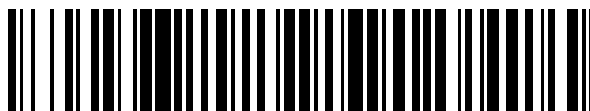


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 241**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/20** (2006.01)

**C02F 1/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007** **E 07824230 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013** **EP 2111294**

54 Título: **Uso de adsorbentes para tratar líquidos contaminados**

30 Prioridad:

**20.10.2006 GB 0620923**

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

**24.03.2014**

73 Titular/es:

**ARVIA TECHNOLOGY LIMITED (100.0%)  
c/o UMIP, Core Technology Facility 46 Grafton  
Street  
Manchester M13 9NT , GB**

72 Inventor/es:

**BROWN, NIGEL WILLIS y  
ROBERTS, EDWARD, P. L.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 450 241 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Uso de adsorbentes para tratar líquidos contaminados

5 La presente invención se refiere a productos para el tratamiento de un líquido contaminado por medio de contacto con un material adsorbente. Tiene aplicación particular, pero no exclusiva, en el tratamiento de líquidos para retirar contaminantes orgánicos. Los productos de acuerdo con la invención son apropiados para su uso en un aparato de tratamiento de líquidos del tipo descrito en la Patente Internacional de los inventores N<sup>o</sup>. de Solicitud PCT/GB2007/001544.

10 Los materiales adsorbentes se usan comúnmente en un aparato de tratamiento de líquidos. Dichos materiales basados en carbono son particularmente útiles y son capaces de regeneración por medio del paso de una corriente eléctrica a través de los mismos. El uso de adsorbentes basados en carbono en el tratamiento de agua contaminada se describe en los siguientes artículos publicados por The University of Manchester Institute of Science and  
15 Technology (actualmente la Universidad de Manchester) en 2004.

Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbente loaded with crystal violet dye by N W Brown, E P L Roberts, A A Garforth y R A W Dryfe *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3269-3281.

Atrazin removal using adsorption and electrochemical regeneration by N W Brown, E P L Roberts, A Chasiotis, T Cherdon y N Sanghrajka *Water Research* 39 (2004) 3067-3074.

20 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona el uso de un grafito intercalado no expandido en forma de escamas, como producto adsorbente en forma de partículas para el tratamiento de un líquido contaminado, siendo susceptible el producto de regeneración electroquímica, en el que las escamas individuales del grafito intercalado no expandido poseen un tamaño de 0,25 a 1 mm y exhiben una conductividad eléctrica mayor de  
25  $10.000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

La presente invención está relacionada en particular con el uso de grafito como producto adsorbente en forma de partículas para el tratamiento de líquidos contaminados. De acuerdo con la invención, el producto comprende grafito no expandido intercalado en forma de escamas. Se puede usar una variedad de compuestos intercalados con grafito (GICs), pero los productos preferidos de acuerdo con la invención comprenden grafito intercalado con un precursor  
30 seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido trifluoroacético y ácido perclórico. El precursor preferido es ácido sulfúrico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un método de tratamiento de un fluido contaminado para retirar el contaminante del mismo, que comprende el uso de grafito intercalado no expandido en forma de escamas de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

Preferentemente, el fluido contaminado es un líquido.

40 El grafito intercalado no expandido en forma de partículas puede exhibir una conductividad eléctrica considerablemente mayor con respecto al carbono activado del tipo comúnmente usado como materiales adsorbentes en aparatos y dispositivos de tratamiento de fluidos y líquidos. Un producto típico de acuerdo con la invención tiene una conductividad eléctrica de 5 a 10 veces la del carbono activado, lo que permite una regeneración electroquímica rápida con respecto a la regeneración térmica necesaria para el carbono activado. Su área superficial  
45 disponible es sin embargo considerablemente menor debido a la ausencia de poros internos en el material. Los inventores han descubierto que en los procesos de tratamiento en los cuales se recicla el adsorbente tras la regeneración, la facilidad de regeneración compensa más la pérdida de área superficial específica para la adsorción de contaminantes. Como se ha comentado anteriormente, los productos de la invención pueden proporcionarse en forma de escamas.

50 La reducción del tamaño de partícula del material adsorbente aumenta significativamente el área superficial disponible para la adsorción. No obstante, la reducción del tamaño de partícula hace que la separación de la fase sólida sea más difícil. En la práctica de la invención, un tamaño de partícula típico es de 0,25-0,75 mm. El producto adsorbente en forma de partículas y en forma de escamas tiene un área superficial que es mayor, aproximadamente  
55 25 %, que la de los productos adsorbentes en forma de partículas y en forma de polvo, que tienen un tamaño medio de partícula típico dentro del intervalo de 127 a 184 micrómetros, lo que proporciona un área superficial de  $2,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . No obstante, debería apreciarse que la presente invención no engloba el uso de dichos materiales en forma de polvo.

60 Cuanto mayor sea la conductividad eléctrica del material adsorbente, menor es el voltaje que se requiere para la regeneración y, por consiguiente, menor el consumo energético. Las partículas GIC individuales empleadas en la presente invención tienen conductividades eléctricas mayores que  $10.000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . No obstante, en un lecho de partículas, esto es significativamente menor ya que existe resistencia en la frontera partícula/partícula. Además, resulta deseable usar una partícula lo más grande posible para mantener la resistencia tan baja como sea posible.  
65 Además, se ha comprobado que un lecho de partículas húmedas y finas tiene una conductividad eléctrica de  $0,16 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , en comparación con  $0,32 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para un lecho de partículas grandes. A modo de comparación, un lecho de

carbono activado granular y en forma de partículas tendría conductividades eléctricas normalmente de 0,025 y 0,012  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

5 El GIC usado en la práctica de la invención está en forma de escamas, y normalmente tiene una composición de al menos un 95 % de carbono, y una densidad de aproximadamente 2,225 g  $\text{cm}^{-3}$ . No obstante, los carbonos en forma de escamas se pueden usar como materiales de partida para producir GICs con contenidos de carbono significativamente menores (80 % o menos). Estos compuestos también se pueden usar, pero es probable que den lugar a voltajes ligeramente más elevados en la etapa de regeneración electroquímica. Otros elementos también están presentes dentro del GIC, dependiendo estos compuestos de la composición inicial del grafito en forma de 10 escamas y de las sustancias químicas usadas para convertir las escamas en forma intercalada. Diferentes fuentes de grafito pueden producir GICs con diferentes propiedades de adsorción.

Mientras que la reducción de área superficial reduce la capacidad de adsorción, se ha comprobado que el grafito intercalado adsorbe preferentemente determinados compuestos orgánicos. Esto es de particular interés en el caso de sustancias orgánicas cloradas que se adsorben preferentemente sobre especies orgánicas no cloradas, de forma que al aumentar la cloración aumenta la eliminación preferente. Esto es significativo ya que, con frecuencia, los compuestos clorados son más tóxicos que los no clorados. Además, existe una eliminación preferente de compuestos de alto peso molecular y baja solubilidad.

20 Se conoce bien el uso de grafito como agente de absorción para materiales líquidos, y en forma expandida tiene una capacidad muy elevada de absorción. El uso de grafito expandido vermicular para este fin se describe en la Memoria Descriptiva de Patente Europea N<sup>o</sup>: 0 435 766, y en la patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 3 357 929. Los compuestos de intercalado de grafito (GICs) son útiles en las citadas aplicaciones debido a su capacidad para aumentar sustancialmente su volumen de determinadas condiciones. No obstante, los inventores han descubierto que pueden ser particularmente útiles en el tratamiento de líquidos contaminados, en forma de partículas no expandidas. En esta 25 forma, son susceptibles de regeneración electromecánica, lo que permite su reciclaje en un proceso para tratar líquidos contaminados en un aparato del tipo descrito en la solicitud de los inventores comentada anteriormente. Al tiempo que en su forma no expandida se reduce la capacidad de adsorción de los GIC, ésta queda equilibrada por la mayor capacidad para la regeneración múltiple tras la adsorción de los contaminantes procedentes del líquido objeto de tratamiento. Una ventaja específica es que su regeneración se puede lograr de forma bastante rápida.

Los compuestos de grafito intercalados han sido objeto de investigación considerable. Se hace referencia a los siguientes artículos, a modo de ejemplo:

35 Electrochemical Synthesis of Co-intercalation Compounds in the Graphite- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  System by V S Leshin, N E Sorokina y V V Avdeev. Russian Journal of Electrochemistry, Vol 41, N<sup>o</sup>: 5, 2005.

Graphite Intercalation in the Graphite- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -R (R =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) Systems by O N Shornikova, N E Sorokina, N V Maksimova y V V Avdeev 40 Inorganic Materials, Vol. 41, N<sup>o</sup>. 2, 2005, pp 120-126.

El grafito intercalado es un producto formado a partir de escamas de grafito en el que se han intercalado otros compuestos químicos entre las capas apiladas de la estructura cristalina en forma de escamas. Por ejemplo, se puede obtener el producto intercalado de bisulfato por medio de tratamiento de las escamas de grafito con ácido sulfúrico en condiciones oxidantes. Se han propuesto muchos métodos para intercalar grafito, incluyendo técnicas electroquímicas y de oxidación. Por ejemplo, el documento US-A-4350576 muestra un método para intercalar grafito en el que las partículas de grafito se colocan sobre un compartimiento de ánodo en una disolución electrolítica y se someten a potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo al tiempo que se aplica presión para comprimir la superficie del ánodo contra las partículas de grafito.

50 En un método preferido de preparación de un grafito intercalado apropiado para la presente invención, se forma una mezcla del grafito y un precursor del material de intercalado deseado, y se dispone la mezcla entre un ánodo y un cátodo. La mezcla puede ser de una o más fases, preferentemente una mezcla sólido/líquido. Preferentemente, el precursor es ácido sulfúrico de manera que el material intercalado sea bisulfato de grafito, pero se aprecia que se pueden usar otros precursores, si se desea. Ejemplos son ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido trifluoroacético y ácido perclórico, pero también se podrían usar otros compuestos capaces de inserción química.

Las proporciones de grafito con respecto a precursor en la mezcla pueden variar, por ejemplo, del 25 % al 75 % en peso, preferentemente del 45 % al 55 % en peso.

60 Los Ejemplos 1, 3, 5, 6 y 7 siguientes son ejemplos de referencia. Los Ejemplos 2, 4 y 8 se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

**Ejemplos**

5 Se ha descubierto la eliminación de una gama de contaminantes orgánicos por medio de adsorción sobre grafito intercalado con bi-sulfato (tanto en forma de escamas como en forma de polvo). Estos incluyen disoluciones tanto preparadas en el laboratorio (Ejemplos 1, 2, 5 y 6) como efluentes industriales (Ejemplos 3, 4, 7 y 8). Los experimentos han mostrado que se estableció un equilibrio entre las fases líquida y sólida en aproximadamente 15 minutos y de este modo todos los ensayos implicaron la mezcla del adsorbente y del líquido durante un período de 30 minutos para garantizar que se alcanzó el equilibrio.

10 *Ejemplo de Referencia 1*

15 Se demostró la eliminación de color usando el grafito intercalado con bi-sulfato en forma de polvo retirando los colorantes orgánicos del agua desionizada marcada con 100 mg/ml de colorante orgánico. Se han generado isothermas de adsorción para los dos colorantes orgánicos por medio de la adición de cantidades variables de grafito intercalado con bi-sulfato a las disoluciones de colorante. Se comprobó que estas isothermas se podían modelar usando el modelo de Freundlich, en el que Q es la carga de equilibrio de fase sólida (mg/g) y  $C_e$  es la concentración de equilibrio de fase líquido (mg/l). La Tabla 1 muestra las isothermas de adsorción de Freundlich generadas usando un número de colorantes diferentes.

20

Tabla 1 - Ecuaciones de Freundlich para la adsorción de colorante

| Colorante orgánico | Isoterma de Freundlich   | Comentarios          |
|--------------------|--------------------------|----------------------|
| Violeta Cristal    | $Q = 1,362 C_e^{0,2088}$ | pH7                  |
| Violeta Cristal    | $Q = 1,458 C_e^{0,172}$  | pH 3                 |
| Negro Reactivo 5   | $Q = 0,731 C_e^{0,3171}$ | pH 11                |
| Negro Reactivo 5   | $Q = 0,79 C_e^{0,2878}$  | pH 3                 |
| Negro Reactivo 5   | $Q = 0,561 C_e^{0,3156}$ | pH 6,5               |
| Violeta Cristal    | $Q = 1,459 C_e^{0,2086}$ | En presencia de NaCl |

*Ejemplo 2*

25 Se demostró la eliminación de color usando un grafito intercalado con bi-sulfato en forma de escamas, retirando colorante de violeta cristal de agua desionizada marcada a 100 mg/ml. Se creó la isoterma de adsorción de Freundlich como en el Ejemplo 1 y se descubrió que era  $Q = 0,34 C_e^{0,0547}$ .

*Ejemplo de Referencia 3*

30 Se demostró la eliminación de color de un efluente industrial por medio de la adición de grafito intercalado con bi-sulfato en forma de polvo a un efluente de tintorería. Una adición de 23 g por cada 100 ml de efluente eliminó virtualmente todo el color (más del 97 %) y el 78 % de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

*Ejemplo 4*

35 La adición de 10 g/l de grafito intercalado con bi-sulfato en forma de escamas a un aceite de corte residual eliminó el 12,2 % de la DQO.

*Ejemplo de Referencia 5*

40 Se pudo retirar atrazina de una disolución de 10 µg/l hasta por debajo de 0,5 µg/l por medio de la adición de 7 g/l de grafito intercalado con bi-sulfato en forma de polvo.

45 Se ha demostrado la adsorción preferencial de sustancias orgánicas cloradas por medio de ensayo de mezclas de laboratorio (Ejemplo 6) y efluentes industriales (Ejemplos 7 & 8) que contenían efluentes clorados y no clorados.

*Ejemplo de Referencia 6*

50 Se preparó una disolución de laboratorio que contenía aproximadamente 60 mg/l de fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol. Se mezcló un intervalo de masas conocidas de grafito intercalado con bi-sulfato en forma de polvo con esta disolución durante 30 minutos para lograr el equilibrio. Se filtró a vacío la disolución y se analizó por medio de GC. La Tabla 2 siguiente muestra las tasas de eliminación para cada contaminante, demostrando que cuanto más clorado está el cloro-fenol más intensamente se adsorbe, teniendo di-cloro y mono-cloro-fenol cierta adsorción y teniendo fenol escasa adsorción.

55

Tabla 2 - % de eliminación de fenol clorado y no clorado a diferentes tasas de dosis

| Tasas de dosis (g) | Tri-cloro fenol | Di-cloro fenol | Mono-cloro fenol | Fenol |
|--------------------|-----------------|----------------|------------------|-------|
| 0,00               | 0,00            | 0,00           | 0,00             | 0,00  |
| 0,50               | 21,66           | 18,18          | 5,36             | 6,34  |
| 1,26               | 54,26           | 30,99          | 7,30             | 6,24  |
| 2,36               | 81,54           | 49,96          | 16,61            | 7,37  |
| 4,77               | 100,00          | 78,57          | 39,82            | 12,43 |
| 7,85               | 100,00          | 91,59          | 69,78            | 25,00 |

*Ejemplo de Referencia 7*

5 Se trató un efluente industrial que contenía un elevado contenido orgánico (DQO filtrada 11.070 mg/l) con bajos niveles de compuesto clorado del cual 98 % fue diclorometano (DCM - 137 mg/l). Se mezclaron 100 cm<sup>3</sup> de este efluente con 12,5 g de grafito intercalado con bi-sulfato en forma de polvo y se mezcló durante 30 minutos.

10 Se llevó a cabo el análisis de estos antes y después de la muestra para determinar DQO y DCM (Tabla 3). Estos resultados muestran que la mayoría de DCM se retira (96,7 %) aunque únicamente se retira 17,7 % del contenido orgánico general (medido en forma de DQO).

Tabla 3 - eliminación de DQO y DCM de un efluente industrial

|                  | DQO (mg/l) | DCM (mg/l) |
|------------------|------------|------------|
| Antes            | 11.070     | 137        |
| Después          | 9.115      | 4,49       |
| % de eliminación | 17,7       | 96,7       |

15 *Ejemplo 8*

Se trató un efluente industrial que contenía cantidades de triclorofenol (TCP) así como una elevada carga orgánica (DQOs mayores de 25.000 mg/l). Se mezclaron 250 ml del efluente con 17,7 g de grafito intercalado con bi-sulfato en forma de escamas durante 30 minutos. Se eliminó el 81,5 % del TCP, mientras que únicamente se eliminó el 4,1 % de DQO (Tabla 4).

20

Tabla 4 - Eliminación de triclorofenol y DQO de un efluente industrial

|                  | TCP (mg/l) | DQO (mg/l) |
|------------------|------------|------------|
| Antes            | 32,50      | 27,15      |
| Después          | 6,01       | 26,05      |
| % de Eliminación | 81,5       | 4,1        |

25 Mientras que se ha descrito la invención con referencia al tratamiento de líquidos, se pueden usar los adsorbentes en el tratamiento de gases o aire para retirar olores y otros contaminantes. Esto se puede conseguir bien directamente, o indirectamente disolviendo en primer lugar el contaminante en un líquido que posteriormente se pone en contacto por medio del adsorbente para separar el contaminante del mismo. Para este fin, se puede usar un aparato del tipo descrito en la Solicitud de Patente Internacional N<sup>o</sup>. PCT/GB2007/001544 referida anteriormente.

30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. El uso de grafito intercalado no expandido en forma de escamas, como producto adsorbente en forma de partículas para tratar un fluido contaminado, siendo susceptible el producto de regeneración electroquímica, en el que las escamas individuales del grafito intercalado no expandido poseen un tamaño de 0,25 a 1 mm y exhiben una conductividad eléctrica mayor de  $10.000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- 10 2. El uso que se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que el grafito se ha intercalado con un precursor seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido trifluoroacético y ácido perclórico.
3. El uso de la reivindicación 2, en el que el precursor es ácido sulfúrico.
- 15 4. Un método de tratamiento de un fluido contaminado para retirar el contaminante del mismo que comprende el uso de cualquier reivindicación anterior.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el fluido es un líquido.