



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 356 765**

② Número de solicitud: 201030987

⑤ Int. Cl.:  
**C01B 31/12** (2006.01)  
**C02F 1/28** (2006.01)  
**C02F 1/62** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **25.06.2010**

⑩ Prioridad: **26.06.2009 US 12/492,227**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

Fecha de la concesión: **25.11.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:  
**12.07.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **09.12.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**09.12.2011**

⑭ Titular/es: **Universidad Autónoma de Puebla  
4 Sur 104 - Colonia Centro  
72000 Puebla, MX**

⑯ Inventor/es: **Dávila Jiménez, Martín Marino;  
Ornelas Dávila, Omar y  
Elizalde González, María de la Paz**

⑰ Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

⑱ Título: **Proceso para obtener un adsorbente a partir de un material de desecho y uso del adsorbente.**

⑲ Resumen:

Proceso para obtener un adsorbente a partir de un material de desecho y uso del adsorbente.

Se da a conocer un procedimiento de obtención de adsorbente a partir de la semilla del aguacate, su preparación y uso en la eliminación de contaminantes presentes en agua residual. Las partículas tienen forma irregular y tamaño variable para rellenar columnas de diferente diámetro y longitud. El adsorbente tiene dureza suficiente para evitar que las partículas se colapsen. El material no se pudre, es regenerable y ecológico. Se describe la preparación del adsorbente, su pre-activación, carbonización y aplicación para la eliminación del color en agua residual textil.

Dicha eliminación y la disminución del contenido de sales, sólidos totales suspendidos, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (TOC), se realiza haciendo pasar el agua residual textil por una columna con el adsorbente. En sistema batch pueden eliminarse metales disueltos en agua.

ES 2 356 765 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Proceso para obtener un adsorbente a partir de un material de desecho y uso del adsorbente.

5 **Campo de la invención**

El presente invento se refiere a un material adsorbente para ser utilizado en columnas, usado para la purificación de agua residual, específicamente, el presente invento se refiere a una masa de partículas sin carbonizar y carbonizadas después de su pre-activación, de semilla de aguacate, que, cuando empacados en una columna o puestos en un sistema batch, son capaces de purificar agua residual.

**Descripción de la técnica anterior**

El agua residual contiene en la mayoría de los casos contaminantes orgánicos e inorgánicos que producen olor, sabor, color y espuma. Muchos de los contaminantes son resistentes a la degradación por métodos biológicos y no pueden ser eliminados por métodos convencionales de tratamiento como son la coagulación, sedimentación y filtración.

La adsorción es un método eficiente para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos y el adsorbente más usual es el carbón activado. El proceso se realiza comúnmente en un sistema estático, agregando el carbón a un tanque que contiene el agua residual, agitando un tiempo determinado, dejando sedimentar el sólido y extrayendo el agua tratada. El carbón activado adsorbe eficientemente el 80% de las sustancias tóxicas reconocidas por la Unión Europea (EUR-Lex-31976L0464) y una de sus mayores aplicaciones, ya sea en forma granular o en polvo, es el tratamiento de agua residual.

La materia prima empleada para la preparación de carbón activado frecuentemente es madera, aserrín, carbón mineral y hueso. Otros precursores naturales pueden ser la cáscara de coco (I. Ali, V.K. Gupta, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2<sup>nd</sup> Edition, Taylor & Francis, New York, (2006) 149), huesos de frutos (G. Annadurai y otros, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 263, M.P. Elizalde-González, Trends Chem. Eng. 10 (2006) 55) y el fango (A. Méndez y otros, Chem. Eng. J., 108 (2005) 169). Muchos materiales naturales pueden ser carbonizados y las propiedades finales, tales como la dureza del carbón activado dependen en gran medida de la materia prima. La demanda mundial presenta una tendencia ascendente debido al aumento de legislaciones sanitarias y al desarrollo de plantas de tratamiento emergentes (The Economics of Activated Carbon, 8th edition, 2008).

La carbonización y la pirólisis de materiales naturales son consideradas métodos físicos o térmicos de activación, mientras que para la activación química comúnmente se usan sustancias, tales como  $H_3PO_4$ , NaOH y  $ZnCl_2$ . La activación química es generalmente un paso posterior a la carbonización y el tratamiento preliminar de la materia prima con sustancias químicas puede considerarse como pre-activación.

La semilla de diferentes variedades de aguacate está compuesta fundamentalmente de almidón, proteína, fibra, azúcares (L.S. Weatherby y otros, J. Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 1421-3) y de las enzimas catalasa y oxidasa (L.S. Malowan, Enzymologia 5 (193 8) 89-94). De ella se han aislado proantocianidinas (T.A. Geissman y otros, Phytochemistry 4 (1965) 359-68; D. Jaques y otros, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 23 (1974) 2663-71), alcoholes polihídricos (N. Richtmyer, Carbohydr. Res. 12 (1970) 135-8), auxinas (M. Nunez y otros, Ciencias, Serie 3: Química 18 (1974) 1-14) y compuestos fenólicos (D.L. Ichimaru y otros, Coletaza Instituto Tec. Alim. 12 (1982) 67-83).

El aceite extraído de algunas semillas de aguacate tiene componentes únicos no presentes en el aceite extraído de su pulpa (M.J. Werman y otros, J. Am. Oil Chem. Soc. 73 (1996) 665-667; C.D. Daulatabad y otros, J. Oil Technol. Assoc. India 30 (1998) 71-2) y puede estar presente en cosméticos (patente JP 2001151636 y solicitud de patente en México No. PA/a/2003/004831), y en componentes terapéuticos (Patente Británica No. GB 1 14 804). En cuanto a sus componentes terapéuticos, se han estudiado sus propiedades antioxidantes (S.G. Lee y otros, Han'guk Sikk'um Yongyang Kwahak Hoechi 37 (2008) 269-275; M. Hirasawa y otros, Nipón Shokuhin Kagaku Kaishi 55 (2008) 95-101), su actividad antibiótica (H. Valeri y otros, Rev. Med. Veter. Parasit. 12 (1953) 131-65), su actividad hematoaglutinante (Y. Yaakovovich y otros, Arch. Toxicol. 6 (1983) 52-7) y su actividad inhibitoria de la lisil oxidasa (M.J. Werman y otros, J. Agric. Food Chem. 38 (1990) 2164-8; M.J. Werman y otros, Conn. Tissue Res. 26 (1991) 1-10; G. Rosenblat y otros, J. Am. Oil Chem. Soc. 72 (1995) 225-9). Este aceite también ha servido para estudiar el metabolismo hepático en ratas (M.J. Werman y otros, Food Chem. Toxicol. 27 (1989) 279-82; M.J. Werman y otros, Food Chem. Toxicol. 29 (1991) 93-9).

Dentro de las aplicaciones dadas a los residuos de aguacate se reporta la preparación de carbón a partir de la cáscara de aguacate (R. Devi y otros, Biores. Technol. 99 (2008) 1853-1860), donde bajo las condiciones óptimas de operación en sistemas estáticos se obtiene un 99% de reducción, tanto de la demanda química de oxígeno (DQO), como de la demanda biológica de oxígeno de agua residual de una planta procesadora de café. Carbón obtenido del hueso de aguacate por activación química con  $H_3PO_4$  a 800°C en flujo de nitrógeno (M.P. Elizalde-González y otros, J Anal. Appl. Pyr. 78 (2007) 185-93) fue empleado para estudiar la adsorción (el porcentaje de eliminación que se indica en paréntesis) de los siguientes colorantes textiles en agua desionizada con concentraciones 400 mg/l: violeta básico 16 (99%), azul básico (99%), azul ácido 74 (80%), verde ácido 25 (75%) y negro reactivo 5 (40%).

## ES 2 356 765 B2

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención el elaborar un adsorbente orgánico, regenerable y ecológico para su uso en columnas para el tratamiento de aguas residuales.

### Breve descripción de la invención

5 La presente invención corresponde a las técnicas de eliminación de impurezas orgánicas e inorgánicas del agua residual.

10 En el presente, se da a conocer un procedimiento de obtención de adsorbente a partir de un material natural de desecho, su preparación y su uso para empacar columnas o cargar cubas batch empleadas en la eliminación de contaminantes presentes en agua residual. Las partículas del adsorbente tienen forma irregular y un tamaño variable para rellenar columnas de diferente diámetro y longitud. El adsorbente tiene la dureza suficiente para evitar que las partículas se colapsen. El material no se pudre, es regenerable y ecológico. En la presente invención se describe la preparación del adsorbente, su pre-activación, carbonización y aplicación para la eliminación del color y contaminantes en agua residual textil.

15 La eliminación del color de agua residual textil, así como la disminución del contenido de sales, de sólidos totales suspendidos, contaminantes, de la demanda química de oxígeno (DQO) y del carbono orgánico total (TOC), se realiza haciendo pasar el agua residual textil por una columna de vidrio rellena con el adsorbente preparado. Alternativamente, lo anterior puede ser hecho en un sistema batch.

20 La materia prima para la producción del adsorbente, son partículas de forma irregular obtenidas a partir de semillas de aguacate de la especie *Persea americana Mill*, y más preferentemente de la variedad Hass.

25 El fruto usualmente se corta transversalmente para el consumo de su pulpa, y la semilla, conocida como “hueso”, se separa de la pulpa y cáscara, y se deja secar a temperatura ambiente. Se corta dicha semilla, preferentemente con un escalpelo en varias partes de tamaño grande y se ponen a secar dichas partes. Se trituran las partes, preferentemente con un molino de aspas con un tamiz. Se colectan las partes trituradas y se tamiza para seleccionar el tamaño de partícula de la fracción de mayor abundancia.

30 Para la pre-activación, las partículas recolectadas después del tamiz, se colocan en un recipiente y se agrega disolución de hidróxido de sodio (NaOH 2N) y se agita la mezcla. Se agrega agua, se vuelve a agitar la mezcla; posteriormente se deja reposar la mezcla. Posteriormente, se decanta la mezcla. Acto seguido, se lava con agua agitando y decantando repetidamente la mezcla.

35 Las partículas se filtran y se transvasan a un nuevo recipiente en donde se agrega disolución de cloruro de hidrógeno (HCl 2N) formando una nueva mezcla. Se agita la nueva mezcla, se le agrega agua, se agita nuevamente la mezcla; posteriormente se deja reposar la nueva mezcla. Se decanta la nueva mezcla. Posteriormente se lava con agua agitando y decantando repetidamente la nueva mezcla. Las partículas de la nueva mezcla se decantan, filtran y el material de partículas extraído de dicha filtración se seca a temperatura ambiente.

Una masa del material de partículas pre-activadas se introduce en un horno para su carbonización.

45 Las partículas pre-activadas carbonizadas de la semilla de aguacate, son empacadas en una columna en donde se hace pasar agua residual. Las partículas pre-activadas carbonizadas son capaces de decolorar el agua residual, así como eliminar compuestos orgánicos, inorgánicos, iónicos, poliméricos, sales y surfactantes disueltos en dicha agua residual.

### Breve descripción de las figuras

50 Las características particulares y ventajas de la invención, así como otros objetos de la invención, serán aparentes de la siguiente descripción, tomada en conexión con las figuras acompañantes, las cuales:

55 La figura 1 es una gráfica que muestra la curva acumulativa (■) y diferencial (○) de distribución del tamaño de partícula del material obtenido después de la molienda de un lote de huesos de aguacate.

La figura 2 es un espectro que muestra la disminución de coloración de la muestra “M1” de agua residual textil en dos fracciones sucesivas en forma descendente por la columna empacada con la materia prima.

60 La figura 3 es una fotografía de una vista detallada del material carbonizado.

La figura 4 es una gráfica que muestra la cinética de decoloración a 275 nm y 560 nm del agua residual textil “M5” en sistema estático.

65 La figura 5 es una gráfica que muestra la isoterma de adsorción a 25°C de los compuestos coloreados (560 nm) contenidos en el agua residual “M5” por el carbón en sistema estático.

## ES 2 356 765 B2

La figura 6 es una fotografía de una muestra de agua residual textil “M5” antes y después del tratamiento con las partículas pre-activadas carbonizadas del presente invento.

La figura 7 es una fotografía del aspecto de fracciones sucesivas eluidas por la columna con las partículas pre-activadas carbonizadas.

### Descripción detallada de la invención

La materia prima para la producción del adsorbente, son partículas de forma irregular obtenidas a partir de semillas de aguacate de la especie *Persea americana Mill*, y más preferentemente de la variedad Hass. Específicamente, la materia preferible para la producción de adsorbente es el embrión de la semilla de aguacate de la variedad Hass, en donde la materia para la producción cuenta con una superficie específica aproximada de  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  (medida por el método BET de adsorción de nitrógeno), una porosidad de entre aproximadamente 43 a 56%, preferiblemente entre aproximadamente 51 a 53% y tiene una densidad en un rango aproximado de entre 0,37 a 0,4  $\text{g}/\text{cm}^3$ , y más preferentemente entre 0,39 a 0,4  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

La materia prima es adecuada para la preparación de carbón activado con una superficie específica aproximada de entre 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más preferentemente entre 200 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , y densidad de entre 0,2 a 0,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ , y más preferentemente entre 0,240 a 0,280  $\text{g}/\text{cm}^3$ . La invención proporciona un sólido adsorbente capaz de decolorar y de eliminar metales, compuestos orgánicos, inorgánicos, iónicos, poliméricos, sales y surfactantes, disueltos en agua residual textil empleando el material obtenido por el método a continuación descrito, a partir de material de desecho.

La semilla del fruto, conocida como “hueso”, se separa de la pulpa y la cáscara, se recolecta y se deja secar a temperatura ambiente. Se corta dicha semilla, preferentemente con un escalpelo en varias partes de tamaño grande y nuevamente se ponen a secar dichas partes de tamaño grande. Se trituran las partes de tamaño grande, preferentemente con un molino de aspas con un tamiz para generar partículas. Se colectan las partículas y se tamizan dichas partículas para seleccionar el tamaño de partícula de la fracción de mayor abundancia. Es preferente que el tamaño de partícula sea menor o igual a 2 mm, más preferentemente en un rango de 0,3 a 1,5 mm, y aún más preferente entre 0,5 a 0,8 mm, tal como se observa en la figura 1.

Específicamente, en dicha figura 1 se observa la curva cumulativa con marcadores cuadrados (■), así como la curva diferencial con marcadores circulares (○), en donde dichos marcadores muestran la distribución del tamaño de partícula del material obtenido después de la molienda de un lote de semillas de aguacate. Específicamente en dicha figura se observan los puntos preferenciales del tamaño de partícula.

Después del paso de trituración de la semilla de aguacate para generar partículas, se procede a pre-activar dichas partículas.

Para la pre-activación, las partículas recolectadas después del tamiz se colocan en un recipiente y se agrega disolución de hidróxido de sodio (NaOH 2N) y se agita. La relación en peso entre el NaOH y las partículas es de aproximadamente 0,25 kg/l. Las partículas son reposadas en la solución de NaOH. Posteriormente se agrega agua, se vuelve a agitar y se deja reposar la mezcla. Posteriormente, se decanta la mezcla. Acto seguido, se lavan los residuos con agua, agitando y decantando dichos residuos repetidamente. Preferentemente se decanta la mezcla con agua al menos dos veces. Preferentemente, la relación en peso entre el agua y las partículas para el lavado es de aproximadamente 0,25 kg/l.

Las partículas se filtran y se transvasan a un nuevo recipiente en donde se agrega disolución de cloruro de hidrógeno (HCl 2N) formando una nueva mezcla, que permitirá neutralizar a la pre-activación de las partículas. La relación entre el HCl y las partículas es de aproximadamente 0,25 kg/l. Se agita la nueva mezcla, se le agrega agua, se agita nuevamente; posteriormente se deja reposar la nueva mezcla. Se decanta la nueva mezcla. Posteriormente, los residuos de la nueva mezcla se lavan con agua agitando y decantando repetidamente dichos residuos de la nueva mezcla. Preferentemente se decanta la mezcla con agua al menos dos veces. Preferentemente, la relación en peso entre el agua y las partículas para el lavado es de aproximadamente 0,25 kg/l. Las partículas de la nueva mezcla se decantan, filtran y el material de partículas extraído de dicha filtración se deja secar a temperatura ambiente.

Una masa del material de partículas pre-activadas se introduce en un horno para su carbonización. El horno puede ser, sin estar limitado a, un tipo de horno tubular de tubo concéntrico cerámica-cuarzo, con temperaturas de operación máximas de 1200°C. El proceso de carbonización se lleva a cabo en dos distintas temperaturas, de acuerdo al comportamiento térmico de la materia prima. En la primera temperatura se lleva a cabo un secado de la materia prima pre-activada durante un tiempo aproximado de entre 45 a 75 minutos, más preferentemente entre 55 a 70 minutos, a una temperatura aproximada entre 150 a 250°C, más preferentemente a una temperatura aproximada entre 185 a 235°C, elevando la temperatura del ambiente a una velocidad aproximada de entre 6 a 12°C/min, y más preferentemente entre 8 a 11°C/min. En la segunda temperatura se lleva a cabo la carbonización de la materia prima pre-activada y secada, durante un tiempo aproximado similar al de la primera temperatura, a una temperatura aproximada entre 600 a 1200°C, más preferentemente a una temperatura aproximada entre 700 a 1100°C, elevando la temperatura del ambiente a una velocidad aproximada de entre 3 a 7°C/min y más preferente entre 4 a 6°C/min.

## ES 2 356 765 B2

Las partículas pre-activadas carbonizadas de la semilla de aguacate, son empacadas en una columna en donde se hace pasar agua residual. Las partículas pre-activadas carbonizadas son capaces, de decolorar el agua residual, así como, en vista de su microporosidad, adsorber y consecuentemente eliminar compuestos orgánicos, inorgánicos, iónicos, poliméricos, sales y surfactantes disueltos en dicha agua residual.

La materia prima, las partículas pre-activadas y el carbón activado obtenido a partir de la materia prima pre-activada tienen las características que se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

*Características del material como materia prima, como materia prima pre-activada y como carbón activado*

Material	Rendimiento (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Humedad (%)	Porosidad (%)	Ceniza (%)	Superficie específica (m <sup>2</sup> / g)
Estado inicial	-	0,393	6,757	58	2,2	0,8
Con pre-activación	43	0,506	3,79	41	0,1	1,0
Carbón Activado	13	0,281	1,63	-	0,21	200-500

Las partículas tienen forma irregular y un tamaño variable para rellenar columnas de diferente diámetro y longitud. El adsorbente tiene la dureza suficiente para evitar que las partículas se colapsen.

Habiendo descrito el proceso por el cual las partículas pre-activadas carbonizadas y las partículas pre-activadas son hechas, se procede con los ejemplos de uso y comparación.

### Ejemplo 1

Una columna con una longitud de 240 mm, diámetro interno de 9 mm y volumen de empacado de 15 cm<sup>3</sup>, se rellena con materia prima seca sin pre-activación, en donde el agua residual se administra en un régimen dinámico ascendente con tiempo de residencia en la columna de 60 minutos. Las pruebas realizadas con 4 muestras (M2, M3, M4 y M5) de agua residual de una industria textil local, recolectadas en diferentes días a las 19:00 horas de la misma cisterna arrojaron los siguientes valores de máxima decoloración a 560 nm tal como se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

*Muestras de agua residual antes y después del tratamiento con la materia prima seca en régimen dinámico ascendente. Tiempo de residencia 60 minutos*

Muestra	M2	M3	M4	M5
DQO inicial (mg/l)	3600	4200	2800	2600
TOC inicial (mg/l)	1400	1400	800	1200
Fracción (ml eluidos)	6	2	14	26
% decoloración a 560	75	62	32	38

### Ejemplo 2

Una columna con una longitud de 300 mm, un diámetro interno de 10 mm, y un volumen empacado de 24 cm<sup>3</sup>, se rellena con materia prima húmeda sin pre-activación. Las pruebas realizadas con flujo descendente de la muestra "M1" de agua residual de una industria textil local no produjeron variación de los valores de pH y conductividad, sin embargo disminuyeron el 80% de la demanda química de oxígeno (DQO) y el 90% del carbono orgánico total (TOC por sus siglas en inglés) tal como se muestra en la Tabla 3. En la región visible del espectro electromagnético se logró un 64% de decoloración (560 nm) y 47% de disminución de la banda a 330 nm como se observa en la Figura 2.

## ES 2 356 765 B2

TABLA 3

*Características de la muestra "M1" de agua residual antes y después del tratamiento con la materia prima húmeda en régimen dinámico descendente. Tiempo de residencia en la columna de 72 minutos*

Muestra	pH	Conductividad (mS)	DQO (mg/l)	TOC (mg/l)
Agua	5,4	0,002	-	-
Blanco	6,0	0,52	-	-
M1	7,6	2,8	2400	730
Fracción de 6 ml eluidos	7,5	2,8	500	80

### Ejemplo 3

Una columna con una longitud de 240 mm, un diámetro interno de 9 mm, y un volumen de empacado de 15 cm<sup>3</sup>, se rellena con materia prima húmeda sin pre-activación, y se hace pasar agua residual por la columna en un régimen dinámico ascendente con un tiempo de residencia de dicha agua en la columna de 72 minutos. Las pruebas realizadas con la muestra "M4" de agua residual filtrada previamente disminuyeron el 50% de la coloración a 560 nm.

### Ejemplo 4

La materia prima (6 g) con tamaño de partícula 0,5 mm se empaca como suspensión en metanol en una columna de longitud 24 cm y diámetro interno 0,9 cm. A continuación se pasan con flujo ascendente 50 ml de agua residual textil M4 con una velocidad de flujo de 0,11 ml/min. En la fracción correspondiente a 7 ml eluidos, la banda a 271 nm disminuye 75%, la banda a 351 nm decrece 40% y la banda a 565 nm se reduce 60%.

### Ejemplo 5

Si la muestra M4 es filtrada previamente, en condiciones idénticas de elución, en la fracción correspondiente a 40 ml eluidos, la disminución de las bandas es de 40% con respecto a la muestra M4 filtrada.

### Ejemplo 6

Lavando la columna con 50 ml de agua destilada, la columna empacada con materia prima puede reusarse, produciendo en condiciones idénticas de elución, la disminución de las bandas en un 50% en la fracción correspondiente a 7 ml eluidos.

### Ejemplo 7

La materia prima empleada para la decoloración de varias muestras de agua residual fue desempacada de una columna. Posteriormente fue carbonizada a 1000°C y usada como adsorbente con valor agregado en un sistema batch que contiene 400 mg del carbón con superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g y 20 ml de agua que contiene 15 mg/l de Níquel y 84 mg/l de Zinc. El carbón preparado por el procedimiento descrito elimina 92% de Níquel y 99% de Zinc.

### Ejemplo 8

Una columna con longitud de 240 mm, un diámetro interno de 9 mm, y volumen de empacado de 13,3 cm<sup>3</sup>, se rellena con el carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito. Las pruebas realizadas con la muestra de agua residual "M5" de una industria textil local retienen el 50% de las sales contenidas en la muestra de agua residual, como lo demuestra la disminución de la conductividad de un valor de 3400  $\mu$ S hasta 1700  $\mu$ S.

### Ejemplo 9

Una columna con una longitud de 240 mm, un diámetro interno de 9 mm, y un volumen de empacado de 13,3 cm<sup>3</sup>, se rellena con el carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito. Las pruebas realizadas con la muestra de agua residual "M5" de una industria textil local mostraron que la columna se satura con 30 ml

## ES 2 356 765 B2

eluidos. Se produjo decoloración del amarillo, rojo y azul, una disminución del DQO y del TOC y un ligero aumento del pH con un volumen eluido de 10 ml. Los resultados se muestran en la Tabla 4. El tono rojo global disminuyó como se observa en la Figura 7.

5

TABLA 4

*Características del agua residual antes y después del tratamiento con 3 gramos carbón activado en régimen dinámico ascendente, velocidad de flujo: 3 ml/min*

10

Muestra	pH	% Decoloración			DQO (mg/l)	TOC (mg/l)
		Amarillo (436 nm)	Rojo (525 nm)	Azul (620 nm)		
Agua	5,4	-	-	-	-	-
Blanco	6,0	-	-	-	-	-
M5	7,5	-	-	-	2600	1200
Fracción recolectada de 10 ml eluidos	8,3	19	19	22	1100	80

15

20

25

### Ejemplo 10

30

*Materia prima pre-activada (agua residual en sistema batch sin agitación)*

35

Las partículas de materia prima obtenidas a partir de semillas de aguacate de la especie *Persea americana Mill*, y más preferentemente de la variedad Hass se cortan, tamizan y preactivan por el procedimiento descrito empleando primeramente disolución de activante NaOH, seguido por disolución de activante HCl. La relación en peso entre el NaOH y las partículas es de aproximadamente 0,25 kg/l. La pre-activación produce un adsorbente con 43% de rendimiento con respecto a la masa de la materia prima, que cuenta con una superficie específica aproximada de  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  (medida por el método BET de adsorción de nitrógeno) y una densidad de  $0,506 \text{ g/cm}^3$ . En un sistema batch estático que contiene el 1,4 gramos del carbón obtenido, se agregan 25 ml de la muestra de agua residual textil "M3" a 25°C. El adsorbente preparado por el procedimiento descrito anteriormente, produce un 35% de pérdida de la coloración azul a la longitud de onda de 560 nm y de 34% de la coloración verde a 400 nm después de 3 días.

40

### Ejemplo 11

45

*Materia pre-activada (agua residual en sistema batch con agitación)*

50

El mismo material del ejemplo 10 produce un 54% de pérdida de la coloración azul a la longitud de onda de 560 nm y de 44% de la coloración verde a 400 nm después de 3 días.

### Ejemplo 12

55

En un sistema estático que contiene carbón obtenido por pre-activación de la materia prima tal como se muestra en la Figura 3, se mezcla la muestra de agua residual textil "M5" a 25°C. El carbón preparado por el procedimiento descrito anteriormente, produce un 60% de pérdida de la coloración azul después de 3 días y no reduce la absorbancia producida por compuestos aromáticos a 275 nm tal como se observa en la Figura 4.

60

### Ejemplo 13

65

Serie de cinco (5) sistemas batch que contienen 140 mg de carbón activado preparado con pre-activación y 2 ml de la muestra de agua residual textil "M5" a 25°C con diferentes concentraciones de compuestos coloreados, obtenidas por dilución de la muestra "M5". El carbón preparado por el procedimiento descrito anteriormente, tiene una capacidad de saturación de 1,5 mg/g (con respecto al valor inicial del TOC de 1200 mg/l) con compuestos coloreados con absorbancia a 560 nm después de 24 horas tal como se observa en la Figura 5. La muestra de agua residual textil "M5" tiene el aspecto final que se presenta en la Figura 6.

## ES 2 356 765 B2

### Ejemplo 14

En un sistema batch que contiene 200 mg de carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito, se le vierte 20 ml de agua desionizada que contiene 1 mg/l del colorante básico Azul de metileno. El carbón preparado por el procedimiento descrito, produce un 6% de pérdida de la coloración azul después de 4 días, mientras que el carbón comercial empleado para comparación, elimina 22% de la coloración azul durante el mismo periodo. La materia prima empleada en la producción del carbón es material de desecho y el carbón preparado en esta invención tiene un costo reducido.

### Ejemplo 15

Un sistema batch que contiene 200 mg de carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito, le es vertido 20 ml de agua desionizada que contiene 1 mg/l del colorante ácido Naranja Ácido 7. El carbón preparado por el procedimiento descrito produce un 23% de pérdida de la coloración naranja después de 4 días, mientras que el carbón comercial empleado para comparación elimina 90% de la coloración naranja en el mismo periodo de tiempo.

### Ejemplo 16

Un sistema batch que contiene 200 mg de carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito, le es vertido 20 ml de agua residual textil "M3" que presenta coloración amarillo verdoso (banda a 370-400 nm) y violeta (banda a 560-575 nm). El carbón preparado por el procedimiento descrito produce un 14% de pérdida de la coloración amarillo verdoso después de 4 días y 35% de pérdida de la coloración violeta. En comparación, un carbón comercial elimina 16% de la coloración amarillo verdoso y 32% de la coloración violeta en el mismo periodo de tiempo.

### Ejemplo 17

Un sistema batch que contiene 200 mg de carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito, se le vierte 20 ml de mezcla de azúcares que contiene 10 g/l de melaza y 1,6 g/l de lactosa. El carbón preparado por el procedimiento descrito produce un 20% de decoloración de la mezcla, semejante a la que produce en condiciones idénticas un carbón comercial empleado para comparación.

### Ejemplo 18

Un sistema batch que contiene 400 mg de carbón pre-activado preparado conforme al método anteriormente descrito, se le vierte 20 ml de agua que contiene 35 mg/l de Níquel y 55 mg/l de Zinc. El carbón preparado por el procedimiento descrito elimina 20% de Níquel y 50% de Zinc. En condiciones idénticas un carbón comercial empleado para comparación no tuvo capacidad para eliminar estos iones metálicos.

### Ejemplo 19

*Carbón pre-activado (agua residual en sistema batch sin agitación)*

Las partículas de materia prima obtenidas a partir de semillas de aguacate de la especie *Persea americana Mill*, y más preferentemente de la variedad Hass se cortan, tamizan y preactivan por el procedimiento descrito empleando primeramente disolución de activante NaOH, seguido por disolución de activante HCl. La relación en peso entre el NaOH y las partículas es de aproximadamente 0,25 kg/l. La carbonización a 700°C produce un adsorbente con 27% de rendimiento con respecto a la masa de la materia prima, que cuenta con una superficie específica aproximada de ~ 1 m<sup>2</sup>/g (medida por el método BET de adsorción de nitrógeno) y una densidad de 0,244 g/cm<sup>3</sup>. En un sistema batch estático que contiene el 1,4 gramos del carbón obtenido, se agregan 25 ml de la muestra de agua residual textil "M3" a 25°C. El carbón preparado por el procedimiento descrito anteriormente, produce un 45-53% de pérdida de la coloración azul a la longitud de onda de 560 nm y de 54% de la coloración verde a 400 nm después de 3 días.

### Ejemplo 20

*Carbón pre-activado (agua residual en sistema batch con agitación)*

El mismo material del ejemplo 19 produce un 23-26% de pérdida de la coloración azul a la longitud de onda de 560 nm y de 31% de la coloración verde a 400 nm después de 3 días.

## ES 2 356 765 B2

Debe hacerse notar que existen formas alternativas para implementar la presente invención. De acuerdo con lo anterior, las presentes modalidades y ejemplos son para considerarse como ilustrativos y no restrictivos, y la invención no debe limitarse a los detalles dados en la presente, sino puede modificarse dentro del alcance y equivalentes de cualquier reivindicación(es) emitidas a partir de la presente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 356 765 B2

## REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un adsorbente pre-activado basado en semillas de aguacate que comprende:

- a. triturar o cortar dicha semilla de aguacate hasta obtener partículas de un tamaño deseado; y
- b. pre-activar dichas partículas trituradas o cortadas con los pasos de
  - i. agregar hidróxido de sodio (NaOH) a dichas partículas formando una mezcla primaria;
  - ii. decantar dicha mezcla primaria dejando residuos primarios;
  - iii. agregar cloruro de hidrógeno (HCl) a dichos residuos primarios formando una mezcla secundaria;
  - iv. decantar y filtrar a dicha mezcla secundaria dejando residuos secundarios.

2. Método de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el aguacate es de la variedad Hass, y en donde la semilla es el embrión de la semilla de aguacate.

3. Método de acuerdo a la reivindicación 1 ó 2, en donde previo al paso de la trituración o corte de la semilla, dicha semilla se deja secar a temperatura ambiente, y donde posterior al paso de la trituración o corte de la semilla, dicha semilla se deja secar.

4. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el tamaño de partícula de dicha semilla triturada o cortada es menor o igual a 2 mm.

5. Método, de acuerdo a la reivindicación 4, en donde el tamaño de partícula de dicha semilla triturada o cortada es de entre 0,3 y 1,5 mm.

6. Método, de acuerdo a la reivindicación 5, en donde el tamaño de partícula de dicha semilla triturada es de entre 0,5 y 0,8 mm.

7. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el método comprende

- agitar dicha mezcla primaria;
- reposar dicha primera mezcla primaria;
- agregar agua a dicha mezcla primaria formando una mezcla primaria con agua;
- agitar dicha mezcla primaria con agua; y
- reposar a dicha mezcla primaria con agua.

8. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el método comprende

- lavar dichos residuos primarios con agua;
- agitar dichos residuos primarios con agua; y
- decantar dichos residuos primarios repetidamente.

9. Método de acuerdo a la reivindicación 8, en donde el paso de lavar, agitar y decantar dichos residuos primarios se lleva a cabo al menos dos veces.

10. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el método comprende

- agitar dicha mezcla secundaria;
- agregar agua a dicha mezcla secundaria;
- agitar dicha mezcla secundaria con agua; y
- reposar dicha mezcla secundaria con agua.

## ES 2 356 765 B2

11. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el método comprende

secar dichos residuos secundarios.

5

12. El método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el método comprende:

- c. carbonizar los residuos secundarios en al menos un horno a al menos dos distintas temperaturas, formando así partículas pre-activadas carbonizadas.

10

13. Método de acuerdo a la reivindicación 12, en donde a una primera temperatura se lleva a cabo el paso de

15

secado de dichos residuos secundarios durante un tiempo aproximado de entre 45 a 75 minutos, a una temperatura aproximada entre 150 a 250°C, elevando la temperatura del ambiente a una velocidad aproximada de entre 6 a 12°C/min; y

en donde en una segunda temperatura se lleva a cabo el paso de

20

carbonizar dichos residuos secundarios durante un tiempo aproximado de entre 45 a 75 minutos, a una temperatura aproximada entre 600 a 1200°C, elevando la temperatura del ambiente a una velocidad aproximada de entre 3 a 7°C/min.

25

14. Método, según la reivindicación 13, en donde a una primera temperatura se lleva a cabo el paso de

30

secado de dichos residuos secundarios durante un tiempo aproximado de entre 55 a 70 minutos, a una temperatura aproximada entre 185 a 235°C, elevando la temperatura del ambiente a una velocidad aproximada de entre 8 a 11°C/min; y

en donde en una segunda temperatura se lleva a cabo el paso de

35

carbonizar dichos residuos secundarios durante un tiempo aproximado de entre 55 a 70 minutos, a una temperatura aproximada entre 700 a 1100°C, elevando la temperatura del ambiente a una velocidad aproximada de entre 4 a 6°C/min.

15. Método, para reutilizar las partículas de carbón adsorbente obtenidas de conformidad con un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende los siguientes pasos:

40

- a) Obtener las partículas empleadas previamente en el tratamiento de efluentes de la industria textil,
- b) Separar las partículas modificadas,
- 45 c) Secar las partículas a temperatura ambiente, y
- d) Carbonizar las partículas a 1000°C.

50

16. Método para la eliminación de contaminantes metálicos de los efluentes de la Industria de recubrimientos metálicos, que comprende los siguientes pasos:

55

- a) Verter el efluente que contiene los contaminantes metálicos a un sistema batch estático, en donde los contaminantes metálicos son níquel en una concentración de 15 mg/l y Zinc en una concentración de 84 mg/l; y
- b) Agregar las partículas de carbón obtenidas por el método de la reivindicación 15.

60

65

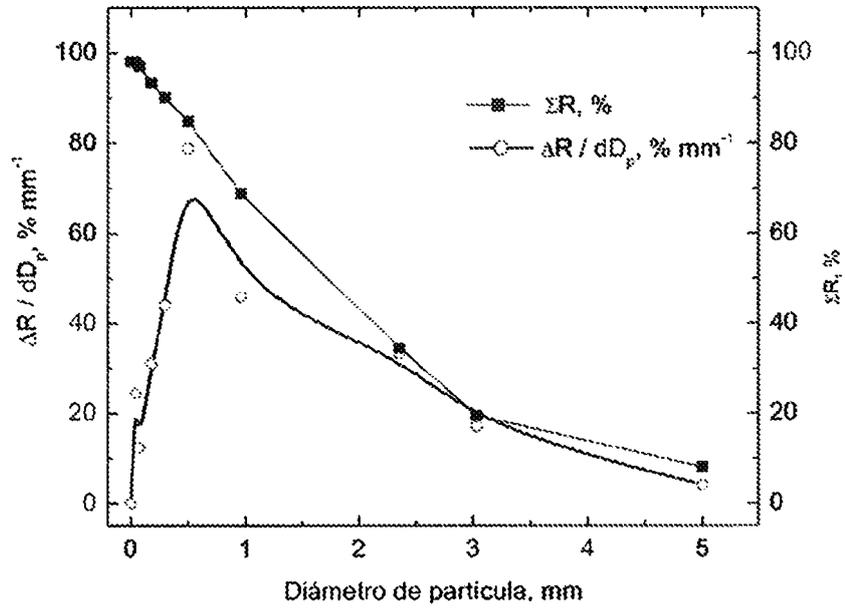


Fig. 1

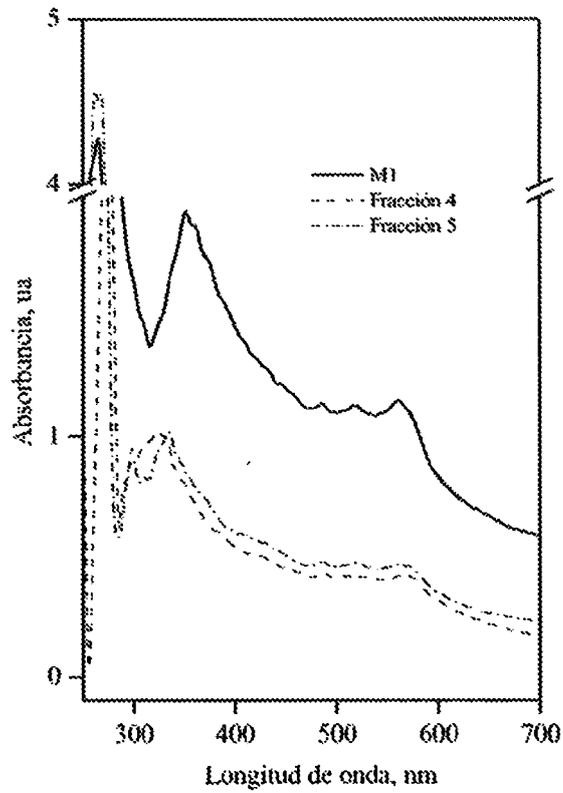


Fig. 2

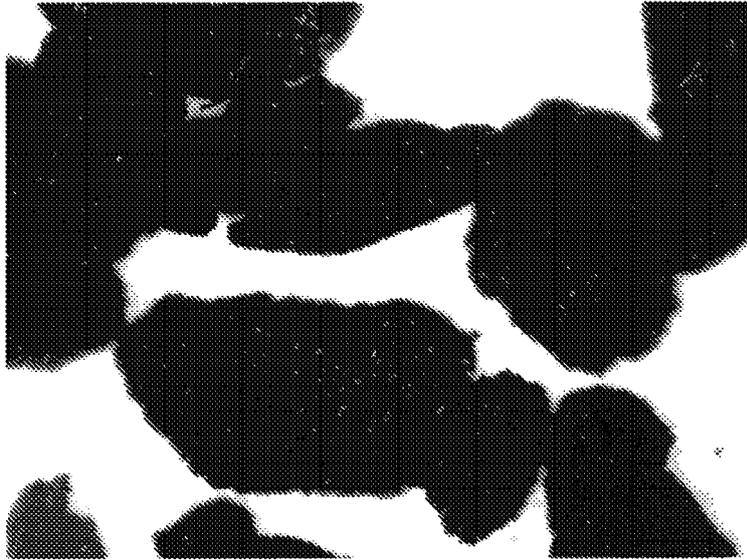


Fig. 3

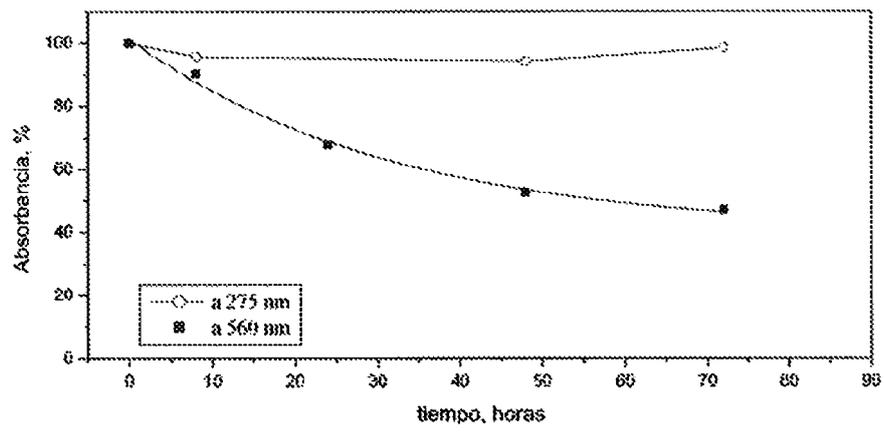


Fig. 4

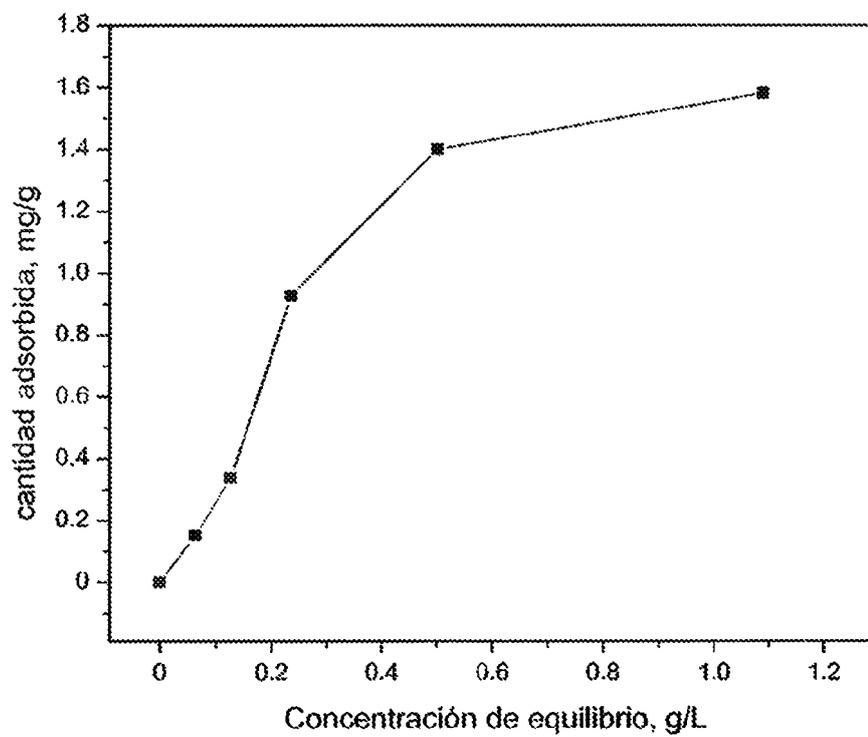


Fig. 5

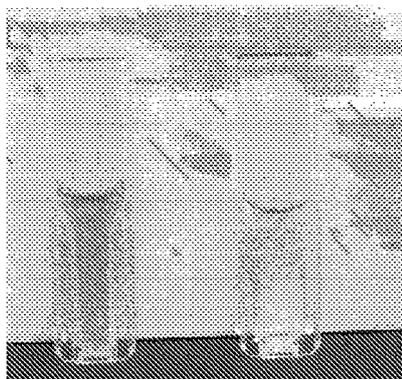


Fig. 6



Fig. 7



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030987

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.06.2010

③② Fecha de prioridad: **26-06-2009**

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ELIZALDE-GONZALEZ, M.P. et al. "Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 78 (2007) 185-193.	15-20
A		1-14
X	DEVI, R. et al. "COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avocado peel carbon". Bioresource Technology. 99 (2008) 1853-1860.	15-19
X	ELIZALDE-GONZALEZ, M.P. et al. "Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes". Bioresource Technology. 100 (2009) 2111-2117.	15-19

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
30.03.2011

Examinador  
B. Aragón Urueña

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B31/12** (2006.01)

**C02F1/28** (2006.01)

**C02F1/62** (2006.01)

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

C01B, C02F

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-19	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 20	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 15-20	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ELIZALDE-GONZALEZ, M.P. et al. "Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 78 (2007) 185-193.	
D02	DEVI, R. et al. "COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avocado peel carbon". Bioresource Technology. 99 (2008) 1853-1860.	
D03	ELIZALDE-GONZALEZ, M.P. et al. "Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes". Bioresource Technology. 100 (2009) 2111-2117.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un método para la preparación de un adsorbente basado en semillas de aguacate.

El documento D01 divulga el desarrollo, la caracterización y la aplicación de adsorbentes preparados a partir de la semilla del aguacate. Las semillas son lavadas con agua destilada, trituradas hasta alcanzar tamaños de 1-2 mm y en uno de los modos de realización son activadas con  $H_3PO_4$  y carbonizadas a 800°C. El adsorbente obtenido se utiliza en el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.

El documento D02 divulga la reducción del contenido de DQO y DBO en aguas residuales procedentes del procesamiento de café usando carbón activo obtenido de la piel del aguacate. Para la preparación de dicho adsorbente primero se lava la piel con agua destilada y tras secarse se mezcla con ácido sulfúrico. A continuación la mezcla se carboniza a 600°C durante 12 h.

El documento D03 caracteriza la semilla de la guayaba transformada en adsorbente y en un precursor del carbón para la adsorción de tintes ácidos. El proceso de dicha transformación incluye un pretratamiento de la semilla que consiste en un lavado con agua destilada para posteriormente someterse a carbonización.

Ninguno de los documentos citados, tomados solos o en combinación, revelan la invención tal y como se reivindica en la reivindicación 1 en la que a partir de las semillas de aguacate se realiza una preactivación de las partículas con NaOH y HCl. Por tanto la invención definida en las reivindicaciones 1-14 de la solicitud es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art. 8.1 Ley Patentes).

La invención recogida en las reivindicaciones 15-19 relativas al empleo del adsorbente empleado según la técnica de las reivindicaciones anteriores para la adsorción de metales, compuestos orgánicos y otros de aguas residuales son conocidas a la vista de los documentos anteriormente citados donde se divulga métodos de preparación de materiales adsorbentes carbonosos a partir de residuos de las frutas como semillas o pieles para su empleo en el tratamiento de aguas residuales, y más concretamente para la eliminación de tintes de naturaleza orgánica. Por tanto se considera que un experto en la materia podría utilizar el adsorbente obtenido por el método reivindicado en las reivindicaciones 1-14 para el tratamiento de aguas residuales tal y como se recoge en las reivindicaciones 15-19. Por tanto dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva (Art. 8.1 Ley Patentes).

Con respecto a la reivindicación 20 esta se refiere a las partículas de carbón microporoso definido en términos de procedimiento de preparación. Esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. Sin embargo, tales requisitos no se cumplen en este caso ya que las características técnicas del producto obtenido no difieren de las características del producto obtenido en el documento D01. Por lo tanto, dicha reivindicación no es nueva a la vista del estado de la técnica conocido. (Art. 6.1 Ley Patentes).