir de los datos en la Fig. 28 y la Tabla 7 que los soportes de MBBR que comprenden los medios de soporte bimodales-co-1 a 4 tienen valores delta significativamente más bajos a lo largo del intervalo de frecuencia en comparación con los soportes que comprenden medios de soporte bimodales-co-5 y 6 que tienen valores delta similares a los medios de soporte unimodales-co-3 y 4, especialmente en el intervalo de frecuencia más alto cuando se induce un cizallamiento más alto en la muestra. Los medios de soporte unimodal-co-1 y 2 tenían valores delta más altos a lo largo del intervalo de frecuencia en comparación con los mencionados anteriormente y los medios de soporte unimodal-homo tenían los valores delta más bajos. Esto indicó que los soportes que comprendían los medios de soporte bimodales-co-1 a 4 con las frecuencias angulares más bajas en el punto de cruce eran más elásticos en la masa fundida a frecuencias más altas en comparación con las muestras bimodales-co-5 y 6 y unimodales. Los medios de soporte bimodales-co-5, aunque teniendo una frecuencia angular más alta (peso molecular medio más bajo) en el punto de cruce en comparación con las muestras de unimodal-co-3 y 4 tenían valores delta similares en el intervalo de alta frecuencia, lo que muestra de nuevo que la bimodalidad con comonomero incorporado en la parte de alto peso molecular puede compensar un peso molecular medio más bajo en comparación con copolímeros unimodales. Un valor delta más bajo a frecuencias más altas significaba que los enlaces internos dentro del material, por ejemplo enlaces químicos o interacciones físico-químicas eran más fuertes. Esto también subraya la mejora significativa en las propiedades de los medios de soporte bimodales en comparación con los medios de soporte unimodales y también la mejora adicional si se aumenta el peso molecular de los medios de soporte bimodales, mejorando así significativamente su vida útil en los procesos de MBBR.

35 Tabla 7: Valores iniciales y finales delta de medios de soporte (como se representa según la Fig. 30) que comprenden diferentes HDPE bimodal o unimodal determinados mediante barridos de frecuencia de reología en estado fundido

Valor delta	Bimodal-1	Bimodal-2	Bimodal-3	Bimodal-4	Bimodal-5	Bimodal-6
δ inicial (°)	50,9	46,8	50,0	51,0	58,5	51,2
δ final (°)	22,6	20,6	22,5	21,3	30,6	29,4
Valor delta	Unimodal-co-1	Unimodal-co-2	Unimodal-co-3	Unimodal-co-4	Unimodal-homo	
δ inicial (°)	56,8	55,5	52,6	52,0	57,7	
δ final (°)	36,2	35,4	31,0	31,5	36,9	

Como se ve en la Tabla 8, el valor final delta se reduce en las mezclas bimodal-unimodal con un contenido bimodal aumentado que indica enlaces internos más fuertes en las mezclas en comparación con los medios de soporte unimodales puros.

5 Tabla 8: Valores iniciales y finales delta de medios de soporte (como se representa según la Fig. 32) que comprenden bimodal, unimodal o diferentes mezclas de HDPE bimodal y unimodal determinados mediante barridos de frecuencia de reología en estado fundido.

Valor delta	Bimodal 100 %	Unimodal 100 %	Bimodal 5 %-unimodal 95 %	Bimodal 20 %-unimodal 80 %
δ inicial (°)	51,0	55,5	55,5	52,5
δ final (°)	21,3	35,4	33,4	31,1

10 Como según la Tabla 9, la mayoría de los soportes que comprenden HDPE bimodal tienen una densidad ligeramente menor que los soportes que comprenden HDPE unimodal, sin embargo, todavía están dentro del intervalo para ser adecuados para aplicaciones de MBBR.

Tabla 9: Densidad de los diferentes materiales de soportes de HDPE determinada por la norma ASTM 1505

Densidad	Bimodal-1	Bimodal-2	Bimodal-3	Bimodal-4	Bimodal-5	Bimodal-6
(g/cm ³)	0,949	0,956	0,949	0,949	0,946	0,959
Densidad	Unimodal-co-1	Unimodal-co-2	Unimodal-co-3	Unimodal-co-4	Unimodal-homo	
(g/cm ³)	0,959	0,951	0,955	0,955	0,964	

15 Como según la Fig. 29, la distribución de peso molecular de diferentes HDPE puede ser o bien unimodal o bimodal, mostrando la distribución de peso molecular unimodal un pico a lo largo de la distribución, mientras que la distribución bimodal muestra dos picos a lo largo de la distribución de peso molecular. Como según la presente invención, generalmente se utiliza y determina una distribución bimodal según la norma ASTM D6474.

Uso de medios de soporte de plástico con estabilidad mejorada contra la tensión mecánica en diferentes aplicaciones de MBBR

20 Los medios de soporte para MBBR con estabilidad mejorada contra las tensiones ambientales serán importantes para aumentar significativamente la vida útil de los medios de soporte plásticos en las aplicaciones generales de MBBR, mejorando el valor del usuario final en términos de eficiencia de costes y rendimiento de tratamiento pero además también proporcionando otros beneficios ambientales tales como eliminar la contaminación por microplásticos de los medios de soporte desgastados con el tiempo y disminuir la huella de CO₂ para la producción de medios de soporte gracias a una vida útil más larga.

25 La invención es el uso de un soporte en un proceso de reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR).

30 Los procesos de MBBR son bien conocidos en la técnica y se describen en varias publicaciones, tales como H. Odegaard et al. (1994). En resumen, MBBR es un método para la purificación de agua en donde se alimenta agua residual a un reactor que contiene soportes que tienen una biopelícula que promueve una conversión deseada de impurezas. Los soportes están hechos tradicionalmente de plásticos extruidos o moldeados por inyección y suelen compartir propiedades tales como tener una superficie más grande que los elementos lisos de la misma dimensión (a menudo tienen una superficie de crecimiento de hasta 100 veces mayor que un objeto liso correspondiente) y tienen una densidad en el intervalo de 0,90 a 1,20, normalmente de 0,92 hasta 0,98, particularmente de 0,94 a 0,96 kg/dm³. Últimamente, los soportes de MBBR se han movido a ser de mayor tamaño y tienen subestructuras más complicadas para aumentar su área superficial protegida específica, teniendo a menudo un área superficial protegida de 500 m²/m³ o mayor, para mejorar el rendimiento del proceso y poder reducir el volumen necesario del tanque del reactor.

40 Los soportes de MBBR con biopelícula se mantienen suspendidos en el agua en un reactor para la purificación aeróbica, anóxica o anaeróbica de agua. Dichos reactores comprenden normalmente tubos de entrada y salida y filtros de tamiz que retienen el soporte en el reactor y opcionalmente medios de mezcla, y que contienen un gran número de soporte que tienen formación de biopelícula sobre su superficie protegida. Los soportes colisionarán así repetidamente entre sí, colisionando repetidamente con las paredes del reactor y con otro equipo dentro del reactor al suspenderse en el volumen del reactor mediante la utilización de mezcladores de aire y/o mecánicos, provocando que tensiones de cizallamiento significativos actúen continuamente sobre los soportes.

En la invención, se encontró que los soportes de MBBR eran particularmente sensible al daño por tensión (como se muestra en las figuras 8 a 22) y se encontró que los soportes de MBBR que tienen un material de soporte con una distribución de peso molecular bimodal o multimodal ganaban estabilidad mejorada contra tensiones ambientales en aplicaciones de MBBR específicas. Esto se hace especialmente evidente cuando se usan soportes y procesos más grandes con volúmenes de tanque de reactor más bajos, ya que los soportes de mayor tamaño y los volúmenes de tanque más bajos aumentarán las fuerzas de cizallamiento que actúan sobre cada soporte particular. De manera similar, los soportes con subestructuras complicadas es probable que hagan que el soporte sea más débil en términos de manipulación de estas fuerzas de cizallamiento más altas sin romperse.

En una realización, el soporte tiene un área de superficie protegida de al menos 200 m²/m³, preferiblemente al menos 300 m²/m³, más preferiblemente al menos 400 m²/m³ tal como al menos 500 m²/m³, tal como al menos 600 m²/m³, tal como al menos 800 m²/m³, o un área superficial protegida de 200 a 1200 m²/m³, tal como de 300 a 1100 m²/m³, tal como 300 a 1000 m²/m³.

En una realización, el uso de un soporte está en un proceso de MBBR para purificar un líquido de contaminantes, en que el proceso de MBBR utiliza un sistema de MBBR que comprende al menos un biorreactor, en que el biorreactor se airea y/o mezcla continua o intermitentemente, en donde el soporte se retiene dentro del al menos un biorreactor, el soporte se mantiene en suspensión y en movimiento, ya sea continua o intermitentemente, en el líquido que se va a purificar por aireación y/o mezcla del líquido que se va a purificar, y en donde el soporte proporciona una superficie protegida para el crecimiento de biopelículas.

En la presente memoria se describe además un método para purificar un líquido de contaminantes utilizando un sistema de MBBR, que comprende las etapas de:

añadir de manera continua o intermitente el líquido que va a purificarse a un biorreactor que comprende y retener los soportes de MBBR con resistencia mejorada,

airear y/o mezclar de manera continua o intermitente el líquido, manteniendo así los vehículos en suspensión y en movimiento,

eliminar de manera continua o intermitente líquido purificado del al menos un biorreactor,

en donde el soporte proporciona una superficie protegida para el crecimiento de biopelículas de microorganismos que se alimentan de los contaminantes del líquido que se va a purificar.

En una realización, el soporte tiene una estructura que permite superficies protegidas para el crecimiento de biopelículas, en donde las superficies protegidas se facilitan por la presencia de orificios, pocillos, protuberancias, estructura de panal o estructuras de trama, [hechas de material delgado] lo que hace que el soporte sea más propenso a daños por tensión.

Sin embargo, algunas aplicaciones de MBBR específicas se beneficiarían incluso más que la aplicación de MBBR general de utilizar los medios de soporte según la presente invención. Estas aplicaciones específicas se enumeran a continuación.

- Aplicaciones de MBBR de alta energía

Para aplicaciones de MBBR en donde se necesita una energía de mezcla o aireación elevada, las fuerzas de cizallamiento en el biorreactor y, por lo tanto, las fuerzas de cizallamiento aplicadas al medio de soporte, son significativamente mayores que para aplicaciones de MBBR donde se utiliza una energía de mezcla o aireación menor. Estas fuerzas de cizallamiento más altas que actúan sobre los medios acortan su vida útil hasta la rotura, forzando al operador de la planta a reemplazar los medios de soporte en un tiempo significativamente más corto que el normal a un coste significativo. Adicionalmente, no reemplazar el medio de soporte a su tiempo puede hacer que las piezas de plástico rotas pasen a través de los tamices, degraden el rendimiento del tratamiento biológico y liberen el plástico a la naturaleza en términos de contaminación micro y macroplástica. Al utilizar medios de soporte según la presente invención, los operadores de plantas de tratamiento de aguas residuales que utilizan aplicaciones de MBBR con alta energía de mezcla y/o aireación pueden evitar costes innecesarios, evitar la liberación potencial de micro y macroplásticos y disminuir su huella de CO₂ debida a las propiedades y vida útil mejoradas en gran medida del medio de soporte.

Aunque las fuerzas de cizallamiento dependerán de varios factores tales como la disposición del reactor, está intrínsecamente vinculada al tamaño del reactor y la energía cinética de los soportes. Para un reactor mezclado mecánicamente, una energía de agitación suministrada de al menos 15 W/m³ en el volumen del reactor se considera generalmente una aplicación de MBBR de alta energía. De manera similar, un reactor aireado que tiene un efecto suministrado de energía de aireación de al menos 40 W/m³ en el volumen del reactor se considera generalmente una aplicación de alta energía.

En una realización, el proceso del reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR) es un proceso de MBBR de alta energía. En una realización adicional, el proceso de alta energía tiene una energía de agitación de al menos 15 W/m^3 en el volumen del reactor o una energía de aireación de al menos 40 W/m^3 en el volumen del reactor.

Aplicaciones de mezcladores sumergibles

- 5 Las plantas de MBBR que utilizan mezcladores sumergidos generalmente imponen un esfuerzo cortante más alto a los soportes de MBBR cuando están en movimiento en comparación con los mezcladores montados en la parte superior. Por lo tanto, la utilización de dichos mezcladores, que en algunas plantas de tratamiento de aguas residuales son necesarios debido a limitaciones de diseño y sitio, puede afectar negativamente a la vida útil del medio de soporte. Por lo tanto, la utilización de los medios de soporte según la presente invención en dichas plantas mejoraría en gran medida la vida útil de los medios de soporte a pesar del uso de mezcladores sumergibles.
- 10

En una realización, el proceso de MBBR incluye mezclar los vehículos en el biorreactor utilizando mezcladores mecánicos sumergidos.

El MBBR moderniza las plantas de MBBR existentes con malas condiciones de la pared del reactor

- 15 La modernización de las plantas de tratamiento de aguas residuales existentes y su infraestructura con concentraciones medias de aguas residuales municipales es generalmente necesaria cuando aumentan las tasas de carga orgánica en la planta. Para poder cumplir todavía los límites de efluente, la planta necesita actualizarse o modernizarse. La modernización puede implicar añadir medios de soporte de MBBR a volúmenes de reactor existentes para aumentar la capacidad de tratamiento. Generalmente, unos biorreactores de MBBR recién construidos y no utilizados tendrían paredes internas lisas como se representa en la Fig. 38. Los volúmenes existentes ya utilizados pueden tener paredes internas del reactor deficientes que se han deteriorado con el tiempo debido al desgaste provocando, por ejemplo, pero no se limita a, cavidades de pared (Fig. 39), objetos afilados que sobresalen (Fig. 40), juntas duras (Fig. 41 y 42), calidades imperfectas (Fig. 43) o degradación de pared más severa (Fig. 44). Todos estos tipos de defectos o deterioros provocan tensiones de cizallamiento aumentadas a los medios de soporte que se mantienen en aireación cuando golpean las paredes del reactor, reduciendo así su vida útil.
- 20

- 25 Generalmente, las paredes del reactor deben ser lisas para no provocar un desgaste aumentado de los medios de soporte. Las paredes interiores de los tanques de hormigón deben tener la suavidad que se logra normalmente usando moldes de acero y las crestas de la junta deben ser amoladas de manera suave. La re-curación de paredes rugosas desgastadas a una estructura de pared interior lisa es cara y significaría también que el reactor tendría que ser puesto fuera de servicio durante la restauración. En su lugar, al utilizar el medio de soporte de la presente invención que tiene una estabilidad significativamente mejorada contra las tensiones ambientales, se puede evitar la restauración de la pared con el medio de soporte todavía capaz de soportar las estructuras de pared rugosas durante el funcionamiento.
- 30

En una realización, el proceso de MBBR utiliza un biorreactor que no tiene paredes internas lisas con defectos o alta rugosidad, tal como en modernizaciones de MBBR o plantas de MBBR existentes con malas condiciones de pared del reactor.

- 35 Aplicaciones de MBBR donde las aguas residuales contienen sustancias peligrosas que son perjudiciales para los medios de soporte

- El comportamiento de rotura por tensión y el tiempo hasta el fallo frágil del medio de soporte bajo tensión pueden acortarse adicionalmente si se exponen a agentes de rotura por tensión. Los agentes de agrietamiento por tensión, tales como, por ejemplo, disolventes o detergentes, actúan para disminuir las fuerzas cohesivas que mantienen las moléculas de unión en los cristallitos, facilitando así un desenredo más rápido de la región de laminillas cristalinas. Como resultado, el agrietamiento por tensión se inicia a valores de tensión incluso más bajos. Puesto que las corrientes de aguas residuales y especialmente las corrientes de aguas residuales industriales más concentradas pueden contener un número de dichos agentes de agrietamiento por tensión, en concentraciones más bajas o más altas, la utilización de los medios de soporte según la presente invención aumentará significativamente la resistencia a dichos agentes de agrietamiento por tensión, mejorando así significativamente la vida útil de los medios de soporte. En algunas aplicaciones industriales donde las aguas residuales están altamente contaminadas con sustancias que tienen efectos perjudiciales sobre la estabilidad molecular y/o física de los medios de soporte de MBBR de plástico del estado de la técnica, la estabilidad mejorada de los medios de soporte de MBBR de plástico según la presente invención mitigará ese efecto perjudicial.
- 40
- 45

- 50 En una realización, las aguas residuales purificadas en el proceso de MBBR contienen sustancias peligrosas que son perjudiciales para el soporte.

Aplicaciones de MBBR donde se realizan adiciones externas de sustancias químicas

- En muchas plantas de tratamiento de aguas residuales biológicas se añaden fuentes externas de carbono tales como metanol o etanol a ciertos reactores biológicos con el fin de facilitar la desnitrificación en las aguas residuales. Dichas fuentes de carbono pueden actuar como agentes de agrietamiento por tensión como se ha descrito anteriormente, acortando el tiempo hasta la formación de grietas por tensión en los medios de soporte y, por lo tanto, su vida útil.
- 55

Para dichas aplicaciones utilizar los medios de soporte según la presente invención, sería capaz de mitigar dicho efecto perjudicial y aumentar significativamente la vida útil de los medios de soporte en entornos y aplicaciones en donde se realizan dichas adiciones de fuentes de carbono externas.

5 En una realización, la función del proceso de MBBR depende de la adición de sustancias químicas externas tales como, por ejemplo, pero se limitan a, fuentes de carbono externas.

MBBR como parte de la línea de tratamiento para la producción de aplicaciones de agua potable

La utilización de MBBR como parte de la línea de tratamiento para la producción de agua potable es una tecnología emergente. La utilización del tratamiento MBBR para la producción de agua potable no produce ninguna cantidad significativa de lodo suspendido excedente en el reactor, ya que casi toda la biomasa se forma como una biopelícula sobre el medio de soporte, ya que el agua que se va a tratar para producir agua potable está muy diluida y no contiene tantos contaminantes como las aguas residuales. Cualquier posible deterioro de los medios de soporte debido a las tensiones de cizallamiento en el reactor MBBR que genera microplásticos puede transferirse por lo tanto al efluente desde el proceso de tratamiento y seguir entrando en la línea de tratamiento y el agua potable producida. Para aplicaciones generales de MBBR para el tratamiento de aguas residuales, esta posible contaminación por microplásticos se atasca en el lodo suspendido que luego se separa del efluente tratado, no permitiendo de este modo una posible contaminación por microplásticos en el efluente. En la línea de tratamiento para la producción de microplásticos, sin embargo, este no es necesariamente el caso, ya que se producen muy pocos sólidos suspendidos debido al agua diluida y cualquier posible contaminación por microplásticos procedente del medio de soporte puede continuar hacia abajo en la línea de tratamiento. La utilización del medio de soporte de la presente invención no tendrá lugar la formación de microplásticos debido a las propiedades significativamente mejoradas del medio de soporte, haciendo de este modo que el medio de soporte de la presente invención sea adecuado para su uso en aplicaciones de MBBR como parte de la línea de tratamiento en la producción de agua potable.

En una realización, el proceso de MBBR se utiliza como tratamiento para la producción de agua potable.

25 Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a (a) realización(ones) específicas, no se pretende que se limite a la forma específica descrita en la presente memoria. Más bien, la invención está limitada únicamente por las reivindicaciones adjuntas y, otras realizaciones distintas de las específicas anteriores son igualmente posibles dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo, diferentes de las descritas anteriormente.

30 En las reivindicaciones, el término "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Además, aunque se enumeran individualmente, una pluralidad de medios, elementos o etapas de método pueden implementarse, por ejemplo, mediante la adición de una única unidad o procesador, las referencias singulares no excluyen una pluralidad. Los términos "un", "una", "primero", "segundo", etc., no excluyen una pluralidad. Los signos de referencia en las reivindicaciones se proporcionan simplemente como un ejemplo clarificador y no se interpretarán como limitantes del alcance de las reivindicaciones de ninguna manera.

35 Referencias

- Brown, N. y Ward, I. M. (1983), "The influence of morphology and molecular weight on ductile-fragile transitions in linear polyethylene", *Journal of Materials Science*, vol. 18, págs. 1405-1420.
- Huang, Y. y Brown, N. (1988), "The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers", *Journal of Materials Science*, vol. 23, págs. 3648-3655.
- 40 Odegaard H. et al.: "A new moving bed biofilm reactor - applications and results", *Water Science and Technology*, 1 de octubre de 1994 (1994-10-01).
- Janimak, J. J. y Stevens, G. C. (2001), "Inter-relationships between tie-molecule concentration, molecular characteristics and mechanical properties in metallocene catalyzed medium density polyethylenes", *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 8, págs. 1879-1884.
- 45 Yeh, J. T. y Runt, J. (1991), "Fatigue crack propagation in high-density polyethylene", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 29, págs. 371-388.

REIVINDICACIONES

1. El uso de un soporte para transportar una biopelícula en un reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR) en un proceso de reactor de biopelícula de lecho móvil (MBBR), caracterizado por que el soporte comprende un material de soporte,
- 5 en donde
- el material de soporte comprende al menos un 5 % en peso, tal como al menos un 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 o 45 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, y un segundo polietileno de alta densidad, teniendo el segundo polietileno de alta densidad una distribución unimodal, bimodal o multimodal de peso molecular, teniendo preferiblemente una distribución de peso molecular unimodal, en donde el material de soporte tiene distribución de peso molecular multimodal.
- 10
2. El uso según la reivindicación 1, en donde el material de soporte tiene una densidad entre 0,9 y 1,1 g/cm³, tal como una densidad entre 0,92 y 0,98 g/cm³, tal como una densidad entre 0,94 y 0,96 g/cm³.
3. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el material de soporte comprende al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, lo más preferiblemente al menos 95 % en peso, de un polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular.
- 15
4. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material de soporte comprende al menos 50 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular.
5. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de soporte comprende un primer polietileno de alta densidad con una primera distribución bimodal de peso molecular y un segundo polietileno de alta densidad con una segunda distribución bimodal de peso molecular.
- 20
6. El uso según la reivindicación 5, en donde el material de soporte comprende
- al menos 5 % en peso, tal como al menos 10, 15, 20, 25, 50, 95 % en peso de un primer polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, y
- un segundo polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular.
- 25
7. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el material de soporte un polietileno de alta densidad con una distribución bimodal del peso molecular, que comprende
- una fracción de peso molecular más bajo (LMW), y
- una fracción de peso molecular más alto (HMW),
- en donde la relación de pico de la fracción de LMW a la fracción de HMW está entre 10:1 y 1:10, preferiblemente entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente entre 2,5:1 y 1:2,5, más preferiblemente entre 2:1 y 1:2, lo más preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,5.
- 30
8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el material de soporte polietileno de alta densidad con una distribución bimodal de peso molecular, que comprende
- una fracción de peso molecular más bajo (LMW), y
- 35 una fracción de peso molecular más alto (HMW),
- en donde el LMW es un homopolímero o un copolímero y el HMW es un homopolímero o copolímero; siendo preferiblemente el LMW un homopolímero y siendo el HMW un copolímero.
9. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el soporte tiene una estructura que permite superficies protegidas para el crecimiento de biopelículas.
- 40
10. El uso según la reivindicación 9, en donde el soporte tiene forma de disco o forma de silla de montar.
11. El uso según la reivindicación 9 o 10, en donde las superficies protegidas se facilitan por la presencia de orificios, pocillos, protuberancias, estructura de panal o estructuras de trama, haciendo que el soporte sea más propenso a daños por tensión.
- 45
12. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el proceso de MBBR es un proceso de MBBR de alta energía que tiene una energía de agitación de al menos 15 W/m³ en el volumen del reactor o una energía de aireación de al menos 40 W/m³ en el volumen del reactor.

13. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el proceso de MBBR incluye mezclar los soportes en el biorreactor utilizando mezcladores mecánicos sumergidos.
14. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde las aguas residuales purificadas en el proceso de MBBR contienen sustancias peligrosas que son perjudiciales para el soporte.
- 5 15. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la función del proceso de MBBR depende de la adición de sustancias químicas externas, tales como fuentes de carbono externas.
16. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el proceso de MBBR es un tratamiento para la producción de agua potable.

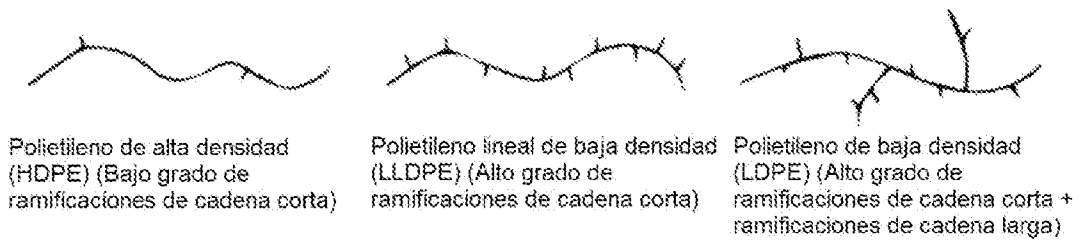


Figura 1

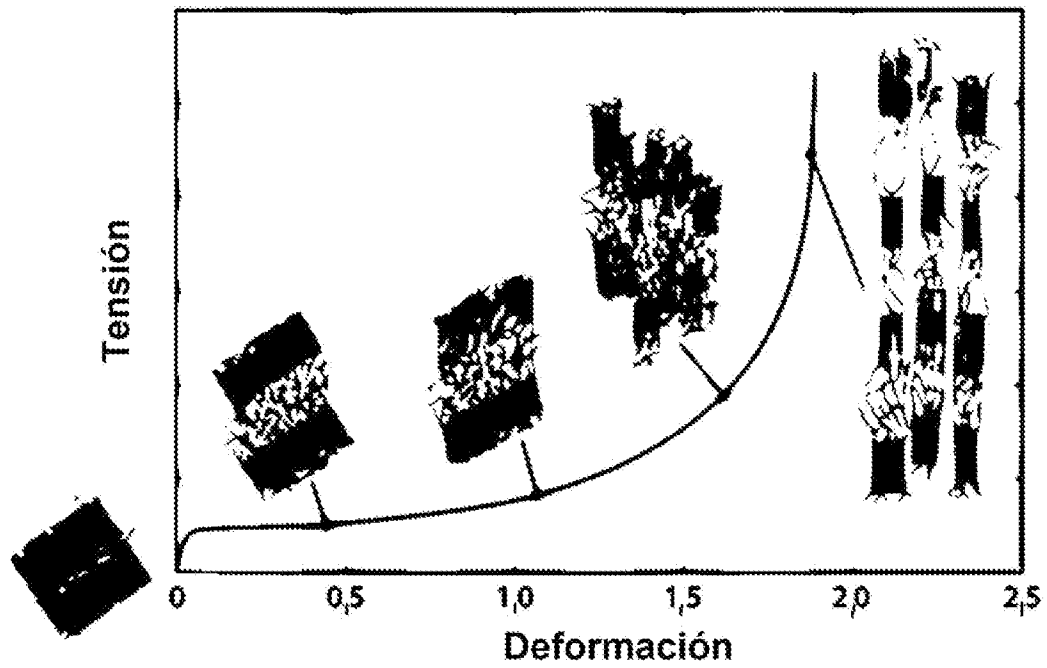


Figura 2

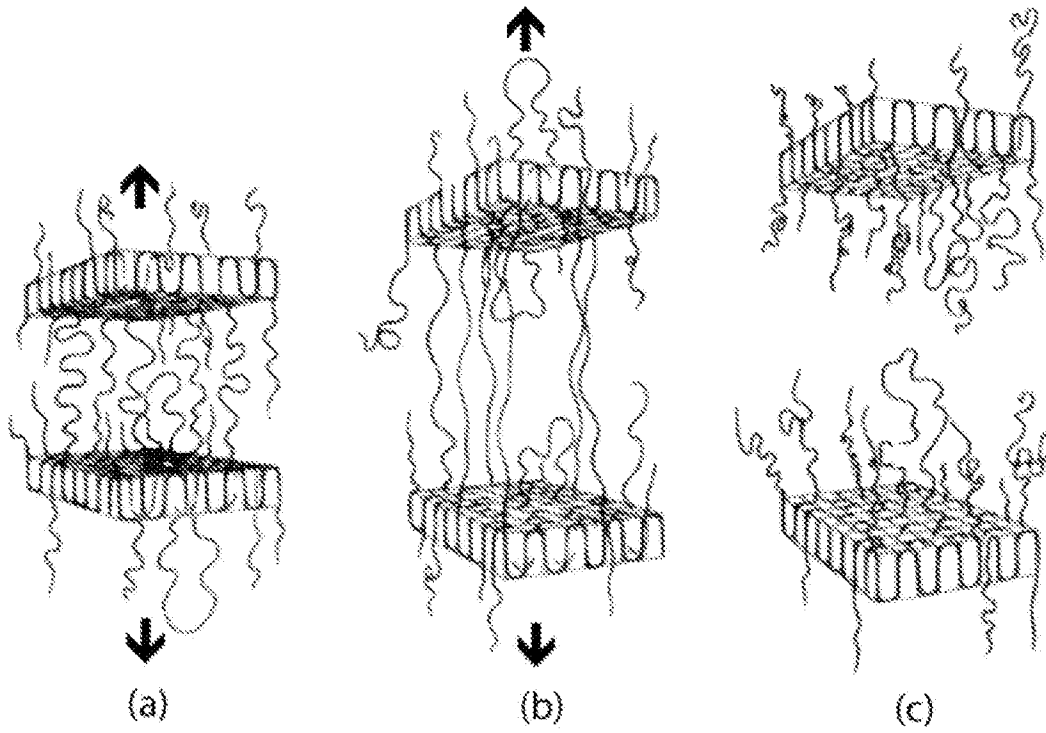


Figura 3

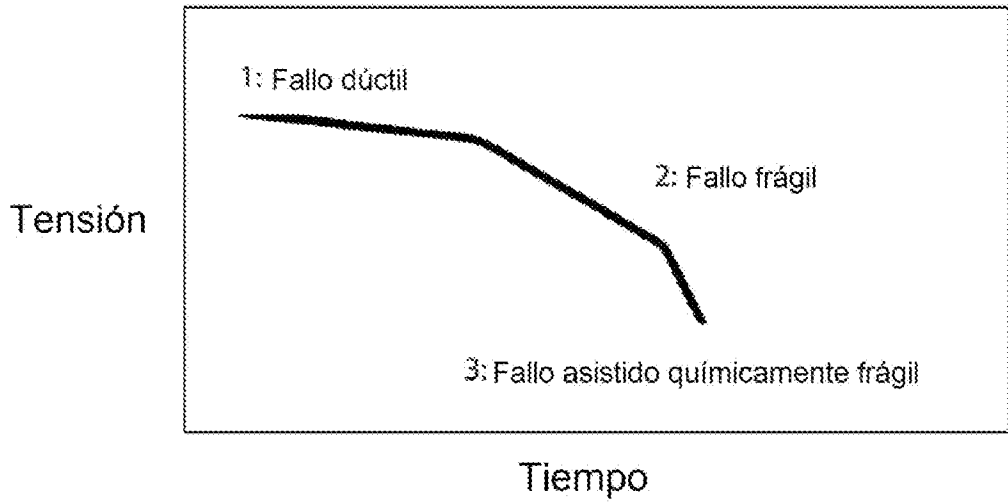


Figura 4

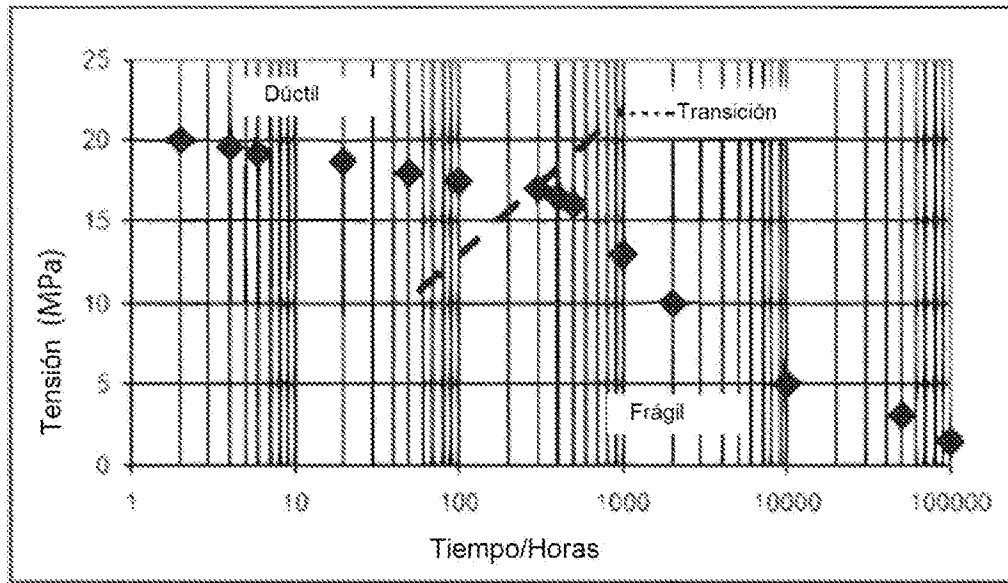


Figura 5

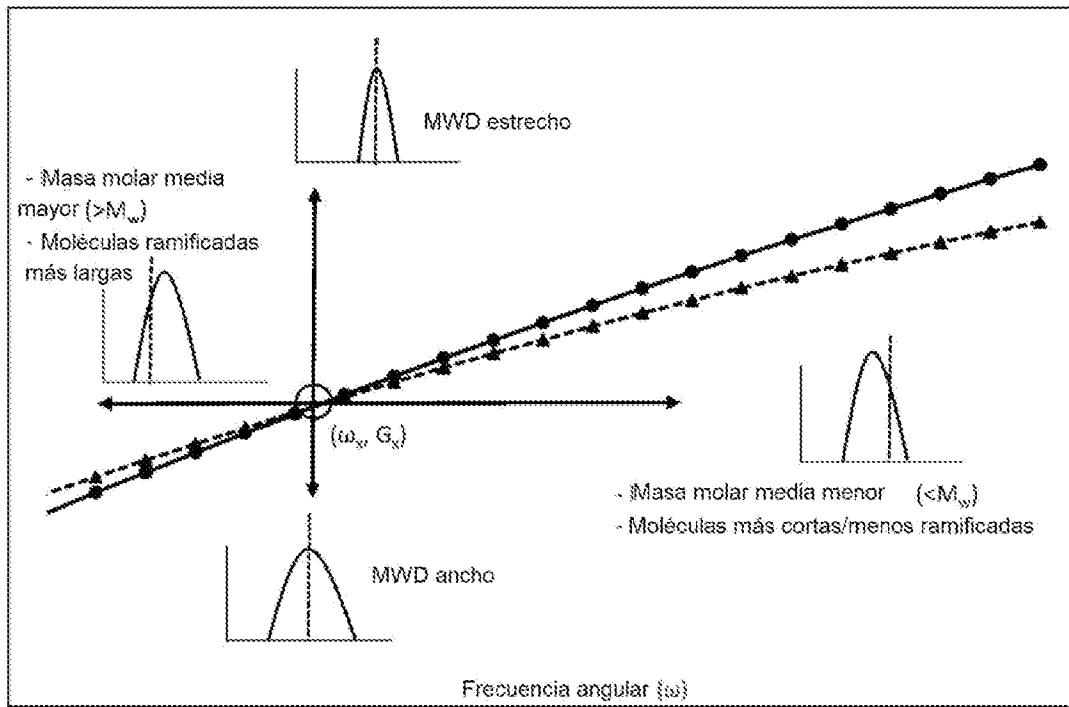


Figura 6

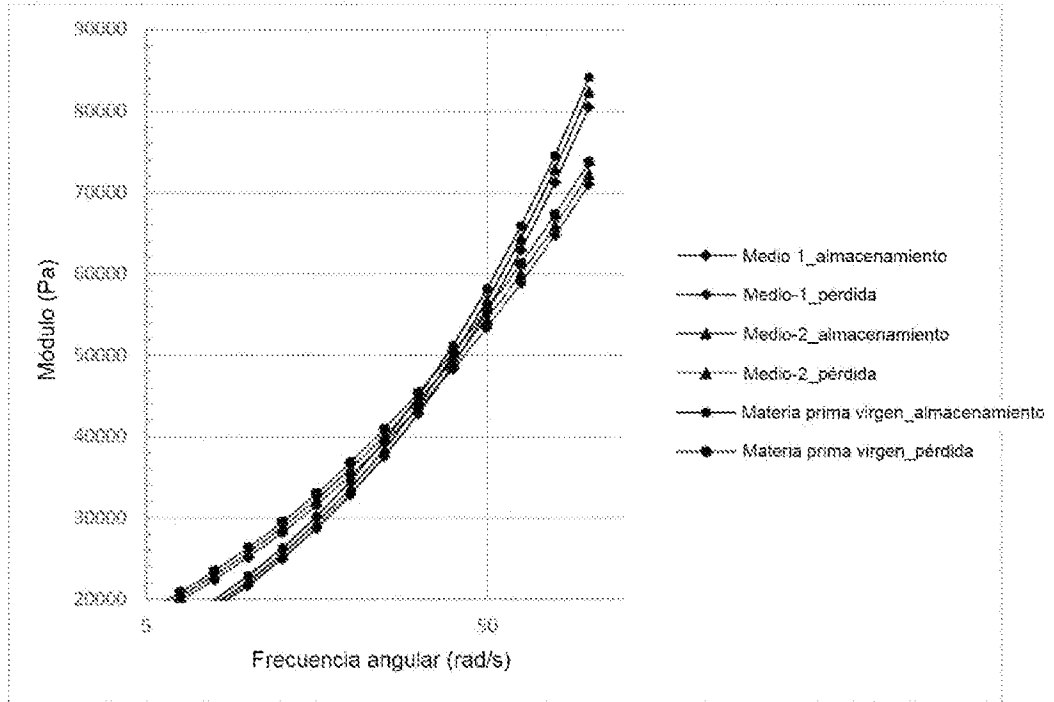


Figura 7

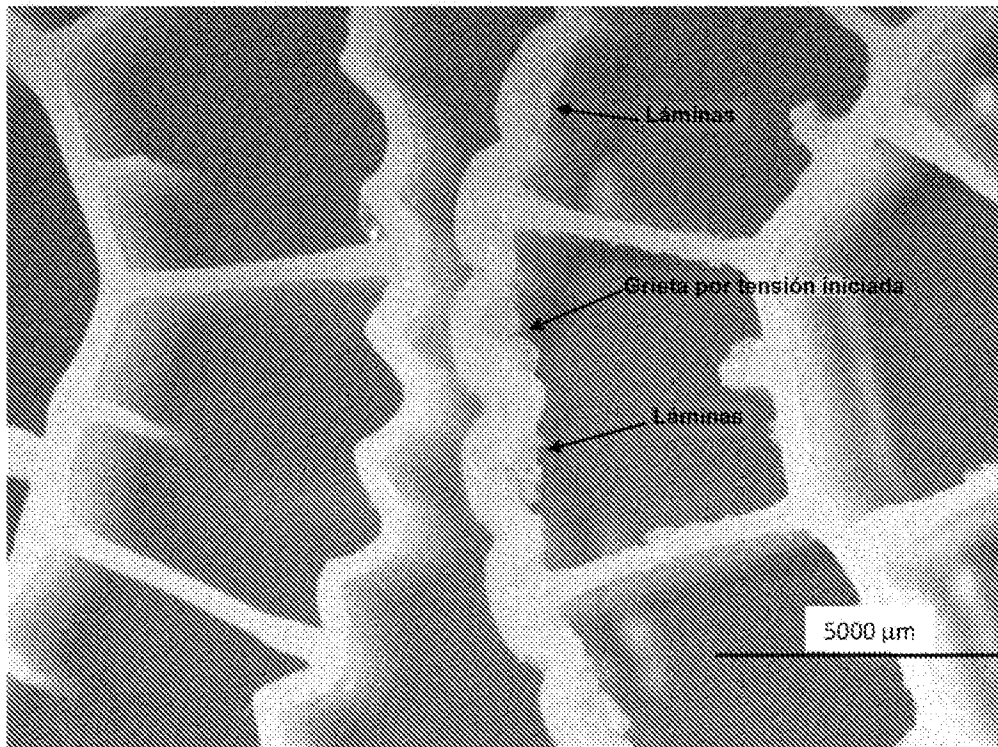


Figura 8

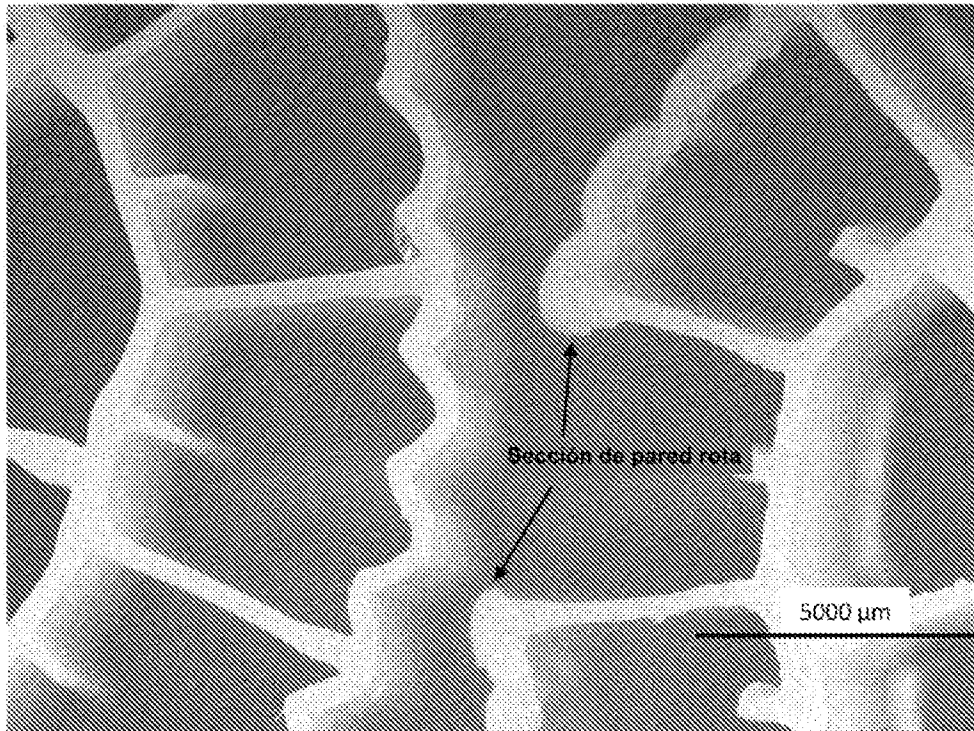


Figura 9

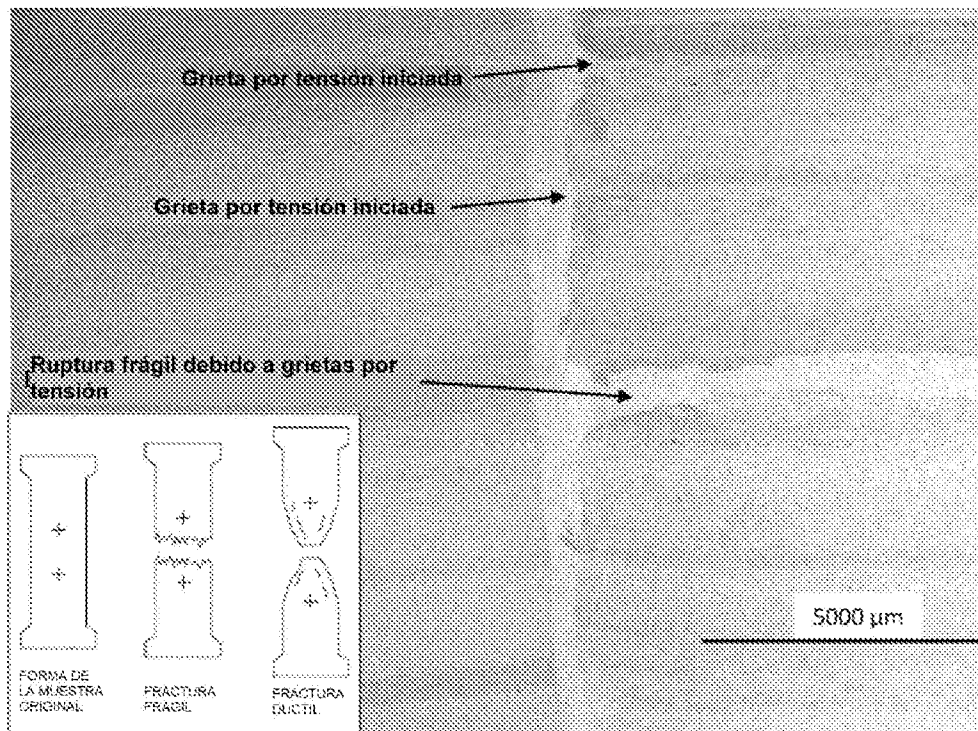


Figura 10

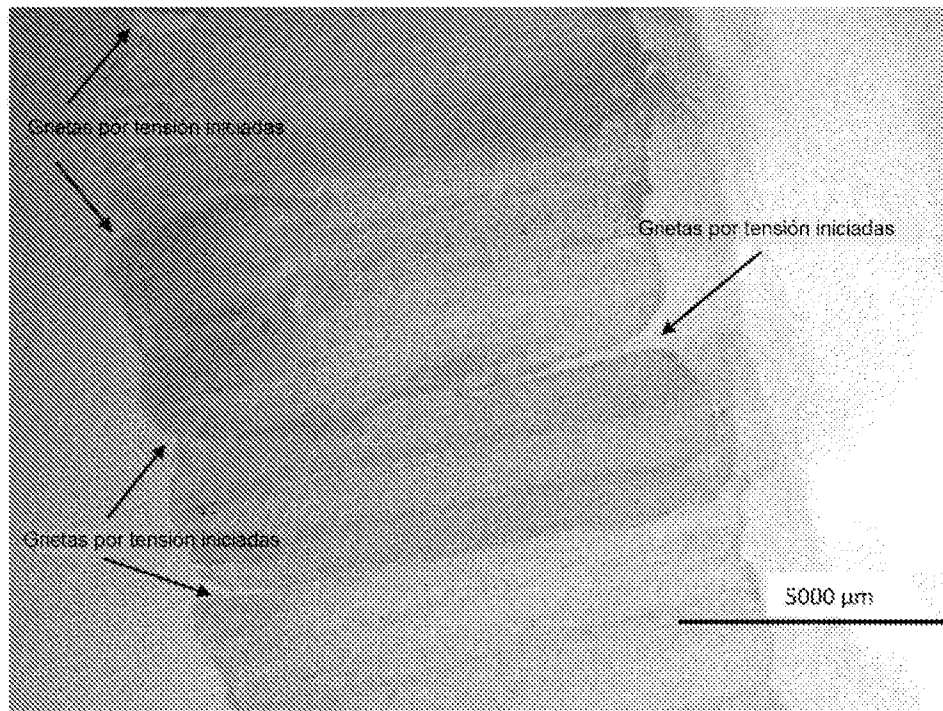


Figura 11

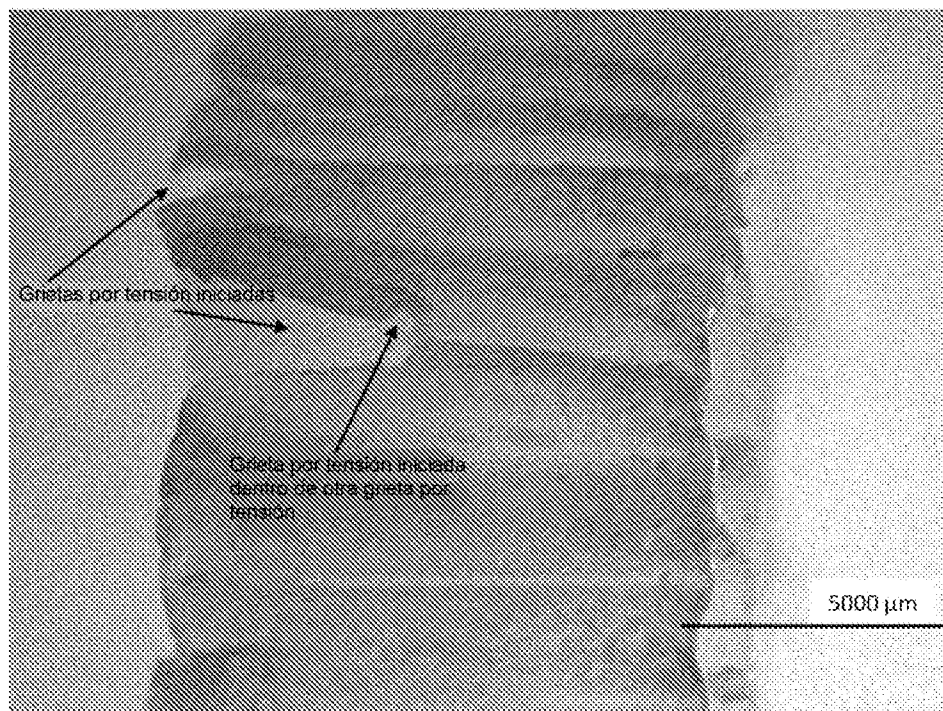


Figura 12

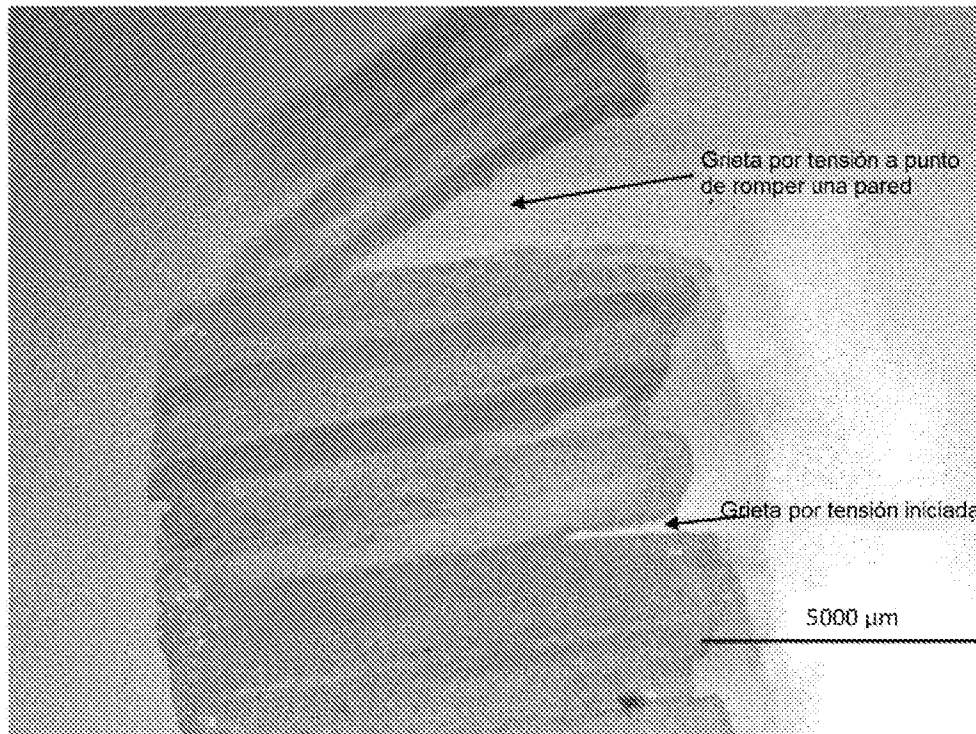


Figura 13

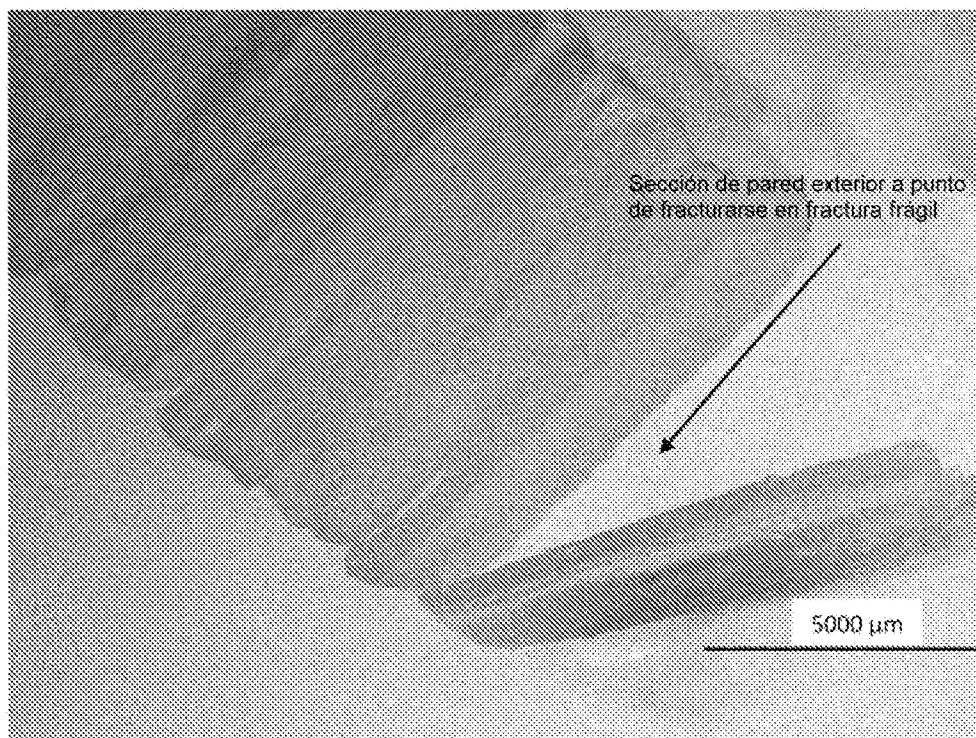


Figura 14

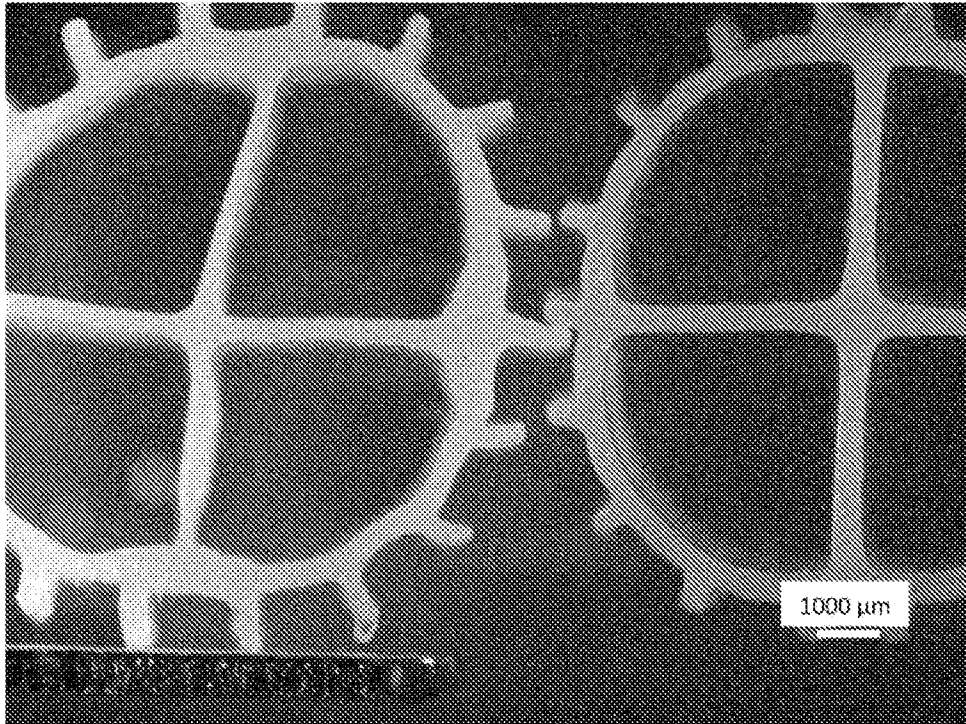


Figura 15

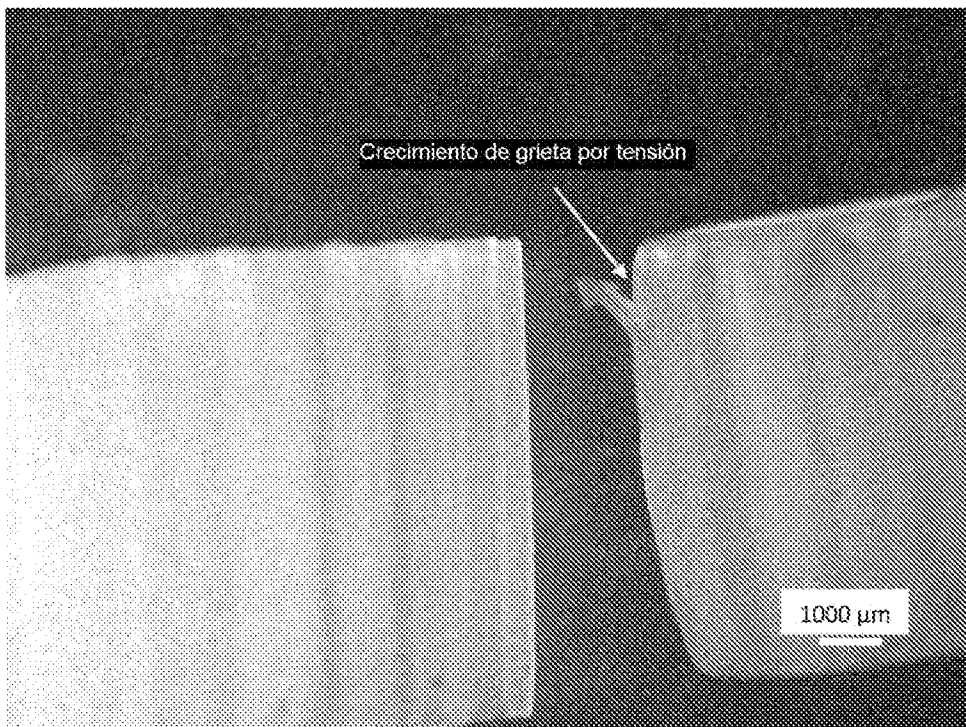


Figura 16

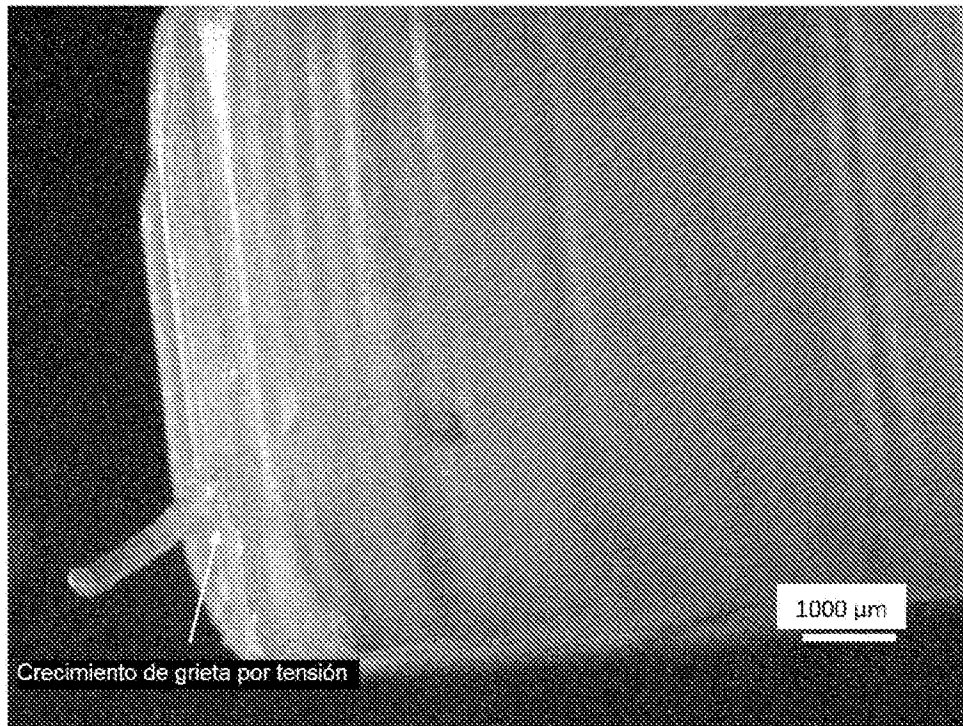


Figura 17

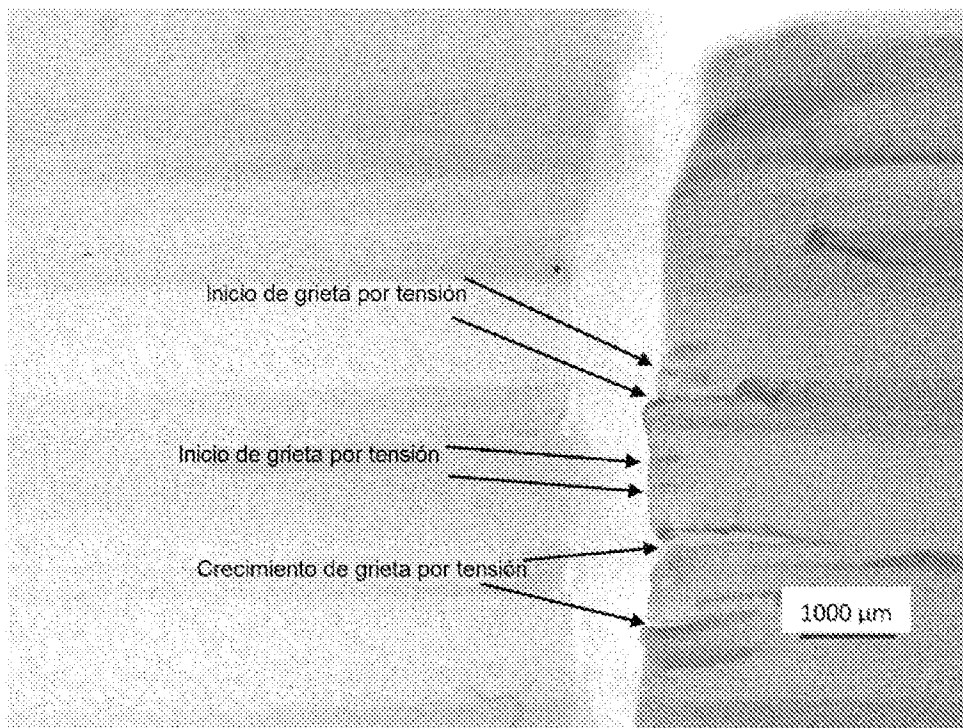


Figura 18

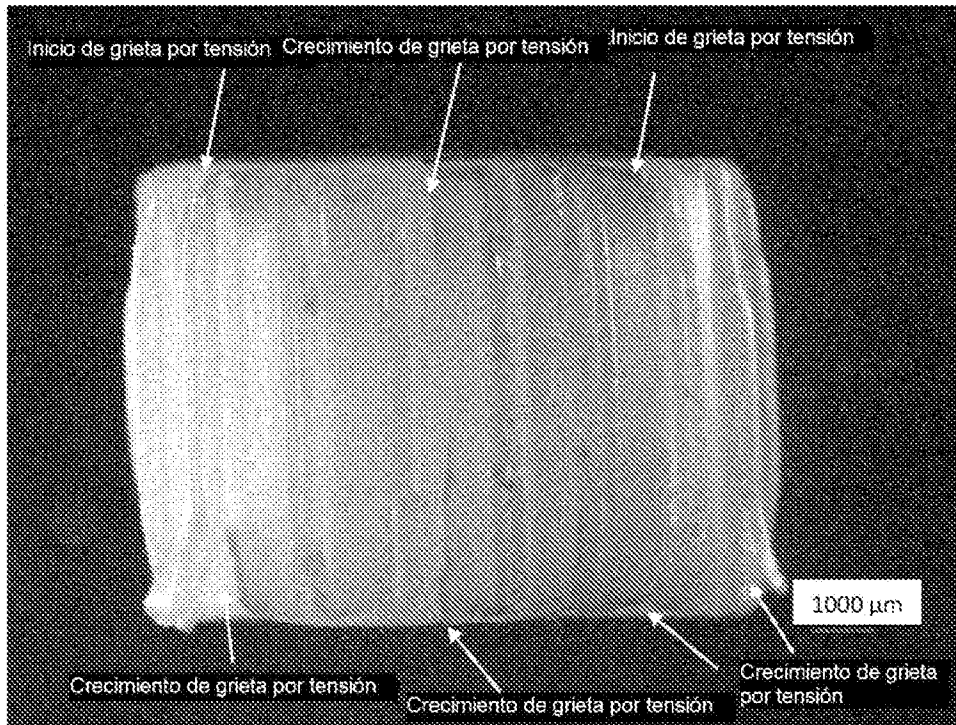


Figura 19

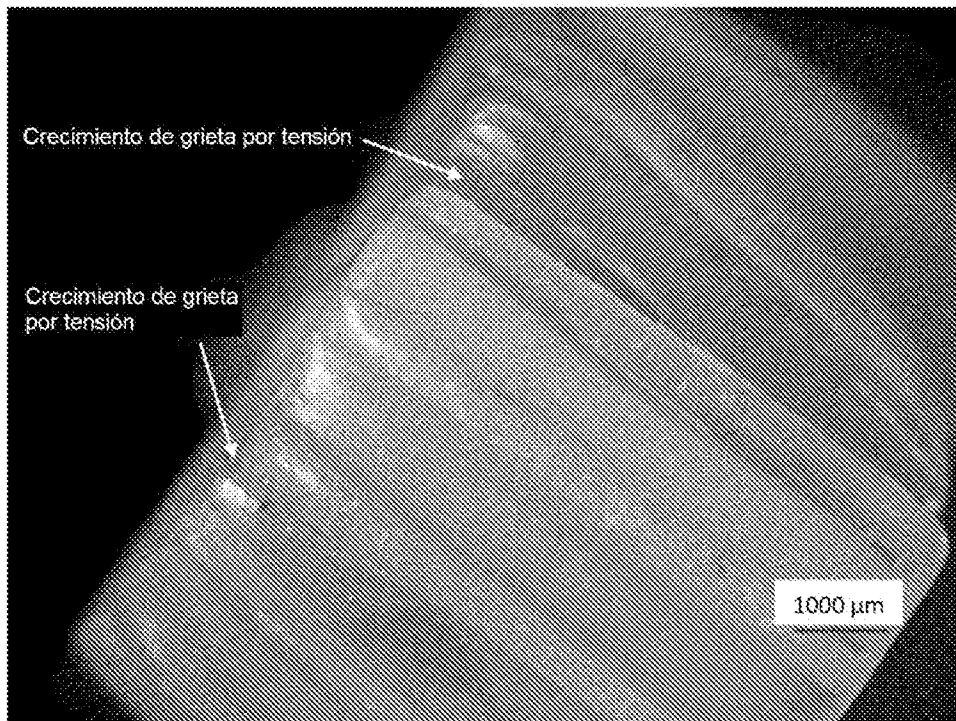


Figura 20

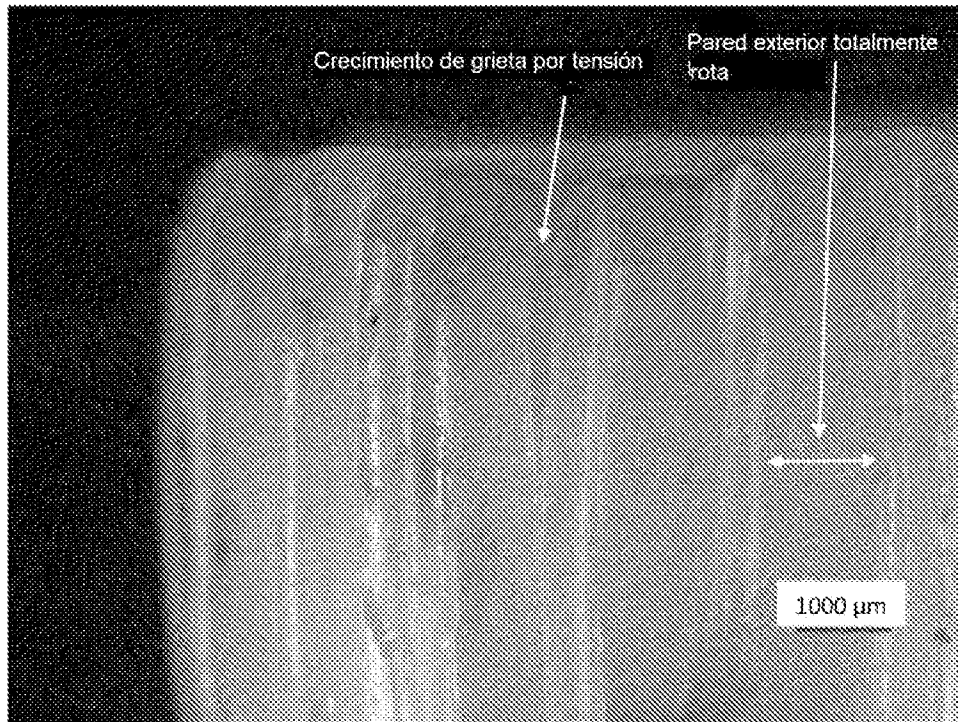


Figura 21

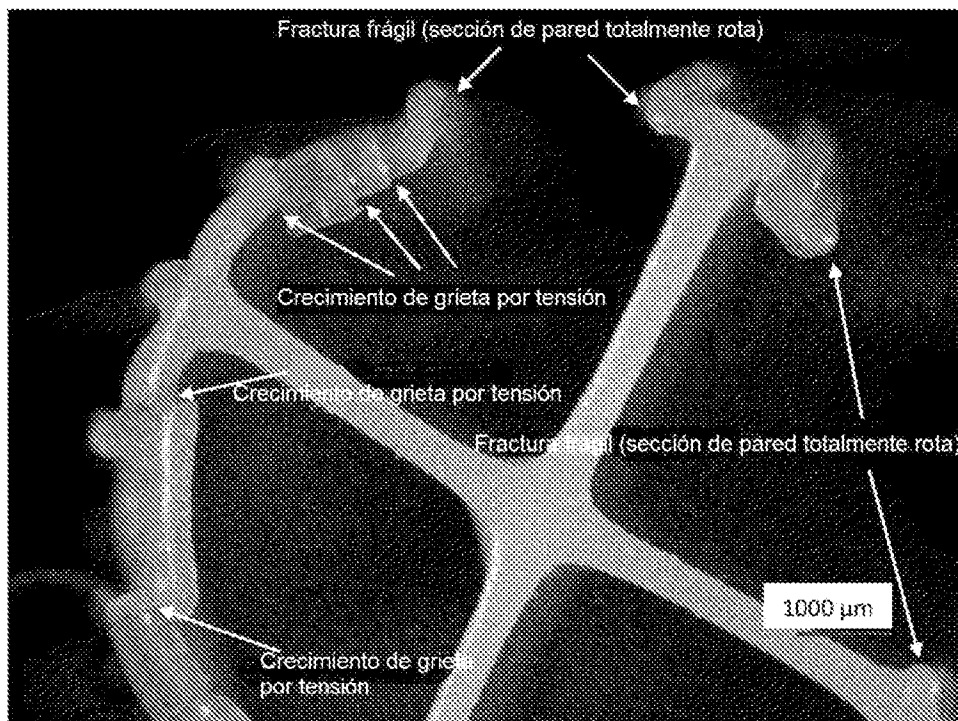


Figura 22

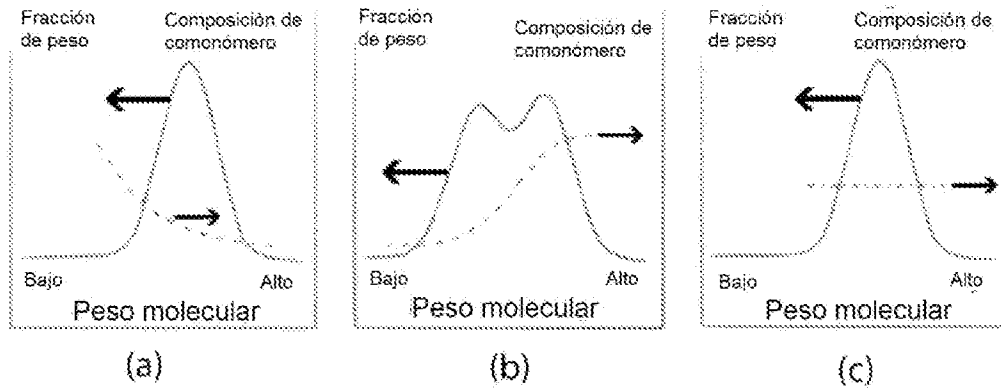


Figura 23a-c

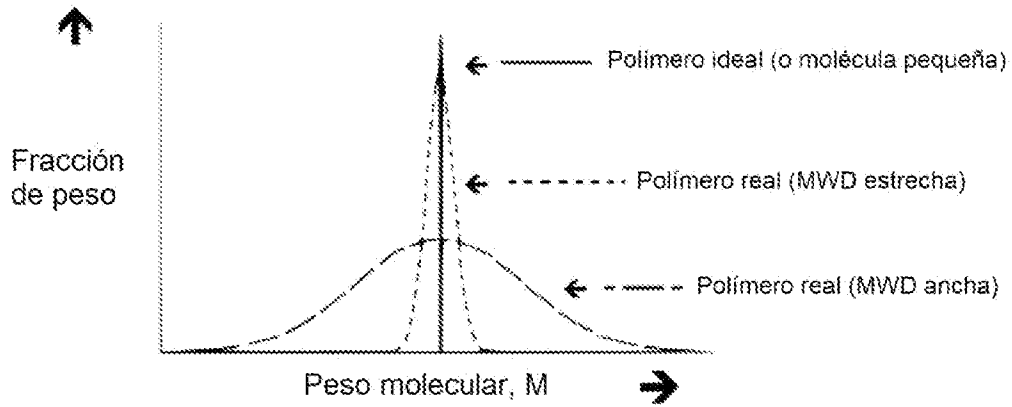


Figura 24

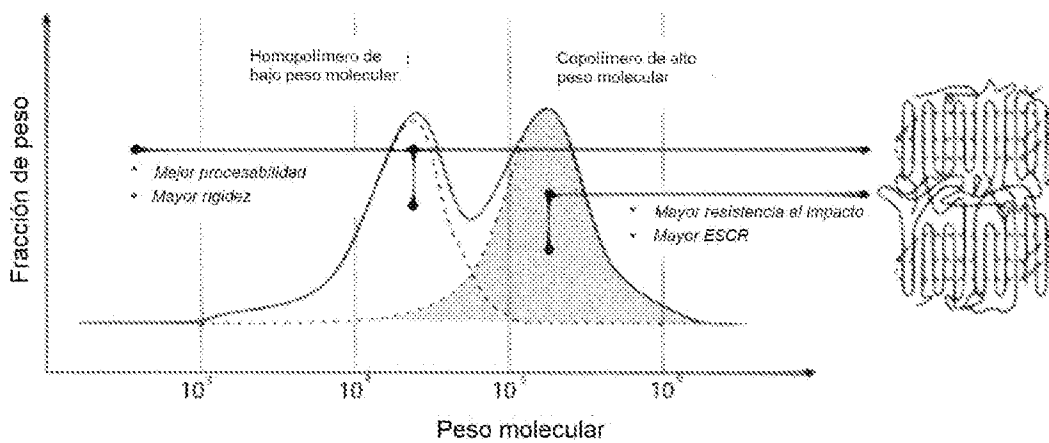


Figura 25

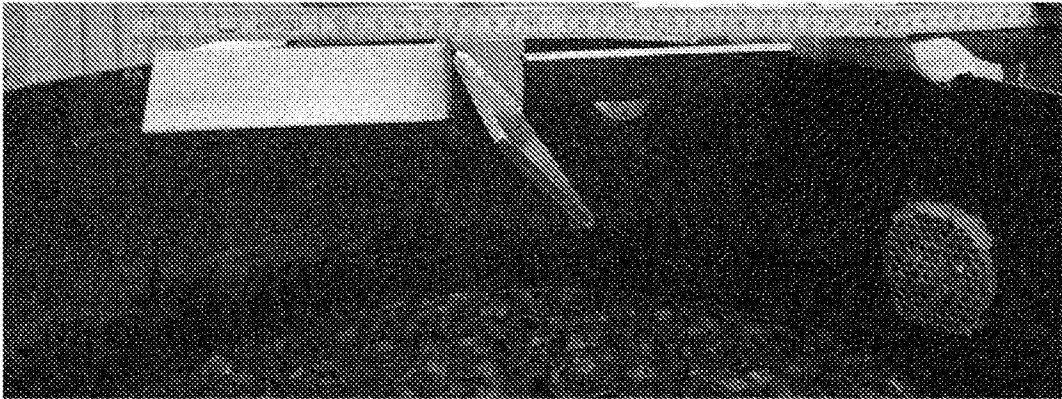


Figura 26

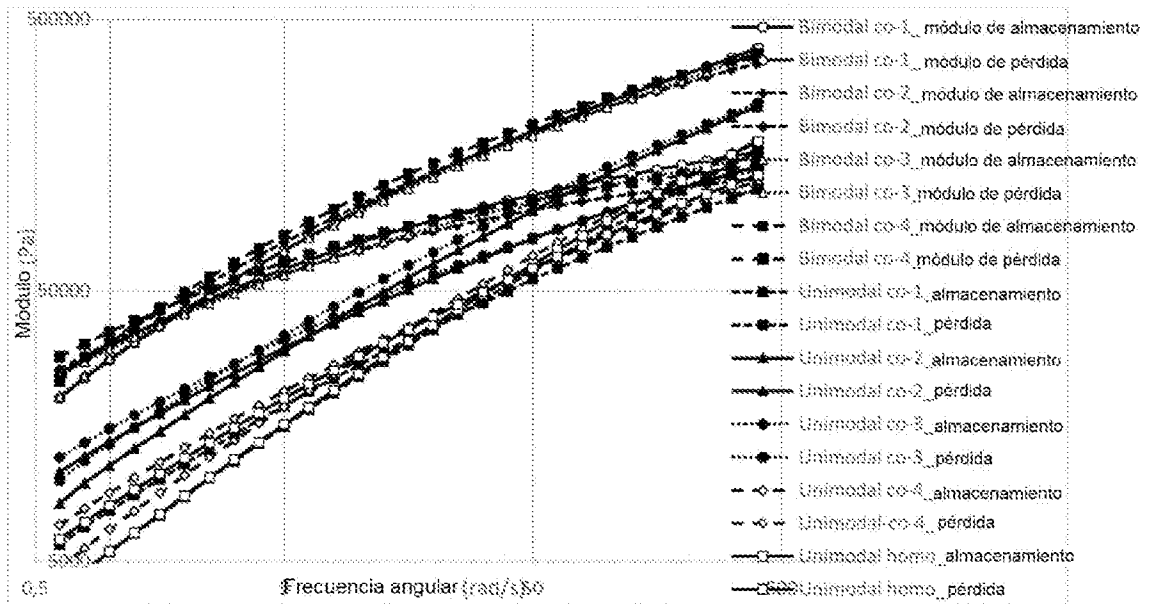


Figura 27

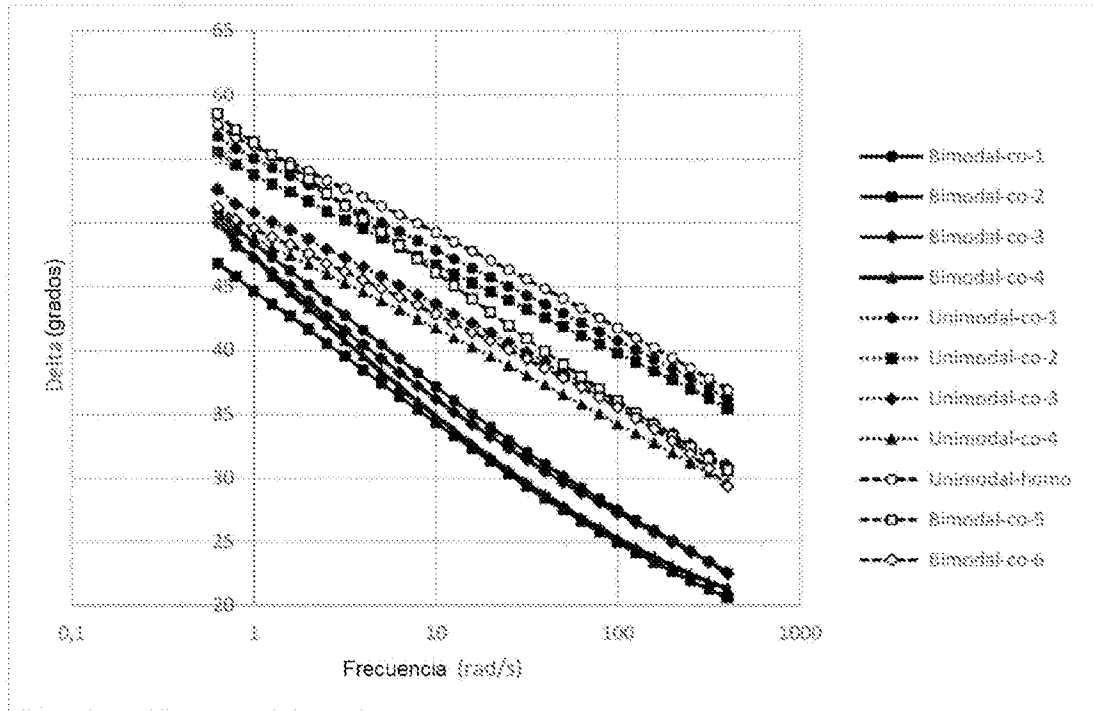


Figura 28

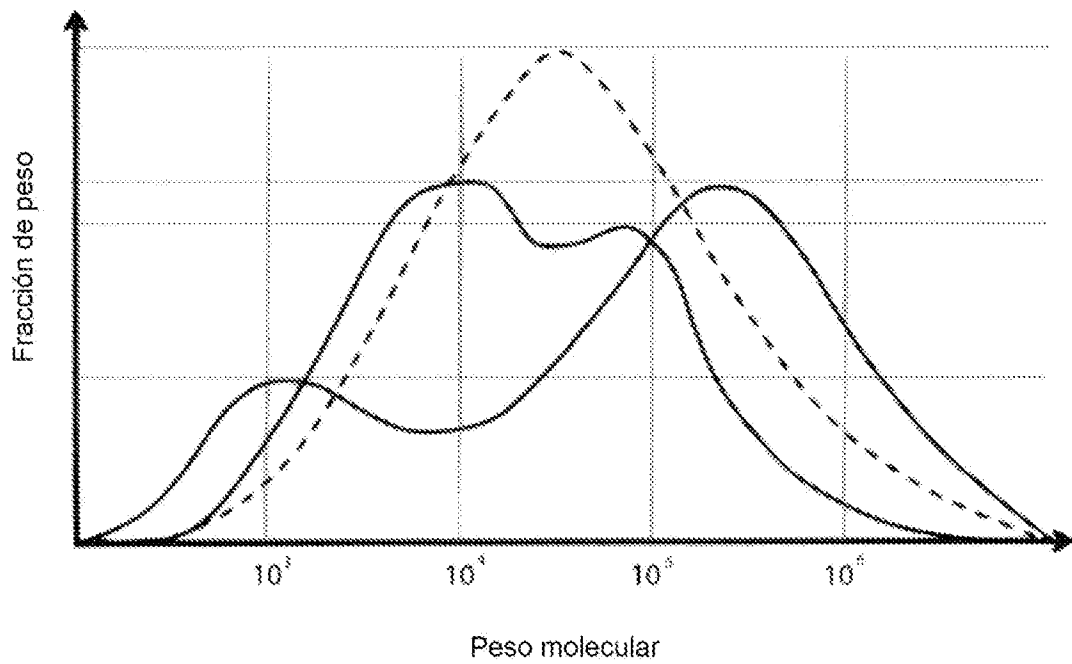


Figura 29

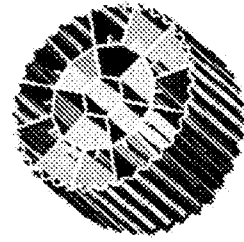
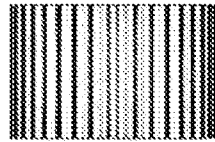
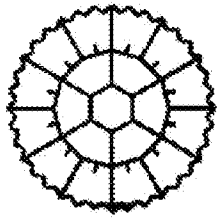


Figura 30

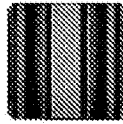


Figura 31

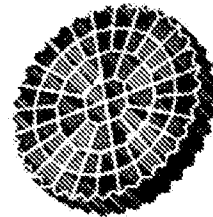
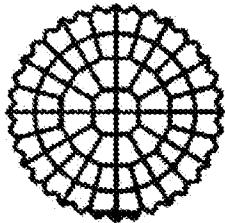


Figura 32

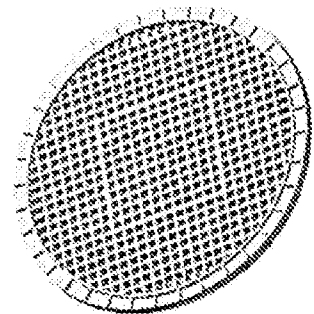
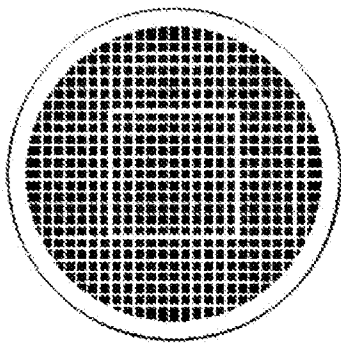


Figura 33

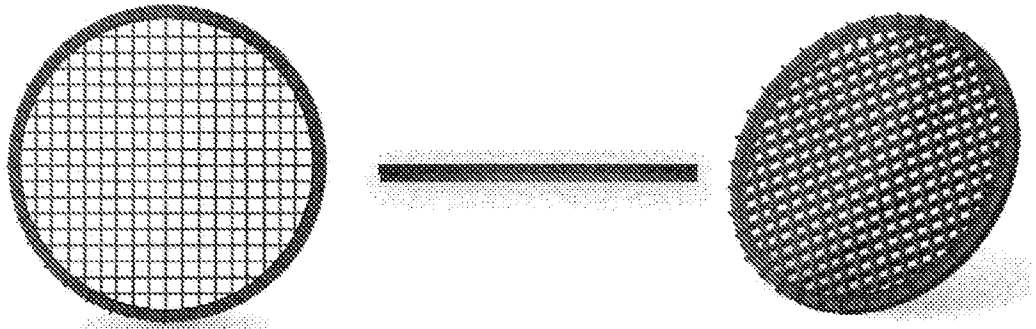


Figura 34

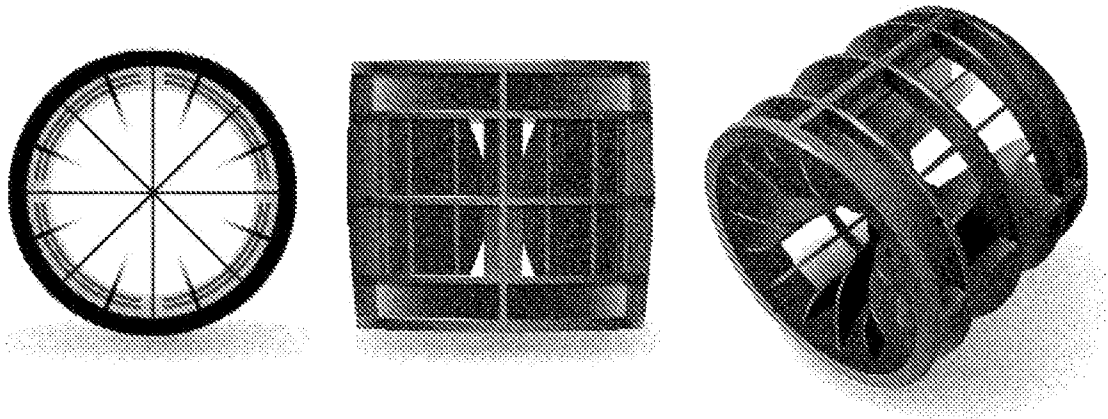


Figura 35

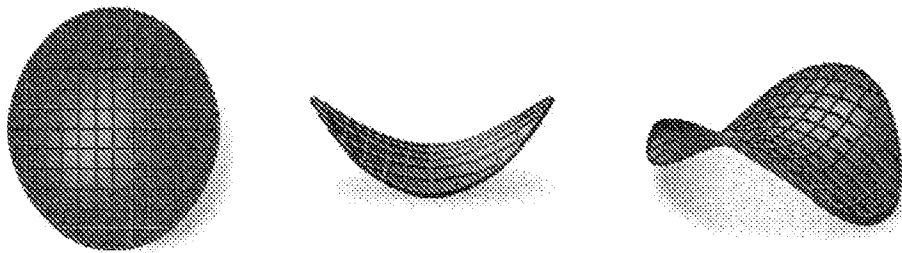


Figura 36

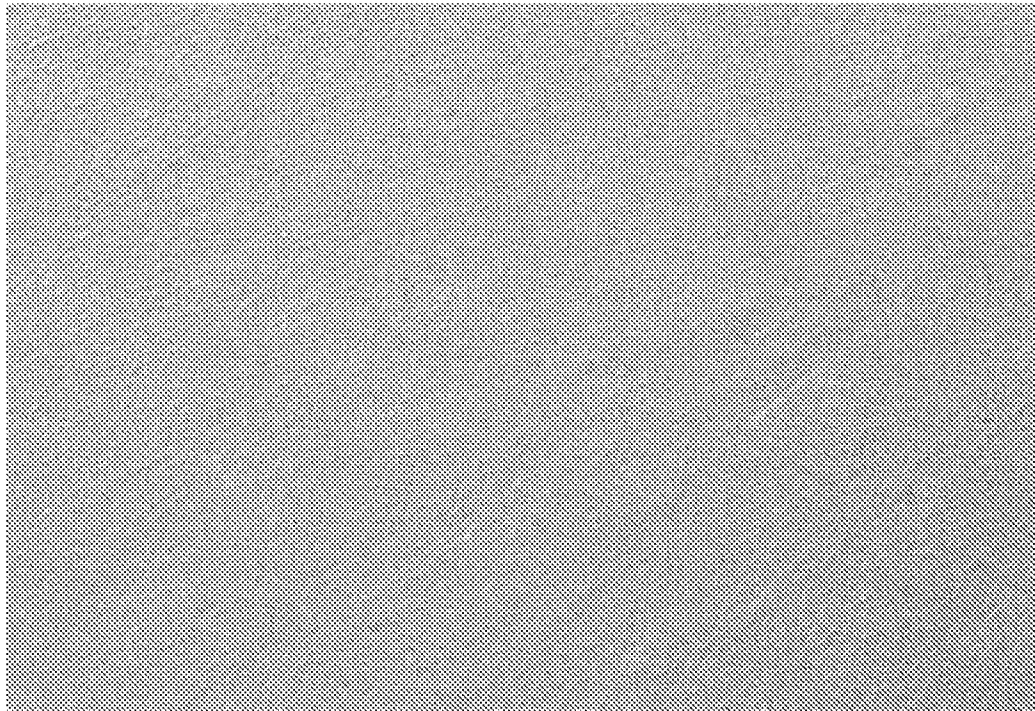


Figura 37

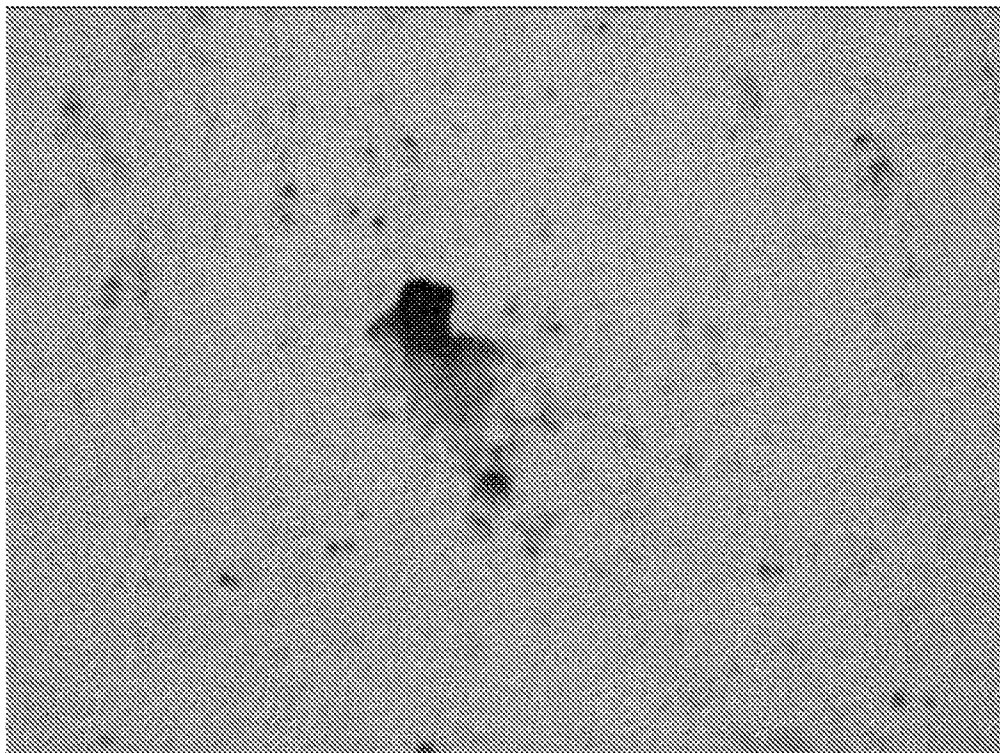


Figura 38

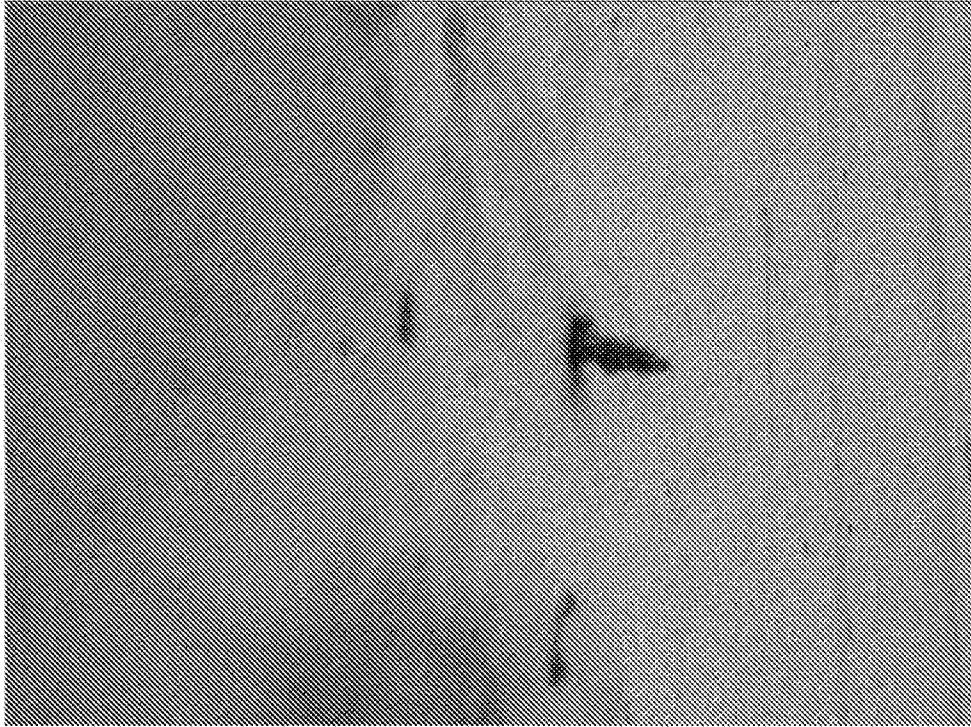


Figura 39



Figura 40

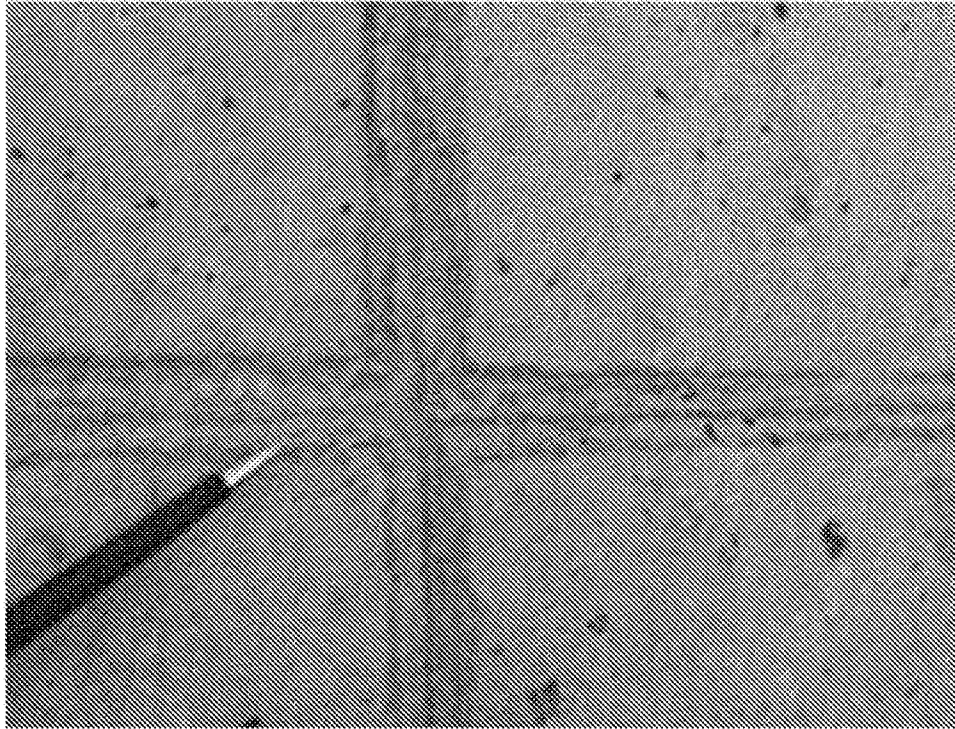


Figura 41

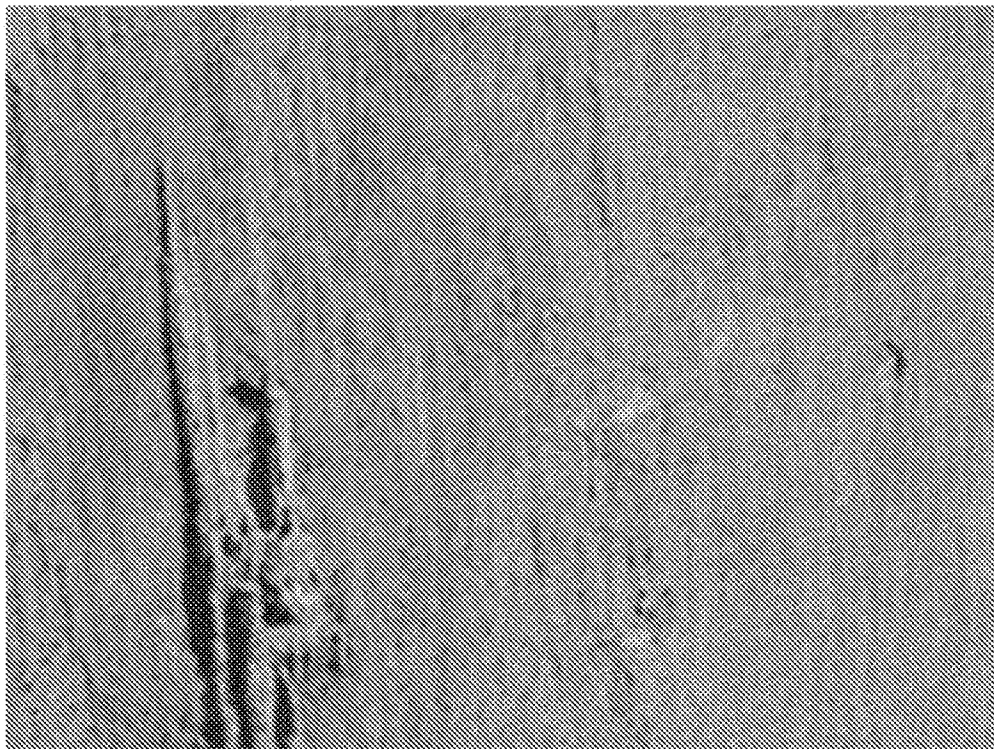


Figura 42

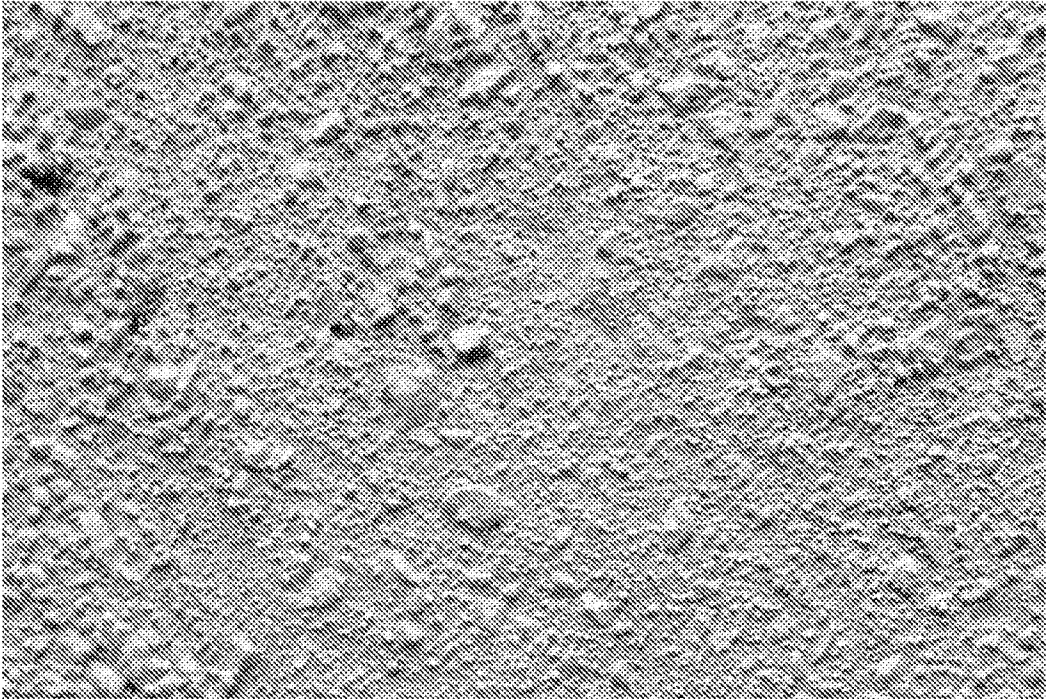


Figura 43