



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 390 308**

(21) Número de solicitud: 201100422

(51) Int. Cl.:
C01G 49/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C02F 1/70 (2006.01)
B01D 53/58 (2006.01)
C01B 3/06 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **11.04.2011**

(71) Solicitante/s:
DR CANICIO CONSULTING CHEMIST, S.L. f1\$,\$\$! t
75 Bñ é ž+(' % & ''
\$,) +\$'HCF9 @@ ž6 UFW cbUž9G''
...

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2012**

(72) Inventor/es:

CANICIO CHIMENO, Jose Alfonso;
CANICIO BARDOLET, Ruth;
SEMPERE NOMEN, Bernat;
ÁLVAREZ GONZÁLEZ , Nancy;
ONUKI ESTEBAN, Olga y
CAMPAS CASALI, Mª Mercè

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
08.11.2012

(74) Agente/Representante:

No consta

(54) Título: **SUSPENSIÓN DE PARTÍCULAS DE HERRUMBRE VERDE NO ESTEQUIOMÉTRICA.**

(57) Resumen:

Suspensión de nanopartículas no estequiométricas de herrumbre verde.

Las herrumbres verdes (Green Rusts), son sales de hidróxidos dobles laminares de hierro II y III. En su forma estequiométrica aislable, la relación entre hierro II y hierro III es de 2 en carbonato y sulfato y de 3 en cloruro. Se reivindican las aplicaciones de una suspensión de sales de partículas de herrumbre verde no estequiométrica, donde la proporción estructural entre Fe(II)/Fe(III) es mayor que la estequiométrica. Tal suspensión, utilizada en exceso de ión ferroso, posee propiedades extraordinarias diversas a las de sus congéneres estequiométricas. Reduce nitratos a nitrógeno suavemente y nitritos a nitrógeno a velocidad cien veces mayor que los compuestos estequiométricos que las reducen a amonio. Reduce el agua a hidrógeno y el nitrógeno gás hasta amoníaco en medio acuoso y temperatura y presión ambientes con rendimiento del orden del 50%. Se reivindica su aplicación en síntesis química general y en remediación medioambiental, en la producción de hidrógeno y la producción de amoniaco.

Suspensión de partículas de herrumbre verde no estequiométrica

5	Descripción
<u>Sector de la técnica</u>	
10	<p>La invención se encuadra en los sectores de la síntesis química y la producción industrial de combustibles, Hidrógeno y Amoníaco¹, fertilizantes y en general de la obtención industrial, por reducción química, de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos.</p>
15	<p>La invención se encuadra asimismo, en el sector de la nanotecnología, la remediación medioambiental, el tratamiento y potabilización de aguas y la Ecotecnología en general.</p>
20	<p>La invención contempla como objeto la reducción química de sustancias mediante un reactivo formado por micro o nano partículas de herrumbre verde no estequiométrica en suspensión acuosa, en suspensión en disolvente, o absorbidas sobre un soporte sólido en fase sólida. El reactivo es preparado desde materias primas (hierro ferroso y hierro férrico) ubicuas y asequibles y resulta de fabricación fácil, simple y muy económica. Debe entenderse por herrumbre verde una sal de hidróxido doble laminar ferroso férrico (<i>Layered Double Hydroxide</i>), donde la relación estructural entre hierro (II) y hierro (III) es superior a la estequiométrica, usual, aunque no exclusivamente, superior a 2, aunque dependiendo de la sal.</p>
25	<p>Tal suspensión es capaz de reducir de suerte rápida y específica, compuestos que, de ordinario, no son susceptibles de tal reducción rápida, económica y específica, o lo son en condiciones mucho más drásticas y energéticamente mucho más onerosas.</p>
30	<p>Específicamente, la invención se aplicará a los tratamientos de agua para eliminar nitratos y especialmente nitritos y por ende, a procesos de tratamiento de agua para eliminación de excesos de nitratos y nitritos mediante su conversión en nitrógeno gas. En suma a la potabilización, a la depuración de aguas residuales para vertido a cauce publico, la remediación de acuíferos, lagos y embalses contaminados, la reutilización de las aguas urbanas y de las empleadas en acuicultura y a la destrucción de los residuos de tratamiento de las plantas de desnitrificación por membrana.</p>
35	<p>Específicamente, la invención se aplicará a la producción de hidrógeno por descomposición de agua mediante luz solar o mediante otros dispositivos en los que la energía global precisa para descomponer el agua sea inferior a la necesaria para hacerlo directamente por electrolisis.</p>
40	<p>Específicamente, la invención se aplicará a la producción de amoníaco por reducción del nitrógeno molecular del aire en condiciones en extremo mas suaves y menos energéticamente onerosas que en el proceso de Haber</p>
45	

¹ La oxidación del amoníaco mediante oxígeno del aire puede conducir a nitrógeno y agua mediante la reacción redox, $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Esta reacción, producida en una célula de combustible, libera energía eléctrica susceptible de ser utilizada para todo tipo de aplicaciones incluso motrices (coche de amoníaco) o para la obtención de energía térmica de suerte idéntica y alternativa al uso de hidrógeno para los mismos fines según la reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

y Bosch de síntesis del amoníaco. La suspensión reductora para la que se solicita protección legal en todas sus formas de uso, es capaz de reducir el nitrógeno gas disuelto en el agua, aún a temperatura y presión ambientales, con rendimiento del orden del 50 %. Se producen hoy del orden de cien millones de toneladas anuales de amoníaco mediante el proceso de Haber y Bosch. El procedimiento de Haber y Bosch de producción de amoníaco opera por reacción del nitrógeno gas del aire con hidrógeno, obtenido este de la reacción de vapor de agua antaño con carbón al rojo y hoy por "steam reforming" del metano, pero a presiones de entre 500 y 1000 atmósferas y temperaturas de 500-600º C., para obtener un rendimiento por paso del 17 %. La dicha síntesis de Haber y Bosch permite alimentar – mediante la fabricación de abonos nitrogenados - al 50 % de la humanidad al coste de consumir del orden del 5% de gas natural (CO₂ a la atmósfera) y del consumo de del orden del 2 % del consumo mundial de energía.

El procedimiento para el que se solicita protección legal de reducción del nitrógeno del aire con la suspensión de partículas de herrumbre verde no estequiométrica opera a presión y temperatura ambientales con rendimiento del orden del 50 %.

Estado de la técnica

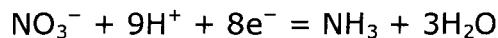
a) eliminación de nitratos y nitritos del agua por conversión en nitrógeno gas.

La legislación europea permite un máximo de 50 ppm de nitrato en agua de uso de boca. Existen al presente, diversos procedimientos conocidos para la eliminación del exceso de nitratos disueltos en agua: destilación, intercambio iónico, ósmosis inversa y numerosos procesos biológicos en los que se eliminan los nitratos mediante microorganismos cultivados en al agua a tratar. Empero, ninguno de los procedimientos es, en realidad, totalmente satisfactorio y eficiente y la eliminación económica de nitratos del agua, a gran escala, constituye aún un problema solo parcialmente resuelto.

Una alternativa es la reducción química del nitrato a nitrógeno elemental



Sin embargo, la reducción química del nitrato no transcurre de forma unívoca; a menudo el producto de reducción no es el nitrógeno gas elemental sino que conjunta o alternativamente, se produce un producto nitrogenado aún mas tóxico que el nitrato: el amoniaco, NH₃, según:



El amoniaco es un producto extremadamente tóxico e indeseable en agua, por lo que si la reducción química del nitrato no transcurre de forma unívoca hasta nitrógeno gas, inocuo, la reducción química de los nitratos agrava en realidad el problema de la toxicidad del agua derivada de la presencia de aquellos. La toxicidad del producto de reducción, el amoniaco, es mucho mayor que la del producto a eliminar: el ion nitrato.

5 Esta es la circunstancia que ha limitado el uso de la reducción química para la eliminación de nitratos: la ausencia de procedimientos de
 10 remediación a escala industrial que permitan su reducción directa y unívoca a nitrógeno gas. En tal escenario de la técnica, la aplicación de reducción química como medio de eliminación de nitrato, implica y conlleva la eliminación del amoniaco simultáneamente producido, lo que complica el procedimiento de depuración. Así, la reducción química, al estado de la
 15 técnica actual, es muy poco utilizada en el tratamiento de aguas en cuanto a la eliminación de nitratos se refiere. La clave pues de la posibilidad de uso de la reducción química para la remediación de aguas con exceso de contenido en nitratos, radica en la invención de un procedimiento selectivo de reducción - un reductor selectivo - de nitratos a nitrógeno gas sin formación de amoniaco.

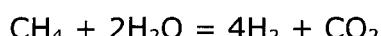
La suspensión - en todas las formas de actuación reivindicadas- de herrumbre verde no estequiométrica, reduce en cinco minutos cantidades del orden de 2 mM/l de nitritos a nitrógeno gas.

20 Los nitratos en exceso en el agua, son susceptibles de ser convertidos cuantitativamente en nitritos mediante arte conocido², o también - a velocidad menor y con limitaciones en la concentración - mediante la suspensión de herrumbre verde no estequiométrica. La reducción de los
 25 nitritos obtenidos por uno u otro procedimiento, o por otro arte público conocido, mediante la suspensión de partículas objeto de solicitud de protección legal, conduce cuantitativamente a nitrógeno gas.

b).- obtención de Hidrógeno.

30 El Hidrógeno, ha sido reivindicado como el combustible ideal para combatir el cambio climático debido a la acumulación atmosférica de CO₂, sin renunciar al uso extendido de máquinas de combustión interna. Es la obvia alternativa no contaminante al uso de combustibles fósiles.

35 Que el agua puede ser reducida produciendo hidrógeno, no es en sí novedad tecnológica ninguna. La electrolisis, por ejemplo, descompone el agua en sus componentes Oxígeno e Hidrógeno. Ello, no obstante, resulta caro y en realidad, en atención al origen fósil de la inmensa mayor parte de la energía eléctrica, para nada resuelve el problema de las emisiones de CO₂ si el hidrógeno no se obtiene mediante energía nuclear o renovable. El
 40 método principal de obtención de hidrógeno es el *steam reforming* del gas natural: del metano. Obviamente, el procedimiento,



45 implica que el metano sea oxidado a CO₂; consecuentemente el hidrógeno así producido no palia el problema de las emisiones de CO₂.

Reductores potentes como los metales alcalinos y alcalinotérreos y algunos metales finamente divididos reducen el agua. La semireacción de descomposición del agua en hidrógeno es:

² Por ejemplo, mediante la patente PE 2 250 006 por "Procedimiento de eliminación de nitratos del agua por reducción a nitrógeno gas" de la peticionaria dr. canicio consulting chemist, (2004)



- 5 Consecuentemente, desde un punto de vista termodinámico cualquier reductor de potencial redox inferior a -0,824 V (por ejemplo inferior a -1V) podría descomponer el agua produciendo hidrógeno. Ocurre sin embargo, que la obtención de tales elementos metálicos consume aún mayor energía eléctrica (por razón del potencial y consumo necesario para su generación como metales) que la propia obtención de H₂ directa del agua.

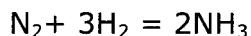
10 Para la电解sis del agua, por procedimientos convencionales, la energía precisa es -820 mV (cátodo) más la precisa para la oxidación anódica: H₂O -2e⁻ = ½ O₂ + 2OH⁻, que es de 1230 mV; un total de 2050 mV. Puesto que la obtención de un mol de H₂ supone el consumo de 2 x 15 96500 coulombios, la energía mínima termodinámica es de 0,055 Kw.-h /mol o 2,45 Kw.-h /m³. En realidad, los valores prácticos son de 3,5 a 4 Kw.-h /m³ con un coste actual del orden de 0,35 a 0,4 €/m³ de hidrógeno.

15 Así pues, la obtención masiva de hidrógeno sin dependencia de los combustibles fósiles (y generación simultánea de CO₂ asociada) o desde el agua a coste razonable, sigue pendiente al estado actual de la técnica.

20 c).- reducción de nitrógeno gas del aire a amoníaco.

25 Sin producción de fertilizantes, la mitad de la Humanidad no existiría. Se puede decir que la mitad de las proteínas que conforman nuestro cuerpo proceden de una planta de Haber y Bosch de producción de amoníaco, intermedio clave para la fabricación de fertilizantes. Efectivamente la fijación natural de nitrógeno atmosférico en el área de cultivo disponible se cifra en cantidad suficiente para alimentar unos 3000 a 3500 millones de personas. La población del planeta está en 6500 millones gracias al aporte de nitrógeno no molecular (fijado, reducido u oxidado) del proceso de Haber y Bosch.

30 El proceso Haber y Bosch opera haciendo reaccionar nitrógeno del aire con hidrógeno (hoy obtenido por *reforming de vapor* del metano, (CH₄+ 2H₂O = CO₂ + 4H₂) a alta temperatura según:



35 Sin embargo el proceso Haber-Bosch, sin duda uno de los más, si no el más importante, de entre los logros tecnológicos de la Humanidad, presenta el inconveniente del altísimo coste energético de la reducción de nitrógeno molecular a amonio. Efectivamente, la alta estabilidad de la molécula de dinitrógeno, conlleva que sus reacciones precisen una elevada energía de activación. El proceso Haber-Bosch opera a alta temperatura (500-600°) y alta presión (500-1000 atm.). La consecuencia es que los 100 millones de toneladas de amoníaco producidas anualmente por el proceso, consumen entre el 3 y 5 % de la producción de gas natural y del orden del 1 al 2% del total de energía disponible por la Humanidad. El coste energético de los fertilizantes, de aplicación necesaria para conseguir un rendimiento por hectárea aceptable en los cultivos de biocombustibles (etanol, biodiesel), hace que en la realidad práctica, excepto para el cultivo de la caña de azúcar, el balance total de la energía renovable obtenida por

los cultivos energéticos sea nulo cuando no negativo si se contabiliza el consumo energético de la producción de fertilizantes. Si no se utilizan fertilizantes, el cultivo no es económicamente rentable.

La situación cambiaría radicalmente si pudieran conseguirse fertilizantes a bajo coste energético.

La revolución tecnológica que supone el hallazgo de las propiedades reductoras de las partículas de herrumbre verde no estequiométricas usadas en suspensión acuosa, de otro medio o soportadas sobre sólidos, va mucho más allá. Efectivamente, el amoníaco es un depósito de energía química comparable al gas natural. Cuando oxidado -quemado- en condiciones adecuadas, produce como subproductos, además de energía, nitrógeno gas y agua, compuestos totalmente compatibles con el medio ambiente y que no producen calentamiento planetario por emisión de CO₂. Así, además de obviar la producción de CO₂ y el consumo energético asociado, el nuevo procedimiento de obtención de amoníaco – en mucho más económico- permite a priori prever la aplicación del amoníaco, obtenido del nitrógeno gas en condiciones ambientales, a la generación de energía motriz, térmica y eléctrica (células de combustible amoníaco-aire).

La suspensión de partículas de herrumbre verde no estequiométrica, para cuyo uso como reductor en síntesis se solicita protección legal, reduce el nitrógeno molecular a amoníaco aún a presión y temperatura ambientales con un rendimiento del orden del 50%. Se especula con que los hidróxidos dobles laminares que constituyen la herrumbre verde no estequiométrica, adsorberían el nitrógeno molecular en los espacios interlaminares. En ausencia de oxidantes, este nitrógeno adsorbido reaccionaría probablemente con el hidrógeno producido por la reducción del agua por las partículas, también adsorbido en el propio espacio laminar del agua, para rendir amoníaco en un proceso paralelo al que ocurre sobre el catalizador de Haber y Bosch pero en medio acuoso, a temperatura y presión ambientales o prácticamente ambientes.

La revolución que esta reacción presenta para la industria de fertilizantes es evidente: se obvia el consumo energético derivado de las drásticas condiciones en que opera el proceso Haber-Bosch; la consecuencia primera sería una mayor economía energética en la producción de amoníaco y una disminución drástica de la producción de CO₂ asociada. La segunda, el que los cultivos energéticos (biodiesel, etanol) pudieran tener realmente un balance positivo en energía renovable. La tercera, para nada menos importante una producción ecológica y económica no energéticamente onerosa de amoníaco, abre la puerta al uso del tal amoníaco como combustible para generación de energías eléctrica, motriz y térmica.

Problema técnico planteado:

La invención del nuevo reactivo tiene su aplicación en la resolución de diversos problemas técnicos. La invención de la suspensión supone una nueva técnica en potabilización, descontaminación y química ambiental. En concreto en la remediación y potabilización de aguas contaminadas por nitratos que directa o indirectamente (con reducción previa a nitrito por arte conocido o no) son convertidos por la suspensión de micro o nanopartículas de herrumbre verde no estequiométrica, en nitrógeno gas.

La invención tiene su aplicación en la producción económica y simple de hidrógeno gas desde agua y es aplicable tanto al desarrollo de dispositivos de conversión directa de luz solar en hidrógeno gas como al de otros dispositivos en los que la energía global precisa para descomponer el agua sea inferior a la necesaria para hacerlo directamente por electrolisis. La invención de la suspensión reductora para la que se solicita protección legal, supone una nueva técnica en producción de energía alternativa a las actuales e ineficientes células solares o de hidrógeno como combustible. En tal contexto, la reducción fotoquímica mediante luz solar³, del Fe⁺³ a Fe⁺² es tanto un fenómeno natural en lagos y océanos⁴, como arte químico conocido y descrito⁵. Consecuentemente, la invención de la suspensión de partículas de herrumbre verde no estequiométrica, para la que se reivindica protección legal, abre la puerta una nueva generación de dispositivos de producción directa de hidrógeno operando con luz solar, sin que el uso de la luz solar como reductor del Fe⁺³ a Fe⁺² sea inherente sino accesoria al proceso global de descomposición económica del agua para obtener hidrógeno.

La invención tiene su aplicación en la producción de amoníaco (fertilizantes y combustibles) desde aire resolviendo el problema del coste energético de su producción mediante el procedimiento, casi centenario, de Haber y Bosch. La consecuencia es que minimiza el coste de producción de alimentos y cultivos energéticos, y mejora, por ende, la eficacia en cuanto a balance de energía renovable se refiere de los cultivos energéticos. La invención resuelve también el problema técnico de obtener combustibles para máquinas térmicas cuya combustión no genere, ni directa ni indirectamente CO₂.

30

³ la energía precisa para generar el hidrógeno por descomposición de agua mediante la suspensión reductora de herrumbre verde no estequiométrica proviene del cambio energético asociado a la variación de la proporción Fe⁺²/Fe⁺³, a favor del hierro III en la herrumbre verde; la luz solar reduce el Fe⁺² a Fe⁺³ y puede regenerar la proporción inicial; el resultado la conversión de luz solar en combustible: hidrógeno.

⁴ **A)** LAGLERA LUIS M.; VAN DEN BERG, CONSTANT. M. *Wavelength dependence of the photochemical reduction of iron in arctic seawater*. Environmental science & technology 2007, **41**, (7), pp. 2296-2302 . **B)** R. H. Colienne, *Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes*. Limnol. Oceanogr. **28** (1), 1983, pp 83-100. **C)** M. Díez-Ercilla, E. López-Pamo, E. Santofimia y F.J. Sánchez-España. Foto-reducción de Fe(III) en aguas ácidas de mina de la Faja Pirítica. *Boletín Geológico y Minero*, 117 (Núm. Monográfico Especial): 551-556.(2006)

⁵ **A)** Gopala Rao, G. Aravamudan and N. C. Venkatamma. Estimation of ferric salts through photochemical reduction with oxalic and lactic acids. *Fresenius's journal of Analytical Chemistry* 146,(3) pp 161-166 (1955). **B)** J. H. BAXENDALE AND N. K. BRIDGE. THE PHOTOREDUCTION OF SOME FERRIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTION. *The Journal of Physical Chemistry*, **59**, pp 783-88, (1955). **C)** Anas Ansari, Jose Peral, Xavier Domenech & Rafael Rodriguez-Clemente. OXIDATION OF HSO₃⁻ IN AQUEOUS SUSPENSIONS of α-Fe₂O₃, β-FeOOH, α-FeOOH AND γ-FeOOH IN THE DARK AND UNDER ILLUMINATION. *Environmental Pollution*, Vol. 95, No. 3, pp. 283-288, 1997

Memoria descriptiva de la invención

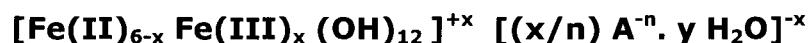
5

La presente invención, se refiere al hallazgo y aplicaciones de una suspensión reductora capaz, entre otras transformaciones, de eliminar los nitratos y especialmente los nitritos disueltos en agua aún en alta dilución, convirtiéndolos en nitrógeno gas, de reducir el agua a hidrógeno y el nitrógeno gas, a amoníaco y realizar todo tipo de reducciones químicas de compuestos orgánicos e inorgánicos en masa (síntesis) o en alta disolución (remediación mediomabiental). Esta suspensión de micro o nanopartículas, se obtiene de la interposición en condiciones y proporciones específicas que luego se detallan, de una mezcla cationes Fe^{+2} (ferroso) y Fe^{+3} (férrico) aportados por óxidos, hidróxidos o sales ferrosas y óxidos, hidróxidos o sales férricas. Asimismo, puede utilizarse solo ion ferroso que es cuantitativamente oxidado a ion férrico, en concentración controlada, por el oxígeno disuelto presente en el agua cuando el pH es ligeramente alcalino

Asimismo, tal mezcla de cationes Fe^{+2} (ferroso) y Fe^{+3} (férrico) pueden ser generados mediante electroxidación anódica de ánodos de hierro, en presencia de cantidades controladas de oxígeno disuelto en agua. Alternativamente trabajando en condiciones anóxicas, el Fe^{+3} , puede ser aportado por sales férricas o sus óxidos e hidróxidos.

Es conocido que en medio acuoso y a pH alcalino, incluso próximo a la neutralidad, el ion ferroso (Fe^{+2}) es rápidamente oxidado a ion férrico (Fe^{+3}) por el oxígeno disuelto en el agua. Empero, en tal zona de pH y en presencia de aniones cual cloruro, sulfato, carbonato o aniones orgánicos y de suficiente cantidad de iones OH^- para inducir su precipitación, el producto obtenido no es una mezcla de óxidos o hidróxidos ferrosos y férricos, sino determinado tipo de compuestos verde-azulados denominados genéricamente "herrumbres verdes" (*green rusts, GR's*) que químicamente son hidróxidos complejos (hidróxidos dobles laminares) de Fe^{+2} y Fe^{+3} . Tales productos se han identificado en la herrumbre del hierro y acero producida en medio anóxico y presentan la fórmula empírica genérica,

35



Donde x es el número de átomos por molécula de herrumbre verde de Fe^{+3} ; A, un anión (cloruro, sulfato, o carbonato usualmente o un anión de ácido orgánico), n la carga de tal anión y "y" un número determinado (en general entre 2 y 4) de moléculas de agua de solvatación del anión.

Tales compuestos (vid figura 2, diagrama de Pourbaix del hierro en presencia de carbonato) son en realidad productos de transición entre ambos estados estables de oxidación de hierro: el ión ferroso (Fe^{+2}) y los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos férricos (Fe^{+3}). Así, tales hidróxidos complejos de Fe^{+2} y Fe^{+3} resultan nada estables al devenir, en contacto con el oxígeno atmosférico, u otros oxidantes, hidróxidos dobles más oxidados - estequiométricos o trans estequiométricos si conservan la estructura de hidróxido doble laminar - y finalmente, por oxidación a fondo, óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos férricos: lepidocrita (FeOOH), gohetita (FeOOH), óxido férrico (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) son los más comunes. Así, los

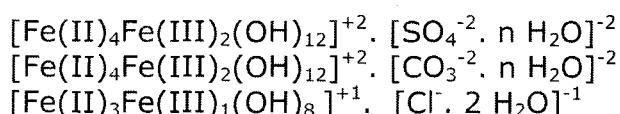
hidróxidos complejos de Fe^{+2} y Fe^{+3} son pues productos fácilmente oxidables y en consecuencia, altamente reductores.

5 A pesar de su inestabilidad aparente, esta estructura de hidróxido complejo Fe(II)-Fe(III) ha sido identificada recientemente en el mineral natural *Fouquerita* encontrado en sedimentos anóxicos. Químicamente, los carbonatos, sulfatos, cloruros u otras sales de hidróxidos complejos de Fe(II)/Fe(III) (y en general de dos metales, uno divalente y el otro trivalente) se conocen como "Layered Double Hydroxides- LHD's": hidróxidos dobles laminares

10 Tales hidróxidos dobles laminares (LDH's) y en especial sus micro y nanopartículas, están siendo ampliamente estudiados en vista a su posible uso como absorbentes de contaminantes del agua, absorbentes de gases, catalizadores, encapsulado de fármacos, aditivos para polímeros (absorción 15 de la radiación infrarroja en invernaderos), retardadores de llama, antioxidantes de PVC y colorantes y pigmentos, precursores de nuevos materiales magnéticos, etc..

20 Las propiedades generales de los hidróxidos dobles laminares -LHD's- y por tanto de las herrumbres verdes (GR's), provienen de su estructura referible a la de la Piroaurita (Figura 1); se alternan capas de metales hidroxilados cargadas positivamente, $[\text{Fe(II)}_{6-x} \text{Fe(III)}_x (\text{OH})_{12}]^{+x}$ y capas de aniones hidratados. $[(x/n) \text{A}^{-n} \text{ y } \text{H}_2\text{O}]^{-x}$. Ello es consecuencia de que algunos (en concreto un número x) iones ferrosos de las capas octaédricas 25 de Fe(OH)_2 , es sustituido por iones férricos Fe^{+3} ; la carga de cada Fe^{+2} es neutralizada en la molécula por dos hidroxilos (OH^-), pero al ser substituido un Fe^{+2} por un Fe^{+3} , el equilibrio de cargas se rompe y la capa octaédrica $[\text{Fe(II)}_{6-x} \text{Fe(III)}_x (\text{OH})_{12}]^{+x}$, queda cargada positivamente. Esta carga de la 30 capa es neutralizada mediante la intrusión de aniones en el espacio interlaminar (entre capas) y de moléculas de agua de solvatación.

35 La proporción $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ analizada en las diferentes sales de hidróxidos complejos estables de Fe(II)-Fe(III), condiciona una determinada fórmula para cada uno de los llamados "compuestos estequiométricos"⁶; en concreto y para el sulfato, carbonato y cloruro de herrumbre verde la fórmula estequiométrica es:



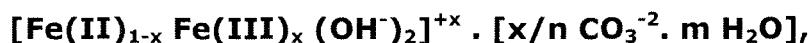
40 Sobre estos compuestos "estequiométricos"⁷ se ha focalizado la inmensa mayor parte de los estudios estructurales, de aplicación y propiedades de los hidróxidos dobles laminares (LDH's) de Fe(II)-Fe(III). Empero los productos aislados presenten invariablemente las proporciones estequiométricas⁸, del estudio de las curvas de variación del potencial redox

⁶ J.-M.R. Genin, Ph. Refait, L. Simon and S.H. Drissi. *Hyperfine Interactions* 111 (1998) 313-318

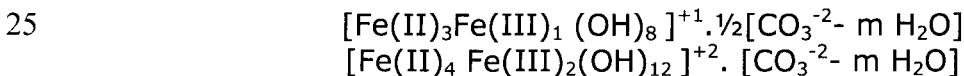
⁷ Debe entenderse por estequiométrico que la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ sea de 2 para sulfato, 2 para carbonato y 3 para el cloruro de los hidróxidos complejos Fe(II)-Fe(III) o herrumbres verdes (*green rusts*- GR's)

⁸Con la excepción de productos obtenidos por oxidación electroquímica $[\text{Fe(II)}_3 \text{Fe(III)}_1 (\text{OH})_{12}]$ vid. Sagon, G.; Lecomte, S.; Chausse, A.; Messina, R. *A Raman and*

en la oxidación progresiva de suspensiones de Fe(OH)_2 , se colige – y es ello refrendado por diversos autores – la existencia de hidróxidos complejos, de Fe(II)-Fe(III) no oxidados “no estequiométricos” dónde la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ no es 2 sino mayor que 2 (3 o 5, o valores fraccionarios). Efectivamente, Murad & Taylor⁹ reivindican para un carbonato de herrumbre verde obtenido por el procedimiento modificado de Taylor¹⁰ la fórmula no “estequiométrica” $[\text{Fe(II)}_3\text{Fe(III)}_1(\text{OH})_8]^{+1} \cdot 1/2 [\text{CO}_3^{-2}]$, dónde $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = 3$.¹¹ De la misma suerte, Drissi, Refait, Abdelmoula y Génin¹² oxidando progresivamente al aire libre una suspensión de Fe(OH)_2 , detectan en la curva potencial redox / grado de oxidación, un punto de inflexión que atribuyen a la transformación de carbonato de hidróxido complejo “no estequiométrico” a carbonato estequiométrico. Mas recientemente, el propio equipo de Génin concluye¹³ que contrariamente a la herrumbre verde sulfato, la herrumbre verde carbonato admite una composición variable de fórmula general



Dónde m es un número variable de moléculas de agua de solvatación del anión, n, la carga del carbonato (-2) y x, el coeficiente de átomos de Fe^{+3} , que puede oscilar entre $0,25 < x < 0,33$, que correspondería a las composiciones:



Por supuesto, la diversa proporción $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ en los hidróxidos complejos Fe(II)-Fe(III) afecta a la estructura y propiedades de tales especies.

Todo este arte previo descrito, incitó a la peticionaria a ensayar el uso de suspensiones de sales de herrumbres verdes no estequiométricos ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} > 2$) como reductores.

Sorprendente y muy afortunadamente, el resultado no fue tan solo un aumento espectacular en la velocidad y capacidad de reducción de las herrumbres. Las herrumbres verdes no estequiométricas en exceso de Fe^{+2} , conducían a productos finales de reacción específicos diversos a los producidos por sus congéneres estequiométricas y en condiciones muchísimo mas suaves: los nitritos eran reducidos muy rápidamente a

infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way. Corrosion Science, Leeds, 43, (9), p.1739-1749, 2001.

⁹ E. MURAD AND R. M. TAYLOR. *THE MOSSBAUER SPECTRA OF HYDROXYCARBONATE GREEN RUSTS. Clay Minerals* (1984) 19, 77-83

¹⁰ TAYLOR R.M. *Stabilization of colour and structure in the pyroaurite-type compounds Fe(II)Fe(III)Al(III)-hydroxycarbonates. Clay Miner.* 17, 369-372. (1982)

R. M. TAYLOR. *FORMATION AND PROPERTIES OF FE(II)FE(III) HYDROXY-CARBONATE AND ITS POSSIBLE SIGNIFICANCE IN SOIL FORMATION. Clay Minerals* (1980) 15, 369-382.

¹¹ Esta fórmula empírica equivale a $[\text{Fe(II)}_{4,5}\text{Fe(III)}_{1,5}(\text{OH})_{12}]^{+1,5} \cdot 3/4 [\text{CO}_3^{-2} \cdot \text{y H}_2\text{O}]^{-1,5}$ y por ende a $[\text{Fe(II)}_3\text{Fe(III)}_1(\text{OH})_8]^{+1} \cdot 1/2 [\text{CO}_3^{-2} \cdot \text{y H}_2\text{O}]^{-1}$

¹² S.H Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula y J.M.R. Génin. *The preparation and termodinamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (Green Rust I); Pourbaix diagram of Iron in Carbonate containing aqueous media. Corrosion Science,* 37, (12) pp. 2025-2041, (1995)

¹³ C.Ruby, R.Aïssa, A.Gehin, J. Cortot, M. Abdelmoula y J.M. Génin. *Green Rust synthesis by coprecipitation of Fe(II)-Fe(III) ions and mass balance diagram. C.R. Geoscience,* 338, 420-432 (2006)

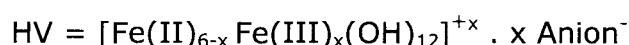
nitrógeno gas y no a NH_3 . El agua era descompuesta en hidrógeno aún en frío; finalmente, en ausencia de oxidantes, el nitrógeno disuelto en el agua devía parcialmente amoníaco a presión y temperatura ambientales y en medio acuoso.

En todo caso, cual fuere la causa última del diverso comportamiento de las micro y nanopartículas de herrumbre verde no estequiométrica respecto a las estequiométricas, la realidad experimental, la invención, confirma la diferencia y reivindica la protección legal de su producción y aplicaciones.

La tecnología para la que la peticionaria solicita protección legal utiliza micro y nanopartículas de sales cualesquiera de herrumbres verdes, no estequiométrica y un exceso de catión Fe^{+2} , que condiciona, controlando que la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ sea alta, la naturaleza no estequiométrica de las partículas sintetizadas a la vez que aporta – en el proceso de oxidación de las formas no estequiométricas hasta formas estequiométricas- la materia prima para un posible cambio estructural de rómbico a hexagonal de las herrumbres verdes.

La peticionaria ha hallado en el comportamiento de las micro y nanopartículas de herrumbres verdes no estequiométricas, cuando usadas conjuntamente con un exceso de hierro ferroso, insólitas propiedades reductoras que, por ejemplo, y entre otras, incluyen la reducción de nitratos a nitrógeno gas (y no a amoníaco como sus congéneres estequiométricas) al orden de $0,15 \text{ mMol. l}^{-1} \text{ min.}^{-1}$, reducción más rápida que la propia de los carbonatos y sulfatos de herrumbre verde estequiométricos hasta amoníaco; la reducción de nitrito a nitrógeno a $0,7 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min.}^{-1}$, del orden de 400 veces más rápida que la propia de los de los carbonatos y sulfatos de herrumbre verde estequiométricos¹⁴, que conduce a amonio; la descomposición (reducción) del agua a hidrógeno gas en ausencia de otros oxidantes y la reducción de nitrógeno gas, disuelto en agua, a amoniaco.

La estructura genérica de las micro o nano partículas de herrumbre verde, es,



donde HV, denota herrumbre verde, que será, con la excepción de cuando el anión es cloruro¹⁵, considerada no estequiométrica cuando $x > 2$, y denominada HVNE (herrumbre verde no estequiométrica) y estequiométrica y denominada HVE, cuando $x = 2$. Así, en principio, la semi reacción de oxidación de la herrumbre verde no estequiométrica podría escribirse como,



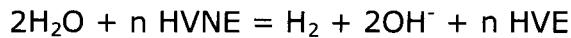
45 Según el exceso molar de forma no estequiométrica utilizado y el número de electrones (n) preciso para la reducción de la forma oxidante a reducir (agua, nitrógeno gas, nitratos, nitritos y sustancias orgánicas e

¹⁴ Hansen, Borggaard, Sorensen. *Evaluation of free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**,(12) pp 2599-2608 (1994)

¹⁵ entonces la fórmula no estequiométrica implica $x > 3$.

inorgánicas) el término final de oxidación de HVNE será herrumbre verde estequiométrica, ($x = 2$)¹⁶ trans estequiométrica¹⁷ o mezcla de hidróxidos de hierro II y hierro III.¹⁸

Por ejemplo, en la nueva técnica propuesta, la reacción de descomposición del agua contemplada es:



donde la verdadera naturaleza química de HVE puede ser herrumbre verde estequiométrica, ($x=2$), trans estequiométrica ($x<2$, pero aún hidróxido doble laminar) o por sobre oxidación (falta de exceso de reactivo) mezcla de hidróxidos ferrosos y férricos. En ningún caso sin embargo la obtención del hidrógeno conlleva el consumo energético derivado de la oxidación del agua a oxígeno como en la电解磁場 conventional del agua. La energía consumida es de -0,82 V para la generación de hidrógeno, más la correspondiente al transito redox de n átomos de Fe^{+2} a Fe^{+3} y viceversa para la regeneración del reactivo. Sin embargo, la forma reductora responsable de la reducción del agua no es propiamente el ion ferroso, Fe^{+2} ni la forma oxidada obtenida el ion férrico Fe^{+3} , aunque, obviamente, toda cesión de un electrón (para hacer posible la reducción) implique el paso de un hierro (II) a un hierro (III). Se trata de transferencias electrónicas entre átomos de Fe^{+2} y Fe^{+3} , componentes estructurales de un hidróxido doble laminar, solvatados con hidroxilos, donde la energía precisa para sus transferencias redox es diversa a la precisa para la conversión de cationes hierro II y III o hidróxidos de hierro II y hierro III.

S.H Drissi, y otros (1995)¹⁹ han descrito el diagrama de Pourbaix para las diversas especies de Fe(II) y Fe(III) incluyendo las herrumbres verdes sal carbonato (Figura 2); entre potenciales redox -200 a -500 mV y pH entre 6,5 y 11, se observa un trapezoide en donde las estructuras termodinámicamente estables son herrumbres verdes, estequiométricas o no. Los datos medidos de las propiedades redox de la suspensión de partículas reductoras no estequiométricas en exceso de Fe(OH)_2 – vid datos en ejemplo primero- presenta potencial redox -735 mV a pH 8,5. Trasladadas las coordenadas, -735 mV, pH 8,5 – al diagrama de Pourbaix de Drissi, se observa que el poder reductor de la suspensión de partículas es el propio del hierro cero, sin que pueda existir el hierro cero en el sistema. De ello, puede inducirse el extraordinario poder reductor de la herrumbre verde no estequiométrica en presencia de exceso de hidróxido

¹⁶ Recuérdese que x significa siempre el término del hierro III en la estructura genérica para las herrumbres verdes $[\text{Fe(II)}_{6-x} \text{Fe(III)}_x (\text{OH})_{12}]^{+x} [(\text{x}/\text{n}) \text{A}^{-n}.y \text{H}_2\text{O}]^{-x}$

¹⁷ Entiéndase por trans estequiométrica, la estructura de herrumbre verde, hidróxido doble laminar, en la que la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ es menor que la estequiométrica (en general <2)

¹⁸ $[\text{Fe(II)}_{6-x} \text{Fe(III)}_x (\text{OH})_{12}]^{+x} - 2e^- = (4-x)\text{Fe(OH)}_2 + (x+2) \text{FeOOH} + (2+x) \text{H}^+$,

¹⁹ S.H Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula y J.M.R. Génin. *The preparation and termodinamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (Green Rust I); Pourbaix diagram of Iron in Carbonate containing aqueous media*. Corrosion Science, 37, (12) pp. 2025-2041, (1995)

ferroso, que pudiera explicar sus insólitas y potentes propiedades objeto de reivindicación de protección legal.

5 La reducción de las especies objeto, (nitrato, nitrito, agua, nitrógeno gas) opera *a priori*, sin aparente intervención redox del hierro (II) libre en exceso. Ello conlleva que las transformaciones Fe(II) a Fe(III), fuente de los electrones transferidos, ocurran en átomos de hierro (II) insertos en estructuras de hidróxido doble laminar: de herrumbre verde estequiométrica, no estequiométrica o trans estequiométrica en exceso de reactivo y exceso de hierro (II) libre en forma de hidróxido ferroso. Ello implicaría que el consumo de energía preciso para la regeneración del reactivo estaría pues acotado por los límites de energía (potencial) del trapezoide de existencia de las herrumbres verdes en el diagrama de 10 Pourbaix de Drissi para el carbonato (Figura 2): en otros términos, el uso de la suspensión de herrumbre verde no estequiométrica, implica una minimización de la energía precisa para la regeneración del reactivo y por ende para la reducción de las especies químicas: opera además en 15 condiciones ambientales de presión y temperatura y es una fuente de energía 20 independiente de cualquier producción de CO₂.

Procedimientos de obtención de la suspensión

25 Los hidróxidos complejos de Fe⁺²/Fe⁺³, herrumbres verdes estequiométricos, han sido históricamente sintetizados mediante diferentes métodos:

- 1.- por oxidación progresiva (O₂) de Fe⁺² en fase soluble a pH constante y menor que 7,7
- 30 2.- por oxidación progresiva (O₂) de Fe(OH)₂ precipitado a pH mayor que 7,7
- 3.- electroxidación de Fe metal
- 4.- por disolución reductiva de hidróxidos férricos (Fe⁺²+ FeOOH)
- 5.- por coprecipitación (Fe⁺² +Fe⁺³ + OH⁻)

35 La naturaleza no estequiométrica de los hidróxidos complejos de Fe(II)-Fe(III) no estequiométricos, objeto del presente invento, se obtiene cuidando que en el transcurso de la precipitación del hidróxido complejo la relación Fe⁺²/Fe⁺³, esté lo mas alejada posible de la estequiométrica que es usualmente Fe⁺²/Fe⁺³ =2. En realidad, se trata de potenciar la existencia de las formas, no estequiométricas (Fe⁺²/Fe⁺³)>2 mediante el uso de un gran exceso de hidróxido ferroso excepto en el caso de obtención por electroxidación, en el que, precisamente, se controla la justa proporción de hierro férrico. La estrategia general utilizada es potenciar la formación de 40 estructuras Fe⁺²/Fe⁺³>2, inmaduras y no formalmente estequiométricas con relaciones Fe⁺²/Fe⁺³ entre 3 y 5 o mayores y exceso de Fe (II) libre (hidróxido ferroso a pH >8,2)

50 Una alternativa para ello es mantener en la síntesis, en todo momento, una alta concentración de Fe⁺² de suerte que Fe⁺²/Fe⁺³, sea siempre >2; en otros términos ello implica un amplio exceso de catión Fe⁺² frente a la proporción Fe⁺²/Fe⁺³>2. Tal exceso de Fe⁺², continua presente en la suspensión final de nanopartículas de herrumbre verde no

estequiométrica, promueve el mecanismo de intercambio aniónico en el espacio interlamínar de la nanopartícula con el oxidante al favorecer la precipitación de sales ferrosas insolubles del anión saliente y aporta, probablemente, el Fe^{+2} preciso para la reorganización de las células rómbicas en hexagonales sin que este extremo haya sido comprobado mediante difracción de Rayos X.

La oxidación lenta y por aire de soluciones de Fe^{+2} o suspensiones de Fe(OH)_2 presenta, como procedimiento de preparación de la suspensión de partículas reductoras, el inconveniente de la dificultad de medir exactamente la cantidad real de oxígeno absorbida de un flujo controlado de aire u O_2 y por tanto de la relación exacta $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ que se está utilizando. Pese a ello es perfectamente factible si se toma la precaución de sellar el reactor a la entrada de oxígeno y medir – y controlar - el oxígeno contenido en el agua, dosificando el Fe^{+2} en consecuencia para obtener la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ adecuada.

La peticionaria ha obtenido buenos resultados en la obtención de suspensiones no estequiométricas de herrumbres verdes mediante la adición controlada y paulatina de Fe^{+3} sobre una solución anóxica y neutralizada a pH 7 con carbonato sódico, de Fe^{+2} en amplio exceso estequiométrico, del orden de entre diez y quince veces. Acabada la neutralización se procede a la adición paulatina de Fe^{+3} en forma de sulfato. Acabada la adición de Fe^{+3} , se adiciona base hasta el salto de pH que indica la completa precipitación de todas las especies metálicas; la relación $\text{OH}^-/\text{Fe}_{\text{total}}$ suele ser del orden de 2,3 respecto al hierro total dependiendo del valor de x (proporción de hierro 3).

El procedimiento para el que la peticionaria solicita protección legal utiliza para fabricar la suspensión de nanopartículas de herrumbre verde no estequiométricas una proporción no estequiométrica de sales, óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos de Fe^{+2} y Fe^{+3} que rinda una relación entre Fe^{+2} y Fe^{+3} de preferencia entre 6 y 12, añadiendo la cantidad de base precisa para la formación de la herrumbre verde no estequiométrica mediante carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos u óxidos de preferencia alcalinos o alcalinotérreos.

La peticionaria ha obtenido asimismo suspensiones de partículas de herrumbre verde no estequiométrica por oxidación anódica electroquímica de ánodos de hierro metálico en condiciones controladas de potencial redox en el ánodo (de concentración de oxígeno). El procedimiento se basa en la oxidación anódica de un ánodo de hierro a hidróxido ferroso mediante la aplicación de potencial eléctrico. En condiciones controladas de concentración de oxígeno en el agua, una parte alícuota de tal hidróxido ferroso es oxidado a férrico; la interposición de ambos hidróxidos, ferroso y férrico, en proporciones controladas, rinde, a pH alcalino suficiente para precipitar todas las especies, partículas de herrumbre verde no estequiométrica, en exceso de hierro (II) libre en forma de hidróxido ferroso, susceptibles de realizar todas las reacciones anteriormente descritas como propias de la suspensión para la que solicita protección legal.

Así pues, la peticionaria solicita protección legal para una suspensión acuosa de nanopartículas de sales de herrumbre verde no estequiométrica caracterizada por:

- 5 1.- que la suspensión puede ser utilizada directamente como tal o las partículas separadas del agua mediante procedimientos químico físicos cual filtración, ultrafiltración, evaporación en todas sus formas, secado etc.., y conservadas en estado sólido para ser usadas, dispersas de nuevo en un solvente no acuoso o adsorbidas sobre un soporte sólido. El aislamiento de las partículas exige su conservación en ambiente anóxico, al vacío o en un gas inerte, puras o adsorbidas sobre sustancias en general hidroxiladas, cual la glicerina o adsorbentes hidroxilados.
- 10 2.- que las nanopartículas obtenidas en la suspensión muestran en su mayor parte una composición química no estequiométrica, entendiendo por tal que la proporción en ellas de Fe^{+2} respecto a Fe^{+3} , es superior a la correspondiente estequiométrica para las diversas sales cloruro, carbonato, sulfato y en general de aniones orgánicos o inorgánicos. En general, superior a $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = 2$ (mayor que 3 en el caso de cloruro) y usualmente 3,5 o mayor
- 15 3.- que el tamaño de estas partículas es micro o nanometrico, dependiendo de la velocidad y condiciones de su precipitación en caso de preparación por precipitación conjunta de Fe(II) y Fe(III) en gran exceso de Fe(II) y cantidad de Fe(III) controlada y de la intensidad eléctrica aplicada en el caso de obtención por electroxidación de ánodos de hierro en condiciones controladas de pH y concentración de oxígeno
- 20 4.- que son obtenidas por precipitación por base y en presencia de aniones de una interposición de sales, óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos ferrosos y férricos, de suerte que la proporción molar inicial $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ es entre 5 y 20
- 25 5.- que alternativamente pueden ser obtenidas por electroxidación de ánodos de hierro en condiciones controladas de potencial redox en presencia de aniones.
- 30 6.- que la suspensión de micro o nanopartículas de herrumbre verde, contiene un exceso de Fe^{+2} , en forma de catión libre, hidróxido ferroso o sales básicas complejas, que facilita (precipitando como sal ferrosa insoluble del anión interlaminar) el intercambio de los oxidantes por el anión en el espacio interlaminar de las micro o nanopartículas, al mismo tiempo que, probablemente, suministra el exceso de Fe^{+2} preciso para que se opere la transformación de las celdas no estequiométricas en estequiométricas. El exceso recomendable de hierro (II) libre (no adscrito o estructural de la herrumbre verde) es de entre 4 y 20 molar respecto al oxidante a tratar.
- 35 7.- que la velocidad a la que la suspensión de nanopartículas de herrumbre verde no estequiométrica conteniendo exceso de ion ferroso reduce nitratos es mayor a la velocidad que presentan las micro o nanopartículas estequiométricas en condiciones ordinarias; parece además, existir una limitación de concentración, del orden de 0,6 mM/l para la buena praxis de la reducción de nitratos a nitrógeno gas. Por el contrario, y en cuanto a nitritos, la velocidad de reducción de la suspensión de partículas de herrumbre verde no estequiométrica es superior a dos órdenes de magnitud (a 100 veces) la descrita para sus congéneres estequiométricas; en ambos casos, nitrato y nitrito, el producto final es nitrógeno y no amonio como descrito para las herrumbres verdes estequiométricas.
- 40
- 45
- 50

- 5 7.- que la suspensión reduce el agua a hidrógeno a temperatura ambiente en ausencia de otros oxidantes y vivamente a temperatura templada (40-50°).
- 8.- que la suspensión, en ausencia de oxidantes, reduce el nitrógeno molecular, N₂, disuelto en el agua, a temperatura y presión ambientes, y en medio acuoso, hasta amoníaco.

EJEMPLOS

5

A modo de ejemplos, que en ningún caso deben ser considerados cómo de carácter limitativo, se incluyen los siguientes modos de ejecución de la invención.

10 Ejemplo primeroPreparación de una suspensión acuosa de partículas de herrumbre verde no estequiométrica.

- 15 En un vaso de precipitados de 2 l. equipado con sonda de O₂, pH metro y electrodo redox, se disponen 1,5 l., de agua desionizada a temperatura ambiente. El agua se purga con N₂ hasta que el oxímetro marca < 0,1 ppm; la inyección de N₂ continua durante toda la reacción. Se carga sulfato ferroso heptahidratado (36,7 g., 132 mmol). Se agita mediante barra magnética hasta disolución. Se ajusta el pH a 7,2 con 12 ml., de CO₃Na₂ 1 M. En diez minutos y en porciones, se añade una solución en 500 ml de agua desionizada y desoxigenada de 2,4 g., 6 mmol., de sulfato férrico anhidro Fe₂(SO₄)₃ (12 milimoles de Fe⁺³; Fe⁺²/Fe⁺³=11). El pH evoluciona de 7,2 hasta 7,3 al final de la adición y después hasta 7,1. Se forma un precipitado azul verdoso. El potencial redox evoluciona desde -482 mV., para la solución de sulfato ferroso neutralizada a pH 7,2 hasta -503 mV., quince minutos después de iniciada la adición de Fe⁺³. Se adicionan 14,4 ml 25 de NaOH 50% que corresponden a una relación OH_{total}/Fe_{total} de dos, incluyendo en el computo de OH-, correspondiente a 12 mmol de carbonato añadido. El pH se estabiliza en 8,5 y el potencial redox en -735 mV. Se 30 decanta el agua sobrenadante del precipitado, se añaden 2,2 l., de agua nueva desionizada y desoxigenada, se satura el sistema con N₂ y se tapa.

Ejemplo segundo

35

Preparación de la suspensión reductora desde un cloruro estequiométrico

- En un vaso de precipitados de 2 l. equipado con sonda de O₂, pH metro y 40 electrodo redox, se disponen 1,5 l., de agua desionizada a temperatura ambiente. El agua se purga con N₂ hasta que el oxímetro marca < 0,1 ppm; la inyección de N₂ continua durante toda la reacción. Se cargan 24 mmol – 3,0 g- de cloruro ferroso y se espera la disolución. Se ajusta el pH a 7,5 mediante adición controlada de sosa. A este pH, controlado por la paulatina 45 adición de sosa, se añaden 8 mM -1,3 g - de tricloruro férrico disueltos en 50 ml de agua desionizada y desoxigenada en diez minutos. Acabada la adición se deja en agitación diez minutos mas. Se añaden 75 mm – 6,3 g- de bicarbonato sódico y se deja agitar diez minutos. Se para la agitación y se decanta el agua sobrenadante. Se repone 1 l de agua desoxigenada i 50 desionizada.
- A esta solución se añade, para su uso, hasta 5 moles de Fe⁺² en forma de sulfato, por mol de oxidante a reducir

Ejemplo tercero5 Aislamiento de partículas de la suspensión reductora:

1 l., de la solución obtenida en el ejemplo 2º, antes de la última adición de 5 moles por mol de oxidante a reducir de Fe (II), se filtra reiteradamente recirculando el filtrado en condiciones rigurosamente anóxicas obtenidas, 10 haciendo circular por el sistema de filtración una corriente de nitrógeno. El medio filtrante es celulosa micronizada. El medio de filtración es secado al vacío riguroso (1 mm Hg). Se obtiene un medio sólido reductor que regenera las propiedades reductoras de la suspensión original.

15 Ejemplo cuartoPreparación electroquímica de la suspensión reductora

20 En un recipiente de polietileno de 3 l se dispone un electrodo de hierro de superficie 2700 cm^2 formado por 8 pares de placas separadas 0,3 cm. La resistencia del electrodo en soluciones de conductividad del orden de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (microSiemens/cm) es del orden de 0,1 Ohmio. Se elimina el oxígeno disuelto en al agua mediante una corriente de nitrógeno hasta del orden de 0,2 ppm de concentración de O_2 . Se mantiene, en el ánodo una 25 viva corriente de nitrógeno para desplazar el posible oxígeno generado por oxidación del agua. Se conecta una fuente de corriente continua entre ánodos y cátodos de potencial 3 a 4 voltios. Se produce inmediatamente la electroxidación del ánodo de hierro con generación de hidróxido ferroso y aumento del pH. Sobre la solución de hidróxido ferroso así obtenida se procede:

30 Alternativa 1: acabada la generación de Fe(OH)_2 mediante el paso de A amperios durante t minutos, se para la inyección de nitrógeno en el ánodo y se introduce lentamente y a pH superior a 8,2 una cantidad de O_2 tal que oxide la fracción molar 1/12 del Fe^{+2} producido; en concreto, la cantidad de oxígeno introducida debe ser $\text{Fe}^{+2} / 12 \times \frac{1}{4} \text{ mmols de O}_2$; la cantidad de Fe^{+2} producido es $0,31 \text{ A} \times t / V$ donde A es la intensidad pasada en amperios, t, el tiempo de electrolisis en minutos y V (3 l) el volumen del recipiente en litros. Se obtiene una suspensión de partículas de herrumbre verde cuyo tamaño depende de la densidad de corriente (A / cm^2).

35 Alternativa 2: sin cerrar la corriente de nitrógeno, se añade lentamente a la suspensión de hidróxido ferroso un óxido, oxihidróxido o hidróxido férricos u otra sal férrica. Se ajusta el pH, si necesario y dependiendo del anión conjugado al Fe^{+3} (en caso de sal férrica) con sosa hasta pH 8,5. Se obtiene una suspensión de partículas de herrumbre verde cuyo tamaño depende de las velocidades de adición del Fe^{+3} y de la sosa.

45 Ejemplo quinto50 Reducción de nitratos con la suspensión

5 **Reivindicaciones**

- 1.- Micro o nanopartículas de una sal de hidróxido doble laminar formada por iones ferrosos y férricos, caracterizadas porque la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos es superior a 2 cuando el anión de la sal es orgánico o inorgánico excepto el cloruro, y dicha relación molar es superior a 3 cuando el anión es cloruro.
- 10 2.- Micro o nanopartículas según la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos está comprendida entre 5 y 20.
- 15 3.- Micro o nanopartículas según la reivindicación 2, caracterizadas porque la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos está comprendida entre 10 y 15.
- 20 4.- Micro o nanopartículas según la reivindicación 2, caracterizadas porque la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos es 11 o 13.
- 25 5.- Micro o nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el anión es cloruro, sulfato o carbonato.
- 30 6.- Micro o nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque se encuentran adsorbidas sobre una sustancia hidroxilada.
- 35 7.- Micro o nanopartículas según la reivindicación 6, caracterizadas la sustancia hidroxilada se selecciona entre el grupo formado por polioles, polímeros hidroxilados, y polímeros oxietilenados.
- 8.- Micro o nanopartículas según la reivindicación 7, caracterizadas porque el poliol es glicerina.
- 40 9.- Micro o nanopartículas según la reivindicación 7, caracterizadas porque el polímero hidroxilado es celulosa, hemicelulosa o celulosa químicamente modificada.
- 45 10.- Micro o nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque se encuentran en forma de suspensión acuosa.

5

11.- Micro o nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque se encuentran en forma de suspensión no acuosa.

10 12.- Procedimiento para preparar micro o nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque comprende las etapas:

- a) preparar una solución de una sal de iones ferrosos en un disolvente acuoso anóxico,
- 15 b) añadir a la solución obtenida en la etapa a) una cantidad de una solución de una sal de iones férricos férrica en un disolvente acuoso anóxico, de modo que la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos es superior a 2 cuando el anión de la sal es orgánico o inorgánico excepto el cloruro, y superior a 3 cuando el anión es cloruro, y
- 20 c) ajustar con una base el pH a un valor de pH comprendido entre 7 y 8,5,
- d) separar las micro o nanopartículas formadas en la etapa c) y, en caso necesario,
- 25 e) suspender las micro o nanopartículas formadas en la etapa c) en un disolvente acuoso, o
- f) suspender las micro o nanopartículas formadas en la etapa c) en un disolvente no acuoso, o
- 30 g) adsorber las micro o nanopartículas formadas en la etapa c) sobre una sustancia hidroxilada.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la base se selecciona de entre el grupo formado por carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos y óxidos alcalinos o alcalino téreos.

35

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la relación molar de oxidrilos de la base con respecto a los iones ferrosos está comprendida entre 2 y 3.

5

- 15.- Procedimiento para preparar micro o nanopartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque comprende la electroxidación de un ánodo de hierro en condiciones alcalinas a un pH comprendido entre 8 y 14, en donde los iones ferrosos son oxidados a iones férricos por oxígeno de modo que la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos es: superior a 2 cuando el anión es orgánico o inorgánico excepto el cloruro, y superior a 3 cuando el anión es cloruro.
- 15 16.- Uso de las micro o nanopartículas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como reductor.
- 17.- Uso según la reivindicación 16, caracterizado porque el exceso de iones ferrosos es de 2 a 20 veces molar con respecto a la molécula a reducir.
- 18.- Uso de las micro o nanopartículas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para reducir nitratos y nitritos del agua.
- 25 19.- Uso de las micro o nanopartículas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para reducir agua y producir hidrógeno.
- 20.- Uso de las micro o nanopartículas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para reducir nitrógeno molecular del aire y producir amoníaco.

Figura 1

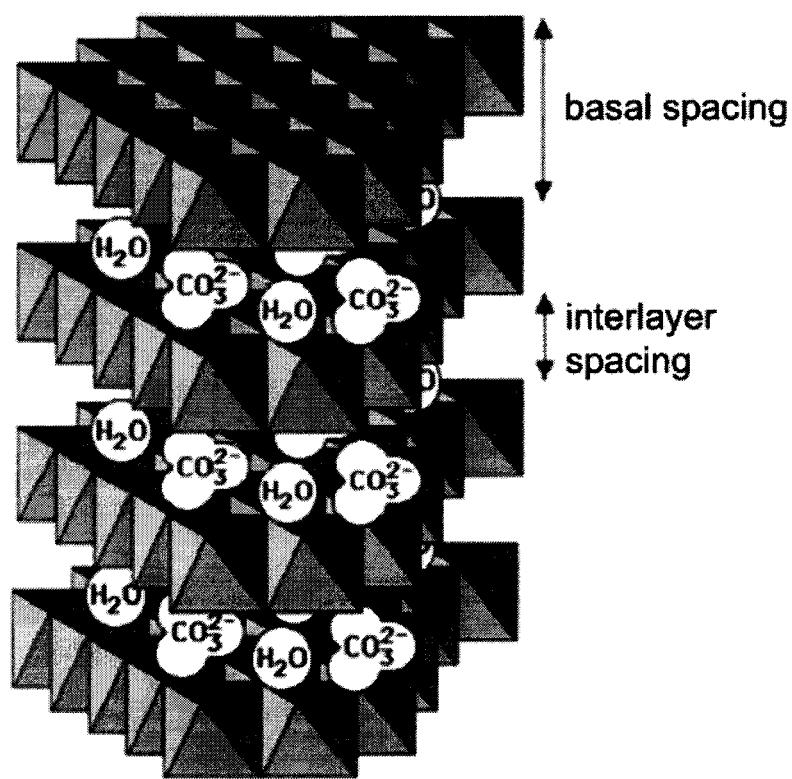


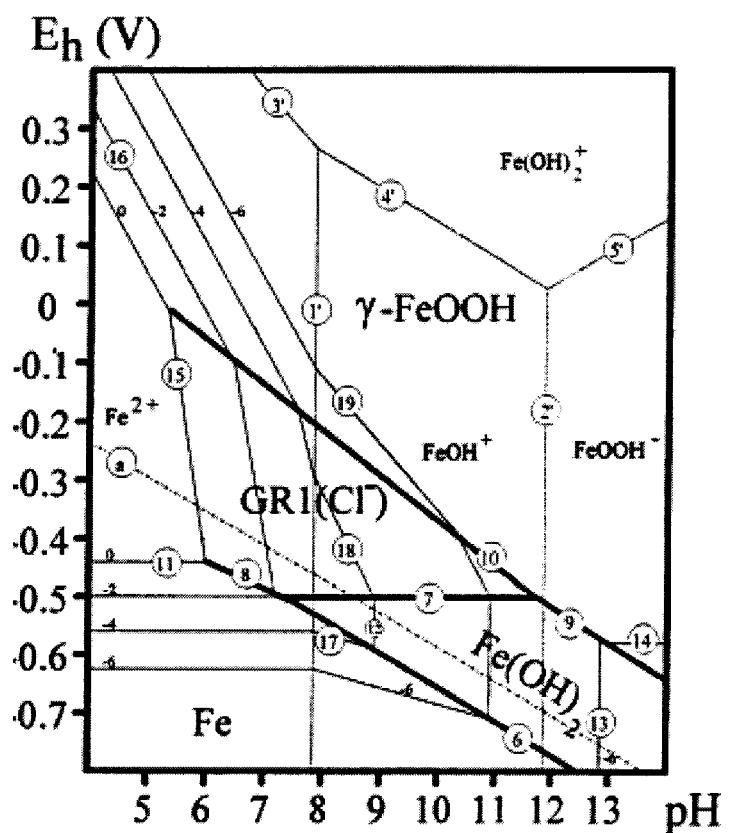
Figura 2

Figura 3

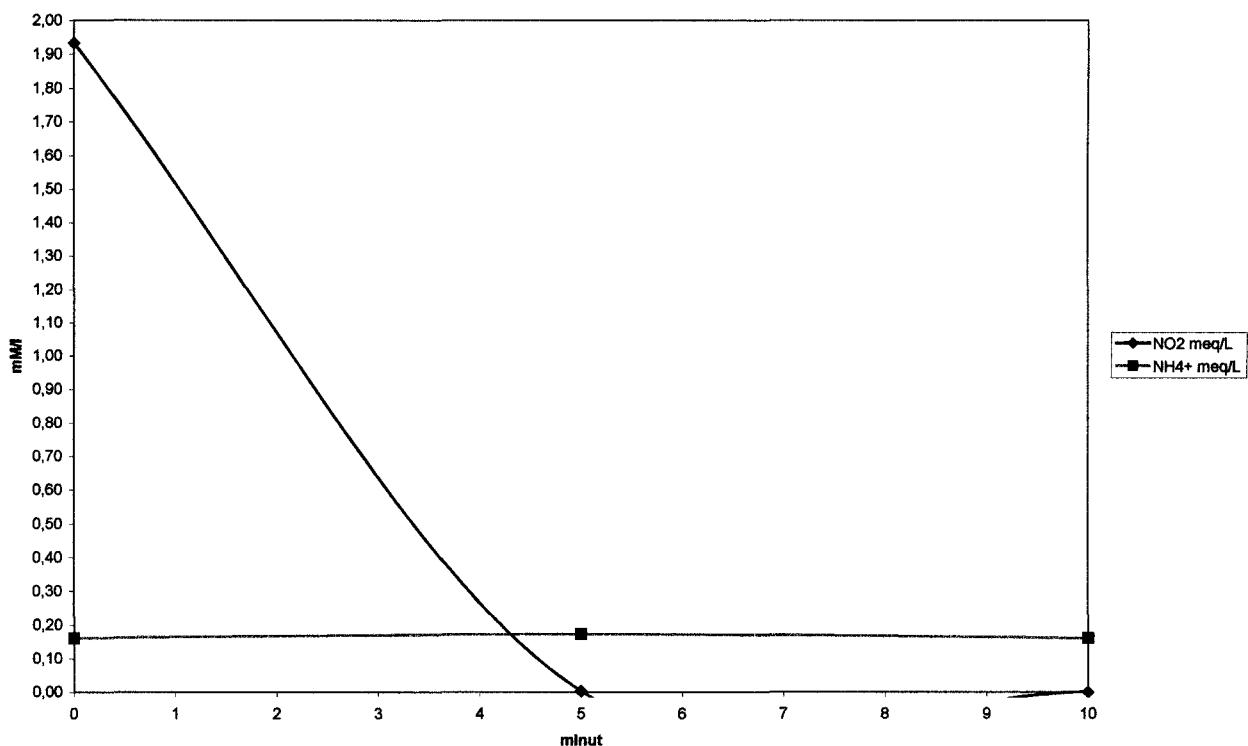
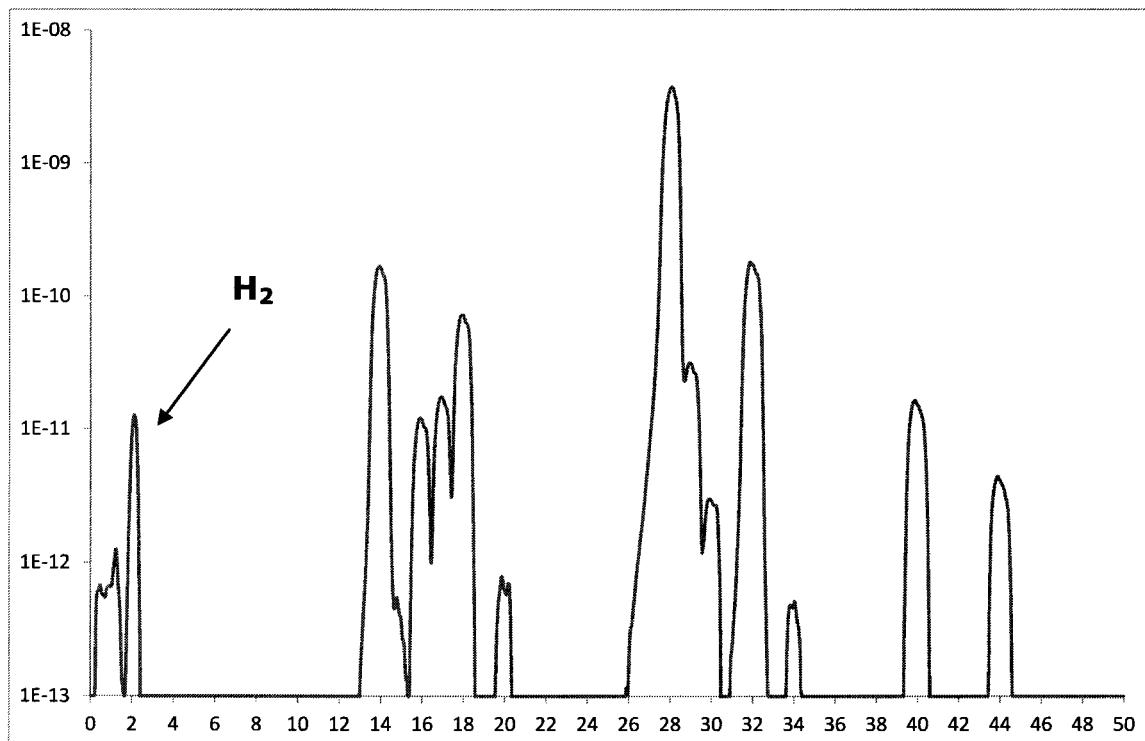


Figura 4:





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201100422

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 11.04.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X		HIROSHI HAYASHI et al. "pH dependence of selenate removal from liquid phase by reductive Fe(II)-Fe(III) hydroxysulfate compound, green rust" CHEMOSPHERE 17.05.2009 [online] Vol. 76 páginas 638-643; apartado 2.1, Figura 2.	1,16,17
X		JEAN-MARIE R.GENIN et al. "Fougerite and Fell-III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substituition; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)(2+x)" Solid State Sciences 22.04.2005 [on line] Vol. 7 páginas 545-572; apartado 1,9.	1,16,18
X		CHRISTIAN RUBY et al. "Coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust" Solid State Sciences 2003 Vol. 5 páginas 1055-1062; apartado 1, figura 3.	1,2
X		FUTOSHI NAGATA et al. "Characterization of Formation and Oxidation of Green Rust (Cl-) Suspension" ISIJ INTERNATIONAL 2009 Vol. 49 páginas 1730-1735; apartado 2.1.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 12.06.2012	Examinador V. Balmaseda Valencia	Página 1/4
--	-------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01G49/02 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C02F1/70 (2006.01)

B01D53/58 (2006.01)

C01B3/06 (2006.01)

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

C01G, B82Y, C02F, B01D, C01B

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, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.06.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 3-15,19,20
Reivindicaciones 1,2,16-18

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 3-15,19,20
Reivindicaciones 1,2,16-18

SI
NO

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	HIROSHI HAYASHI et al. CHEMOSPHERE Vol. 76 páginas 638-643.	17.05.2009 [online]
D02	JEAN-MARIE R.GENIN et al. Solid State Sciences Vol. 7 páginas 545-572.	22.04.2005 [on line]
D03	CHRISTIAN RUBY et al. Solid State Sciences Vol. 5 páginas 1055-1062.	2003
D04	FUTOSHI NAGATA et al. ISIJ INTERNATIONAL Vol. 49 páginas 1730-1735.	2009

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 son micropartículas o nanopartículas de una sal de hidróxido doble laminar formada por iones ferrosos y férricos, su procedimiento de obtención y su uso como reductor.

En el documento D01 se estudia la eliminación de ion seleniato en función del pH con un compuesto reductor (hidroxisulfato de Fe(II)-Fe(III)). Dicho compuesto se obtiene mediante coprecipitación de una mezcla de sulfatos ferrosos y férricos con sosa siendo la relación molar entre los iones ferrosos y los iones férricos igual a 3. El exceso de iones ferrosos son respecto a los iones seleniato es de 10 veces molar superior (apartado 2.1, Figura 2.)

El documento D02 describe el uso de un carbonato de herrumbre verde para la reducción de nitratos, seleniatos y cromatos siendo la relación molar entre iones ferrosos e iones férricos igual a 3 siendo los aniones carbonatos (apartados 1 y 9).

En el documento D03 se estudia la coprecipitación de cationes férricos y ferrosos en medios acuosos sulfatados y la formación de hidroxisulfato de herrumbre verde. Para ello se preparan disoluciones con distintas fracciones molares que se valoran con una disolución de NaOH. Las fracciones molares iones ferrosos/férricos empleadas varían desde 9 hasta 0.5 (apartado 1, figura 3).

En el documento D04 se caracteriza la formación oxidación de una suspensión de herrumbre verde (Cl-). Dicha suspensión se prepara mediante adición de NaOH a una disolución de cloruros ferrosos y férricos donde la relación molar entre los iones ferrosos y férricos es igual 4.5 (apartado 2.1).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1,2 y 16-18 son conocidas de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.)

Ninguno de dichos documentos divulga una composición como la recogida en las reivindicaciones 3-11. Además dichas reivindicaciones no serían obvias para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 3-15 y 19-20 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.