

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 895**

21 Número de solicitud: 201730404

51 Int. Cl.:

**B09C 1/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**22.03.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**02.06.2017**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
(100.0%)  
Ramiro de Maeztu 7  
28040 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**MOLINER ARAMENDÍA, Ana María;  
PEREZ ESTEBAN, Javier y  
MASAGUER RODRIGUEZ, Alberto**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

54 Título: **Procedimiento para la descontaminación magnética de suelos**

57 Resumen:

Procedimiento para la descontaminación magnética de suelos.

Procedimiento para descontaminación de suelos contaminados que comprende añadir al menos un 5% en peso de nanopartículas de un óxido de hierro, incubar el suelo durante 15 días para permitir que haya una transferencia de los metales y arsénico lábiles a las nanopartículas, y posteriormente mediante un imán o un electroimán que genere campo electromagnéticos superiores a 125 mT, separar las nanopartículas y con ellas los metales contaminantes.

ES 2 614 895 A1

## DESCRIPCION

Procedimiento para la descontaminación magnética de suelos

### 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los metales pesados son un grupo de elementos de características semejantes que se encuentran en la parte central de la tabla periódica. Tienen una densidad entre 4,5 y 5 g/cm<sup>3</sup> y normalmente se encuentran en concentraciones muy pequeñas o trazas en el medio ambiente. Sin embargo, actividades antrópicas, como por ejemplo la minería, puede aumentar su concentración en el suelo hasta alcanzar niveles tóxicos para la vegetación y la microflora del suelo, pudiendo además transportarse hacia cauces de agua. Todo ello conlleva un riesgo para la calidad del medio ambiente y para la salud pública. Durante los últimos años la toxicidad y el potencial bio-acumulativo de los metales pesados presentes en todos los medios, en particular en el suelo, han desencadenado gran interés por desarrollar métodos que faciliten su eliminación del medio ambiente.

Los métodos tradicionales de remediación de suelos contaminados por metales pesados comprenden procesos físicos y químicos que normalmente llevan implícita la acometida de obras de ingeniería civil que, aunque son más rápidas y efectivas, son mucho más agresivas con el medio ambiente y mucho más caras.

A pesar de que la normativa tiene en cuenta la cantidad total de metales en suelos, lo que realmente supone un riesgo para la bio-acumulación es la fracción más lábil que se encuentra en solución o adsorbida en las partículas más pequeñas del suelo, es decir la fracción coloidal.

Las técnicas de descontaminación denominadas fitoextracción, dentro del grupo denominado técnicas de bio-remediación, utilizan plantas para extraer los metales del suelo. A pesar de que es un método limpio para eliminar la fracción lábil o biodisponible de metales, se trata de un proceso lento y únicamente eficiente en casos de contaminación con niveles bajos o moderados de metales.

## RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención tiene como finalidad resolver los problemas tratados en el apartado anterior mediante un procedimiento para la descontaminación *in situ* de suelos  
5 contaminados por metales pesados mediante la utilización de un campo magnético. El procedimiento consiste en añadir nanopartículas de un óxido de hierro (como la magnetita) en una proporción del 5% en peso a aplicación de un campo magnético superior a 125 mT para atraer las nanopartículas del suelo y los contaminantes adsorbidos a dichas partículas, y posteriormente extraer los óxidos de hierro, tanto nativos como añadidos, mediante  
10 imanes o electroimanes cuyo campo magnético asociado sea superior a 125 mT tras 15 días de residencia de las nanopartículas en el suelo. Gracias a la incorporación de los óxidos de hierro se pueden extraer grandes cantidades de metales biodisponibles, ya que éstos tienen gran afinidad por los óxidos de hierro. Opcionalmente, la adición de agua de riego al suelo para elevar el contenido de humedad del mismo facilitará la adsorción de los contaminantes.  
15 La adición de carbonato cálcico o caliza (también opcionalmente) hasta un pH cerca de la neutralidad favorece también la adsorción.

## DESCRIPCION DE LA INVENCION

20 Los óxidos de hierro son capaces de adsorber en su superficie metales y metaloides. Estos minerales tienen una elevada o moderada susceptibilidad magnética y, por tanto, pueden ser atraídos por un campo magnético externo. Así, al aplicar *in situ* un dispositivo magnético sobre las partículas del suelo se podrá atraer y retirar estos minerales con sus metales y metaloides asociados, y de esta forma reducir el contenido en metales y metaloides  
25 contaminantes del suelo a niveles más aceptables.

Un dispositivo magnético apto para implementar el procedimiento de la invención podrá consistir de un apero agrícola similar a los utilizados en la labranza y otras labores en el que se implemente un imán o un electroimán cuyo campo sea superior a 125 mT. La ventaja de  
30 usar un electroimán es que las partículas atraídas podrán ser retiradas fácilmente del dispositivo al desconectar el campo magnético.

En suelos en que no poseen suficientes óxidos de hierro, las nanopartículas de magnetita (u otros óxidos de hierro) añadidas adsorben los iones metálicos. La ventaja de las  
35 nanopartículas de magnetita es la elevada superficie específica que le confieren sus pequeñas dimensiones (20-30 nm), permitiendo así la adsorción de una gran cantidad de

iones metálicos, mayor que la de las partículas coloidales presentes en el suelo. Además, estas nanopartículas tienen propiedades superparamagnéticas lo que les hace responder a un campo magnético incluso de baja intensidad, por lo que también pueden ser retiradas juntos con otras partículas magnetizadas utilizando el dispositivo magnético. Las nanopartículas de magnetita se incorporarán y mezclarán *in situ* con las partículas del suelo, utilizando si es necesario maquinaria agrícola para su incorporación y se aplicarán en dosis ajustadas en función del contenido de óxidos de hierro naturales del suelo (al menos un 5%). La aplicación de las nanopartículas de magnetita favorecerá la separación y extracción de iones metálicos contaminantes del suelo mediante el imán o electroimán tras un determinado tiempo de residencia de la magnetita en el suelo, de al menos 15 días, suficiente para que se transfieran los iones metálicos a las nanopartículas.

La adición de agua de riego al suelo tras la aplicación de la magnetita hasta llevar el contenido de humedad del suelo a capacidad de campo o a un contenido superior permite distribuir más uniformemente las nanopartículas de magnetita y recubrir un mayor número de partículas del suelo, con lo que se facilita la adsorción de metales y la separación magnética del metal adsorbido.

Por otro lado, también es posible llevar a cabo esta invención *ex situ*, trasladando el volumen de suelo contaminado a otro lugar distinto del de origen (por ejemplo un reactor), mezclándolo en su caso con las nanopartículas de magnetita y pasar dicho volumen de suelo a través de un campo magnético. Además, la reducción en la concentración de metales hasta niveles más aceptables al utilizar este método facilitará la implantación posterior de otras técnicas de descontaminación, como la biorremediación, en la que se utilizan plantas u otros organismos vivos que no tolerarían concentraciones muy elevadas de metales.

Los siguientes ejemplos ilustran la utilización de la invención en varios suelos contaminados por varios metales pesados y arsénico, y no deben ser considerados limitativos del alcance de la misma.

Ejemplos 1 a 6

*Utilización del método de la invención sin la adición de agua.*

Se ensayaron dos suelos contaminados procedentes de diferentes explotaciones mineras: Antigua Pilar (Colmenarejo, Madrid) y Cuesta de la Plata (Bustarviejo, Madrid). Cada uno de ellos presenta diferentes concentraciones de metales pesados y contenido en hierro.

- 5 Se hizo un ensayo en laboratorio mezclando de forma homogénea dosis de 0, 25 y 50 g de nanopartículas magnetita (IoLiTec nanomaterials) por kg de suelo tamizado a 2mm. Tras 15 días se utilizó un electroimán pequeño aplicando un voltaje de 6,6 V (campo magnético de 125 mT a 1 mm) pasando el electroimán varias veces por la superficie de la mezcla para separar las partículas magnetizadas y retirarlas del suelo.

10

En la fracción de suelo separada con el electroimán se determinó el contenido total en metales pesados mediante digestión con *aqua regia* en microondas y medición con ICP-OES.

- 15 Las Tablas 1 y 2 proporcionan los resultados de los contenidos de arsénico y metales pesados (cobre, zinc, plomo y cadmio) iniciales y los remanentes en el suelo tras la separación magnética, en los dos suelos y con diferentes dosis de magnetita en el tratamiento en seco (sin adición de agua).

20 TABLA 1

| Suelo       | As (mg/kg) |      |      |      | Cu (mg/kg) |      |      |      | Zn (mg/kg) |       |      |      |
|-------------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|------------|-------|------|------|
|             | inici      | 0    | 25   | 50   | inici      | 0    | 25   | 50   | inici      | 0     | 25   | 50   |
|             | al         | g/kg | g/kg | g/kg | al         | g/kg | g/kg | g/kg | al         | g/kg  | g/kg | g/kg |
| Colmenarejo | 2795       | 3052 | 2733 | 2105 | 2838       | 3062 | 2561 | 2251 | 240        | 253   | 214  | 217  |
| Bustarviejo | 7445       | 6451 | 4884 | 4341 | 2227       | 1871 | 1203 | 1082 | 10292      | 10090 | 5996 | 5023 |

TABLA 2

| Suelo       | Pb (mg/kg) |      |      |      | Cd (mg/kg) |      |      |      |
|-------------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|
|             | inicial    | 0    | 25   | 50   | inicial    | 0    | 25   | 50   |
|             |            | g/kg | g/kg | g/kg |            | g/kg | g/kg | g/kg |
| Colmenarejo | 127        | 115  | 99   | 87   | 3,2        | 3,4  | 2,4  | 1,8  |
| Bustarviejo | 2811       | 2361 | 1510 | 1505 | 33,6       | 30,7 | 19,5 | 16,7 |

Los resultados muestran que el suelo de Bustarviejo, al ser el de mayor contenido en óxidos de hierro, fue en el que se consiguió reducir en mayor grado la concentración de metales sin necesidad de añadir nanopartículas de magnetita. En el otro suelo (Colmenarejo), al disponer de un menor contenido en óxidos de hierro de forma natural, fue requerida la adición de dosis de magnetita más elevadas para mejorar la reducción del nivel de metales y arsénico. La adición de magnetita y la posterior separación magnética mediante electroimán consiguió reducir en los suelos ensayados las concentraciones de los metales medidos.

Ejemplos 7 a 12

10

*Utilización del método de la invención con la adición de agua tras la adición de nanopartículas de magnetita.*

Se utilizó el mismo modo operativo y los mismos suelos que en los ejemplos 1 a 6. Sin embargo, en estos ejemplos se añadió agua al suelo inmediatamente tras la adición de nanopartículas de magnetita hasta llevar el contenido de humedad del suelo a capacidad de campo para distribuir más eficazmente la magnetita en el suelo y favorecer el movimiento de los iones metálicos y las reacciones de adsorción. Igual que en el ejemplo anterior, a los 15 días se aplicó el electroimán para separar las partículas magnetizadas y se midió la concentración total de metales pesados en la fracción de material retirado del suelo.

20

Las Tablas 3 y 4 proporcionan los resultados de los contenidos de arsénico y metales pesados (cobre, zinc, plomo y cadmio) iniciales y los remanentes en el suelo tras la separación magnética, en los dos suelos y con diferentes dosis de magnetita en el tratamiento con humedad a capacidad de campo.

25

TABLA 3

| Suelo       | As (mg/kg) |      |      |      | Cu (mg/kg) |      |      |      | Zn (mg/kg) |      |      |      |
|-------------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|
|             | inici      | 0    | 25   | 50   | inici      | 0    | 25   | 50   | inici      | 0    | 25   | 50   |
|             | al         | g/kg | g/kg | g/kg | al         | g/kg | g/kg | g/kg | al         | g/kg | g/kg | g/kg |
| Colmenarejo | 2795       | 2967 | 2355 | 2205 | 2838       | 2907 | 2296 | 2009 | 240        | 242  | 205  | 192  |
| Bustarviejo | 7445       | 6380 | 3823 | 3770 | 2227       | 1780 | 847  | 875  | 10292      | 9153 | 3672 | 4111 |

TABLA 4

| Suelo       | Pb (mg/kg) |           |            |            | Cd (mg/kg) |           |            |            |
|-------------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
|             | inicial    | 0<br>g/kg | 25<br>g/kg | 50<br>g/kg | inicial    | 0<br>g/kg | 25<br>g/kg | 50<br>g/kg |
| Colmenarejo | 127        | 117       | 106        | 99         | 3,2        | 2,5       | 2,0        | 2,0        |
| Bustarviejo | 2811       | 2347      | 1155       | 1146       | 33,6       | 27,6      | 10,9       | 15,5       |

En los resultados se observa que al añadir agua tras la aplicación de magnetita se consiguió la separación magnética de una mayor cantidad de partículas de suelo, y de tamaños más gruesos, lo que redujo aún más que en el tratamiento en seco la concentración de metales y arsénico en el caso del suelo de Bustarviejo, y del cobre y el zinc en el caso de Colmenarejo.

La adsorción de metales sobre óxidos de hierro depende del tipo de adsorbente y del pH de la solución del suelo. Existe una secuencia en la adsorción de metales que depende de la primera constante de hidrólisis del metal. Al ir elevando el pH se adsorben los metales cuya pK de hidrólisis se acerca al pH de la solución. Por tanto se puede ajustar el pH mediante la adición de carbonato cálcico o caliza hasta un pH cerca de la neutralidad para favorecer la adsorción de la mayoría de los metales a los óxidos de hierro y permitir su extracción por el dispositivo magnético.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la descontaminación de suelos que contienen uno o más metales pesados y/o metaloides, caracterizado por los siguientes pasos:
  - 5 a. adición al suelo de un 5% en peso de nanopartículas de un óxido de hierro;
  - b. la aplicación de un campo magnético superior a 125 mT para atraer las nanopartículas del suelo y los contaminantes adsorbidos a dichas partículas tras 15 días desde el momento de la adición de las nanopartículas.  
10
2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende, tras el paso a, la adición de agua de riego al suelo para elevar el contenido de humedad del suelo y facilitar la adsorción de los contaminantes a los óxidos de hierro del suelo.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el campo magnético se aplica mediante un electroimán.  
15
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque tras el paso a. se añade al suelo carbonato cálcico o caliza hasta un pH cerca de la neutralidad.





- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201730404  
②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 22.03.2017  
③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **B09C1/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤ <sup>6</sup> Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X         | CN 104609684 A (UNIV.SOUTH CHINA NORMAL) 13/05/2015, (resumen)[online][Recuperado 19-05-2017]. Recuperado de Base de datos EPODOC/EPO.<br><br>TAMEZ et al. REMOVAL OF CU(II) AND PB(II)FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ENGINEERED IRON OXIDE NANOPARTICLES. 2016, Vol. 125, Páginas 97-104. Página 97, resumen; página 99, apartado 3.2. | 1-3                        |
| Y         |   | 4                          |
| Y         |   | 4                          |
| A         |   | 1-3                        |

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 n.º:

Fecha de realización del informe  
23.05.2017

Examinador  
J. López Nieto

Página  
1/4

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

B09C

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, ELSEVIERE, INTERNET

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.05.2017

**Declaración**

|   |                      |           |
|---|----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 1-4 | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones     | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones     | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones 1-4 | <b>NO</b> |

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

| Documento | Número Publicación o Identificación   | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01       | CN 104609684 A (UNIV.SOUTH CHINA NORMAL)  | 13.05.2015        |
| D02       | TAMEZ et al. REMOVAL OF CU(II) AND PB(II)FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ENGINEERED IRON OXIDE NANOPARTICLES.<br>Microchemical Journal, Vol. 125, Páginas 97-104 | 2016              |

**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 documento D01 da a conocer un procedimiento para descontaminar suelos que contienen metales pesados mediante partículas magnéticas. En el procedimiento las partículas magnéticas son mezcladas con agua y a continuación son añadidas al suelo contaminado para que adsorban los metales pesados contaminantes. A continuación, las partículas magnéticas junto con los metales pesados unidos a ellas son recuperadas aplicando un campo magnético o electromagnético externo.

Las partículas magnéticas pueden ser nanopartículas de óxidos de hierro y se añaden al suelo en una proporción del 0%-20% de la masa del suelo.

El procedimiento según la reivindicación 1 indica que el campo magnético aplicado para atraer las nanopartículas es superior a 125mT y que el periodo de tiempo que transcurre, desde que se aplican las nanopartículas al suelo hasta que se recuperan mediante la aplicación del campo magnético, es de 15 días. En el documento D01 no se indican estas características.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1-4 cumplen el requisito de novedad según el Art.6.1 de la Ley de Patentes 11/86.

Sin embargo, no se aprecia ningún efecto técnico inesperado, con respecto al procedimiento divulgado en D01, por el hecho de aplicar un campo magnético superior a 125mT o por dejar transcurrir un tiempo de 15 desde que se aplican las nanopartículas hasta que se retiran del suelo.

Con respecto a la reivindicación 2, no se aprecia ningún efecto técnico inesperado por añadir el agua al suelo, en lugar de añadir el agua a las nanopartículas antes de aplicarlas al suelo, como se indica en el procedimiento divulgado en D01.

La posibilidad de utilizar un electroimán para generar el campo magnético, tal como se recoge en la reivindicación 3, ya se ha indicado en el estado de la técnica del documento D01.

Las reivindicaciones 1-3 no cumplen el requisito de actividad inventiva según el Art.8.1 de la Ley de Patentes 11/86.

El documento D02 da a conocer estudios sobre la retirada de cobre y plomo de soluciones acuosas mediante nanopartículas de óxido de hierro. Se establece que la adsorción de los metales que se quieren eliminar, cobre y plomo, sobre las nanopartículas de óxido de hierro depende del pH, observándose que la unión aumenta al aumentar el pH hasta alcanzar un máximo que varía según el metal que se quiere retirar(página 97, resumen; página 99, apartado 3.2.)

Teniendo en cuenta el estado de la técnica divulgado en el documento D02, se considera que para un experto en la materia es obvia la posibilidad de variar el pH, con una sustancia conocida en el estado de la técnica, en el procedimiento de eliminación de metales pesados de suelos contaminados divulgado en D01 con el fin de favorecer la adsorción de una serie de metales elegidos arbitrariamente, tal y como se indica en la reivindicación 4.

La reivindicación 4 no cumple el requisito de actividad inventiva según el Art.8.1 de la Ley de Patentes 11/86.