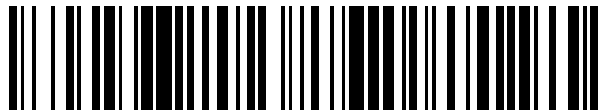


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 079**

21 Número de solicitud: 201830127

51 Int. Cl.:

C01B 32/184 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.02.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.08.2018

71 Solicitantes:

**DEPURACIÓN DE AGUAS DEL MEDITERRÁNEO,
S.L. (100.0%)**

**Av. Benjamín Franklin, 21- Parque Tecnológico
46980 Paterna (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**PASTOR ALCAÑIZ, Laura;
DOÑATE HERNÁNDEZ, Sílvia;
SÁNCHEZ RAMÍREZ, Javier Eduardo;
GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo;
ALBERO SANCHO, Josep y
DOMÍNGUEZ TORRES, Esther**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES GRAFÉNICOS A PARTIR DE FANGOS PROCEDENTES DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales grafénicos a partir de fangos procedentes del tratamiento de aguas residuales. La presente invención se refiere a procedimiento de obtención de materiales grafénicos consistentes en grafenos defectuosos conteniendo heteroátomos dopantes y materiales grafénicos donde existen nanopartículas metálicas soportadas sobre estas láminas por pirólisis en ausencia de oxígeno de fangos provenientes de estaciones de depuración de aguas residuales urbanas o de origen industrial con alto contenido orgánico.

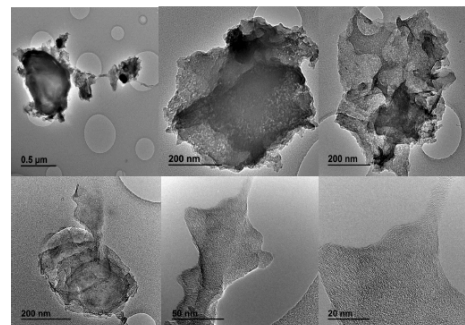


FIG. 2

ES 2 678 079 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES GRAFÉNICOS A PARTIR DE FANGOS PROCEDENTES DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

DESCRIPCIÓN

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de nuevos materiales y medio ambiente, y más concretamente a un procedimiento de obtención de materiales grafénicos donde los precursores de los mismos son fangos generados en los procesos de tratamiento de aguas residuales urbanas o de procedencia industrial.

10

Antecedentes de la invención

El grafeno es considerado un material muy prometedor en numerosas aplicaciones que van desde aditivo en formulaciones de plásticos, pinturas y otros materiales, pasando por microelectrónica, sensores y llegando a biomedicina. Este interés por el grafeno determina que se hayan desarrollado varios procedimientos para su obtención.

15

20 Junto con el grafeno ideal, se han caracterizado y preparado gran número de materiales relacionados que se pueden indicar de forma genérica como materiales grafénicos. Entre este tipo de materiales que poseen algunas de las características estructurales que los hacen similares al grafeno se encuentran los grafenos defectuosos (F. Banhart, J. Kotakoski and A. V. Krasheninnikov, *Acs Nano*, 2011, 5, 26-41, L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala and A. C. Ferrari, *Nano Letters*, 2011, 11, 3190-3196 y A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita and S. Iijima, *Nature*, 2004, 430, 870-873) que son láminas 2D de un átomo de espesor, pero donde pueden existir ordenamientos a nivel local diferentes al hexagonal, así como vacantes de uno o varios átomos de carbono y agujeros en la lámina visibles por técnicas de microscopía electrónica. Además, existen materiales grafénicos donde junto con el carbono se encuentran presentes en menores proporciones otros elementos (heteroátomos dopantes) (R. T. Lv and M. Terrones, *Materials Letters*, 2012, 78, 209-218 y X. W. Wang, G. Z. Sun, P. Routh, D. H. Kim, W. Huang and P. Chen, *Chemical*

30

Society Reviews, 2014, 43, 7067-7098), principalmente el oxígeno, pero también nitrógeno, azufre, fósforo y otros elementos, así como combinaciones de ellos.

5 La preparación de grafenos puede llevarse a cabo de múltiples maneras que se pueden clasificar en función de si los precursores son moléculas que van reaccionando para dar agregados con mayor número de carbonos que acaban formando la lámina de grafeno (rutas de síntesis bottom-up) o si, por el contrario, se parte de materiales que ya contienen el grafeno y que pueden ser sometidos a tratamientos de deslaminación y exfoliación (rutas de síntesis top-down).

10

Entre los procedimientos en los que los materiales grafénicos se obtienen por exfoliación, además del empleo de grafitos, algunos se basan en la exfoliación de materiales carbonosos grafiticos que son obtenidos por pirólisis de precursores adecuados. En estos procesos de pirólisis, un precursor es sometido a calentamiento a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno por un periodo de tiempo suficiente para que el precursor sufra un reordenamiento estructural profundo que deriva de la eliminación en la fase gaseosa de moléculas pequeñas y que contengan heteroátomos y que dejan en la fase sólida un residuo con un elevado contenido en carbono. Ese residuo de carbono puede, en algunos casos, contener láminas de grafeno con un empaquetamiento imperfecto y, como consecuencia, débil que es susceptible de sufrir exfoliación para dar lugar a materiales grafénicos.

15
20

No todos los precursores son adecuados para dar este tipo de materiales carbonosos grafiticos exfoliables. Así, por ejemplo, muchas moléculas orgánicas sufren evaporación en el proceso y son arrastradas por el sistema de evacuación del equipo de pirólisis o por el flujo que mantiene la atmósfera inerte en el sistema. Incluso macromoléculas y moléculas de elevado peso molecular se descomponen completamente y sufren fragmentación en el proceso de pirólisis, sin dar lugar a un residuo sólido significativo que pudiera ser grafeno. Tal es el caso, por ejemplo, de polímeros sintéticos como el poliestireno y el polietileno que sufren fragmentación y eliminación de las moléculas resultantes en la fase gaseosa sin dar lugar a residuos sólidos carbonosos grafiticos en cantidades apreciables en las condiciones de pirólisis.

25
30

Una de las materias primas para la producción de materiales grafénicos son los fangos, los cuales son el subproducto procedente de las diferentes etapas de

35

descontaminación de las aguas residuales urbanas y de actividades industriales. Su producción resulta de la combinación de varios fenómenos: Crecimiento de microorganismos, acumulación de material en suspensión y acumulación de materia orgánica no biodegradable. También se denominan fangos a aquellos residuos
5 procedentes de fosas sépticas y de otras instalaciones industriales durante el tratamiento de agua y residuos.

En el tratamiento de aguas residuales se distinguen los fangos urbanos y fangos industriales. Los fangos urbanos son generados durante el tratamiento de las aguas residuales de origen doméstico y poseen un contenido en materia orgánica en torno al
10 70%. Los fangos industriales son generados durante el tratamiento de las aguas industriales y residuos, sus características dependen de las actividades industriales desarrolladas y algunos de ellos pueden igualmente presentar un alto contenido en materia orgánica.

Por otro lado, a nivel industrial existen otras fuentes de generación de fangos con un contenido elevado en materia orgánica, que se forman en el tratamiento de aguas residuales industriales o en el tratamiento de diversos residuos industriales o de origen agroalimentario. Estos fangos pueden ser sometidos a diversos procesos, siendo la digestión anaerobia y el compostaje los más habituales. En el caso de la digestión
20 anaerobia de residuos, se genera biogás y un fango digerido de origen industrial.

Existe un interés en la valorización de los fangos producidos en los procesos de depuración de aguas residuales tanto de origen doméstico como industrial.

25 La patente CN106348274A describe la preparación de grafeno a partir de biomasa empleando residuos agrícolas y forestales como fuente de carbono. El método comprende específicamente las siguientes etapas:

(1) añadir los residuos triturados y la biomasa de desechos forestales a una caldera de reacción con agua, realizar una reacción hidrotérmica, enfriar a la temperatura
30 ambiente después de completarse la reacción, filtrar, lavar y secar para obtener carbono sólido biológico;

(2) mezclar el álcali con el carbono biológico obtenido en la etapa (1), moler suficientemente, mezclar uniformemente y calentar y calcinar en presencia de gas de protección; y

(3) empapar una muestra obtenida después de la calcinación en la etapa (2) con un líquido ácido para eliminar un subproducto, filtrar, lavar el sólido obtenido con agua hasta que el líquido de lavado es neutro y secar, obteniendo así grafeno de un número pequeño de capas.

5

De acuerdo con el método, el proceso es simple, el rendimiento es alto, las condiciones de reacción son suaves, equipamiento simple, respetuoso con el medio ambiente, y la biomasa, al proceder de residuos agrícolas y forestales, es disponible a bajo coste y en cantidades suficientes.

10

Aunque con el método anterior se puede preparar grafeno usando biomasa lignocelulósica como materia prima, el ciclo de preparación es largo, requiere de un pretratamiento de la biomasa e implica el uso masivo de reactivos químicos. Además, en la metodología empleada son necesarias reacciones térmicas intermedias en medio acuoso a temperaturas 180°C provocando un consumo energético adicional importante. Por otra parte, el material obtenido debe ser lavado y separado empleando compuesto químicos como el ácido sulfúrico, etanol, hidróxido de potasio, ácido clorhídrico y ácido nítrico que provocan la generación de grandes volúmenes de residuos líquidos que requieren de un tratamiento adecuado antes de su vertido, aumentando los costes de producción del grafeno.

20

En resumen, el método de preparación de grafeno descrito en el documento CN106348274A puede ser costoso, consume tiempo debido al tratamiento previo de la muestra, requiere cantidades elevadas energía térmica, son necesarios grandes volúmenes de reactivos costosos y que son potenciales contaminantes, todo lo cual dificulta su escalabilidad para la producción industrial grafeno.

25

Descripción de la invención

La presente invención resuelve los problemas existentes en el estado de la técnica mediante procedimiento de obtención de materiales grafénicos a partir de subproductos del tratamiento de aguas residuales (Fangos).

30

La presente invención describe el procedimiento de obtención de materiales grafénicos consistentes en grafenos defectuosos conteniendo heteroátomos dopantes y materiales grafénicos donde existen nanopartículas metálicas soportadas sobre estas

35

láminas por pirólisis en ausencia de oxígeno de fangos provenientes de estaciones de depuración de aguas residuales urbanas o de origen industrial con alto contenido orgánico.

5 En un primer aspecto de la invención, el procedimiento de obtención de materiales grafénicos a partir de fangos y lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales comprende las siguientes etapas:

- a) Pirólisis de los subproductos procedentes del tratamiento de las aguas residuales en ausencia de oxígeno a temperaturas entre 700 y 1500°C.
- 10 b) Dispersión del residuo obtenido en un disolvente y exfoliación del material.
- c) Decantación de los residuos que sedimentan espontáneamente o tras centrifugación a velocidades inferiores a 8000 RPM.
- d) Recuperación del material grafénico de la fase líquida.

La ausencia de oxígeno durante el proceso de pirólisis resulta esencial, ya que su
15 presencia a las temperaturas y en las condiciones del tratamiento térmico ocasiona la combustión de la materia orgánica, no resultando la formación de ningún residuo carbonoso grafitico. Esta ausencia se puede conseguir llevando a cabo el proceso de pirólisis en una atmósfera que no contenga este elemento químico ó bajo vacío. Cuando se trabaja en una atmósfera que no contiene oxígeno, el sistema de pirólisis
20 puede estar sometido a una ligera sobrepresión con respecto a la presión atmosférica a fin de evitar el ingreso del oxígeno atmosférico en el sistema.

La temperatura de pirólisis es otra variable importante que influye en el contenido de heteroátomos que permanece en el residuo, la densidad de defectos y el
25 empaquetamiento de las láminas de grafeno que se forman. El proceso de reorganización estructural profunda que lleva a la grafitización de la materia orgánica precursora se comienza a observar a temperaturas de alrededor de los 700°C, siendo ya notable en muchos casos a temperaturas de 900°C. A medida que se aumenta la temperatura resulta como regla general materiales con mayor porcentaje en carbono y
30 menor densidad de defectos. Ello favorece el empaquetamiento de las láminas de grafeno, lo que determina que el proceso de exfoliación pueda ser menos eficiente. Es conocido que, debido a su alta cristalinidad, la exfoliación directa del grafito a grafeno de una única capa por tratamiento con ultrasonidos no tiene lugar con rendimiento apreciable en la mayoría de disolventes.

35

En otro aspecto de la presente invención los materiales precursores de los materiales grafénicos son compuestos orgánicos de diversa naturaleza en forma de mezcla compleja que se encuentran en aguas residuales y que se acumulan en los fangos generados en el proceso de sedimentación. Estos compuestos orgánicos de origen natural pueden estar acompañados de polímeros sintéticos que se emplean como coagulantes, así como de compuestos metálicos que se puedan añadir para favorecer la coagulación ó que pueden estar presente en las aguas de origen industrial. Estos fangos pueden usarse como precursores de grafeno, bien tras someterse a un proceso de secado o conteniendo un porcentaje de humedad.

También pueden emplearse como precursores de grafeno fangos generados en el proceso de depuración y conteniendo materia orgánica y que pueden haber estado sometidos a procesos de digestión anaerobia para la fermentación y descomposición de cierto porcentaje de materia orgánica a biogás ó en otras transformaciones biológicas. También pueden someterse a pirólisis para formar grafenos fangos y lodos provenientes de la depuración de aguas residuales de granjas y explotaciones ganaderas, industrias agroalimentarias e industrias agroforestales.

Otro aspecto de la invención es la posibilidad de llevar a cabo el proceso bajo flujo de un gas no conteniendo oxígeno, de manera que circule por el sistema de pirólisis un determinado caudal del gas inerte que arrastre y separe del sistema cualquier molécula que pueda pasar a la fase gaseosa. Como gases inertes se puede emplear el nitrógeno y argón, entre otros, y esta corriente puede contener o no una cierta proporción de hidrógeno, que contribuya al ambiente reductor del proceso y que reduzca el contenido de oxígeno y heteroátomos que permanecen en el residuo carbonoso. A las temperaturas de pirólisis, particularmente cuando se encuentran presentes ciertos metales de transición como Co, Ni y Cu, el hidrógeno reacciona con los heteroátomos presentes en la muestra sometida a pirólisis y forma moléculas hidrogenadas como H_2O , NH_3 , SH_2 , etc. que migran a la fase gaseosa y reducen el contenido de heteroátomos del residuo carbonoso resultante. Esta pirólisis se lleva a cabo con un flujo de H_2 y un gas inerte seleccionado de entre N_2 , Ar, He, CO_2 o combinaciones de dos o más de los gases anteriores en cualquier proporción.

De esta manera, la presencia de hidrógeno ó de otro reactivo reductor puede afectar al material grafénico resultante, a su estructura, contenido en heteroátomos y propiedades.

- 5 Otro aspecto de la invención se refiere a que cuando la pirólisis se realiza a vacío, es necesario trabajar a presiones muy reducidas, inferiores a 10^{-3} Torr, que aseguren que durante el periodo de pirólisis la exposición al oxígeno del residuo carbonoso sea muy limitada para que no ocurra la combustión.
- 10 Otro aspecto de la invención se refiere a que la exfoliación de material, la cual se lleva a cabo en la etapa b) del procedimiento mediante tratamiento con ultrasonidos o por agitación mecánica con alto poder de cizalla. Tras la pirólisis, el material carbonoso puede generar grafeno con alta eficiencia por tratamiento, entre otras formas descritas, con ultrasonidos del residuo carbonoso para dar lugar a su exfoliación y separación en
- 15 láminas de grafeno. De esta manera se puede separar el material grafénico de otras formas de carbono amorfas o del material inorgánico que pueda formar parte de los fangos. Así, al tratar una dispersión del residuo carbonoso con ultrasonidos en agua o disolventes orgánicos conocidos en el estado del arte tales como alcoholes, amidas, compuestos aromáticos y otros se genera una dispersión persistente de grafeno que
- 20 no sedimenta por gravedad o por centrifugación a bajas revoluciones.

El material que sedimenta tras la dispersión del grafeno en el medio líquido puede ser separado del material grafénico que permanece en la suspensión. Esta sedimentación puede favorecerse y acelerarse mediante centrifugación u otros medios.

25 Posteriormente a la purificación del material grafénico, éste puede recuperarse por filtración, centrifugación a altas revoluciones superiores a 8000 rpm o por evaporación de la fase líquida. El ciclo de i) redispersión por sonicación, ii) separación por sedimentación y iii) recuperación del grafeno puede llevarse a cabo varias veces para conseguir una mejor calidad del material grafénico.

30 De esta manera los materiales grafénicos resultan de someter los fangos que constituyen desechos del tratamiento de aguas residuales de orígenes diferentes y con diferente grado de secado a pirólisis en ausencia de oxígeno a temperaturas superiores a 700°C y típicamente en el rango entre 900 y 1200°C, posterior exfoliación por ultrasonidos o agitación suficiente y purificación eliminando los residuos que no

35 dispersan y que sedimentan en el proceso.

Otro aspecto de la invención se refiere a que las dispersiones obtenidas en la etapa b) contienen monocapas de grafenos, partículas de varias capas de grafenos con apilamiento o combinaciones de ellas.

5

Otro aspecto de la invención se refiere a que las etapas b) y c) del procedimiento se pueden realizar en repetidas ocasiones en función de la pureza del material que se desee. Los materiales grafénicos resultantes pueden mantenerse en suspensión, por ejemplo, en agua o pueden separarse de la fase líquida por centrifugación a alta
10 velocidad (mayor que 8000 rpm), por filtración o por evaporación de la fase líquida. Los materiales grafénicos secos pueden redispersarse de nuevo casi completamente o completamente por sonicación en el disolvente adecuado.

Otro aspecto de la invención se refiere a que el material grafénico obtenido se
15 encuentra dopado con oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro o combinaciones de ellos en un contenido inferior al 10%.

Otro aspecto de la invención se refiere a que el material grafénico obtenido contiene en su superficie nanopartículas de hierro, aluminio o silicio y sus óxidos. Los
20 materiales grafénicos que se obtienen en la pirólisis de fangos pueden contener adsorbidas pequeñas partículas de tamaño nanométrico de otro material no carbonoso y que se forma igualmente en el proceso de pirólisis. Ello es debido a la capacidad de adsorción que caracteriza al grafeno y a la posible presencia en el fango de material inorgánico, típicamente iones metálicos, que no se evaporan en el proceso de pirólisis.

25

De esta manera el material inorgánico se segrega en una fase diferente y se mantiene adsorbida sobre la superficie del grafeno a medida que éste se va formando en el proceso pirolítico. Un caso típico es la formación de nanopartículas de hierro sobre el grafeno, debido al posible contenido en hierro de los fangos precursores del grafeno.
30 Una vez formado el material, estas nanopartículas metálicas pueden oxidarse espontáneamente por exposición al ambiente formando nanopartículas de óxidos metálicos ó pueden convertirse en otros compuestos metálicos, como los sulfuros, por tratamientos adecuados.

También estos metales pueden reaccionar a las temperaturas de pirólisis con el carbono presente en el medio formando nanopartículas de carburos metálicos sobre la superficie del grafeno. Este tipo de materiales grafénicos con nanopartículas metálicas se forman típicamente en fangos que contienen un alto contenido en metales, como son ciertos fangos de procedencia industrial o los fangos generados en el tratamiento de aguas residuales urbanas que han sido sometidos a procesos de coagulación y floculación con sales metálicas.

Los materiales grafénicos obtenidos en las pirólisis de fangos pueden caracterizarse por las técnicas habituales en el estado del arte que demuestran la morfología 2D (microscopía electrónica), la naturaleza del mono- o pocas capas del material (microscopía de fuerza atómica), la presencia de oxígeno y otros heteroátomos (análisis elemental y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS), la naturaleza sp² de los átomos de carbono (RMN ¹³C en estado sólido, XPS y espectroscopía Raman), la presencia de defectos en la red (espectroscopía Raman), la existencia de nanopartículas metálicas soportadas y la distribución de tamaños de las mismas (microscopía electrónica de transmisión, XPS, difracción de rayos X, análisis elemental), entre otras muchas técnicas que pueden incluir espectroscopía de absorción UV-Vis (transparencia y absorción de luz), termogravimetría en oxígeno (residuo inorgánico), adsorción de gases a temperatura constante (medida de área específica), medidas de conductividad eléctrica (resistencia eléctrica específica y superficial), entre otras posibles.

Los materiales grafénicos aquí descritos pueden tener diferentes aplicaciones como aditivos de materiales plásticos, pinturas, asfaltos, cerámicas y en otros campos. En particular, aquellos materiales que contienen nanopartículas de Fe se han ensayado como catalizadores en procesos de relevancia para la depuración de aguas residuales, presentando muchas de las características que son esperables para grafenos soportando nanopartículas

30 Breve descripción de las figuras

Figura 1. Espectros Raman registrados para la muestra sólida del material grafénico resultante de la pirólisis de los fangos de sedimentación primarios en tres regiones diferentes usando un láser de 532 nm como fuente de excitación y midiendo el espectro en regiones de 3×3 μm.

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las partículas presentes en una suspensión metanólica que resulta tras la dispersión del material grafénico obtenido en la pirólisis del fango primario del tratamiento de aguas residuales urbanas de la ciudad de Murcia.

5 Figura 3. Espectros Raman registrados para la muestra sólida del material grafénico resultante de la pirólisis de los fangos provenientes del digestor en dos regiones diferentes usando un láser de 532 nm como fuente de excitación y midiendo el espectro en regiones de 3×3 μm.

10 Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de la muestra de material grafénico obtenido en la pirólisis de fangos provenientes de un biodigestor. La presencia de nanopartículas metálicas se pone claramente de manifiesto en la imagen a mayor magnificación.

15 Figura 5. Composición elemental determinada por microscopía electrónica de la muestra cuya imagen corresponde a la Figura 4. Notar que el soporte de la muestra es una rejilla de Cu recubierta con carbono y que el Cu detectado en la medida debe ser debida a la rejilla.

20 DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, ésta se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

25 Ejemplo 1. Grafeno dopado con N y con defectos obtenido por pirólisis de fangos de sedimentación primarios en el tratamiento de aguas residuales urbanas.

30 Se emplearon 10 gramos de fangos formados en el proceso de decantación-floculación de aguas residuales urbanas (en concreto de una estación depuradora de aguas residuales urbanas), que fueron previamente secados en una estufa a 60 °C durante 8 h con una humedad residual en torno al 10 %, los cuales se introdujeron en un crisol de 50 ml de capacidad de porcelana formando un lecho uniforme y del menor espesor posible. El crisol conteniendo el fango se colocó en la parte central de un horno eléctrico tubular horizontal de cuarzo de 20 cm de diámetro y cuyos extremos sobresalen del horno unos 10 cm de manera que estos extremos no llegan a

calentarse a las temperaturas de la parte central. El horno se cerró con unas juntas de teflón que se adaptan herméticamente y se estableció una corriente de nitrógeno de $10 \text{ ml} \times \text{min}^{-1}$. La calefacción del horno se programó para que la temperatura subiera a $5 \text{ }^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$ hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (unas 3 h), manteniendo la temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante
5 otras 3 h.

Transcurrido este tiempo el calentamiento del horno se paró, dejándolo enfriar éste espontáneamente por debajo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 h aproximadamente), mientras se mantuvo el flujo de gas argón inerte. El residuo grisáceo resultante se dispersó en un vaso de 200 ml de capacidad que contenía 100 ml de agua a temperatura ambiente y se
10 procedió a un tratamiento de ultrasonidos (750 W, 60 min) utilizando un generador de ultrasonidos cuya punta se introduce en el centro de la fase acuosa. Transcurrido este tiempo, la suspensión se decantó, eliminando las partículas de gran tamaño presentes en el residuo del fango. A continuación, se colocó la suspensión en un recipiente adecuado para ser usado en una ultracentrífuga y la dispersión se centrifugó a
15 velocidades crecientes. Velocidades de giro inferiores a 2000 rpm originan un sedimento de partículas no deseadas que se retiran, quedándose con la fase líquida que contiene el material grafénico.

El peso obtenido de grafeno fue de 1.4 g. Los resultados de caracterización del material grafeno obtenido en el presente ejemplo se muestran en las Figuras 1 y 2.

20 La suspensión se puede centrifugar en un segundo ciclo a mayores velocidades hasta 8000 rpm, separando el material decantado. La fase líquida puede someterse a liofilización o a otro procedimiento para obtener el material grafénico seco que sea susceptible de análisis elemental.

Los datos analíticos demuestran que, junto al carbono, otros heteroátomos están
25 presentes también en la muestra del material grafénico. De entre ellos, los más abundantes son el oxígeno y el nitrógeno, pero también se detectan otros elementos en cantidades menores como azufre y fósforo.

Un procedimiento análogo se puede llevar a temperaturas en el rango de 700 a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, observándose una disminución en la proporción de N al aumentar la
30 temperatura. La Tabla 1 resume los datos que se obtienen.

Tabla 1. Datos analíticos principales del material grafénico resultante de la pirólisis de fangos primarios de una depuradora de aguas residuales urbanas.

Temperatura (°C)	Rendimiento respecto al peso inicial	Contenido (%) en	
		C	N
900	14	47	9
1000	11	51	8
1100	9	55	7
1200	3	78	1

Ejemplo 2: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de fangos provenientes de digestores empleados en procesos de generación de biogás.

5

Se sigue un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, empleando el mismo equipamiento, pero se partió de un fango proveniente de un biodigestor que produce la fermentación anaerobia de parte de la materia orgánica generando metano y dióxido de carbono entre otros gases.

10

De esta manera se obtuvo un material grafénico en un rendimiento del 7%, inferior al que se obtiene en el ejemplo 1. Este menor rendimiento está de acuerdo con el menor contenido en materia orgánica de este fango. Las Figuras 3 a 5 presentan datos de caracterización de este material grafénico.

15

En las imágenes de microscopía electrónica de la Figura 4 se aprecia la presencia de nanopartículas metálicas soportados sobre las láminas de grafeno. Estas nanopartículas poseen hierro en su composición, como se establece mediante la técnica de análisis por barrido de dispersión de energía acoplada al equipo de microscopía de barrido tal como se indica en la Figura 5.

20

Ejemplo 3: Grafenos obtenidos por pirólisis de fangos secundarios de aguas residuales urbanas.

5 Se sometió a pirólisis 10 g de fangos secundarios generados en el tratamiento de aguas residuales urbanas empleando el mismo equipo descrito en el ejemplo 1 y llevando a cabo el tratamiento a 900 °C obteniéndose grafenos con propiedades similares a las mostradas en el ejemplo 1, pero con un rendimiento del 8 %.

10 Ejemplo 4: Grafenos obtenidos por pirólisis de fangos mixtos provenientes de mezclar fangos primarios y secundarios en la depuración de aguas residuales urbanas.

15 La pirólisis se llevó a cabo en las condiciones del ejemplo 3 utilizando un fango mixto primario y secundario que fue mezclado con anterioridad al proceso de generación de grafeno, obteniéndose un material grafénico como el mostrado en la figura 2 en un rendimiento del 9 % en peso.

Ejemplo 5: Grafenos obtenidos por pirólisis de fangos espesados generados en la depuración de aguas residuales urbanas.

20 La pirólisis se llevó a cabo empleando un horno como el descrito en el ejemplo 1 a 900 °C, evitando la presencia de oxígeno mediante una bomba a vacío que mantenía el sistema a una presión de 10^{-3} Torr y utilizando como precursor un lodo formado en el espesador y que se caracteriza por un alto contenido en hierro. En estas condiciones se obtuvo un grafeno similar al mostrado en la figura 4 y cuya principal característica es la presencia de nanopartículas de hierro depositadas sobre el grafeno. El
25 rendimiento del material grafénico fue de un 15 % en peso.

Ejemplo 6: Grafenos obtenidos por pirólisis de fangos deshidratados digeridos.

30 El proceso de pirólisis por calentamiento en un horno eléctrico a 900 °C bajo vacío se llevó a cabo en este ejemplo con fangos provenientes de un digestor y que han sido deshidratados con anterioridad a ser sometidos al tratamiento térmico. El material grafénico es similar al obtenido en el ejemplo 2, pero con un rendimiento del 12% respecto al peso del precursor y donde también se observan la presencia de
35 nanopartículas constituidas por hierro y sus óxidos.

Ejemplo 7: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de fangos provenientes del tratamiento de residuos y la depuración de aguas residuales de instalaciones ganaderas de ganado porcino.

5 Los purines generados en las granjas porcinas son, igualmente, fangos adecuados para la preparación de materiales grafénicos por pirólisis de los mismos a 900°C bajo una corriente de gas inerte (argón) de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafenos con un rendimiento del 15 %.

10

Ejemplo 8: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de fangos provenientes del tratamiento de residuos y de la depuración de aguas residuales de instalaciones ganaderas de ganado bovino.

15 Los fangos generados en el tratamiento de las aguas residuales y residuos de la industria ganadera (Bovino), son fangos adecuados tras una etapa de deshidratación para la preparación de materiales grafénicos. El proceso empleado es similar al ejemplo 7 donde el fango seco es sometido a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 13 %.

20

Ejemplo 9: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de fangos provenientes del tratamiento de residuos y de la depuración de aguas residuales de instalaciones ganaderas de ganado ovino.

25

Los fangos generados en el tratamiento de las aguas residuales y residuos de la industria ganadera (ovino), son fangos adecuados para la preparación de materiales grafénicos. El procedimiento es por pirólisis de los mismos a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 12 %.

30

Ejemplo 10: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de fangos provenientes de la depuración de aguas residuales de la industria agroalimentaria de zumos de frutas.

La industria agroalimentaria y en especial las de zumos de frutas produce gran cantidad de residuos, estos residuos una vez tratados (deshidratados) son adecuados para la preparación de materiales grafénicos por pirólisis de los mismos a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de argón para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 10 %.

Ejemplo 11: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de fangos provenientes de fosas sépticas.

10 Existe un gran número de viviendas rurales e industrias que no cuentan con una conexión directa a la red de alcantarillado siendo necesario para el tratamiento de las aguas residuales generadas, el empleo de fosas sépticas. En las fosas sépticas se produce fango biológico que debe ser gestionado antes de su disposición final. Una vez tratados, estos fangos son adecuados para la preparación de materiales grafénicos por pirólisis de los mismos a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 11%.

Ejemplo 12: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de residuos provenientes de residuos agroforestales, forrajes y pastos

El procedimiento descrito es similar a los ejemplos anteriores, el material es secado a 60°C, homogenizado y posteriormente sometido a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 9%.

Ejemplo 13: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (RSU).

30 El procedimiento descrito es similar a los ejemplos anteriores, el material es secado a 60°C, homogenizado y posteriormente sometido a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 8%.

Ejemplo 14: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de los fangos sometidos al proceso de compostaje.

5 El procedimiento descrito es similar a los ejemplos anteriores, el material es secado en estufa, homogenizado y posteriormente sometido a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 10%.

10

Ejemplo 15: Materiales grafénicos obtenidos por pirólisis de los residuos amiláceos.

15 El procedimiento descrito es similar a los ejemplos anteriores, el material es secado en estufa, homogenizado y posteriormente sometido a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 800-1000°C bajo una corriente de gas inerte (argón) para generar un residuo susceptible de ser exfoliado en láminas de grafeno con un rendimiento del 7%.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de materiales grafénicos a partir de fangos procedentes del tratamiento de aguas residuales, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a. Pirólisis de los subproductos procedentes del tratamiento de las aguas residuales en ausencia de oxígeno a temperaturas entre 700 y 1500°C.
 - b. Dispersión del residuo obtenido en agua u otros disolvente y exfoliación del material.
 - c. Decantación de los residuos que sedimentan espontáneamente o tras centrifugación a velocidades inferiores a 8000 RPM.
 - d. Recuperación del material grafénico de la fase líquida.
2. Procedimiento de obtención de materiales grafénicos según la reivindicación 1, caracterizado por que los fangos se obtienen de fangos generados en el proceso de floculación-sedimentación del tratamiento de aguas residuales urbanas, fangos formados en los procesos de digestión de aguas residuales urbanas, explotaciones ganaderas, industrias agroalimentarias, agroforestales, fangos obtenidos en procesos de espesado, fangos deshidratados y fangos provenientes de fosas sépticas.
3. Procedimiento de obtención de materiales grafénicos según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo a vacío a una presión inferior de 10^{-3} Torr, con un flujo de H_2 y un gas inerte seleccionado de entre N_2 , Ar, He, CO_2 o combinaciones de dos o más de los gases anteriores en cualquier proporción.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la exfoliación se lleva a cabo mediante tratamiento con ultrasonidos o por agitación mecánica con alto poder de cizalla.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las etapas b) y c) del procedimiento se pueden realizar en repetidas ocasiones en función de la pureza del material que se desee.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material grafénico obtenido se encuentra dopado con oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro o combinaciones de ellos en un contenido inferior al 10%.
- 5 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las dispersiones obtenidas en la etapa b) contienen monocapas de grafenos, partículas de varias capas de grafenos con apilamiento o combinaciones de ellas.
- 10 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material grafénico obtenido contiene en su superficie nanopartículas de otros componentes.
- 15 9. Procedimiento según la reivindicación 8 donde las nanopartículas que se encuentra depositadas sobre las láminas de grafeno son de hierro, aluminio o silicio o de sus óxidos o carburos.

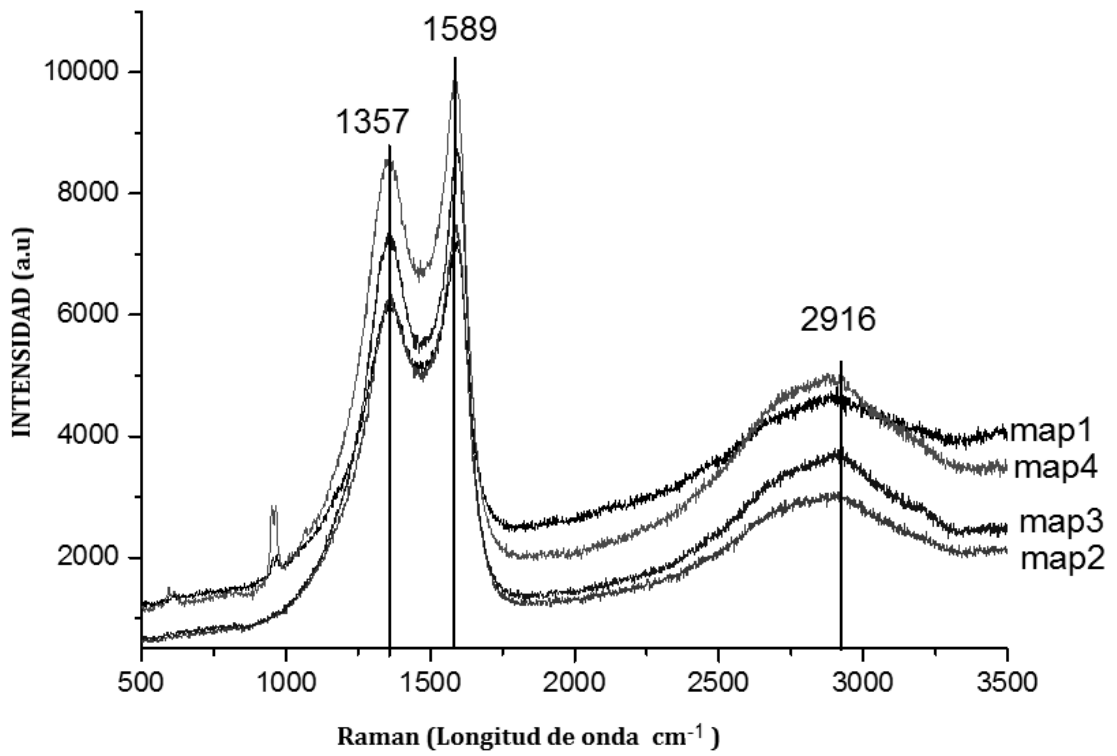


FIG. 1

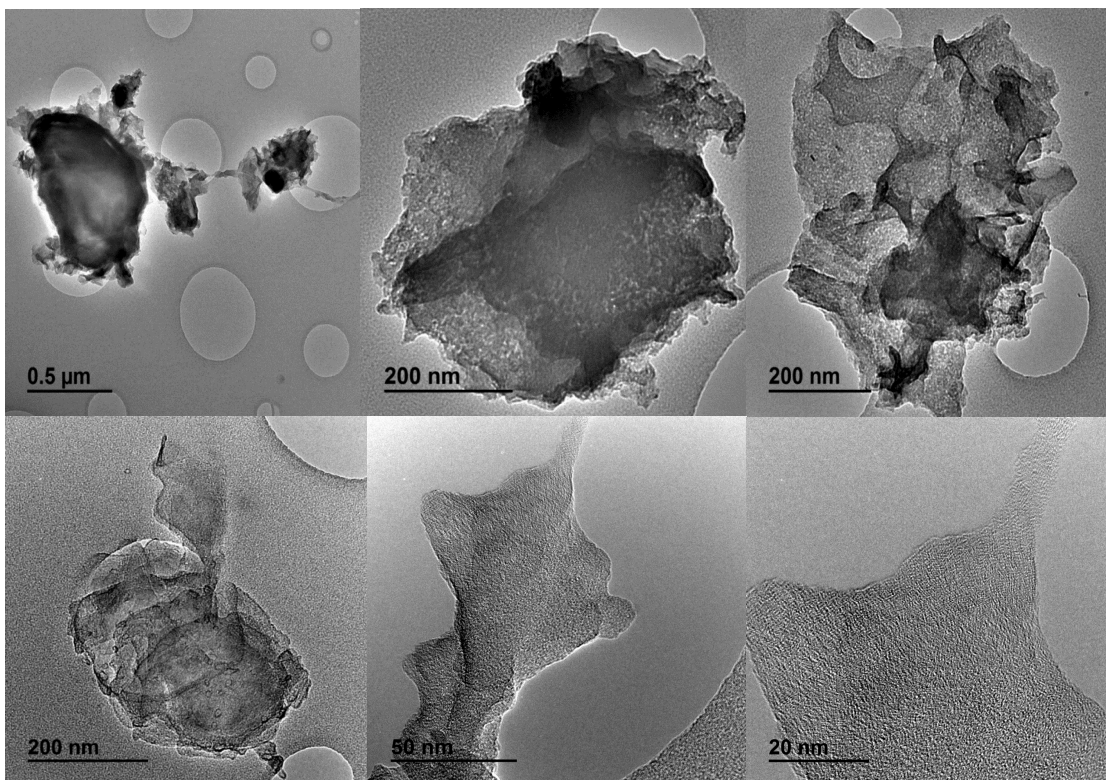


FIG. 2

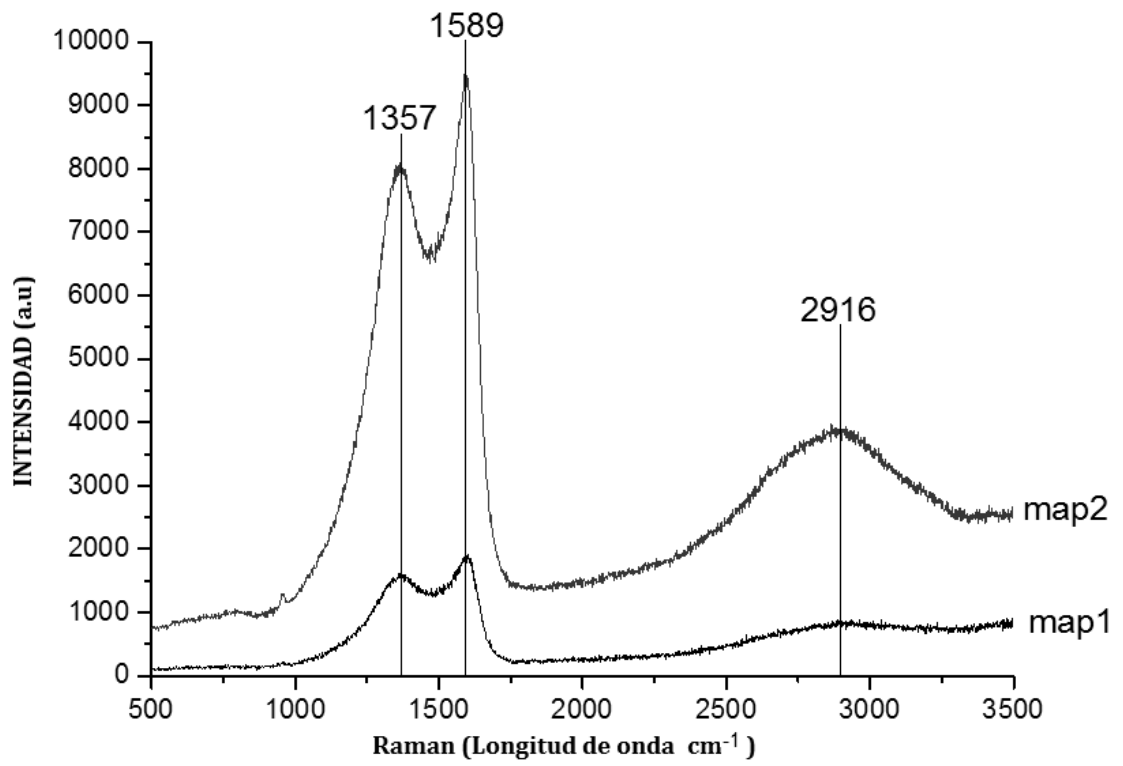


FIG. 3

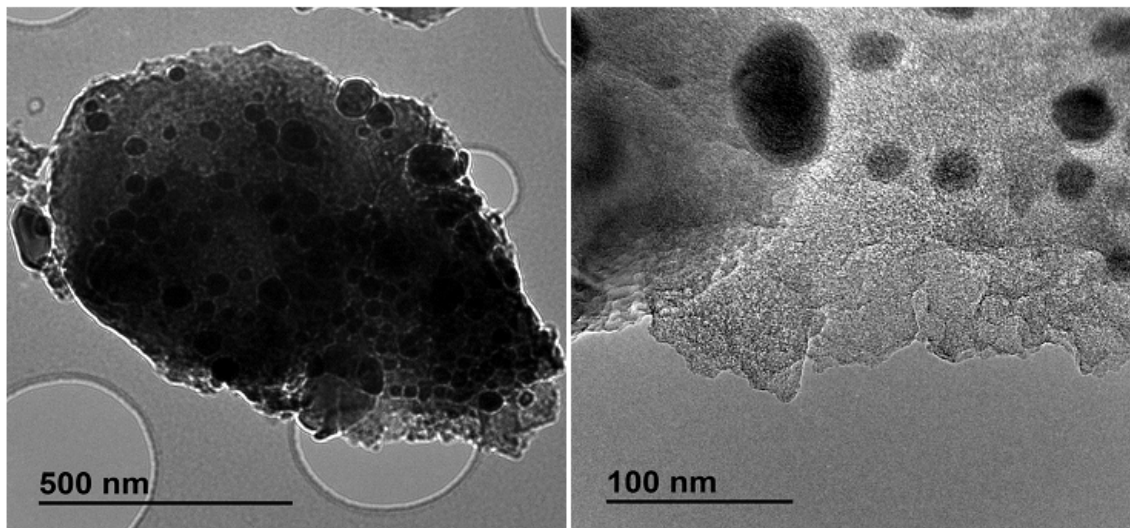


FIG. 4

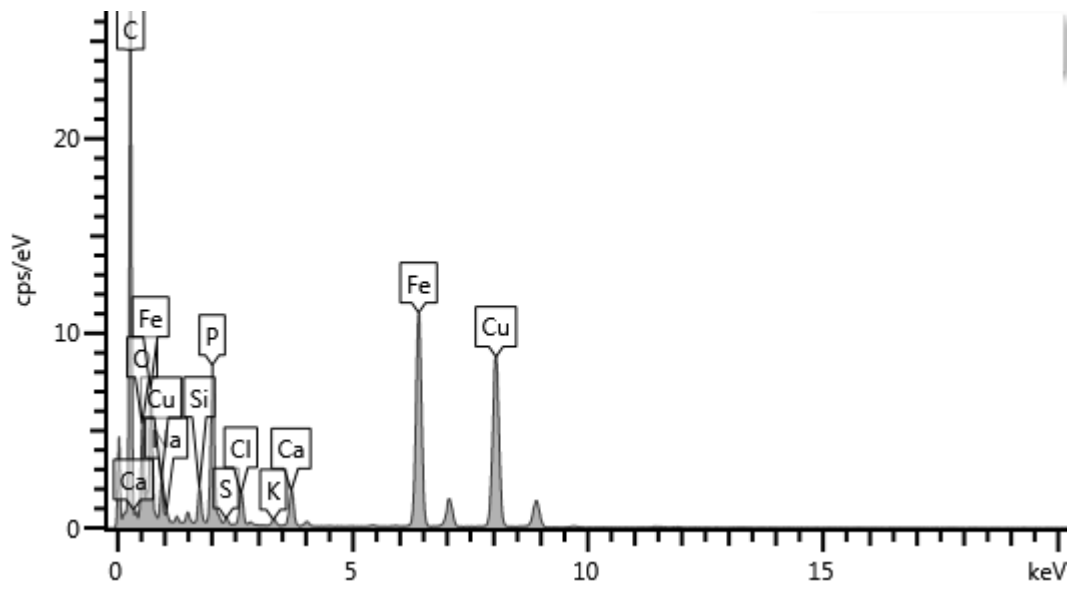


FIG. 5



- ②① N.º solicitud: 201830127
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.02.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B32/184** (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2471318 A1 (ABENGOA SOLAR NEW TECH SA) 25/06/2014, página 4, línea 15 – página 6, línea 12; página 7, línea 15 – página 9, línea 15; página 11, líneas 5-18; reivindicaciones 1, 5, 7- 9, 12, 15	1-9
A	CHEN MEIQING et al. Three-Dimensional Multi-Doped Porous Carbon/Graphene Derived from Sewage Sludge with Template-Assisted Fe-pillared Montmorillonite for Enhanced Oxygen Reduction Reaction. Scientific Reports, 23/06/2017, Vol. 7, N° 4158, <DOI: doi: 10.1038/s41598-017-03845-z>. Introduction, Methods: Preparation of multi-doped porous carbon/graphene materials	1-9
A	CN 104843685 A (UNIV SICHUAN et al.) 19/08/2015, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT, reivindicaciones 1-6	1-9
A	CN 104795565 A (UNIV INNER MONGOLIA NATIONALITIES) 22/07/2015, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT, reivindicaciones 3-5	1-9
A	CN 105060289 A (UNIV CENTRAL SOUTH) 18/11/2015, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT, reivindicación 1.	1-9

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
25.07.2018

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201830127

22 Fecha de presentación de la solicitud: 12.02.2018

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

51 Int. Cl.: **C01B32/184** (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LAVORATO C et al. N-doped graphene derived from biomass as a visible-light photocatalyst for hydrogen generation from water/methanol mixtures. Chemistry – A European Journal, 03/01/2014, Vol. 20, Nº 1, Páginas 187 - 194, <DOI: doi:10.1002/CHEM.201303689>. Results and Discussion: Preparation of (N)G, Experimental Section: Synthesis of (N)G	1-9

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
25.07.2018

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/3

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

C01B

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXPCN, TXPE, TXPUS, TXPEP, TXPUS, NPL, INSPEC, COMPENDEX.