

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 349**

21 Número de solicitud: 202030780

51 Int. Cl.:

B01J 13/04 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B22F 9/02 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

27.07.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.03.2021

Fecha de concesión:

29.06.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:

06.07.2021

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**FULLANA FONT, Andrés y
CALDERÓN ROCA, Blanca**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE NANOPARTICULAS DE HIERRO CEROVALENTE**

57 Resumen:

Procedimiento para obtención de nanopartículas de hierro cerivalente.

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener nanopartículas de hierro de valencia cero grafitizadas a partir de residuos agrícolas. Se trata de un proceso de bajo coste que no genera residuos ya que permite el aprovechamiento de todos los productos y subproductos obtenidos. El procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) acondicionamiento del residuo agrícola mediante su trituración, mezclado con agua y subsiguiente ultrafiltración,
- b) carbonización hidrotermal del permeado obtenido en la etapa a) en presencia de una sal de hierro,
- c) grafitización en fase gaseosa de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo obtenidas en la etapa anterior y aislamiento de las partículas grafitizadas obtenidas.

ES 2 809 349 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para obtención de nanopartículas de hierro cerivalente

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir nanopartículas magnéticas de hierro recubiertas con carbón grafitizado utilizando un residuo agrícola con alto contenido en polifenoles. Dichas partículas tienen aplicación en diferentes campos de la industria, tales como la electroquímica, energías renovables y eliminación de contaminantes en el agua, aire y suelo.

10

Por tanto, esta invención se centra en el campo de la revalorización de residuos agrícolas para la producción de materiales avanzados con valor añadido.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las nanopartículas de hierro de valencia cero (cerivalentes) se utilizan en diferentes aplicaciones medioambientales que incluyen desde la eliminación de iones metálicos pesados hasta la obtención de biogás. Uno de los problemas que presentan este tipo de partículas es que tienden a aglomerarse, reduciendo su efectividad. Además, se ha demostrado que en determinadas condiciones pueden volver a liberar al medio los contaminantes que habían retenido. Los métodos actuales de producción de las nanopartículas de hierro de valencia cero son costosos y medioambientalmente poco eficientes. Todo ello tiene la consecuencia de que su aplicación a escala industrial no haya llegado aún al mercado.

25

Una solución a estos problemas de aglomeración y liberación de contaminantes es el recubrimiento de las nanopartículas con diferentes materiales para mejorar su dispersión en el medio sin que esto afecte su reactividad. Entre los recubrimientos que se pueden conseguir, uno de los más interesantes son los de carbón grafitizado, los cuales permiten la aplicación de las nanopartículas para la producción de electrodos, así como la descontaminación ambiental.

30

Existen diferentes métodos de producción de nanopartículas de hierro de valencia cero recubiertas de una capa de carbón grafitizado. Así, por ejemplo, la patente US5472749A describe un método para la síntesis de nanocristales metálicos y aleaciones de éstos recubiertas por una capa de grafito empleando un procedimiento basado en la

35

generación de un arco eléctrico. Mediante este método se vaporiza el material que va a encapsularse mediante la generación de un arco eléctrico entre un cátodo de tungsteno y un ánodo del metal, colocando un crisol de grafito en la cámara de reacción. Dicha cámara se alimenta con un gas inerte, el cual sirve para conducir las nanopartículas formadas a la cámara de recolección.

La patente US20080213189A1 describe un método de producción de metales y aleaciones de éstos recubiertos por una capa de grafito mediante un proceso de deposición química en fase vapor. El proceso consiste en vaporizar el metal o los metales adsorbidos en sílice, y ponerlos en contacto con una corriente de gas rica en carbono, la cual produce el recubrimiento de las partículas metálicas. Después, la sílice se elimina mediante digestión ácida.

Estos métodos basados en la deposición de carbón a alta temperatura o empleando una gran cantidad de energía eléctrica, si bien producen un material de alta calidad, tienen un coste de producción muy alto que los hacen inviables en aplicaciones medioambientales.

La patente US20130343996A1 describe un método para la producción de nanopartículas grafitizadas magnéticas con núcleo de cobalto y hierro. En este caso el método de producción se produce en dos fases: una primera en la que se hacen reaccionar precursores de hierro y cobalto con un carbohidrato en disolución a una temperatura entre 80-120°C durante 8 horas, y una segunda en la que el sólido resultante se filtra y se trata con argón a temperaturas entre 500-600°C.

Este método de producción, aunque presenta ventajas frente al de deposición del carbono en fase gaseosa, al realizarse a bajas temperaturas necesita largos tiempos de reacción, lo cual incrementa los costes y lo hace inviable para una producción industrial. Además, el líquido resultante de la reacción con el carbohidrato genera residuos altamente contaminantes debido a su contenido en cobalto, hierro y materia orgánica.

El documento: Niu H. *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 1, 286–295, hace referencia a un procedimiento de obtención de nanopartículas de hierro grafitizadas a partir de una solución de almidón o glucosa, caracterizado por comprender una etapa de dispersión de la anterior solución en 0,8 g de nanopartículas de Fe₃O₄, seguido de

una carbonización hidrotermal alrededor de 180°C durante 4 horas, obteniéndose nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo y seguido de una grafitización en fase gaseosa durante 4 horas de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo obtenidas en la etapa anterior y finalmente un aislamiento de las partículas grafitizadas obtenidas. Este proceso da lugar a unos rendimientos muy bajos, apenas un 5% en peso de Fe(0).

El documento EP2383374A1 divulga un procedimiento de obtención de nanopartículas de hierro grafitizadas a partir de una solución de glucosa y una sal de hierro. Existe en el proceso una carbonización hidrotermal del precursor de grafito a 160-200°C y una grafitización en fase gaseosa de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo obtenidas entre 450-700°C y en atmosfera inerte.

El documento EP3659725A1 divulga un procedimiento de obtención de nanopartículas de hierro grafitizadas a partir una mezcla que comprende una fuente de metal de transición y un ácido carboxílico orgánico polibásico con un disolvente para formar una solución homogénea, eliminando después el disolvente de la solución homogénea para obtener un precursor, y sometiendo el precursor a pirólisis a alta temperatura bajo una atmósfera protectora inerte o una atmósfera reductora.

En vista de lo anterior, los procedimientos existentes actualmente en la bibliografía para obtener partículas de hierro cerovalentes, presentan unos costes de producción muy elevados, son inviables industrialmente por tener muy bajos rendimientos o bien producen una gran cantidad de residuos. Existe pues, la necesidad de proporcionar un procedimiento para la producción de nanopartículas de este tipo a costes bajos que posibilite su aplicación en procesos medioambientales.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener nanopartículas de hierro recubiertas con una capa fina (<5 nm) de grafito con una gran pureza, similar a las obtenidas mediante deposición o descarga eléctrica, pero a unos costes de producción muy inferiores, y realizando un proceso totalmente integrado que no produce ninguna corriente de residuos, ya que los productos y subproductos obtenidos se aprovechan en el mismo proceso. Además, se obtienen rendimientos altos de Fe(0) (<50 % en peso de hierro), gracias a la presencia de polifenoles en el proceso.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para obtención de nanopartículas de hierro cerovalente grafitizadas a partir de un residuo agrícola que contiene polifenoles, caracterizado por comprender las siguientes etapas:

- 5 a) acondicionamiento del residuo agrícola mediante su trituración, mezclado con agua y subsiguiente ultrafiltración, obteniéndose así un permeado libre de sólidos en suspensión y un residuo sólido,
- b) carbonización hidrotermal del permeado obtenido en la etapa a) en presencia de una sal de hierro, obteniéndose nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo
10 y una corriente acuosa residual,
- c) grafitización en fase gaseosa de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo obtenidas en la etapa anterior y aislamiento de las partículas grafitizadas obtenidas.

15 El residuo agrícola empleado en el procedimiento es un material carbonáceo con contenido en polifenoles. El contenido en polifenoles de estos residuos es fundamental para que las partículas producidas tengan un tamaño nanométrico en la etapa b) del procedimiento. Además, estos residuos son muy difíciles de tratar en la industria dado su elevado contenido en materia orgánica, con lo cual la invención que aquí se presenta
20 proporciona una solución a este problema y permite integrar un residuo en un proceso industrial de producción de un producto con valor añadido.

La combinación entre los polifenoles, la grafitización en un medio reductor y la separación magnética que elimina partículas con baja contenido en Fe(0) da lugar en el
25 proceso de la invención a altos rendimientos de Fe(0).

La selección y acondicionamiento del material carbonáceo de partida adecuadamente mediante ultrafiltración permite aumentar el rendimiento de producción de nanopartículas de hierro grafitizadas, aumentando la calidad del producto obtenido. A
30 continuación, se sintetizan las nanopartículas de hierro grafitizadas con un método que combina la carbonización hidrotermal de un residuo agrícola con alto contenido en polifenoles y posterior grafitización del producto obtenido en fase gaseosa.

En una realización preferida, el residuo agrícola comprende al menos un 1 % en peso
35 de polifenoles con respecto a los sólidos volátiles totales del residuo, más

preferiblemente entre 5 y 20 % con respecto a sólidos volátiles totales.

Tal y como es conocido para el experto en la materia, se entiende por sólidos volátiles (SV) los sólidos que quedan tras secar la muestra pero que se pierden al calcinar el residuo a una temperatura de entre 400 °C a 900 °C.

En otra realización preferida, el residuo agrícola es alperujo. Como es bien conocido para el experto en la materia, el alperujo es un subproducto de las almazaras durante la extracción de aceite de oliva, es la mezcla de: aguas de vegetación o alpechines; partes sólidas de la aceituna, como el hueso, el mesocarpio y la piel; y restos grasos. Se define como todo aquello que resta de la aceituna molturada si eliminamos el aceite de oliva.

No obstante, también pueden emplearse otros residuos agrícolas procedentes de la producción de café, té, etc.

En una realización preferida, el mezclado con agua de la etapa a), previo a la ultrafiltración, se realiza hasta tener con un contenido en sólidos totales en la mezcla menor del 10 % en peso.

En una realización preferida, la ultrafiltración de la etapa a) se realiza con filtros de diámetro de poro entre 70-100 nm.

En una realización preferida, la carbonización hidrotermal de la etapa b) se lleva a cabo poniendo en contacto el permeado obtenido en la etapa a) con una solución acuosa de una sal de hierro en un reactor a temperaturas de entre 150 y 275 °C.

Preferiblemente, la sal de hierro es seleccionada de la lista que comprende: FeCl_3 , Fe_2SO_4 , FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, o combinaciones de las mismas.

Preferiblemente, se añade entre 0.1-1 kg de sal de hierro /kg materia seca del permeado obtenido en la etapa anterior de ultrafiltración (el permeado contiene la materia orgánica soluble).

En una realización preferida de la carbonización hidrotermal, el tiempo de reacción del permeado con la solución de la sal de hierro a la temperatura indicada es de al menos 30 minutos.

En una realización preferida, la grafitización en fase gas de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo de la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura entre 600 y 800°C en una atmósfera inerte o reductora, por ejemplo, atmósfera de nitrógeno.

5 Esta atmósfera inerte o reductora puede incluir un entre 1 y 2% en volumen de aire u oxígeno, preferiblemente 1%. La presencia de pequeñas cantidades de oxígeno puede ayudar a eliminar el carbón no grafitizado.

La grafitización se lleva a cabo preferiblemente durante al menos una hora.

10

En una realización preferida, el aislamiento de las partículas grafitizadas de la etapa c) se lleva a cabo mediante un separador magnético que atrae fuertemente a las partículas grafitizadas y no atrae a las partículas no grafitizadas que presentan menor magnetización.

15

En una realización preferida, las nanopartículas de hierro cerovalente grafitizadas obtenidas en c) se estabilizan por humectación con la corriente acuosa residual obtenida en b).

20 En una realización preferida, el residuo sólido obtenido en la etapa a) se somete a una digestión anaerobia para la producción de biogás y un segundo residuo sólido. Preferiblemente, las partículas no grafitizadas de la etapa c) se utilizan como aditivo en la digestión anaerobia. El biogás así obtenido se puede utilizar como combustible de calefacción en las etapas de b) y c) y el residuo sólido obtenido en la digestión aerobia
25 se puede utilizar como fertilizante.

El procedimiento de la invención, tal y como se ha descrito, tiene en cuenta no sólo la producción de las nanopartículas, sino que integra todas las corrientes residuales para que sea sostenible desde el punto de vista económico y medio ambiental. Para ello, se
30 realiza un tratamiento de purificación del producto obtenido, de manera que las nanopartículas de hierro que no hayan grafitizado, se emplean como aditivo de la digestión anaerobia que trata tanto las corrientes residuales como el exceso de residuos agrícola. Los residuos con presencia de polifenoles presentan problemas en la digestión anaerobia. Sin embargo, la adición de carbono con hierro cerovalente incrustado mejora
35 sustancialmente este proceso. El biogás obtenido en la digestión anaerobia se utiliza para calefactar las etapas que requieren temperatura y el digestato puede emplearse

preferentemente como fertilizante enriquecido en hierro. Tanto los gases producidos en la carbonización como en la activación de las nanopartículas, pueden introducirse en el digestor para que se conviertan en metano por metanización biológica, (Schwede, S., *et al* (2017), *Biological syngas methanation via immobilized methanogenic archaea on biochar. Energy Procedia*, 105, 823-829) eliminando también los residuos gaseosos del proceso.

Las nanopartículas obtenidas mediante el procedimiento de la invención están recubiertas con una capa fina (<5 nm) de grafito y presentan diámetros entre 20 y 50 nm.

Dichas nanopartículas tienen aplicaciones, por ejemplo, en el campo de tratamiento de aguas, producción de biogás, electroquímica y fertilizantes.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1: Imagen de TEM (microscopía electrónica de transmisión) de una nanopartícula de hierro cerovalente grafitizada.

Fig. 2: Imagen TEM de las impurezas carbonizadas con nanopartículas de hierro incrustadas que se forman en la carbonización hidrotermal (corriente (5)). En el proceso c) de la presente intención sirve para eliminar estas impurezas, además de grafitizar el carbono que está alrededor de las nanopartículas.

Fig. 3: Diagrama del procedimiento de la presente invención.

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante un ejemplo del procedimiento de la invención.

5

Ejemplo 1: Procedimiento para la obtención de partículas cerivalentes grafitizadas mediante el procedimiento de la invención

En la etapa 1 se produce el acondicionamiento de la materia prima empleada como fase carbonácea en el proceso. En este caso se utilizó alperujo. Dicho residuo se trituró y mezcló con agua hasta la producción de una suspensión acuosa fluida con un contenido en sólidos totales menor del 10 % en peso. Esta suspensión (1) se guardó en un depósito (101) (véase figura 3). La fase acuosa se separó de la fase sólida mediante el uso de equipos de ultrafiltración (102) con un poro entre 70-100 nm, obteniéndose así un permeado (2) y residuo sólido (3). El permeado (2), que debe estar libre de sólidos en suspensión y que contiene la materia orgánica soluble, se llevó al reactor autoclave (104). La corriente de residuo sólido (3) se pasó al depósito de almacenamiento de residuos antes de pasar a su posterior tratamiento en un digestor anaerobio.

La siguiente etapa del procedimiento consistió en la carbonización hidrotermal del permeado obtenido en la etapa 1. En esta etapa se producen las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo. Para ello se introdujo en el reactor (104) la corriente ultrafiltrada de permeado (2) procedente del bloque de acondicionamiento de la materia prima por ultrafiltración (102), con una solución de cloruro de hierro (FeCl_3) (4) que se encuentran en un depósito (103). Preferentemente, la relación entre la disolución de la sal y la corriente ultrafiltrada fue de 0,5 kg de sal/ kg materia seca del permeado obtenido. La reacción se realizó en el reactor autoclave agitado (104) a 225 °C durante un tiempo de 30 minutos. En estas condiciones se obtuvieron nanopartículas de hierro cerivalentes de un tamaño medio de 50 nm recubiertas de una fina capa de carbón amorfo (inferior a 5 nm). El producto de la reacción (5) se filtró en la unidad (105), obteniendo dos corrientes: una de nanopartículas recubiertas con carbono (7) que se llevaron a la fase de activación y una corriente acuosa residual (8).

Seguidamente, se produjo la grafitización de las nanopartículas en fase gaseosa y la eliminación del carbono no grafitizable. Para ello la corriente (7) procedente del reactor

(104) previamente filtrada en la unidad de filtración (105), se introdujo en un horno (106) a una temperatura de 700°C durante una hora en una atmosfera inerte o reductora, preferentemente con nitrógeno. Una vez finalizada la reacción, se empleó una corriente de agua para extraer el producto sólido del horno. Además, el agua tiene la función de

5 estabilizar las nanopartículas, altamente reactivas, y evitar la reacción espontánea de éstas con el aire. El agua utilizada proviene de la fase acuosa procedente de la etapa de filtración anterior (8). Una vez estabilizadas las nanopartículas en el mezclador (107), la mezcla (10) de nanopartículas y agua fue conducida a un separador magnético (108) del que salieron dos corrientes, una formada por las nanopartículas magnéticas

10 grafitizadas (11) fuertemente atraída por el imán y otra corriente formada por los aglomerados de carbono con nanopartículas de hierro cuya relación magnetización/peso es baja (12). Esta corriente (12) se utilizó como aditivo en la digestión anaerobia del residuo sólido (3) obtenido en la primera etapa.

15 Finalmente, se llevó a cabo el tratamiento de corrientes residuales y la integración de éstas en el proceso. Las corrientes acuosas procedentes del proceso (3 y 12), se trataron en un digestor anaerobio (109) de la que se obtuvo biogás, el cual se utilizó tanto para la calefacción del reactor (104) de la carbonización hidrotermal, como del

20 horno de grafitización (106). Una parte del residuo original de alperujo (13) se utilizó para aumentar la producción de biogás (también podría utilizarse una parte de la corriente (7) para mejorar la calidad del biogás obtenido en el digestor). Del digestor también se obtuvo un residuo sólido pastoso (15) que puede ser utilizado como fertilizante. Las propiedades de los fertilizantes mejoran por el hecho de contener

25 nanopartículas de hierro. El gas (6) producido en el reactor autoclave (104) se burbujea en el digestor anaerobio (109) produciéndose la eliminación de los posibles gases contaminantes HCl, NOx o SO₂ producidos durante la carbonización y mejorando la calidad del biogás por conversión del monóxido de carbono a metano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtención de nanopartículas de hierro cerivalente
5 grafitizadas a partir de un residuo agrícola que contiene polifenoles, caracterizado por comprender las siguientes etapas:
 - a) acondicionamiento del residuo agrícola mediante su trituración, mezclado con agua y subsiguiente ultrafiltración, obteniéndose así un permeado libre de sólidos en suspensión y un residuo sólido,
 - 10 b) carbonización hidrotermal del permeado obtenido en la etapa a) en presencia de una sal de hierro, obteniéndose nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo y una corriente acuosa residual,
 - c) grafitización en fase gaseosa de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo obtenidas en la etapa anterior y aislamiento de las partículas grafitizadas
15 obtenidas.
2. Procedimiento, según reivindicación 1, donde el residuo agrícola comprende al menos un 1 % en peso de polifenoles con respecto a los sólidos volátiles totales.
- 20 3. Procedimiento, según reivindicación 1 o 2, donde el residuo agrícola es alperujo.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el mezclado con agua de la etapa a) previo a la ultrafiltración se realiza hasta tener un contenido en sólidos totales en la mezcla menor del 10 % en peso.
25
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la ultrafiltración de la etapa a) se realiza con filtros de diámetro de poro entre 70-100 nm.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la
30 carbonización hidrotermal de la etapa b) se lleva a cabo poniendo en contacto el permeado con una solución acuosa de una sal de hierro en un reactor a temperaturas de entre 150 y 275 °C.
7. Procedimiento, según reivindicación 6, donde la sal de hierro es seleccionada de
35 la lista que comprende: FeCl_3 , Fe_2SO_4 , FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, o combinaciones de las mismas.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 o 7, donde se añade entre 0.1-1 kg de sal de hierro /kg materia seca del permeado obtenido después de la ultrafiltración de la etapa a).
- 5
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, donde el tiempo de reacción del permeado con la solución de la sal de hierro a la temperatura indicada es de al menos 30 minutos.
- 10
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la grafitización en fase gas de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo de la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura entre 600 y 800°C en una atmósfera inerte o reductora.
- 15
11. Procedimiento, según reivindicación 10, donde la grafitización se lleva a cabo durante al menos una hora.
12. Procedimiento, según reivindicación 10 u 11, donde la atmósfera inerte o reductora incluye un 1% en volumen de aire u oxígeno.
- 20
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aislamiento de las partículas grafitizadas de la etapa c) se lleva a cabo mediante un separador magnético que atrae fuertemente a las partículas grafitizadas y no atrae a las partículas no grafitizadas que presentan menor magnetización.
- 25
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las nanopartículas de hierro cerivalente grafitizadas obtenidas en c) se estabilizan por humectación con la corriente acuosa residual obtenida en b).
- 30
15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el residuo obtenido en la etapa a) se somete a una digestión anaerobia para la producción de biogás y un segundo residuo sólido.
- 35
16. Procedimiento, según reivindicación 15, donde las partículas no grafitizadas de la etapa c) se utilizan como aditivo en la digestión anaerobia.
17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 16, donde, el biogás obtenido de la digestión aerobia se utiliza como combustible de

calefacción en las etapas de b) y c).

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 17,
5 donde una parte del residuo agrícola que contiene polifenoles de partida y/o una parte
de las nanopartículas de hierro recubiertas con carbón amorfo obtenidas en la etapa b)
se utilizan en la digestión anaerobia.

19. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 18,
donde el residuo sólido obtenido en la digestión aerobia se utiliza como fertilizante.

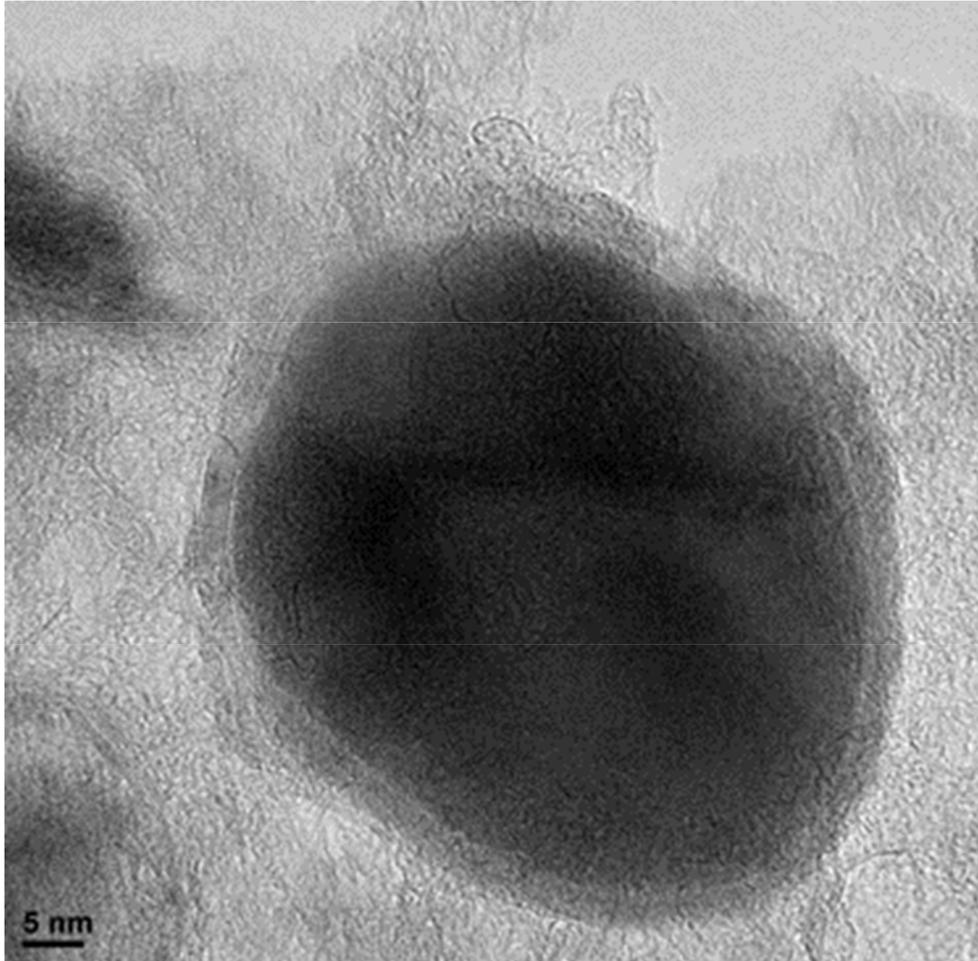


Fig. 1

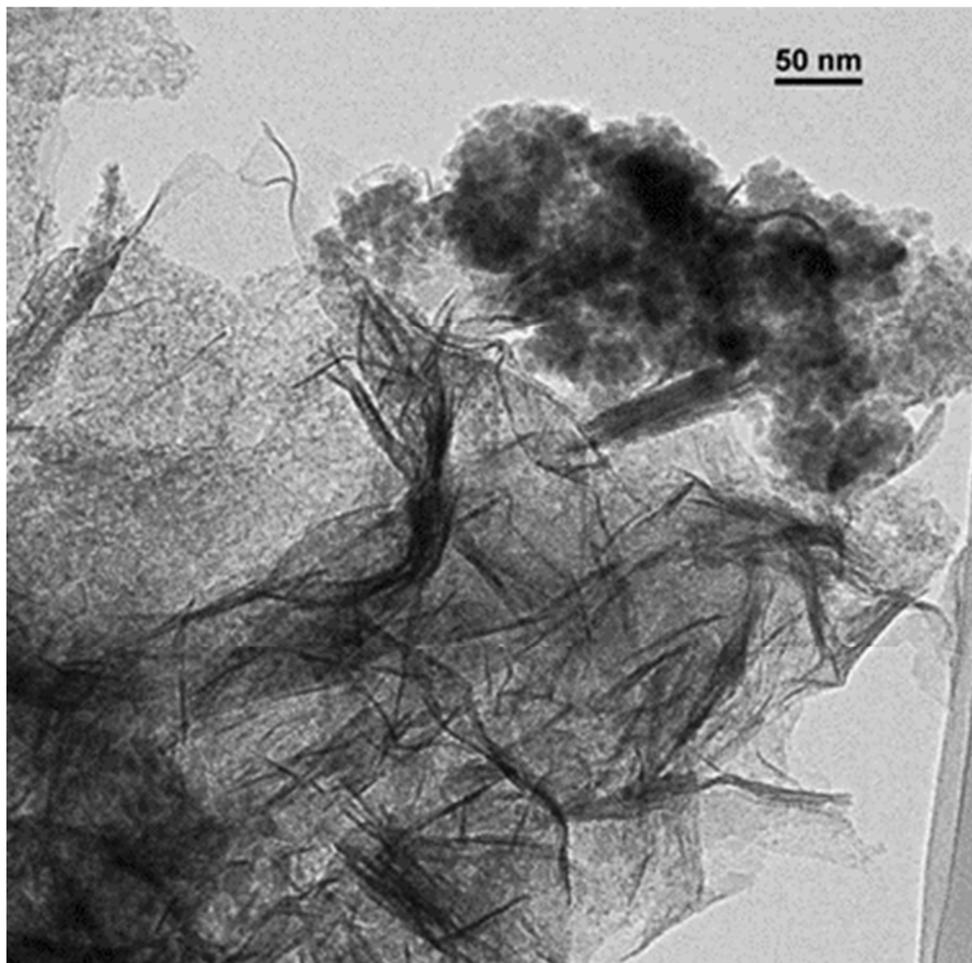


Fig. 2

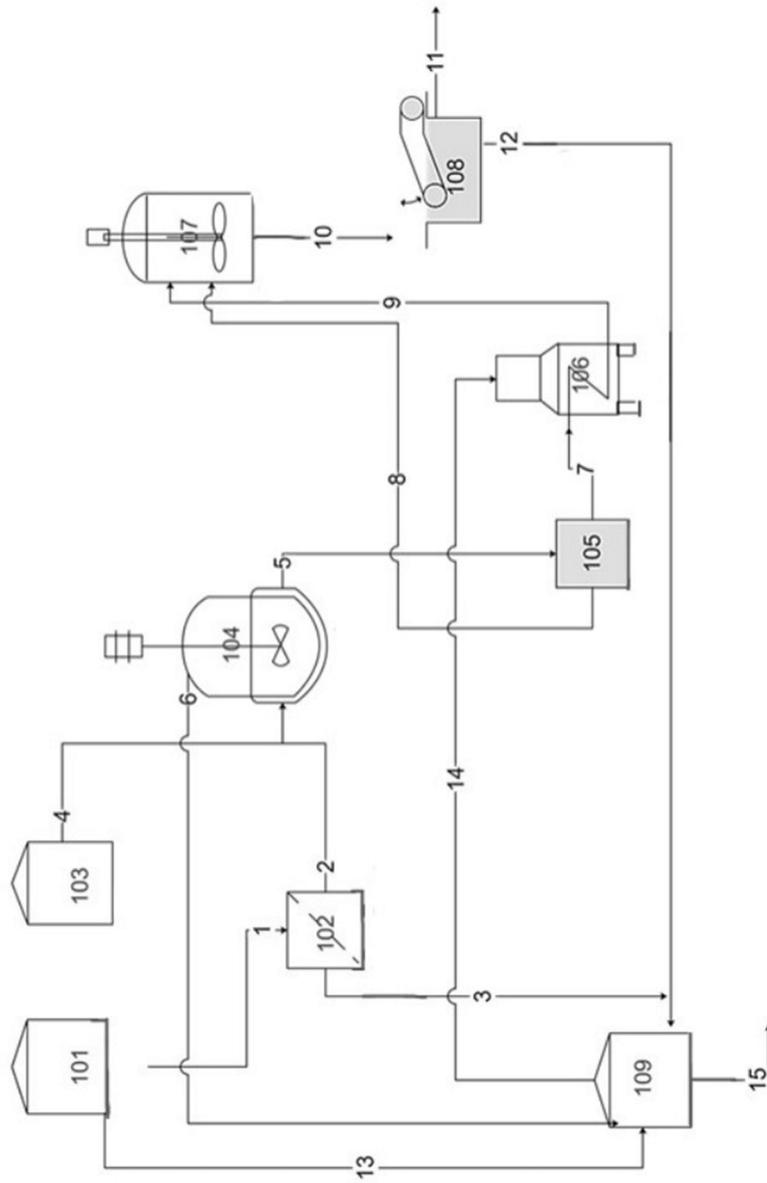


FIG. 3