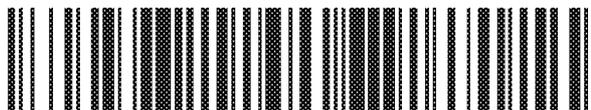


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 598**

21 Número de solicitud: 201330144

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01D 39/10 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

06.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.08.2014

71 Solicitantes:

ACONDICIONAMIENTO TARRASENSE (50.0%)
C/ de la Innovación, 2 Parc Científic i Tecnològic
de Terrassa - Orbital 40
08225 Barcelona ES y
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
(50.0%)

72 Inventor/es:

AMANTIA, David ;
AUBOUY, Laurent ;
FACCINI, Mirko;
MORILLO MARTÍN, Diego;
PÉREZ GONZÁLEZ, Gustavo y
VALIENTE MALMAGRO, Manuel

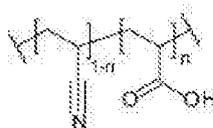
74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

54 Título: **Filtro de tratamiento de líquidos con nanopartículas de magnetita y procedimientos correspondientes**

57 Resumen:

Filtro de tratamiento de líquidos con nanopartículas de magnetita y procedimientos correspondientes. Filtro de tratamiento de líquidos que comprende un soporte de un material polimérico que presenta por lo menos un grupo funcional del grupo formado por carboxilo y tior, cargado con SPION (SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles). El soporte es ventajosamente fibras de poliacrilonitrilo hidrolizado de fórmula general



donde n tiene un valor comprendido entre 0,01 y 1, y donde el procedimiento de fabricación comprende:

- [a] una etapa de electrohilatura en la que se prepara una solución de poliacrilonitrilo en un disolvente que tiene un contenido de poliacrilonitrilo comprendido entre 5 y 80% en peso, respecto del peso total de la solución,
- [b] una etapa de hidrólisis de las fibras de poliacrilonitrilo formadas en la etapa [a], y
- [c] una etapa de carga de dichas fibras con SPION.

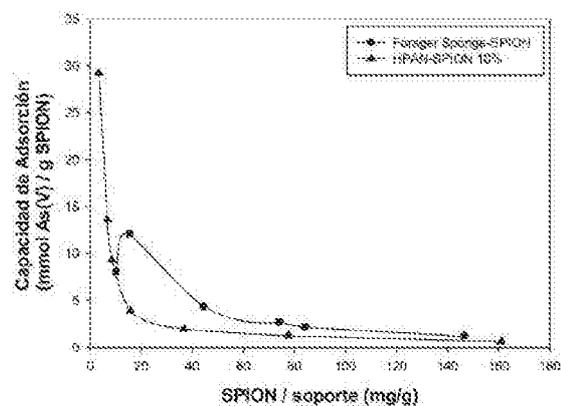


Fig. 2

ES 2 483 598 A1

DESCRIPCIÓN

Filtro de tratamiento de líquidos con nanopartículas de magnetita y procedimientos correspondientes

5

Campo de la invención

La invención se refiere a un filtro de tratamiento de líquidos, a un procedimiento de fabricación de un soporte para un filtro de tratamiento de líquidos y a un procedimiento de tratamiento de un líquido.

10

Estado de la técnica

La contaminación de las aguas por arsénico (usualmente en forma de As(III) y As(V) inorgánico) es un problema de salud pública en diversos lugares. Es conocido el empleo de óxidos de hierro para la eliminación de metales en general y del arsénico en particular. Entre estos óxidos de hierro, la magnetita, en nanopartículas, es particularmente eficaz. Estas nanopartículas de magnetita se denominan habitualmente SPION (del inglés SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles – nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético)

15

20

En el documento WO 2007/032860 se describe un filtro para la eliminación de arsénico en agua que comprende un soporte de poliacrilonitrilo (PAN) cargado con nanopartículas de hidróxido de hierro.

25

En el documento Morillo, D, Valiente, M., Perez, G., “Avances en la adsorción de Arsénico con Nanopartículas”, Proyecto de Investigación, Master Universitario en Ciencias y Tecnologías Químicas, Universitat Autònoma de Barcelona, Septiembre 2009, se describe el empleo de una esponja de celulosa como soporte, en la que se ha dispersado SPION, para la eliminación de arsénico en agua.

30

En el documento “Eletromagnetic properties of electrospun Fe_3O_4 /carbon composite nanofibers”. Bayat et al., Polymer 52 (2011)1645-53, se describen unas nanofibras de PAN que contienen diferentes cantidades de nanopartículas de magnetita.

35

En el documento “Polyacrylonitrile-based nanofibers- A state of the art review”. Nataraj, et al. Progress in Polymer Science 37 (2012) 487-513, se describe la fabricación de nanofibras de PAN y se cita su posible uso como soporte de nanopartículas de óxidos de hierro para su aplicación como filtro.

40

Existe, sin embargo, la necesidad de seguir mejorando la eficiencia de los filtros basados en SPION para el tratamiento de aguas, y, en general, de líquidos.

Sumario de la invención

45

La invención tiene por objeto un filtro de tratamiento de líquidos caracterizado porque comprende un soporte de un material polimérico que presenta por lo menos un grupo funcional del grupo formado por carboxilo y tiol, cargado con SPION.

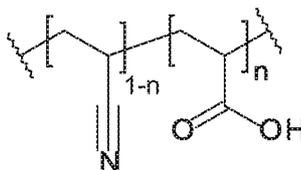
50

Efectivamente, se ha observado que unos filtros con unos soportes como los indicados presentan una capacidad de adsorción de arsénico muy superior a la que presentan filtros con soportes conocidos. Probablemente ello sea debido a que con los soportes indicados se consigue reducir la tendencia a la agregación de las partículas de SPION gracias a que los grupos carboxilo y/o tiol tienen una mejor capacidad de fijación de las partículas de SPION. De

esta manera se consigue una superficie específica activa mayor y, en consecuencia, una mayor capacidad de adsorción de arsénico y, en general, de los metales que se desee eliminar. Además, esta mayor eficacia significa otras mejoras, como por ejemplo una reducción del volumen de almacenado de los residuos de filtrado.

5

Preferentemente el soporte son fibras de poliacrilonitrilo hidrolizado de fórmula general



10 donde n está comprendido entre 0,01 y 1.

El empleo de fibras de PAN es conocido. Sin embargo, en la presente invención se ha descubierto que durante la reacción de hidrólisis (para dotar a las fibras de PAN de grupos carboxilo, de esta forma denominadas HPAN), las fibras resultantes experimentan un proceso de hinchado, lo que favorece el contacto y el paso del líquido a través de las mismas.

15

Ventajosamente el SPION tiene un tamaño de partícula medio comprendido entre 1 nm y 100 nm, y muy preferentemente entre 5 nm y 30 nm.

20 Ventajosamente las fibras tienen un tamaño medio comprendido entre 100 nm y 3 μm , y muy preferentemente entre 300 nm y 1 μm . Se ha observado que dentro de estos rangos de tamaños de fibras hay un máximo de capacidad de adsorción. En general, en la presente descripción y reivindicaciones se hace referencia al tamaño de las fibras para referirse a su diámetro.

25

Ventajosamente el contenido de SPION es menor de 40 mg de SPION por g de fibra, y muy preferentemente es menor de 20 mg de SPION por g de fibra. Probablemente ello sea debido a que cantidades mayores de SPION favorecen la agregación del mismo, dificultando su aprovechamiento óptimo.

30

La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un soporte para un filtro de tratamiento de líquidos caracterizado porque comprende:

35 [a] una etapa de electrohilatura en la que se prepara una solución de PAN en un disolvente que tiene un contenido de PAN comprendido entre 5 y 80% en peso, respecto del peso total de la solución y preferentemente comprendido entre 8,5 y 15% en peso, respecto del peso total de la solución,

40 [b] una etapa de hidrólisis de las fibras de PAN formadas en la etapa [a], y

[c] una etapa de carga de las fibras con SPION.

Efectivamente, este procedimiento ha permitido obtener el soporte cargado con SPION con las mejoras indicadas anteriormente.

45

Preferentemente la etapa de hidrólisis se realiza por inmersión de las fibras en una solución acuosa de un hidróxido alcalinotérreo que, ventajosamente tiene un pH comprendido entre 11 y 13 y/o una temperatura comprendida entre 25°C y 100°C.

La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de tratamiento de un líquido, caracterizado porque se hace pasar el líquido a tratar por un filtro de acuerdo con la invención. Preferentemente el líquido es agua, y preferentemente el líquido a tratar contiene As(III) y/o As(V).

5

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características de la invención se aprecian a partir de la siguiente descripción, en la que, sin ningún carácter limitativo, se relatan unos modos preferentes de realización de la invención, haciendo mención de los dibujos que se acompañan. Las figuras muestran:

10

Fig. 1, Efecto de la concentración de PAN en el tamaño de las fibras y en la modificación de éstas.

Fig. 2, Comparación de la capacidad de adsorción de HPAN-SPION y de SPION cargado en una esponja Forager.

15

Fig. 3, capacidad de adsorción de cada sistema adsorbente sintetizado.

Fig. 4, capacidad de adsorción respecto al tamaño de fibra.

20

Descripción detallada de unas formas de realización de la invención

1 - Metodología

25

1.1 - Síntesis de fibras de PAN

Se prepararon soluciones de electrohilatura (en inglés, "electrospinning") mediante soluciones de PAN de entre un 7 y un 15 % en peso en DMF (dimetilformamida). Se aplicó una agitación magnética durante 3 horas a 60°C con el fin de obtener soluciones homogéneas de PAN. Se colocó la solución de electrohilatura en una jeringa de 10 ml con una aguja metálica de 0,020 mm de diámetro. Se utilizó una fuente de energía para proporcionar un elevado voltaje de 20 a 30 kV a la punta de la aguja de la jeringa y a un colector metálico. Se recogieron las fibras electrohiladas en una lámina de aluminio obteniendo un material textil con un tamaño de 60x20 cm. Se utilizó una distancia del colector a la punta comprendida entre 10 y 30 cm, y un caudal de solución comprendido entre 0,1 y 2,0 ml/h. Todos los procedimientos de electrohilatura se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25°C) con una humedad relativa del 50%. Las fibras obtenidas se secaron en un horno de vacío durante un periodo de 24 horas a 60 °C para realizar caracterizaciones y experimentos de adsorción.

30

35

40

1.2 - Modificación de PAN y síntesis de fibras de HPAN cargadas con SPION

Se sumergieron fibras de PAN con una superficie de 200 cm² en 100 ml de NaOH al 15% durante 60 minutos a 50 °C. Posteriormente, se lavó la membrana con agua destilada y se colocó en 1,0 M de HCl a temperatura ambiente durante 120 minutos. El color de las fibras de PAN amarillentas hidrolizadas (las denominadas HPAN) pasó a ser blanco (el color inicial). Después de esto, la membrana se sumergió en 100 ml de una solución de etilendiamina (EDA) al 10% durante 60 minutos a temperatura ambiente (HPAN-EDA). Finalmente, se sumergieron las fibras de HPAN y de HPAN-EDA en 100 ml de una solución de 0,01 M de TMAOH con diferentes cantidades de nanopartículas SPION (de 0 a 15 mg de SPION) durante un periodo de 12 horas a temperatura ambiente.

45

50

Las fibras de PAN y de HPAN cargadas con SPION se caracterizaron utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y un Espectrómetro de Infrarrojos de Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR). No se caracterizaron las fibras de HPAN-EDA debido a la reducida capacidad de fijación de las nanopartículas SPION de dichas fibras, tal como se muestra más adelante.

1.3 - Adsorción de arsénico As(V) en discontinuo

Los primeros estudios de adsorción se llevaron a cabo en discontinuo. Se sumergieron 100 mg de fibra de HPAN cargada con SPION (esta cantidad se mantuvo constante en todos los experimentos, en modo continuo y en discontinuo) en 50 ml de una solución de arsenato a 100 ppm a un pH comprendido entre 3,6 y 4,0. La solución se agitó en una máquina vibratoria durante 1 hora. La cantidad de arsénico adsorbido en la fibra se determinó midiendo las concentraciones iniciales y finales de arsénico mediante un espectrofotómetro UV/Vis en una longitud de onda de 880 nm utilizando un reactivo colorimétrico. Los resultados obtenidos mediante la espectrofotometría UV/Vis se verificaron mediante la utilización de ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry – espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente).

Estos estudios se llevaron a cabo en condiciones extremas debido a que la U.S. EPA ha reducido la máxima concentración permitida en agua a 10ppb. A continuación, se realizan experimentos a 100ppm de As(V), a fin de saturar el sistema adsorbente y poder observar su capacidad de adsorción.

1.4 - Adsorción de arsénico As(V) en modo continuo

El segundo paso consistió en la mejora del sistema de adsorción mediante la utilización de un modo continuo con adsorción en columna. Se introdujeron 100mg de fibras de HPAN cargadas con SPION en dos columnas de tamaños diferentes (10x1,0 and 20x1,5 cm) y se hizo que 2 litros de 20ppm de As(V) atravesaran la columna con un caudal de 1ml/min durante 24 horas. Se realizó la recogida periódica de la muestra a los tiempos de: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 1320 y 1440 minutos.

1.5 - Aplicación del sistema adsorbente en una muestra real de aguas residuales

Se utilizó agua de lixiviación para realizar estos experimentos. Esta agua lixiviada (el pH de la solución es de aproximadamente 4) está exenta de As(V) y está dopada con 5 ppm de As(V) en solución. Las condiciones experimentales son las mismas que en el modo continuo con un tamaño de columna de 20x1,5 cm.

2 - Resultados y discusión

2.1 - Caracterización de fibras de PAN y de PAN hidrolizadas

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Se utilizó el siguiente procedimiento para modificar las fibras de PAN obtenidas por electrohilatura:



Partiendo de PAN se obtuvo PAN hidrolizado (HPAN) tras una etapa de hidrólisis con NaOH. Adicionalmente se hizo reaccionar HPAN con etilendiamina (EDA) para obtener HPAN-EDA.

Con el fin de determinar la concentración óptima de PAN para realizar las fibras más útiles para esta aplicación se hicieron preparaciones de fibras a varias concentraciones de PAN..

Tal como muestra la Fig. 1, un aumento de la concentración de PAN de la solución de electrohilatura produce un aumento del tamaño de las fibras, de manera que se llegan a obtener tamaños superiores a la micra cuando la concentración de PAN es elevada (15 % en peso).

2.2 - Caracterización de fibras de HPAN cargadas con SPION

El procedimiento de partida de la fijación de SPION sobre las fibras se desarrolló en los tres tipos de fibras electrohiladas: PAN, HPAN y HPAN-EDA. Estas preparaciones se llevaron a cabo para verificar lo recogido en la literatura relacionada, en la que se indica que las fibras de HPAN-EDA electrohiladas son más eficaces para la fijación de SPION gracias a la presencia de los grupos amida y amina.

Sin embargo, sorprendentemente se ha observado que las fibras de PAN y HPAN-EDA presentan una fijación inferior de las nanopartículas SPION, tras 12 horas de contacto, que las fibras de HPAN. Las fibras de HPAN muestran una fijación prácticamente total de las nanopartículas SPION de la suspensión (la cantidad máxima es 150 mg de SPION por gramo de fibra).

La cantidad de SPION que está fijada sobre la superficie de las fibras de HPAN se cuantifica mediante la ICP-MS tras la preparación de muestras por medio del sistema de digestión por microondas. En la tabla siguiente se muestra la cantidad de SPION fijada sobre las fibras con respecto al teórico.

	Fe en muestra / mg	SPION en muestra / mg	SPION teórico/ mg
PAN - SPION	0,73	1,01	14,41
HPAN - SPION	10,12	13,98	14,41
HPAN-EDA - SPION	0,94	1,29	14,41

Los resultados muestran que un 97% de la cantidad inicial de SPION se fijó sobre la superficie de las fibras de HPAN frente a un 7% y un 9% que se fijó sobre las fibras de HPAN-EDA y PAN, respectivamente. Esto es particularmente sorprendente ya que en los documentos del estado de la técnica se propone la transformación de PAN en HPAN-EDA para mejorar la fijación de SPION y, si bien el proceso de formación de HPAN-EDA incluye una etapa de formación de HPAN, ni siquiera se sugiere la posibilidad de emplear HPAN como soporte para el SPION. Por lo tanto, el estado de la técnica, al descartar directamente el HPAN como soporte para el SPION está creando un prejuicio técnico contra esta posibilidad ya que la lectura de este documento desmotivaría al lector a intentar el empleo de HPAN como soporte para SPION.

2.3 - Adsorción de arsénico As(V) en discontinuo

Se desarrollaron distintos experimentos en discontinuo con el fin de analizar los distintos sistemas adsorbentes llevados a cabo y de determinar su capacidad de adsorción. Una comparación inicial con otro sistema adsorbente puede proporcionar información referente a la mejora de la capacidad de adsorción. El estudio del efecto de la concentración de PAN en la

solución de electrohilatura sobre la capacidad de adsorción determinará el intervalo de tamaños de las fibras, en el que éstas proporcionan un mejor valor de la capacidad de adsorción.

5 2.3.1 - Comparación de la capacidad de adsorción de As(V) de las fibras de HPAN cargadas con SPION y nanopartículas SPION cargadas en una esponja Forager®.

De acuerdo con el estado de la técnica (ver documento "Master de D. Morillo" citado anteriormente), las nanopartículas SPION cargadas en una esponja Forager® constituyen un sistema adsorbente que muestra una elevada capacidad de adsorción gracias a una buena dispersión de SPION sobre la superficie celulósica de la esponja.

Tal como muestra la Fig. 2, las fibras de HPAN cargadas con SPION presentan un perfil de adsorción diferente con respecto a la esponja. El nuevo material adsorbente tiene una capacidad de adsorción reducida cuando la cantidad de SPION presente en la fibra de HPAN es elevada. Parece que el SPION se agrega en la superficie de la fibra de HPAN lo que no permite que el SPION trabaje de manera óptima (aumento de la agregación, descenso de la superficie específica y descenso de la capacidad de adsorción).

Sin embargo, cuando la cantidad de SPION está comprendida entre aproximadamente 5 y 40 mg por gramo de fibra de HPAN, la capacidad de adsorción aumenta de modo exponencial y la capacidad de adsorción alcanza 32 mmol As(V) / g de SPION, casi tres veces más que las nanopartículas SPION cargadas en la esponja Forager®.

25 2.3.2 - Adsorción de As(V) para diferentes tamaños de fibras de HPAN cargadas con SPION

La Fig. 3 presenta los resultados de la capacidad de adsorción de las distintas fibras de HPAN cargadas con SPION que han sido sintetizadas con distintas concentraciones de PAN en la solución de electrohilado. Como ya se ha comentado anteriormente, la concentración de PAN en la solución de electrohilado se traduce en un tamaño diferente de las fibras obtenidas. La diferencia entre el ensayo "HPAN 7 %" y el ensayo "HPAN 7d %" radica en el hecho que en el caso HPAN 7d se ha duplicado el tiempo de electrohilado, depositándose así una capa de fibras sobre el colector de electrohilado de doble grosor, manteniéndose el diámetro de las fibras.

La comparación de la capacidad de adsorción de As(V) que se obtiene bien con las nanopartículas SPION empleadas de una forma directa (es decir, directamente en suspensión del agua a tratar, sin ningún soporte), bien con las nanopartículas SPION cargadas en la esponja Forager®, respecto a los sistemas adsorbentes a base de fibras, muestran que éstos alcanzan una capacidad de adsorción similar o superior, excepto en el caso de las fibras de HPAN con un tamaño de 250 nm. En este caso parecen haberse producido dos efectos: por un lado, la aglomeración de fibras provoca el descenso de la penetración de la disolución a tratar en el sistema de adsorción y, por otro lado, la dispersión de SPION es menor que en otros casos.

Al comparar los compuestos de fibras sintetizados, las fibras de HPAN cargadas con SPION con fibras que tienen un tamaño de 350 nm presentan la máxima capacidad de adsorción y la cantidad óptima de SPION es de aproximadamente 2,9 mg de SPION por gramo de HPAN sobre la superficie de fibras. Al contrario de lo que cabría suponer, las fibras de menor tamaño presentan una capacidad de adsorción menor (Fig. 4). Esta menor capacidad de adsorción puede deberse a la distribución de las fibras de HPAN tal como muestran las imágenes de TEM en la Fig. 1. Así pues, la aglomeración de fibras afecta a la dispersión de SPION debido a que éstas disponen de una menor superficie de contacto para el SPION.

Una observación interesante e importante en el caso de las fibras de HPAN cargadas con SPION, con un tamaño de fibra de 350 nm, es que el compuesto de fibras crece en grandes proporciones (se hincha). Así, por ejemplo, 100 mg de fibras de HPAN cargadas con SPION pueden ocupar, en dos horas, un volumen de 500 ml de una solución acuosa.

5

2.4 - Adsorción de As(V) en modo continuo

Una vez se determinó el tamaño óptimo y la máxima capacidad de adsorción en discontinuo, se llevaron a cabo experimentos de adsorción en modo continuo, con el fin de observar el comportamiento del sistema adsorbente en un modo real de trabajo de una futura aplicación y por este motivo, se emplearon diferentes tamaños de columna.

10

2.4.1 - Columnas de 10x1 cm:

Se realizan tres experimentos de adsorción en modo continuo por gravedad con fibras de HPAN cargadas con SPION que presentan distintas cantidades de SPION por gramo de HPAN (144,1 mg de SPION; 2,9 mg y un blanco de HPAN). Se observó que en las fibras de HPAN cargadas con SPION, cuanto mayor es la cantidad de SPION, mayor es el aumento de la compresión de las fibras dentro de la columna. Este hecho resulta problemático para el proceso de adsorción, porque la superficie de contacto entre las fibras y la solución de arsénico disminuye y, en consecuencia, el tiempo de contacto es menor.

15

20

Asimismo se observa que las fibras de HPAN cargadas con SPION con 2,9 mg de SPION por gramo de HPAN presentan una capacidad de adsorción de aproximadamente 52,6 mmol de As(V) por gramo de SPION, lo que es aproximadamente el doble que la misma muestra en el ensayo en discontinuo (punto 2.3 anterior). Probablemente ello sea debido a que, en el modo continuo, la solución puede penetrar más fácilmente en el compuesto de fibras, de manera que provoque que el As(V) sea más eficazmente retenido.

25

En este procedimiento de adsorción, aparecen dos problemas distintos: la compresión del compuesto de fibras y la adsorción rápida de As(V). Se ha observado que a los 10 minutos, las fibras de HPAN cargadas con SPION están saturadas y la adsorción finaliza.

30

Los resultados muestran que las adsorciones en columna son más eficaces que las adsorciones en discontinuo.

35

2.4.2 - Columnas de 20x1,5 cm:

Se han realizado experimentos de adsorción en modo continuo tanto por gravedad como en contracorriente para los compuestos de fibras de HPAN-SPION con 2,9 mg de SPION por gramo de HPAN (cantidad óptima) en columnas de 20x1,5 cm. En este caso, el compuesto de fibras de HPAN-SPION no está comprimido durante todo el experimento. Este hecho resuelve un punto problemático en el proceso de adsorción cuando se utilizan columnas más pequeñas.

40

Tal como muestran los resultados de la tabla siguiente, mientras la adsorción en el modo de gravedad alcanza hasta 20,25 mol de As(V)/g de SPION, la adsorción en contracorriente obtiene una capacidad de adsorción de aproximadamente 63 mol de As(V)/g de SPION. Entonces, la capacidad de adsorción del sistema alcanza los 850 mg de As(V) / g del sistema adsorbente.

45

50

Este resultado es superior al de todos los sistemas adsorbentes estudiados y observados en la literatura. Este hecho podría deberse a que se dispone de un sistema con una gran superficie específica, que genera una alta dispersión del SPION, evitando la agregación debida al magnetismo de las nanopartículas, y que permite que la disolución de arsénico circule por el

sistema con mayor facilidad haciendo más efectivo el contacto con los centros de adsorción activos (SPION).

Parámetros	Gravedad	Contracorriente 1	Contracorriente 2
Desorbente	1,0M HNO ₃	1,0M HNO ₃	0,5M H ₃ PO ₄
Tiempo de contacto (min)	20	60	60
As(V) adsorbido (mg)	28,4	83,9	86,1
Q max (mol As / g SPION)	20,25	62,30	64,51
Q Sistema (mg As / g HPAN-SPION)	317,7	830,1	851,7
Tiempo de desorción (min)	90	90	90
As(V) desorbido (mg)	0,32	8,48	6,64

- 5 Respecto al proceso de desorción, en este caso, únicamente el 10% del As(V) adsorbido había sido recuperado utilizando soluciones desorbentes, tales como ácido nítrico o ácido fosfórico. Esta etapa se realiza en un proceso de optimización con el fin de obtener un mayor porcentaje de recuperación.
- 10 Una consideración importante es el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo. Los experimentos en contracorriente presentan un perfil distinto respecto al experimento de gravedad, al observarse que los experimentos en contracorriente proporcionan una mayor adsorción durante más tiempo. Este hecho puede deberse a que en los ensayos en contracorriente, se elimina la posibilidad de que se generen canales de adsorción preferentes, forzando así a que la disolución de arsénico entre en contacto con toda la superficie del sistema adsorbente.
- 15

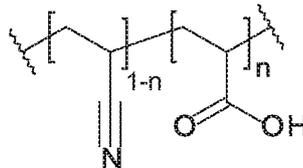
2.5 - Aplicación del sistema adsorbente en muestras reales de aguas residuales

- 20 Se llevaron a cabo experimentos de adsorción y desorción para estudiar el comportamiento de una muestra real y para comparar si el sistema adsorbente resultaba útil para esta aplicación cuando hay que tratar agua real contaminada.
- 25 Se realizó una comparación entre una muestra real (agua de lixiviado de vertedero) y el experimento sintético del comportamiento en contracorriente para observar si el sistema adsorbente funcionaba del mismo modo, comprobándose que ambos experimentos son similares.

REIVINDICACIONES

5 1 – Filtro de tratamiento de líquidos caracterizado porque comprende un soporte de un material polimérico que presenta por lo menos un grupo funcional del grupo formado por carboxilo y tiol, cargado con SPION.

2 – Filtro según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho soporte son fibras de poliacrilonitrilo hidrolizado de fórmula general



10 donde n tiene un valor comprendido entre 0,01 y 1.

15 3 – Filtro según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho SPION tiene un tamaño de partícula medio comprendido entre 1 nm y 100 nm

4 – Filtro según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho SPION tiene un tamaño de partícula medio comprendido entre 5 nm y 30 nm.

20 5 – Filtro según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque dichas fibras tienen un tamaño medio comprendido entre 100 nm y 3 μ m.

6 – Filtro según la reivindicación 5, caracterizado porque dichas fibras tienen un tamaño medio comprendido entre 300 nm y 1 μ m.

25 7 – Filtro según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el contenido de SPION es menor de 40 mg de SPION por g de fibra.

8 – Filtro según la reivindicación 7, caracterizado porque el contenido de SPION es menor de 20 mg de SPION por g de fibra.

30 9 – Procedimiento de fabricación de un soporte para un filtro de tratamiento de líquidos caracterizado porque comprende:

35 [a] una etapa de electrohilatura en la que se prepara una solución de PAN en un disolvente que tiene un contenido de PAN comprendido entre 5 y 80% en peso, respecto del peso total de la solución y preferentemente comprendido entre 8,5 y 15% en peso, respecto del peso total de la solución,

[b] una etapa de hidrólisis de las fibras de PAN formadas en la etapa [a], y

40 [c] una etapa de carga de dichas fibras con SPION.

10 – Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado porque dicha etapa de hidrólisis se realiza por inmersión de dichas fibras en una solución acuosa de un hidróxido alcalinotérrico.

45 11 – Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha solución acuosa tiene un pH comprendido entre 11 y 13.

12 – Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado porque dicha solución acuosa está a una temperatura comprendida entre 25°C y 100°C

5 13 – Procedimiento de tratamiento de un líquido, caracterizado porque se hace pasar el líquido a tratar por un filtro según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

14 – Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el líquido a tratar contiene As(III) y/o As(V).

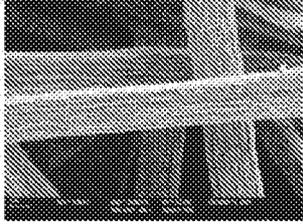
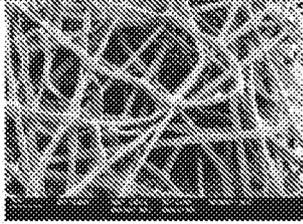
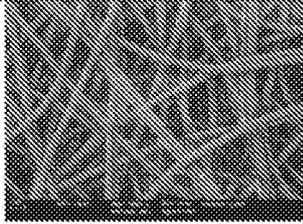
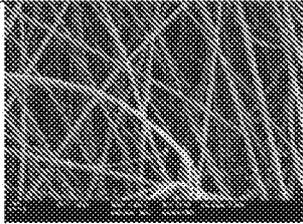
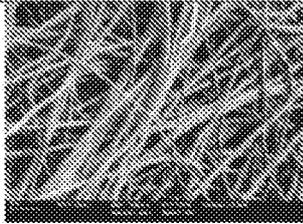
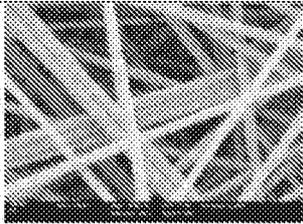
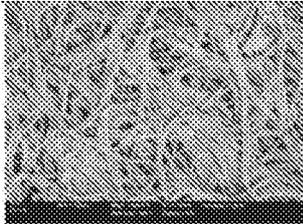
PAN % en peso	PAN	HPAN	Tamaño de la fibra
15			1,5 µm
10			350 nm
8,5			300 nm
7			200 nm

Fig. 1

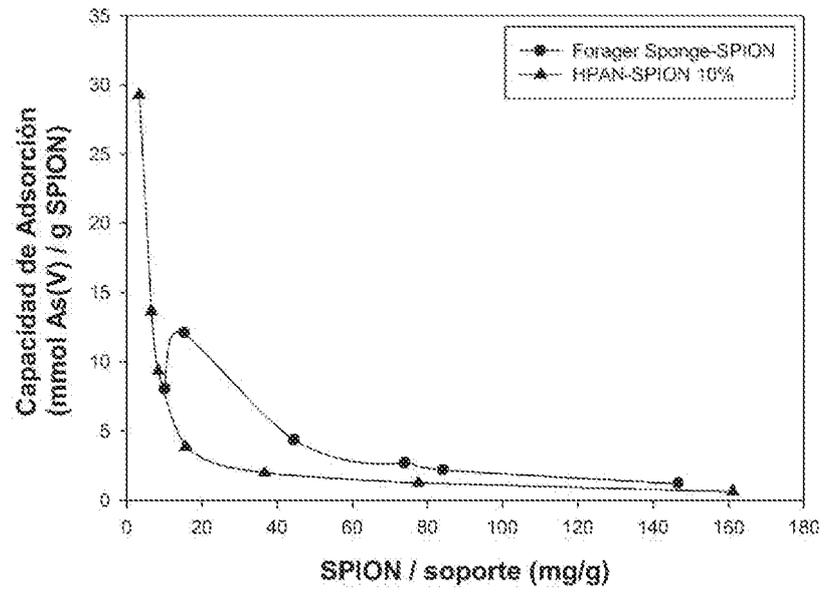


Fig. 2

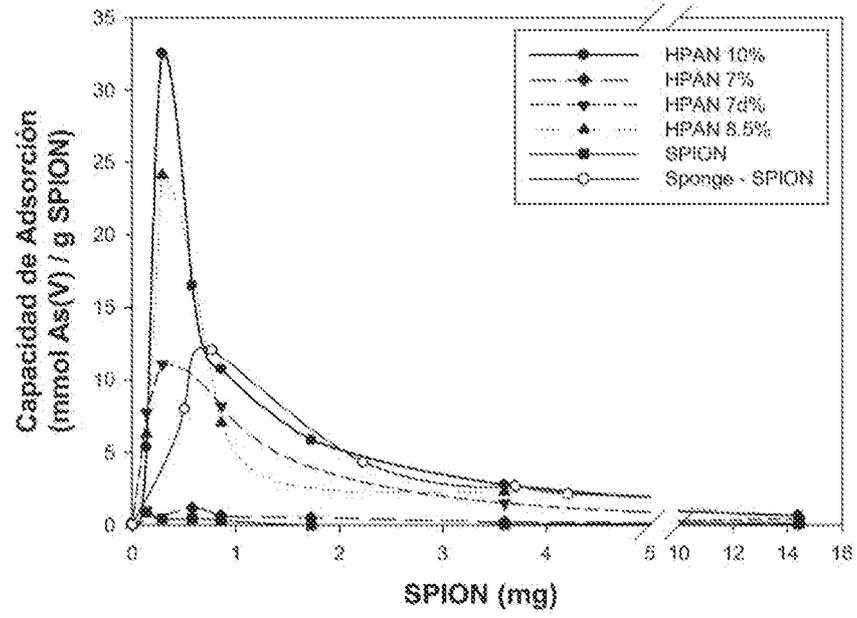


Fig. 3

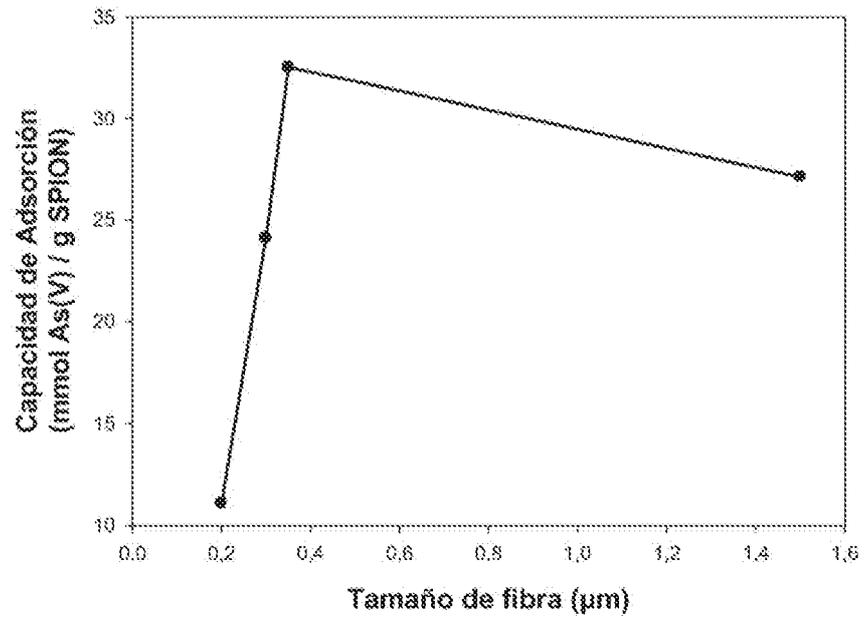


Fig. 4



21 N.º solicitud: 201330144

22 Fecha de presentación de la solicitud: 06.02.2013

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 20100307980 A1 (J. TRANTER TROY et al.) 09.12.2010, párrafos [0015]-[0019],[0033]-[0036]; ejemplos 4,5; reivindicaciones 1-4.	1-14
Y	H. R. LOHOKARE et al., "Effective arsenic removal using polyacrylonitrile-based ultrafiltration (UF) membrane", Journal of Membrane Science, 2008, vol. 320, páginas 159-166.	1-14
A	M. J. De MARCO et al., "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent", Water Research, 2003, vol. 37, páginas 164-176.	1-14
A	L. CUMBAL et al., "Polymer supported inorganic nanoparticles: Characterization and environmental applications", Reactive & Functional Polymers, 2003, vol. 54, páginas 167-180.	1-14
A	A. NILCHI et al., "Removal of arsenic from aqueous solutions by an adsorption process with titania-silica binary oxide nanoparticle loaded polyacrylonitrile polymer", Journal of Applied Polymer Science, 2011, vol. 119, páginas 3495-3503.	1-14
A	L. CUMBAL et al., "Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect", Environmental Science & Technology, 2005, vol. 39, páginas 6508-6515.	1-14

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
23.09.2013

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F1/28 (2006.01)

C02F1/42 (2006.01)

B01J20/26 (2006.01)

B01D39/10 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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

B01D, B82Y

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, CAPLUS, XPESP, NLP, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.09.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-14	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	US 20100307980 A1 (J. TRANTER TROY et al.)	09.12.2010
D02	H. R. LOHOKARE et al., Journal of Membrane Science, 2008, vol. 320, páginas 159-166.	

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

La invención se refiere a un filtro de tratamiento de líquidos constituido por un soporte de material polimérico que contiene por lo menos un grupo funcional carboxilo o tiol y que está cargado con nanopartículas de óxido de hierro (SPION). La invención se refiere también al procedimiento de fabricación del soporte polimérico para el filtro, así como su uso en el tratamiento de líquidos para la eliminación de metales, en particular arsénico.

El documento D01, que se considera el estado de la técnica más próximo a la invención, divulga un filtro para la eliminación de arsénico en agua que comprende como material de adsorción un soporte de poliacrilonitrilo con un óxido o hidróxido metálico incorporado, en particular óxido de hierro hidratado. Se divulga también el procedimiento de obtención del material a partir de una solución o suspensión de nanopartículas de óxido de hierro a la que se adiciona poliacrilonitrilo en fibras; se obtiene un material adsorbente que contiene un 70-90% de nanopartículas del óxido metálico y un 10-30% de poliacrilonitrilo (párrafos [0015]-[0019],[0033]-[0036], ejemplos 4 y 5, reivindicaciones 1-4).

El documento D02 se refiere a una membrana de ultrafiltración que se emplea en la eliminación de arsénico en agua. El material polimérico que constituye la membrana es poliacrilonitrilo sometido previamente a hidrólisis con una solución de hidróxido sódico 1N a 45°C para la formación de grupos carboxilato en la superficie polimérica (páginas 160-161,165). Se consigue así una membrana modificada que presenta una eliminación eficiente y casi cuantitativa de arsénico en agua.

El problema técnico que plantea la solicitud radica en la obtención de un material polimérico que permita elaborar un filtro de tratamiento de líquidos con una buena capacidad para la eliminación de contaminantes, en particular arsénico. La solución propuesta en la solicitud supone utilizar como material de adsorción en dicho filtro un poliacrilonitrilo modificado con grupos carboxilo y/o tiol y que contiene nanopartículas de óxido de hierro.

En el estado de la técnica anterior ya se encuentra divulgado el efecto que tiene modificar un soporte polimérico de poliacrilonitrilo con grupos funcionales carboxilo respecto a su capacidad para la eliminación de arsénico en efluentes acuosos (ver D02). Resultaría obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado (un filtro para eliminar de forma eficaz y selectiva el arsénico en agua), emplear un material polimérico de fibras de poliacrilonitrilo modificadas con grupos carboxilo y cargado con nanopartículas de óxido de hierro como el descrito en la invención, como material alternativo al descrito en D02.

Por otra parte, y aunque en D02 no se ha divulgado de manera específica la incorporación de nanopartículas de óxido de hierro en el material de adsorción que interviene en la formación de dicho filtro, el uso de nanopartículas de óxido de hierro sobre un soporte polimérico en sistemas de eliminación de arsénico en efluentes acuosos es ampliamente conocido en el estado de la técnica (ver documentos D03, D05, D06). A la vista de lo descrito en D01 se considera que un experto en la materia puede determinar de manera empírica las cantidades y proporciones adecuadas de los elementos integrantes del material de adsorción.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-14 se considera que no implican actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el artículo 8.1 LP 11/1986.