

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 520**

21 Número de solicitud: 201401005

51 Int. Cl.:

B01J 20/12 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

10.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.03.2015

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (50.0%)

Avda Cervantes, 2

29071 Málaga ES y

EMPRESA MUNICIPAL DE AGUAS DE MÁLAGA

(50.0%)

72 Inventor/es:

PÉREZ RECUERDA, Rocío;

FRANCO DURO, Francisco Ignacio;

PASCUAL COSP, José;

ASSIEGO DE LA RIVA, María Del Carmen;

ALAMINOS CAMACHO, Francisco;

CIFUENTES MELCHOR, Jesús;

CASTRO DÍAZ, Manuel Jesús;

BENÍTEZ GUERRERO, Mónica y

GONZÁLEZ TRIVIÑO, María Isabel

54 Título: **Métodos de obtención de materiales absorbentes para depuración de aguas, materiales absorbentes obtenidos v aplicaciones de los mismos**

57 Resumen:

Métodos de obtención de materiales absorbentes para depuración de aguas, materiales absorbentes obtenidos y aplicaciones de los mismos. La invención se refiere a métodos de obtención de materiales absorbentes a partir de minerales de arcilla, preferentemente esmectitas, más preferentemente esmectitas dioctaédricas y/o trioctaédricas, más preferentemente aún montmorillonita y/o saponita; y comprendiendo etapas de (1) dispersión y deslaminación del material de partida; (2) impregnación de las monocapas del material de partida con una solución reactiva que comprende óxidos metálicos añadida en una cantidad igual a los equivalentes correspondientes a la capacidad de cambio catiónico calculada para dicho material de partida; (3) decantación y lavado; (4) secado y calcinación; y (5) molienda. La invención también incluye los materiales absorbentes obtenidos, los materiales intermedios de dichos métodos, y las aplicaciones de los materiales de partida, intermedios, o finales, en depuración o tratamiento de aguas.

ES 2 532 520 A1

DESCRIPCIÓN**Métodos de obtención de materiales absorbentes para depuración de aguas, materiales absorbentes obtenidos y aplicaciones de los mismos****SECTOR TÉCNICO**

5

La presente invención se refiere a métodos de obtención de materiales absorbentes para depuración de aguas. Asimismo, la invención refiere los materiales absorbentes obtenidos y aplicaciones asociadas a dichos materiales.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

El agua es un recurso limitado e indispensable tanto para la humanidad como para el medio ambiente y la vida que se desarrolla en él. Por esta razón resulta necesario realizar una gestión adecuada de este recurso, asegurando no sólo la disponibilidad sino la calidad de estas aguas.

15 Estas aguas pueden contaminarse a través de diferentes vías que engloban mecanismos naturales como antropogénicos con una variedad, quizá excesiva, de contaminantes. Dependiendo de la cantidad de contaminante que tienen las aguas éstas pueden ser depuradas adecuadamente para consumo humano (aguas de consumo) o bien reutilizadas para otros fines que no requieran alcanzar las exigentes condiciones que debe poseer un agua para que sea
20 destinada a consumo humano. Son las leyes las que marcan las concentraciones máximas de contaminantes que pueden existir en las aguas destinadas a consumo humano y en las aguas residuales depuradas (DIRECTIVA 98/83/CE).

Generalmente los esfuerzos en investigación se han dirigido en la búsqueda de materiales capaces de depurar aguas residuales, quedando en un plano subordinado la
25 depuración de aguas de consumo dado que la utilización de carbón activo se había considerado un método con una eficacia relativa en la eliminación de contaminantes en estas aguas (Scholz and Martin, 1997; Nishijima et al., 1997). No obstante, la utilización de carbón activo presenta una serie de inconvenientes que deben ser resueltos (Simson, 2008). Por ejemplo, su limitación en la adsorción de contaminantes inorgánicos o su falta de eficacia
30 cuando las moléculas tienen un tamaño superior al de los poros donde se sitúan los centros activos, caso de ácido húmicos, fúlvicos, petróleo, emulsiones de aceites etc. se produce un bloqueo de los microporos primarios (Pelekani y Snoeyink, 1999; Simson, 2008) cayendo su

eficacia en la adsorción de moléculas más pequeñas. Además, dado que el carbono activo no es miscible en medios polares la adsorción de metales de las aguas resulta inefectiva.

Por esta razón, se han hecho esfuerzos en la investigación de métodos de depuración de aguas contaminadas con materiales sintetizados utilizando como material de partida los minerales de la arcilla, generalmente, minerales del grupo de la esmectita. Estos minerales poseen características cristal químicas particulares que hacen que tengan propiedades absorbentes muy interesantes desde un punto de vista ambiental. La estructura cristalina de los minerales del grupo de la esmectita se basa en el apilamiento de láminas formadas por tres capas. Dos de ellas de naturaleza tetraédrica, en las que los tetraedros de Sílicio utilizan tres de sus vértices para polimerizarse en dos direcciones, y una tercera capa situada entre las tetraédricas, en las que encontramos iones Al, Fe, Mg coordinados octaédricamente por los oxígenos de los tetraedros anteriormente descritos y por grupos OH. En cada lámina existen dos capas tetraédricas y una octaédrica. Por esta razón a estas láminas se las denomina láminas tipo 2:1. Parte de los Si^{4+} de las capas tetraédricas (aproximadamente 1 de cada 8) son sustituidos isomórficamente por Al^{3+} , generando un exceso de carga negativa en las superficies de las láminas que son compensadas con la existencia de cationes en el espacio existente entre las láminas (espacio interlamilar). La existencia de estas sustituciones isomórficas que generan cargas negativas que han de ser compensadas, junto con la localización de grupos OH en la superficie y la existencia de otros defectos estructurales proporcionan a los minerales del grupo de las esmectitas centros activos de adsorción que les van a conferir muy buenas propiedades adsorbentes.

Estas propiedades adsorbentes se han tratado de mejorar por ejemplo haciendo reaccionar estas esmectitas con cationes de alquilamonio sintetizando las denominadas organoarcillas. Existe una gran cantidad de bibliografía que describe la síntesis de las organoarcillas y sus aplicaciones (Sayed et al., 2003; Oliveira Pereira., 2005; Carmody et al., 2007), sobre todo, en la adsorción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, las organoarcillas presentan serios inconvenientes. Éstos derivan, en primer lugar de la reversibilidad, no controlada, del proceso de adsorción y la facilidad con la que los cationes de alquilamonio de las organoarcillas se liberan, transformándose en contaminantes potenciales.

Toda esta problemática, lleva a investigar el desarrollo de compuestos que fueran capaces, especialmente, de depurar las aguas destinadas a consumo humano, eficientes en la

eliminación de contaminantes inorgánicos que no pueden ser eliminados eficazmente con el carbón activo, que sean eficaces también en la adsorción de contaminantes orgánicos, y que además, a diferencia de las organoarcillas, sean químicamente estables en un amplio rango de condiciones químicas.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los materiales adsorbentes objeto de la invención comprenden, como materia prima o base, minerales de arcilla, preferentemente minerales de esmectita, más preferentemente minerales de esmectitas dioctaédricas (esmectitas alumínicas) y/o minerales de esmectitas trioctaédricas (esmectitas magnésicas), más preferentemente aún minerales de montmorillonita (Mont) y/o de saponita (Sap), dichos minerales obtenibles a partir de bentonitas, con características cristaloquímicas antagónicas, y cuya abundancia en la naturaleza hace que sean extremadamente económicas. Bentonitas como las referidas son muy comunes en toda la superficie terrestre por lo que, teniendo en cuenta que el transporte es uno de los factores que encarecen el producto, el diseño de los sistemas de fabricación debe ser lo más económico posible para implantar estos sistemas de fabricación allá donde se requiera la depuración de las aguas. Indicar que las propias montmorillonita y saponita deben ser tenidas en cuenta como parte del catálogo de materiales adsorbentes dadas sus excelentes cualidades en la depuración de las aguas.

Los métodos de obtención se han diseñado con el objetivo de generar un amplio catálogo de materiales adsorbentes, económicos, basados en minerales naturales (las arcillas) y que sean capaces de eliminar contaminantes de las aguas de consumo. Además, una de las características que influyen en el diseño de los métodos de obtención es la necesidad de escalar fácilmente la síntesis en función de las cantidades que se requieren ante cada problemática específica de depuración de las aguas para consumo. Con el objeto de, en primer lugar, economizar los procesos y, en segundo lugar, evitar la saturación de los centros adsorbentes, se determinan las capacidades de cambio catiónico de los materiales de partida mediante el método del acetato amónico (Sumner and Miller, 1996). De esta forma, a diferencia los métodos sintéticos clásicos en la formación de los PILCS (pillared interlayer clays) publicados, en el diseño de las síntesis de los OSML (óxidos soportados sobre monoláminas 2:1 de arcillas) que a más adelante se describen, los reactivos (óxidos metálicos)

no se añaden en exceso sino que las cantidades que se añaden a los reactores son siempre iguales a los equivalentes correspondientes a la capacidad de cambio catiónico calculados para cada una de las esmectitas que se utilizan como materiales de partida. Otra diferencia importante frente al estado de la técnica se refiere a que dichos métodos de obtención comprenden una etapa de deslaminación, tras la etapa, en su caso, de acondicionamiento (preferentemente mediante cavitación ultrasónica) que permite generar monocapas del material base o de partida (minerales de arcilla, preferentemente minerales de esmectita, más preferentemente minerales de esmectitas dioctaédricas y/o minerales de esmectitas trioctaédricas, más preferentemente aún minerales de Mont y/o de Sap).

Adicionalmente, la invención refiere métodos implementados en computador de selección de materiales absorbentes para el tratamiento o depuración de aguas contaminadas, particularmente de selección de materiales absorbentes obtenidos mediante los procedimientos de obtención de materiales absorbentes objeto de la invención. Dichos métodos, basados en modelado matemático, permiten seleccionar el tipo de material más eficiente y más económico para la adsorción de contaminantes presentes en aguas destinadas al consumo humano (metales pesados, orgánicos, sustancias húmicas y sus mezclas). Dichos métodos contemplan dos sistemas o escenarios distintos: De una parte, el sistema estacionario (tipo de mezcla completa), referido a la depuración de aguas residuales en balsas de decantación en las que se adiciona el material adsorbente que se dispersa homogéneamente en el agua para lograr la eliminación del contaminante; de otra parte, un sistema basado en la utilización de filtros en columna que hacen pasar las aguas residuales a través de un lecho poroso, que comprende una mezcla, de proporciones adecuadas, de arena y un material adsorbente del catálogo de materiales descrito en el apartado anterior.

A continuación, y conforme a lo anterior, se hace referencia a diferentes objetos de la invención.

Son objeto de la presente invención métodos de obtención de los materiales que constituyen el primer objeto de la invención, dichos métodos comprendiendo una etapa de cavitación ultrasónica, preferentemente cavitación ultrasónica de alta energía, una etapa de impregnación, preferentemente impregnación directa, y una etapa de calcinación); etapas que permiten la adición de óxidos metálicos a las monoláminas, dichos óxidos metálicos, preferentemente óxidos de hierro y/u óxidos de aluminio, aportando nuevos centros de adsorción sobre los propios de las monoláminas. Los estudios realizados han mostrado que

los materiales, así obtenidos, presentan rendimientos muy superiores al carbón activo en la eliminación de un gran número de contaminantes y una estabilidad muy superior a la de las organoarcillas.

5 Son también objeto (segundo objeto) de la presente invención los materiales absorbentes para la depuración de aguas obtenidos mediante los procedimientos de obtención que constituyen el primer objeto de la invención, denominados en adelante óxidos soportados sobre monolaminas 2:1 de arcillas (OSML), que comprenden como material base monoláminas 2:1 de minerales de arcilla, preferentemente minerales de esmectita, más preferentemente minerales de esmectitas dioctaédricas y/o minerales de esmectitas trioctaédricas, más preferentemente aún minerales de montmorillonita (Mont) y/o de saponita (Sap). Asimismo, dicho segundo objeto se extiende a los materiales intermedios de los procedimientos de obtención que constituyen el primer objeto de la invención.

15 Asimismo, son objeto (tercer objeto) de la presente invención métodos implementados en computador de selección de materiales absorbentes para el tratamiento o depuración de aguas contaminadas, particularmente de selección de materiales absorbentes obtenidos mediante los procedimientos de obtención de materiales absorbentes objeto de la invención. Dicho tercer objeto se extiende a sistemas informáticos (por ejemplo, plataformas de gestión de comunicaciones); así como a programas informáticos o instrucciones de programa, más particularmente a programas informáticos en o sobre unos medios portadores, adaptados para
20 poner en práctica los métodos que constituyen dicho tercer objeto de la invención. El programa informático puede estar en forma de código fuente, de código objeto o en un código intermedio entre código fuente y código objeto, tal como en forma parcialmente compilada, o en cualquier otra forma adecuada para usar en la implementación de los métodos que constituyen dicho tercer objeto de la invención. El medio portador puede ser cualquier entidad
25 o dispositivo capaz de portar el programa. Por ejemplo, el medio portador puede comprender un medio de almacenamiento, tal como una ROM, por ejemplo un CD ROM o una ROM semiconductora, o un medio de grabación magnético, por ejemplo un floppy disc o un disco duro. Además, el medio portador puede ser un medio portador transmisible tal como una señal eléctrica u óptica que puede transmitirse vía cable eléctrico u óptico o mediante radio u
30 otros medios. Cuando el programa de ordenador esté contenido en una señal que puede transmitirse directamente mediante un cable u otro dispositivo o medio, el medio portador puede estar constituido por dicho cable u otro dispositivo o medio. Alternativamente, el

medio portador puede ser un circuito integrado en el que esté encapsulado (embedded) el programa de ordenador, estando adaptado dicho circuito integrado para realizar, o para usarse en la realización de los métodos que constituyen dicho tercer objeto de la invención. Conforme a lo anterior, son aspectos de dicho tercer objeto de la invención sistemas informáticos que implementan dichos métodos implementados en computador de selección de materiales absorbentes, así como programas informáticos, medios de almacenamiento legible por sistemas informáticos, y señales transmisibles capaces de hacer que un sistema informático lleve a cabo dichos métodos implementados en computador de selección de materiales absorbentes.

Un cuarto objeto de la invención se refiere al uso de los materiales que constituyen el segundo objeto de la invención, o de los materiales intermedios de los procedimientos de obtención que constituyen el primer objeto de la invención, o de los métodos implementados en computador de selección de materiales absorbentes que constituyen el tercer objeto de la invención (incluidos los aspectos de dicho tercer objeto) en el tratamiento o depuración de aguas contaminadas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Asimismo, y con objeto de evitar interpretaciones alternativas, se comentan y definen a continuación los conceptos "capacidad de cambio catiónico" y "monolámitas 2:1" tal y como deben entenderse en el contexto de la presente invención:

- Capacidad de cambio catiónico: los minerales del grupo de las esmectitas presentan centros de adsorción, en los que quedan retenidos cationes, que son generados bien por la sustitución isomórfica de elementos con diferente carga bien por la presencia de defectos estructurales. Estos cationes pueden ser cambiados por otros que estén en una disolución acuosa. La capacidad de cambio catiónico expresa el número de moles de iones de carga positiva adsorbidos que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca de esmectita.

- Monoláminas 2:1: La estructura cristalina de los minerales del grupo de la esmectita se basa en el apilamiento de láminas formadas por tres capas. En dos de estas capas los átomos de Si y Al se encuentran rodeados de oxígenos en una coordinación tetraédrica, en tanto que en la capa central los átomos de Al, Mg, Fe, etc están rodeados de oxígenos en una coordinación octaédrica. De esta forma, las láminas de los minerales del grupo de la esmectita están formadas por dos capas tetraédricas y por una capa octaédrica. De ahí que sean denominadas laminas 2:1 para diferenciarlas de otros minerales como los del grupo de la caolinita (1:1) cuya estructura se basa en el apilamiento de láminas formadas por dos capas, una octaédrica y otra tetraédrica. Los estudios en laboratorio que hemos realizado indican que la aplicación de ultrasonidos de alta energía sobre una suspensión de esmectita causa la disgregación completa de los paquetes apilados de láminas de esmectita. De esta forma, el material que se haya disperso en el agua son láminas individuales de esmectita a las que hemos denominado Monoláminas 2:1.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Etapas de una realización preferida del proceso de síntesis de los OSML

Figura 2. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes del catálogo y el carbono activo frente al Ni (II).

Figura 3. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes del catálogo y el carbono activo frente al As (III).

Figura 4. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes del catálogo y el carbono activo frente al Cd (I).

Figura 5. Curvas de ruptura del material FeSML-Mont frente a aguas contaminadas con Pb y Cu.

Figura 6. Realización preferida del método implementado en computador de selección de materiales absorbentes para la depuración de aguas contaminadas.

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La constitución y características de la invención se comprenderán mejor con ayuda de la siguiente descripción de ejemplos de realización, debiendo entenderse que la invención no

queda limitada a estas realizaciones, sino que la protección abarca todas aquellas realizaciones alternativas que puedan incluirse dentro del contenido y del alcance de las reivindicaciones. Asimismo, el presente documento refiere diversos documentos como estado de la técnica, entendiéndose incorporado por referencia el contenido de todos estos documentos, así como de el contenido completo de los documentos a su vez referidos en dichos documentos, con objeto de ofrecer una descripción lo más completa posible del estado de la técnica en el que la presente invención se encuadra. La terminología utilizada a continuación tiene por objeto la descripción de los ejemplos de modos de realización que siguen y no debe ser interpretada de forma limitante o restrictiva.

A continuación se detallan los diferentes objetos de la invención descritos anteriormente, sin que el orden de exposición de los mismos, o en su caso de sus aspectos y/o de sus realizaciones preferidas, implique necesariamente que unos objetos sean más importantes que otros.

15 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES ABSORBENTES

A continuación se describe un procedimiento de obtención tipo, preferido, de obtención de los materiales absorbentes objeto de la invención, esquematizado en la figura 1.

20 Etapa 1.- Cavitación ultrasónica. Dispersión y deslaminación hasta monolámina.

En esta primera etapa se utiliza un sistema de ultrasonidos, preferentemente un sistema de ultrasonidos de alta energía, más preferentemente un sistema de ultrasonidos de alta energía que trabaja de forma continua a 20kHz y a 1000W. Mediante la cavitación ultrasónica se consigue la adecuada dispersión de los paquetes de partículas de arcillas, preferentemente esmectitas, que se encuentran agregados de forma natural en las muestras de partida, y a su vez la deslaminación total de las partículas dispersas en monoláminas 2:1. De esta forma, quedan expuestos en la superficie externa todos los centros adsorbentes.

30 Etapa 2.- Impregnación de las monoláminas 2:1 de esmectita con las soluciones reactivas.

Tras la cavitación ultrasónica de flujo continuo se introduce la suspensión de las monoláminas 2:1 de esmectitas en reactores, preferentemente reactores cilíndricos de base cónica (para favorecer la recogida de los materiales), más preferentemente reactores fabricados en un material económico que, además, debe ser inerte en las condiciones químicas en las que se van a llevar a cabo las diferentes reacciones y debe permitir, de forma directa, el escalado en función de la cantidad de material que se deba sintetizar.

Una vez introducida la suspensión de monoláminas 2:1 de arcillas, particularmente esmectitas, en el reactor, se añade exactamente la cantidad de reactivo equivalente a la capacidad de cambio catiónico del material de partida. En el siguiente apartado se describe como se generan las soluciones reactivas para la obtención de los diferentes materiales absorbentes.

La suspensión acuosa resultante se mantiene en agitación en los reactores, preferentemente durante 24 horas, más preferentemente con la ayuda de agitador de 0.5 CV con un reductor de velocidad de salida de 600 rpm y con una varilla y una hélice fabricadas en un material resistente a las condiciones fisico-químicas en las que tiene lugar la impregnación.

Etapas 3.- Decantación y lavado

Tras la impregnación de las monoláminas 2:1 con las soluciones reactivas, se detiene la agitación y se deja decantar el sólido obtenido hasta el fondo del reactor. A continuación se retira el líquido que queda sobre el sólido depositado en el fondo, por ejemplo mediante una bomba de succión, y se añade un volumen de agua destilada determinado en función de la cantidad en peso del mineral de arcilla de partida, particularmente 30 L de agua destilada por Kg del mineral de arcilla de partida para el caso de las bentonitas referidas anteriormente, Mont y y Sap.

Para el proceso de lavado se puede utilizar el mismo agitador a un número de revoluciones adecuado, particularmente a 125 rpm en la realización preferida que se describe en este apartado. Tras un período de agitación, 4 h en la realización preferida que se describe en este apartado, se deja decantar durante un tiempo adecuado, preferentemente durante 20 h, se retira el líquido que queda sobre el sólido depositado y se repite este proceso hasta que el agua de lavado tenga una conductividad adecuada, preferentemente inferior a 10 $\mu\text{S/cm}$.

Etapla 4.- Secado y calcinación

El material obtenido de las anteriores etapas es una suspensión mezcla de las monoláminas 2:1 impregnadas del material reactivo y una gran cantidad de agua. Esta suspensión debe ser
 5 secada en su totalidad, por ejemplo con la ayuda de un secadero mediante transmisión térmica por convección (a 70 °C en una realización preferida; estacionarios o continuos, según la cantidad a fabricar) y que permita secar las muestras homogéneamente en la entrada de un horno en el que se calcinarán las láminas impregnadas para anclar los reactivos en la superficie y transformarlos en nuevos centros activos absorbentes. Para ello se utilizarán
 10 hornos

Etapla 5.- Molienda

Tras la etapa de secado y calcinación, los materiales son molidos, por ejemplo en molinos de
 15 bolas industriales, preferentemente en el interior de cilindros (de tamaños dependientes de la cantidad de material a molturar) con esferas de acero (preferentemente >10 mm de diámetro) que giran a velocidad constante, por ejemplo con la ayuda de rodillos, hasta obtener las partículas dispersas. Es importante llevar un control del proceso de molienda dado que una molienda excesiva conduce a la amorfización del material y a la formación de agregados
 20 duros que anularían las propiedades adsorbentes de los materiales sintetizados. El tamaño de este molino de bolas será, en su caso, directamente escalable a la cantidad de material a fabricar.

Preparación de las soluciones reactivas para la fabricación de los materiales absorbentes

25 1.- Materiales FeSML-Mont, FeSML-Sap: Las soluciones reactivas consisten en soluciones acuosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la cantidad de equivalentes que marcan las capacidades de cambio catiónico de las esmectitas que se utilizan como materia prima.

30 2.- Materiales FeOSML-Mont, FeOSML-Sap: Para preparar la solución precursora se requiere preparar dos soluciones que contengan las cantidades de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por un lado (disolución A), y de NaOH, por otro (disolución B), equivalentes a las capacidades de cambio catiónico de las esmectitas de partida (Mont y Sap). Seguidamente se vierte, a temperatura ambiente y

muy lentamente ($Q=1/12$ L/h), la disolución B sobre la disolución de A. Para este proceso de mezcla se requiere un control de pH continuo y dinámico mediante una bomba y un sensor de pH inmerso en la disolución A, de forma que el pH de la misma nunca sea superior a 1.75. Para conseguir que el pH nunca supere ese valor, la bomba de pH controla el flujo de una
 5 solución de HCl en agua destilada (500 ml de H₂O dest y 100 ml de HCl al 37%).

3.- Materiales AIOSML-Mont, AIOSML-Sap: En este caso se utilizará como reactivo Policloruro de Aluminio (17% Al₂O₃) diluido en agua destilada en una relación 1:30 en volumen.
 10

4.- (Óxidos mixtos Fe-Al soportados en monoláminas de esmectita) Materiales Fe-Al-OSML-Mont, Fe-Al-OSML-Sap: En este caso las soluciones reactivas serán mezclas de proporciones adecuadas de las soluciones descritas en los casos 2 y 3.

15 MATERIALES ABSORBENTES

Con el objeto de poder seleccionar el mejor material adsorbente para la eliminación de contaminantes de las aguas destinadas a consumo, se determinaron isothermas de adsorción para los distintos materiales adsorbentes sintetizados, así como de los materiales de partida
 20 (Mont y Sap) y un carbón activo comercial. Estas isothermas que describen el rendimiento de estos materiales en la adsorción de contaminantes. Aunque a continuación se presentan como ejemplo las isothermas obtenidas para el caso de la eliminación de Ni (II), As (III) y Cd (II), se han determinado isothermas de adsorción a 25°C para un gran número de contaminantes.

Las isothermas (figuras 2, 3 y 4) representan, una vez que se alcanza el equilibrio, la
 25 cantidad en mg de contaminante adsorbido por g de material adsorbente (q_e), frente a la concentración de contaminante que permanece sin retener expresado en mg/L (C_e). En estas gráficas una mayor pendiente implica un mayor rendimiento de los materiales en la adsorción de los contaminantes.

Para el caso de los ejemplos seleccionados, los materiales sintetizados presentan
 30 propiedades adsorbentes notablemente superiores a las que tiene el carbón activo. Además se puede comprobar en primer lugar, que el rendimiento de los materiales adsorbentes depende

del tipo de contaminante, y en segundo lugar, que para cada tipo de contaminante existe un adsorbente idóneo.

Estas isothermas de adsorción, junto al coste económico de la síntesis de dichos materiales, son variables importantes para la selección del material adsorbente óptimo y adecuado para la depuración de un agua contaminada.

Se han realizado numerosos experimentos de eliminación de contaminantes en aguas haciéndolas pasar por columnas filtrantes con lechos porosos formados por diferentes mezclas de un material inerte (arena de sílice) y los materiales adsorbentes objeto de la invención. Estos análisis permiten determinar las capacidades máximas de adsorción, para cada contaminante, de las columnas fabricadas con estos materiales, y a su vez, ajustar las características de la columna filtrante al volumen total de agua contaminada y a la concentración final de contaminantes que se desee en el agua purificada. Las curvas de ruptura representan la evolución de la concentración de contaminantes en el agua purificada respecto a su concentración inicial (C/C_0) respecto al volumen eluido (L). En la Figura 5, se muestra a modo de ejemplo las curvas de ruptura del material FeSML-Mont en la adsorción de Cu (II) y Pb(II). Esta figura presenta notables diferencias en la capacidad adsorbente de este material en el lecho poroso frente a estos contaminantes.

MÉTODOS IMPLEMENTADOS EN COMPUTADOR DE SELECCIÓN DE MATERIALES ABSORBENTES

En una realización tipo, preferente, dichos métodos implementados en computador de selección de materiales absorbentes comprenden las siguientes etapas:

1. Elección del sistema de adsorción.
2. Identificación del problema (tipo de contaminante, concentración inicial, concentración final deseada, tipo de agua y volumen/caudal a tratar).
3. Modelización mediante el uso de distintos modelos matemáticos y procesamiento de datos para la elección de aquel que presente un mejor ajuste.
4. Evaluación y decisión a nivel de los distintos materiales absorbentes disponibles, proporcionando información de la eficiencia y, en su caso, de la concentración y/o cantidad que se emplearía de cada uno de ellos, particularmente indicando cuál

sería el material absorbente más eficiente y la cantidad o concentración del mismo que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente y, en su caso, conllevarse el menor coste económico posible.

5 En una realización preferida, y para el caso de los sistemas estacionarios, el método implementado en computador de selección de materiales absorbentes se basa en el modelado matemático por isotermas de adsorción que relacionan la cantidad de contaminante absorbido por el material frente a la cantidad de contaminante que permanece sin retener una vez alcanzado el equilibrio, particularmente la cantidad en mg de contaminante absorbido por g de material adsorbente (q_e) frente a la de contaminante que permanece sin retener expresado en mg/L (C_e) una vez alcanzado el equilibrio. Para ello se emplean ecuaciones biparamétricas tipo Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brunauer-Emmet-Teller, Sips y Toth. Esto permite, seleccionar el material adsorbente, con mayor rendimiento en relación al coste económico de fabricación. Asimismo, permite determinar la cantidad necesaria del adsorbente seleccionado para depurar completamente las aguas o sólo limitar su concentración hasta el valor que marque la normativa de los países en donde se vayan a realizar estas depuraciones.

En una realización preferida, y para el caso de los sistemas de filtros en columna, el método implementado en computador de selección de materiales absorbentes gestiona información sobre algunas de las variables que controlan el diseño de las columnas de filtrado, como por ejemplo selección del material con mayor rendimiento, cantidad de adsorbente y relación adsorbente/arena del lecho poroso en función de la concentración de contaminante, el caudal y el volumen total de agua a depurar, y por último diámetro y altura de la columna. Para la modelización matemática de los sistemas de depuración de filtros en columna se utilizan modelos de adsorción en columna tipo Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart (BDST), Wang y Wolborska-Pustelnik.

Para poder realizar todas las funciones descritas, el método implementado en computador de selección de materiales absorbentes comprende el acceso mediante medios informáticos a una base de datos actualizable relativa al tipo de arcilla, de contaminante y de agua, equilibrio de adsorción y coste económico de síntesis de los distintos adsorbentes. El esquema del funcionamiento del programa informático se describe en la figura 6.

De forma más detallada:

- La etapa de elección del sistema de adsorción permite al usuario del método implementado en computador de selección de materiales absorbentes elegir el sistema de adsorción oportuno, particularmente elegir entre sistema de filtros en columna y sistema estacionario.
- 5 • La etapa de identificación del problema permite al usuario definir o identificar el tipo de contaminante, su concentración inicial o de entrada, su concentración final o de salida deseada, el tipo de agua a depurar o tratar, y el volumen y caudal de dicha agua a depurar o tratar.
- 10 • En el caso de que el agua a depurar o tratar contenga más de un contaminante para el que se desee aplicar el método implementado en computador de selección de materiales absorbentes, dicha etapa de identificación del problema, así como las subsiguientes etapas, deberá ser repetida o realizada para cada uno de dichos contaminantes.
- 15 • Para el caso de que el sistema de adsorción seleccionado sea el sistema de filtros en columna:
 - Una vez realizada la etapa de identificación del problema, a realizar para cada contaminante para el que se desee aplicar el método implementado en computador de selección de materiales absorbentes, se procede a modelizar el resultado esperado, en función de los
 - 20 parámetros y variables definidos en la etapa de identificación del problema, de la utilización de cada material absorbente disponible en base a los datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, disponibles en relación tanto a cada material absorbente disponible como a cada contaminante, dichos datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos,
 - 25 almacenados en una base de datos. Los modelos matemáticos implementados son modelos de adsorción en columna tales como tipo Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart (BDST), Wang y Wolborska-Pustelnik.
- 30 • Para el caso de que el sistema de adsorción seleccionado sea el sistema estacionario:
 - Una vez realizada la etapa de identificación del problema, a realizar para cada contaminante para el que se desee aplicar el método

implementado en computador de selección de materiales absorbentes, se procede a modelizar el resultado esperado, en función de los parámetros y variables definidos en la etapa de identificación del problema, de la utilización de cada material absorbente disponible en base a los datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, disponibles en relación tanto a cada material absorbente disponible como a cada contaminante, dichos datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, almacenados en una base de datos. La modelización se basa en el modelado matemático por isothermas de adsorción que relacionan la cantidad de contaminante absorbido por el material frente a la cantidad de contaminante que permanece sin retener una vez alcanzado el equilibrio, empleándose para ello ecuaciones biparamétricas tales como tipo Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brunauer-Emmet-Teller, Sips y Toth.

- El resultado de las diferentes modelizaciones y ajustes gráficos es analizado estadísticamente, particularmente mediante la prueba estadística χ^2 , generándose un listado de los distintos materiales absorbentes disponibles indicativo de la eficiencia de cada material absorbente en relación al problema identificado y al sistema de adsorción elegido. Dicho listado puede contener también indicación de la concentración, o particularmente de la cantidad (en función de los parámetros definidos en la etapa de identificación del problema), de material absorbente a emplear para depurar o tratar el agua definida en la etapa de identificación del problema y obtener, en función del resto de parámetros y variables definidos en dicha etapa de identificación del problema, la concentración final o de salida deseada del contaminante para el que se desee aplicar el método implementado en computador de selección de materiales absorbentes. Adicionalmente, el listado de materiales absorbentes puede contener a su vez indicación del coste económico asociado a la cantidad de cada material absorbente disponible, de forma que el listado puede ser indicativo de la razón eficiencia / coste de los materiales absorbentes disponibles. El método implementado en computador de selección de materiales absorbentes puede permitir, en relación a la información referida a costes económicos, la definición y/o actualización de los parámetros y variables

determinantes de dichos costes económicos, tales como precio de adquisición o de obtención del material absorbente (incluyendo material base o de partida y, en su caso, reactivos), coste económico asociado a su transporte, coste de la electricidad asociada a su obtención y/o utilización, etc. En base a lo anterior, la etapa de evaluación y decisión proporciona indicación de la eficiencia en relación a todos los materiales absorbentes disponibles, particularmente del material absorbente más eficiente y, en su caso, indicación de la concentración o cantidad necesaria de dicho material absorbente, y, en su caso, de la altura del lecho a emplear (en función de la cantidad de material absorbente), así como, en su caso, indicación de la relación eficiencia / coste.

El método implementado en computador de selección de materiales absorbentes objeto de la invención puede ser implementado en un sistema informático, dicho sistema informático comprendiendo para dicha implementación (a) un módulo de configuración, (b) un módulo de procesamiento, (c) un módulo de almacenamiento, y (d) un módulo decisor. Particularmente dicho sistema informático se caracteriza por que:

- (a) el módulo de configuración es responsable de la ejecución de las etapas de elección del sistema de adsorción y de identificación del problema así como, en su caso, de permitir la definición y/o actualización de los parámetros y variables determinantes los costes económicos asociados a las cantidades a emplear de los distintos materiales absorbentes disponibles, particularmente de los costes económicos asociados a la cantidad a emplear del material absorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente;
- (b) el módulo de procesamiento es responsable de la ejecución de la etapa de modelización y procesamiento de datos;
- (c) el módulo de almacenamiento comprende una base de datos a la que se accede mediante medios informáticos y comprende datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, disponibles en relación tanto a cada material absorbente disponible como a cada contaminante; y
- (d) el módulo decisor es responsable de la ejecución de la etapa de evaluación y decisión.

A continuación se describen algunos ejemplos de utilización de una realización preferida del método implementado en computador de selección de materiales absorbentes.

Para un sistema estacionario

5

Caso 1: Dada una concentración inicial de As (III) de 30 ppb, se desea una concentración de salida de 10 ppb (límite máximo establecido por la normativa estatal) en un sistema estacionario.

10 El método implementado en computador de selección de materiales absorbentes ajusta los datos implementados previamente en la base de datos a las distintas isothermas y determina cuál de ellas presenta menor χ^2 para cada arcilla estudiada y la cantidad necesaria de éstas:

Tipo de arcilla	Cantidad (g/l)
Mont	7.969
Sap	1.281
FeSML-Mont	0.066
FeSML-Sap	0.400
FeOSML-Mont	0.114
FeOSML-Sap	0.675
AlOSML-Mont	0.178
AlOSML-Sap	0.596

15 Incorporando el coste económico de los distintos adsorbentes, el software selecciona el que resulta más eficiente, en este caso FeSML-Mont, y la cantidad necesaria sería de 0.066 g/l. Experimentalmente puede comprobarse que para una cantidad de arcilla de 0.06 g/l y partiendo de 30 ppb de contaminante, la concentración final obtenida mediante un sistema estacionario resulta ser de 10.146 ppb, quedando así validado el software.

20 Caso 2: Para reducir una contaminación de Ni(II) de 100 ppb a 20 ppb, se necesitarían 0.028 g/l de arcilla FeOSML-Mont.

Caso 3: Para una contaminación de Pb(II), de 100 ppb a 10 ppb, se necesitarían 0.0166 g/l de arcilla FeSML-Mont.

Caso 4: Para una contaminación de Cd(II), de 65 ppb a 5 ppb, se necesitarían 0.0302 g/l de arcilla FeSML-Mont.

Caso 5: Para una contaminación de Cr(III), de 80 ppb a 50 ppb, se necesitarían 0.0018 g/l de Saponita.

Para un sistema de filtro en columna

Caso 6: Para tratar un caudal de 30 L/min de 50 ppb de Cu(II) y obtener un volumen tratado de 2000 L con 2 ppb de Cu(II), se requerirá un lecho con una proporción 1000:1 de arena: arcilla FeSML-Mont, íntimamente mezcladas, con una altura total de 1.75 m, correspondiente a una o a varias columnas de 22 cm de diámetro.

Caso 7: Se requerirá un lecho con una proporción 1000:1 de arena: arcilla FeSML-Sap de 1.7 m de altura total y 21 cm de diámetro para tratar 15 L/min de 100 ppb de Cu(II) y obtener un volumen tratado de 10000 L con 10 ppb de Cu(II).

Referencias

- Carmody, O., Frost, R., Kokot, Y. Xi, S. (2007) Adsorption of hydrocarbons on organoclays-implications for oil spill remediation, J. Colloid Clay Sci. 30, 17–24.
- Nishijima, W., Akama, T., Shoto, E., Okada, M., (1997). Effects of adsorbed substances on bioactivity of attached bacteria on granular activated carbon. Water Sci. Technol. 35, 203–208.
- Oliveira Pereira, K.R., Hanna, O.A., Vianna, M.M.G.R., Pinto, C.A., Rorigues, M.G.F., Valenzuela-Diaz, F.R. (2005) Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons, Mater. Res. 8 77–80.
- Pelekani, C.; Snoeyink, V.L. (1999) Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. Water Res. 33, 1209-1219.

- Sayed, S.A. EL Sayed, A.S. EL Kareish, S.M., Zayed, A.M., (2003) Treatment of liquid oil spill by untreated and treated aswanly clay from Egypt, J. Appl. Sci. Environ. Manage. 7, 25–35.
- Scholz, M., Martin, R., (1997). Ecological equilibrium on biological active carbon. Water Res. 31, 2959–2968.
- Simson, D.R. (2008) Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Review Water Res. 42, 2839-2848
- Sumner, M.E., Miller, W.P., (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Sparks, D.L. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3—Chemical Methods. SSSA, Madison, WI, pp. 1201–1229.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: Solids. J. Am. Chem. Soc. 38: 2221-2295.
- Freundlich, H. (1906). Über die adsorption in Lösungen. Z. Phys. Chem. 57: 385-470.
- Dubinin, M., Radushkevich, L. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. Chemisches Zentralblatt, 1:875.
- Tempkin, M.I., Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. Acta Phys. Chim. USSR 12: 327-356.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in ultimolecular layers. J Am Chem Soc, 60:309-319.
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. J Chem Phys, 16: 490-495.
- Toth, J. (1971). State equations of the solid-gas interface layers. Acta Chim Hung, 69: 311-328.
- Thomas, H.C. (1944). Heterogeneous ion Exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66: 1664-1666.
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H. (1984). Application of gas adsorption kinetics. Part I: A theoretical model for respirator cartridge service time. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45: 509-516.
- Bohart, G.S., Adams, E.Q. (1920). Behavior of charcoal towards chlorine. J. Chem. Soc. 42: 523-529.
- Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S. (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. J Hazard Mater, 102: 291-302.

- Wolborska, A. (1989). Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. Water Res, 23: 85-91.
 - Wolborska, A. (1989). Determination of mass transfer coefficient adsorption in a fixed bed. Inz Chem Procesowa, 4: 545-556.
- 5 • Wolborska, A., Pustelnik, P. (1996). A simplified method for determination of the break-through time of an adsorbent layer. Water Res, 30: 2643-2650.

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas que comprende (1) una etapa de dispersión y deslaminación del material base o de partida, dicho material base o de partida comprendiendo minerales de arcilla, dicha etapa de deslaminación generando monocapas de dicho material base o de partida; (2) una etapa de impregnación con una solución reactiva de dichas monocapas de dicho material base o de partida, dicha solución reactiva comprendiendo óxidos metálicos, dicha etapa de impregnación comprendiendo la adición de una cantidad de dicha solución reactiva igual a los equivalentes correspondientes a la capacidad de cambio catiónico calculada para dicho material base o de partida; (3) una etapa de decantación y lavado de los materiales originados tras las etapas anteriores; (4) una etapa de secado y calcinación de los materiales originados tras las etapas anteriores; y (5) una etapa de molienda que permite la obtención de partículas dispersas a partir de los materiales originados tras las etapas anteriores de forma controlada tanto para evitar la amorfización del material como la formación de agregados duros.
2. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según la reivindicación anterior caracterizado por que la etapa de deslaminación comprende un proceso de cavitación ultrasónica que dispersa las partículas del material base o de partida y genera monoláminas 2:1 de dicho material base o partida.
3. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según la reivindicación anterior caracterizado por que el proceso de cavitación ultrasónica se realiza mediante un sistema de ultrasonidos de alta energía que trabaja de forma continua.
4. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la etapa de impregnación se realiza en reactores cilíndricos de base cónica y por que la suspensión resultante tras añadir la solución reactiva al material base o de partida dispersado, deslaminado y en forma de monoláminas se somete a agitación.

5. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la etapa de decantación y lavado comprende (1) detener la agitación, (2) retirar el líquido que queda sobre el material sólido decantado, (3) lavar dicho material sólido usando agua destilada y en agitación, y (4) repetir los pasos (1) a (3) hasta que el agua de lavado tenga una conductividad determinada, preferentemente inferior a 10 μ S/cm.
6. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la etapa de secado y calcinación comprende (1) el secado homogéneo mediante transmisión térmica por convección y (2) la calcinación mediante horno para anclar los reactivos en la superficie y transformarlo en nuevos centros activos absorbentes.
7. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la etapa de molienda se realiza en molinos de bolas industriales con esferas de acero, preferentemente de diámetro superior a 10 mm, dichas bolas girando a velocidad constante, por ejemplo mediante rodillos, hasta obtener partículas dispersas del material.
8. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el material base o de partida comprende minerales de esmectita.
9. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según la reivindicación anterior caracterizado por que el material base o de partida comprende minerales de esmectitas dioctaédricas y/o de esmectitas trioctaédricas.
10. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el material base o de partida comprende minerales de montmorillonita y/o de saponita.

11. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la solución reactiva comprende óxidos metálicos de hierro y/o de aluminio.
- 5
12. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 y 11 caracterizado por que la solución reactiva comprende una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 10
13. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 y 11 caracterizado por que la solución reactiva se prepara a partir de una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de una disolución de NaOH, dicha solución reactiva preparada vertiendo a temperatura ambiente y lentamente la disolución de NaOH sobre la disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bajo condiciones controladas de pH, dicho pH controlado mediante una bomba y un sensor de pH y una disolución de HCl.
- 15
14. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 y 11 caracterizado por que la solución reactiva comprende una disolución de Policloruro de Aluminio (17% Al_2O_3) en agua destilada en una relación 1:30 en volumen.
- 20
15. Método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 y 11 caracterizado por que la solución reactiva comprende (1) una solución que se prepara a partir de una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de una disolución de NaOH, dicha solución preparada vertiendo a temperatura ambiente y lentamente la disolución de NaOH sobre la disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bajo condiciones controladas de pH, dicho pH controlado mediante una bomba y un sensor de pH y una disolución de Hcl; y (2) una solución que comprende una disolución de Policloruro de Aluminio (17% Al_2O_3) en agua destilada en una relación 1:30 en volumen.
- 25
- 30

16. Materiales absorbentes obtenidos mediante el método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15.
- 5 17. Materiales intermedios generados durante la realización del método de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15.
- 10 18. Uso de los materiales absorbentes conforme a la reivindicación 16 en depuración o tratamiento de aguas.
19. Uso de los materiales intermedios conforme a la reivindicación 17 en depuración o tratamiento de aguas.
- 15 20. Uso de minerales de montmorillonita como materiales absorbentes en depuración o tratamiento de aguas.
21. Uso de minerales de saponita como materiales absorbentes en depuración o tratamiento de aguas.

20

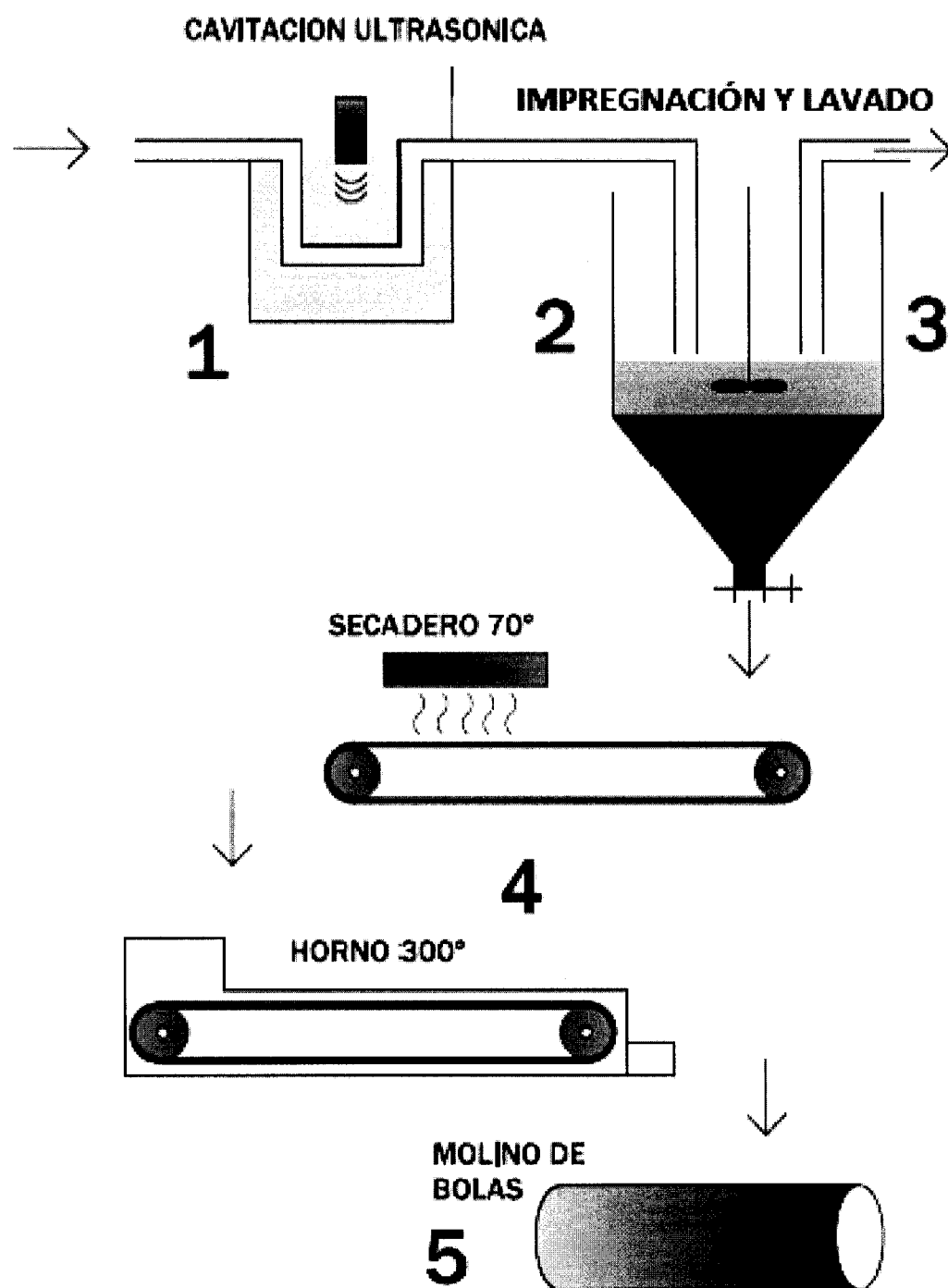


FIGURA 1

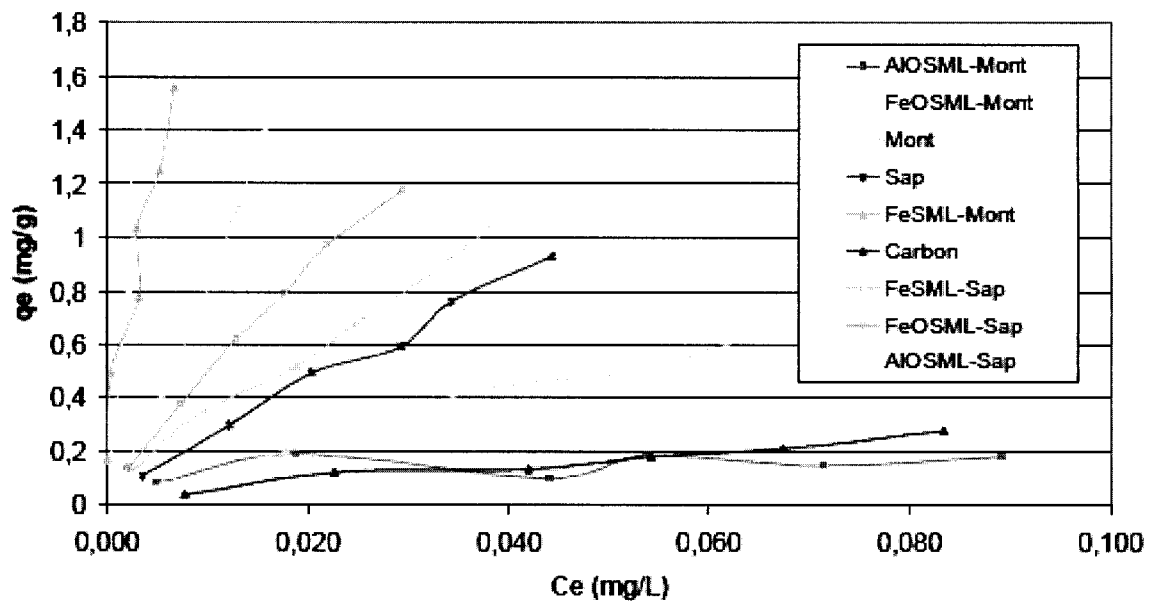


FIGURA 2

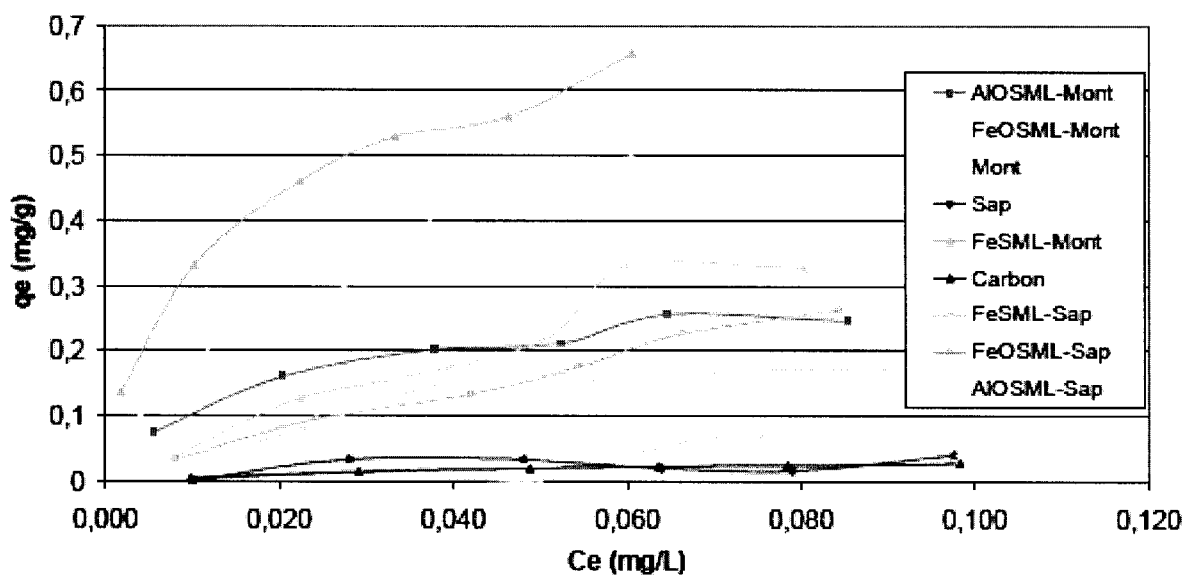


FIGURA 3

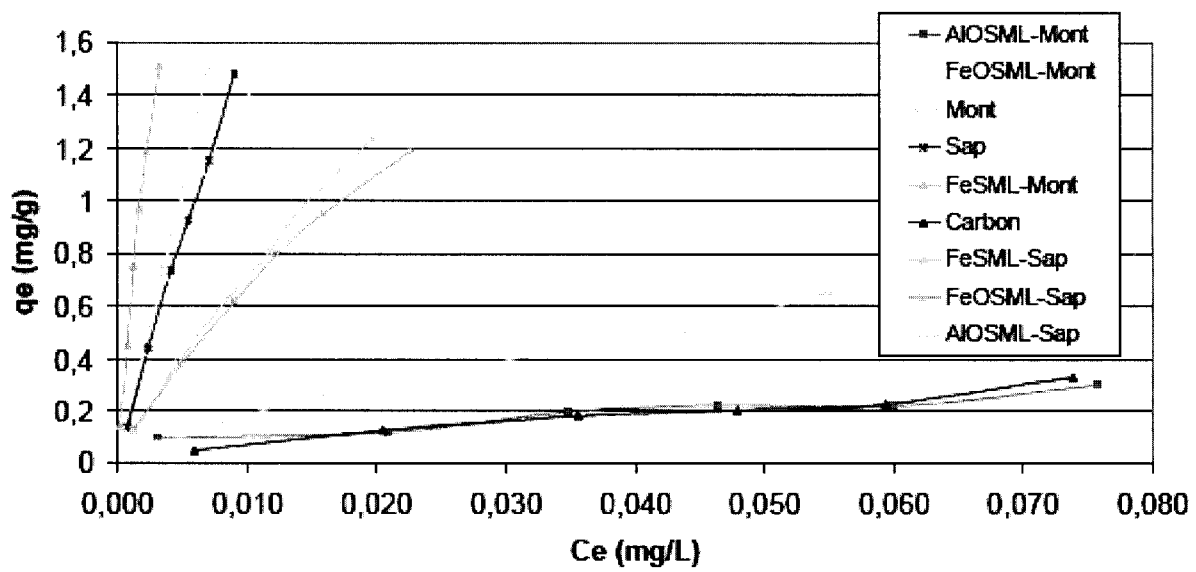


FIGURA 4

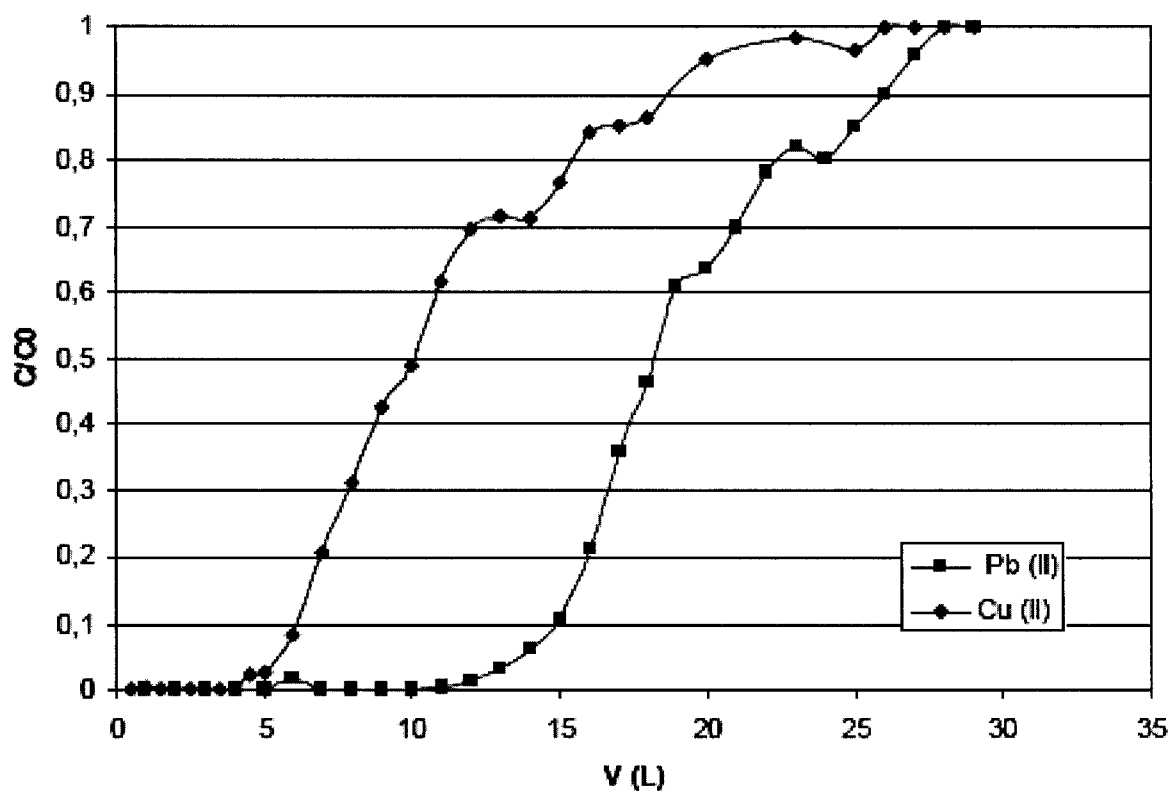


FIGURA 5

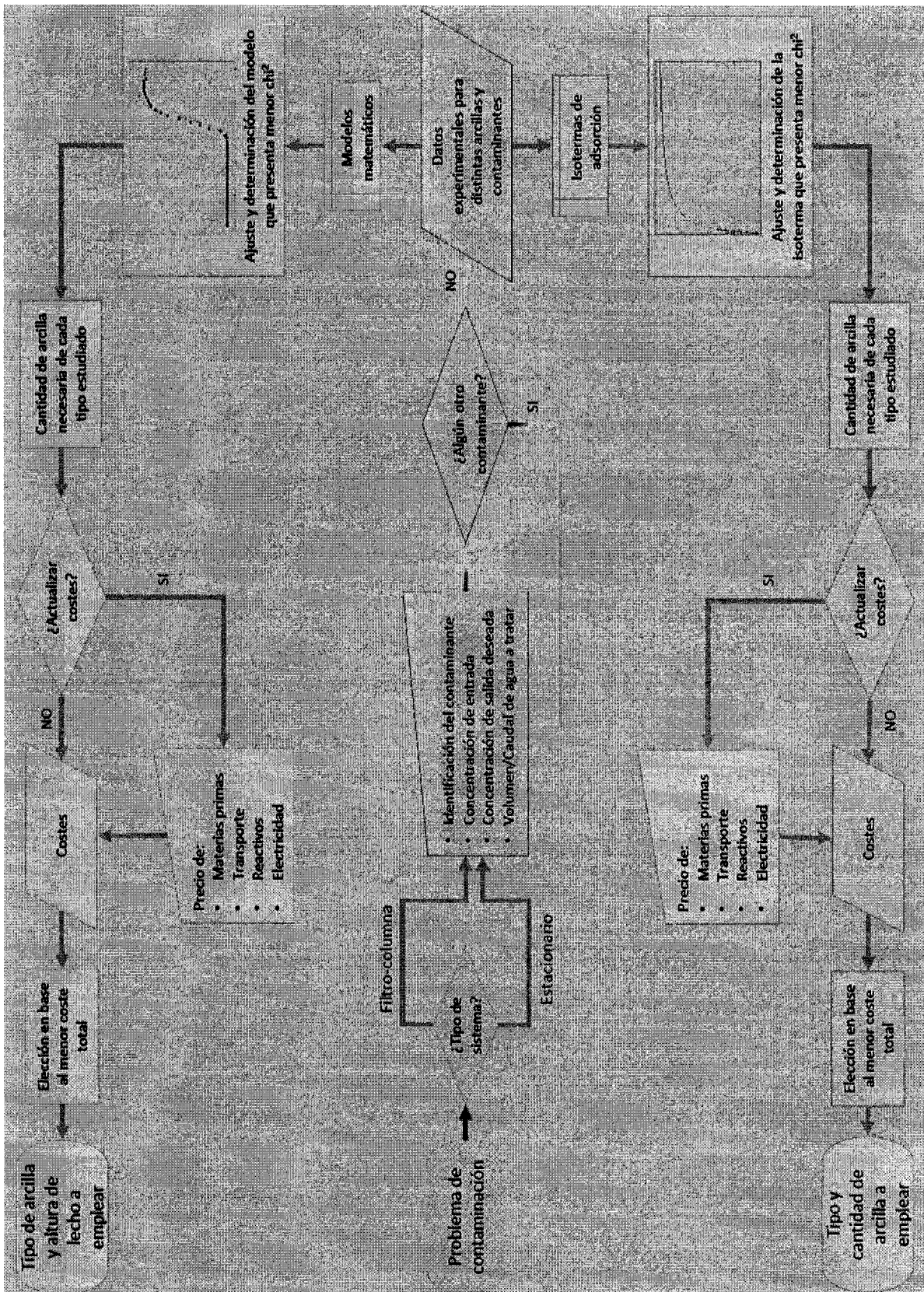


FIGURA 6



- ②① N.º solicitud: 201401005
②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.12.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J20/12** (2006.01)
C02F1/28 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2005102930 A1 (ALBEMARLE NETHERLANDS BV et al.) 03.11.2005, página 2, líneas 28-30; página 3, líneas 1-26; página 5, líneas 1-20; página 8, líneas 6-30; página 9, líneas 23-31; reivindicaciones 1-8.	1,8-12,20,21
X	HUANG, Shu, et al. Complexes of polydopamine-modified clay and ferric ions as the framework for pollutant-absorbing supramolecular hydrogels. Langmuir, 2013, vol. 29, no 4, p. 1238-1244; apartados 1-2.	1,8-12,20,21
X	SÁNCHEZ MOTTA, Tatiana, et al. Utilización de microondas y ultrasonidos en la preparación de hectoritas mesoporosas para su aplicación como soportes de catalizadores de cobre en la reacción catalítica de hidrogenólisis de glicerol a 1, 2-propanodiol. Tesis doctoral Universitat Rovira i Virgili. Departament de Química Física i Inorgànica TL 1802-2011 [en línea] [recuperado el 16.10.2014] Recuperado de Internet: <URL:http://global.tesisenred.net/handle/10803/52797"> Capítulo 3-4.	1,8-12,20,21
X	ES 2332651 T3 (S.A. MINERA CATALANO ARAGONESA) 10.02.2010, reivindicaciones 1-3.	20,21

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
17.03.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/5

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

B01J, 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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.03.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones 20,21	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-7,13-19	SI
	Reivindicaciones 1,8-12, 20,21	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	WO 2005102930 A1 (ALBEMARLE NETHERLANDS BV et al.)	03.11.2005
D02	HUANG, Shu, et al. Langmuir, vol. 29, nº 4, p. 1238-1244.	2013
D03	SÁNCHEZ MOTTA, Tatiana, et al. Tesis doctoral Universitat Rovira i Virgili. Departament de Química Física i Inorgànica TL 1802	2011
D04	ES 2332651 T3 (S.A. MINERA CATALANO ARAGONESA)	10.02.2010

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 de obtención de materiales absorbentes para depuración o tratamiento de aguas a partir de una arcilla y un óxido metálico. Así como, el material absorbente resultante y el uso del mismo en la depuración o tratamiento de aguas.

El documento D01 se refiere a la preparación de un aditivo para una arcilla aniónica que mejore sus propiedades como material catalizador, absorbente, etc. El procedimiento de obtención de dicho material, entre otros absorbente, comprende la impregnación de la arcilla aniónica con un aditivo que comprende un metal trivalente u óxidos del mismo, la decantación, el lavado, el secado, el lavado y la molienda del mismo (página 2, líneas 28 - 30; página 3, líneas 1 - 26; página 5, líneas 1 - 20; página 8, líneas 6 - 30; página 9, líneas 23 - 31; reivindicaciones 1-8).

El documento D02 describe un método de obtención de un material absorbente para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas a partir de una arcilla de tipo montmorillonita e iones hierro. Dicho método comprende una etapa de dispersión y deslaminación del material de partida y la formación de un hidrogel con una sal de hierro (apartados 1-2).

El documento D03, relativo a un catalizador de cobre soportado sobre hectoritas mesoporosas, describe un procedimiento de obtención del mismo que comprende la síntesis de la hectorita deslaminada mediante microondas y ultrasonidos y la preparación de catalizadores de cobre soportados en las hectoritas sintetizadas mediante 3 métodos: impregnación, mezcla de sonidos con ultrasonidos e intercambio iónico. El método de mezcla de sólidos con ultrasonidos consistió en una mezcla efectiva de la hectorita y el nitrato de cobre hasta la obtención de un sólido homogéneo con una carga de 40%p/p. El sólido se separó por decantación, se secó y se calcinó a 450°C durante 2h (Capítulo 3-4).

El documento D04 describe una composición para el tratamiento y purificación de aguas residuales consistente en una mezcla de arcillas naturales seleccionadas entre el grupo formado por montmorillonita, biedellita, hectorita, nontronita, saponita, sauconita y estevensita (reivindicaciones 1-3).

NOVEDAD

El objeto de las reivindicaciones 20-21, el uso de minerales de montmorillonita (saponita) como materiales absorbentes en depuración o tratamiento de aguas, es conocido de los documentos D01-D04.

En consecuencia, el objeto de dichas reivindicaciones 20-21 carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

La invención recogida en las reivindicaciones 2-7 y 13-19 difiere principalmente de los documentos D01-D04 en que ninguno de dichos documentos describe un método de obtención de un material absorbente a partir de arcillas en el que se realice una cavitación ultrasónica con un sistema de ultrasonidos de alta energía o contemple las condiciones experimentales recogidas en dichas reivindicaciones. Además, estas condiciones 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 2-7 y 13-19 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

ACTIVIDAD INVENTIVA

El objeto de la reivindicación independiente 1 es un método de obtención de materiales absorbentes que comprende una etapa de dispersión y deslaminación, una etapa de impregnación, una etapa de decantación y lavado, una etapa de calcinación y una etapa de molienda.

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga un método de obtención de un material absorbente que comprenda todas las etapas recogidas en la reivindicación 1. Sin embargo, dichas etapas son conocidas de los documentos citados.

El experto en la materia podría considerar la combinación de las mismas en un proceso normal de obtención de materiales absorbentes a partir de arcillas.

Es decir, las características técnicas recogidas en la reivindicación y las dependientes 8-12 es simplemente una de varias posibilidades evidentes que un experto en la materia seleccionaría según las circunstancias, sin el ejercicio de actividad inventiva.

Consecuentemente, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1 y 8-12 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1).