



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 283 218**

② Número de solicitud: 200600945

⑤ Int. Cl.:
C02F 1/28 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **29.03.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2007**

Fecha de la concesión: **17.03.2008**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.06.2008**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

⑰ Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real, Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES**

⑱ Inventor/es: **Rivera Utrilla, José y
Sánchez Polo, Manuel**

⑳ Agente: **Carpintero López, Francisco**

㉑ Título: **Adsorbentes para la eliminación de cloruros, bromuros y yoduros de las aguas.**

㉒ Resumen:

Adsorbentes para la eliminación de cloruros, bromuros y yoduros de las aguas basados en aerogeles dopados con cationes de plata. El sistema propuesto está enfocado, principalmente, a la eliminación de aniones bromuros y yoduros de aguas potables, así como a la obtención de aguas de gran pureza.

ES 2 283 218 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Adsorbentes para la eliminación de cloruros, bromuros y yoduros de las aguas.

- 5 Uso de aerogeles orgánicos dopados con cationes plata como adsorbentes para la eliminación de aniones cloruro, bromuro y yoduro de las aguas.

Sector de la técnica

- 10 El sistema de tratamiento propuesto, basado en el uso de aerogeles orgánicos dopados con plata, como nuevos materiales adsorbentes, está enfocado, principalmente, a la eliminación de aniones bromuros y yoduros de aguas potables, así como a la obtención de aguas de gran pureza (agua Milli-Q), muy necesarias en numerosas industrias químicas, farmacéuticas y en diferentes tipos de laboratorios.

15 Objeto de la invención

El sistema de tratamiento basado en el uso de aerogeles orgánicos dopados con plata, como nuevos materiales adsorbentes, surge con el fin de reducir la concentración de iones cloruros, bromuros y yoduros de las aguas.

- 20 Las concentraciones en las que se encuentran presentes los aniones bromuro y yoduro en las fuentes de agua destinadas a consumo humano suelen ser muy bajas (0-1000 $\mu\text{g/L}$) (von Gunten U. *Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chloride*. *Water Research*, 37, 1469-1487 (2003)). Sin embargo, la presencia de estos aniones en las mismas puede ser muy perjudicial, ya que se pueden generar i) compuestos de elevada toxicidad para los seres humanos durante el proceso de su depuración, como es el caso de los aniones bromato, y ii) productos químicos que incrementen considerablemente las características organolépticas de las aguas (yodo-metanos) (Rock J.J., *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*. *Journal of Water Treatment and Examination*, 23, 234-243, 1974). Por este motivo, es necesario llevar a cabo la eliminación de estos aniones (bromuros y yoduros) de las aguas antes de ser sometidas a los tratamientos clásicos de depuración. Por otro lado, si bien la presencia de iones cloruro en las aguas destinadas a consumo humano no es de gran preocupación, la búsqueda de nuevos sistemas que permitan una eliminación eficiente de los mismos es de especial interés para la obtención de aguas de gran pureza (agua Milli-Q), necesarias en numerosas industrias químicas y farmacéuticas.

- 30 El objeto de la presente invención consiste en aprovechar la presencia de cationes plata sobre la superficie del aerogel orgánico, material sólido caracterizado por presentar una elevada área superficial y porosidad, para producir la precipitación química de los aniones cloruro, bromuro y yoduro de las aguas de una forma selectiva sobre la superficie del material.

Estado de la técnica

- 40 Hasta ahora, los sistemas de tratamiento existentes para la eliminación de los aniones cloruro, bromuro y yoduro de las aguas se basan, principalmente, en el uso de diferentes tipos de resinas de intercambio iónico (Humbert H., Gallard H., Suty H., Croué J.P. *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water*. *Wat. Res.*, 39, 1699-1708, 2005). Sin embargo, este tratamiento no es muy eficiente debido a su elevado coste y a la baja selectividad del proceso de intercambio. Actualmente, se están preparando carbones activados con iones plata depositados en su superficie con el fin de adsorber de forma selectiva los aniones cloruro, bromuro y yoduro presentes en aguas destinadas a consumo humano (Hoskins J.S., Karanfil T. *Removal and sequestration of iodide using silver-impregnated activated carbon*. *Environmental Science and Technology*, 36, 784-789, 2002). Los resultados obtenidos han mostrado que la eficiencia adsorptiva de estos materiales no es muy elevada debido, principalmente, a la disolución de las especies de plata superficial durante el proceso de tratamiento. Estos nuevos carbones activados se encuentran aún en fase de desarrollo, por lo que aún no han sido aplicados a escala industrial.

Descripción de la invención

- 55 El presente sistema de tratamiento pretende utilizar aerogeles orgánicos dopados con plata como materiales adsorbentes para la eliminación de aniones cloruro, bromuro y yoduro de las aguas. Debido al proceso de preparación de estos materiales, es posible llevar a cabo el anclaje de los cationes plata en su estructura, evitando la disolución de los mismos durante su aplicación en el tratamiento de aguas. Además, estos materiales se caracterizan por presentar una elevada área superficial y porosidad, por lo que permitirán adsorber, al mismo tiempo, materia orgánica disuelta y microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas. Una de las grandes ventajas de este material reside en que, debido al procedimiento de su preparación, se puede obtener en una gran variedad de formas sólidas, lo que implica un incremento de las posibilidades técnicas de aplicación. Así, el tratamiento de las aguas se podría llevar a cabo i) mediante columnas rellenas de este material en forma granular, ii) mediante filtración con membranas desarrolladas a partir del mismo, e incluso, iii) incluyendo un sistema de separación de fases apropiado al final del proceso de tratamiento, las aguas se podrían tratar simplemente añadiendo los aerogeles de plata en forma de polvo a las mismas.

- 65 El aerogel utilizado para llevar a cabo estas experiencias, se obtuvo mezclando las proporciones adecuadas de acetato de plata, resorcinol, formaldehído y agua. Posteriormente esta mezcla fue introducida en tubos de vidrio de 25 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro y sometida a un proceso de curación. Finalmente, el sólido obtenido fue cortado

ES 2 283 218 B2

en forma de pequeñas pastillas y sometido a un proceso de secado supercrítico con dióxido de carbono (muestra A). Este material se caracteriza por presentar un valor de área superficial de 428 m²/g, un volumen de mesoporos $V_2 = 0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$, un volumen de macroporos $V_3 = 0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$, un valor del pH del punto cero de carga $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.5$ y un contenido en átomos de plata superficial, determinado mediante espectrofotometría de Rayos X (XPS) del 10%.

A partir del aerogel de plata (A) se obtuvo una muestra de aerogel activado de Ag, muestra que denominaremos A-A. Este material fue obtenido sometiendo el aerogel original (A) a un proceso de carbonización, en una atmósfera de N₂ a elevada temperatura y, posteriormente, a un proceso de activación física con dióxido de carbono. El tratamiento aplicado desarrolló considerablemente el valor del área superficial (845 m²/g) del aerogel original (A).

El sistema experimental utilizado para el tratamiento de las aguas contaminadas con iones bromuro y/o yoduro consta de i) una bomba peristáltica, ii) una columna rellena del aerogel dopado con plata del tamaño de partícula deseado, por la que se filtra el agua contaminada y iii) un colector de muestras situado a la salida de la columna.

Las columnas utilizadas presentan las siguientes dimensiones: 8 cm de alto por 1 cm de ancho. La granulometría del material utilizado está comprendida entre 0.5-0.8 mm. El flujo utilizado es de 1.5 mL/min.

En resumen, se propone un sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros de aguas caracterizado por utilizar aerogeles orgánicos dopados con plata, tanto en forma granular como en polvo, como adsorbentes o bien utilizando membranas preparadas a partir de aerogeles dopados con plata.

Los aerogeles orgánicos dopados con plata pueden ser sometidos a un proceso de activación física con vapor de agua o con dióxido de carbono, o bien a un proceso de activación química con hidróxidos alcalinos o con ácido fosfórico, incrementándose las propiedades adsorptivas de los mismos.

Este método ha sido utilizado en un sistema que comprende una bomba peristáltica, una columna rellena del aerogel dopado con plata del tamaño de partícula deseado, por la que se filtra el agua contaminada y un colector de muestras situado a la salida de la columna.

Modo de realización preferido

A continuación se indica, a modo de ejemplo ilustrativo pero no limitativo, una realización práctica del procedimiento objeto de la presente patente:

Ejemplo

Eliminación de aniones bromuro y yoduro de aguas destinadas a consumo humano mediante el uso de aerogeles de plata como adsorbentes en columna

Se ha utilizado el sistema descrito anteriormente para comparar la capacidad de los aerogeles de Ag con el carbón activado Sorbo[®] en la eliminación de bromuros de aguas del Lago de Zurich.

Con el fin de determinar la máxima capacidad de adsorción de los aerogeles de plata, se llevó a cabo la determinación de las isothermas de adsorción de los aniones cloruro, bromuro y yoduro sobre este nuevo material a una temperatura de 25°C.

Los resultados se presentan en la Figura 1. La elevada capacidad de adsorción observada es debida a la presencia de Ag en su superficie, la cual puede dar lugar a la formación de los correspondientes haluros de Ag caracterizados por presentar muy baja solubilidad. Así, los valores de las constantes de los productos de solubilidad (K_{ps}) para estos compuestos oscilan entre 10^{-13} para el caso del AgBr y 10^{-17} para el caso del AgI. Esto hace que los correspondientes aniones haluro disueltos en agua queden retenidos en la superficie del carbón mediante un proceso de quimisorción.

Los resultados observados (Figura 2) muestran que el aerogel presenta una capacidad de adsorción muy superior a la observada para el carbón activado Sorbo[®]. El carbón activado Sorbo[®] es un carbón ampliamente utilizado en las plantas de tratamiento de agua potable, y que, como se puede observar en la Figura 2 no es capaz de adsorber aniones bromuros y yoduros de las aguas.

En la Figura 3 se representan, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el proceso de adsorción de bromuros sobre la muestra de aerogel activado. Así, se puede concluir que el proceso de activación (muestra A-A) incrementa la capacidad de adsorción de iones bromuro y yoduro de los aerogeles considerablemente. Este hecho sería debido principalmente a i) un incremento en la microporosidad de la muestra, lo que provocaría que existiesen un mayor número de sitios de plata superficiales accesibles a los aniones bromuro y yoduro y, además ii) a un aumento en la hidrofobicidad de la misma, produciendo un incremento en las interacciones electrostáticas atractivas entre la superficie de la muestra, cargada positivamente al pH de trabajo y el anión correspondiente.

Con el fin de determinar la aplicabilidad de los aerogeles de plata en el proceso de eliminación de aniones haluros de las aguas destinadas a consumo humano, se llevaron a cabo estudios de adsorción de los aniones bromuro y yoduro en régimen dinámico mediante el uso de las columnas indicadas anteriormente.

En la Figura 4, se representa, a modo de ejemplo, las curvas de rotura de la columna para el anión bromuro durante dos ciclos de adsorción/regeneración, así como la evolución de la concentración de bromuros durante el proceso de regeneración aplicado. El proceso de regeneración de las columnas saturadas se llevó a cabo haciendo pasar durante 12 horas una disolución de amoníaco de concentración 0.02 M a través de la columna a un flujo de 1.5 mL/min. Posteriormente, y con el fin de eliminar el NH₃ adsorbido sobre la superficie del aerogel, se llevó a cabo el lavado de la columna haciendo pasar agua Milli-Q durante 24 horas a través de la misma a un flujo de 1.5 mL/min.

A partir de las curvas de rotura de las columnas correspondientes a los procesos de adsorción de los aniones bromuro y yoduro se han determinado los valores de las características de las columnas que se exponen en la Tabla 1. En ella se observa que la cantidad adsorbida en el punto de rotura de la columna ($X_{0.02}$) es más elevada para el anión bromuro que para el anión yoduro. Además, de los resultados presentados en la Tabla 1, es interesante destacar que, independientemente del anión considerado, la altura de la zona de transferencia de masa de las columnas es muy baja (H_{MTZ}), mientras que la capacidad fraccional (ϕ) en esta zona es próxima a uno. Estos resultados indican una gran efectividad de las columnas en el proceso de eliminación de yoduros y bromuros de las aguas, como pone de manifiesto el grado de utilidad de las mismas, con valores comprendidos entre 60% y 72%.

Los resultados obtenidos después de aplicar el proceso de regeneración del aerogel descrito anteriormente indican una gran efectividad del mismo (Tabla 1), recuperándose, de acuerdo con el balance de masas realizado (Figura 4) el 100% de la capacidad adsorptiva del aerogel. De hecho, las características de la columna se mantienen prácticamente constantes después de tres ciclos de adsorción/regeneración (Tabla 1), tanto para el caso del anión bromuro como para el anión yoduro.

TABLA 1

Características de las columnas de adsorción estudiadas

Anión	Ciclos adsorción/regeneración	$V_{0.02}$ (L)	$X_{0.02}$ ($\mu\text{mol/g}$)	$X_{0.95}$ ($\mu\text{mol/g}$)	H_{MTZ} (cm)	ϕ	Gu
Br ⁻	1	0.30	0.18	0.30	4.77	0.95	60
Br ⁻	2	0.37	0.23	0.32	2.94	0.96	72
Br ⁻	3	0.35	0.22	0.34	3.25	0.96	65
I ⁻	1	0.32	0.14	0.21	5.11	0.97	66
I ⁻	2	0.33	0.15	0.22	4.71	0.97	68
I ⁻	3	0.30	0.14	0.21	6.76	0.93	66

$V_{0.02}$: Volumen de agua tratada en el punto de rotura de la columna

$X_{0.02}$: Cantidad de haluro adsorbido en el punto de rotura de la columna.

H_{MTZ} : Altura de la zona de transferencia de masa de la columna.

$X_{0.95}$: Porcentaje de haluro adsorbido para el valor de rotura de 0.95.

ϕ : Capacidad fraccional de la zona de transferencia de masa.

G_u : Grado de utilidad ($X_{0.02}/X_{0.95}$) x 100.

Un aspecto muy importante, desde el punto de vista de la aplicabilidad de este material en los tratamientos de aguas, es la posible disolución de los diferentes precursores del polímero orgánico creado, así como la posible reducción en la concentración de plata superficial después de varios ciclos de adsorción/regeneración. Con el fin de dilucidar estos aspectos se determinó la concentración de carbono orgánico disuelto durante el proceso de adsorción/regeneración y se llevaron a cabo análisis de espectrometría de fotoemisión de rayos X (XPS) de las muestras de aerogel para los distintos ciclos de adsorción/regeneración. Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de carbono orgánico a la salida de la columna era igual a cero, mientras que la concentración de plata superficial fue de 8% y un 10% para la muestra sometida a 3 ciclos de adsorción/regeneración y la muestra original, respectivamente. Estos resultados indicarían que no se produce la disolución de los precursores orgánicos de los aerogeles y que la concentración de plata superficial no está modificada significativamente después de 3 ciclos de adsorción/regeneración.

Descripción de las figuras

Figura 1. Isotermas de adsorción en agua Milli-Q de los haluros sobre el aerogel orgánico de plata (muestra A). (□) indica cloruros; (◇) indica bromuros y (Δ) indica yoduros.

Figura 2. Comparación de la capacidad de los aerogeles de Ag con el carbón activado comercial en la eliminación de bromuros de aguas del Lago de Zurich. (□) indica aerogel A y (◇) indica carbón activado Sorbo®.

ES 2 283 218 B2

Figura 3. Isotermas de adsorción de los aniones bromuro en agua Milli-Q sobre las muestras de aerogel de Ag estudiadas. (Δ) indica muestra A; (\square) indica muestra A-A.

Figura 4. Curvas de rotura del aerogel orgánico dopado con Ag en la adsorción del anión bromuro en agua Milli-Q. T 22°C, pH 7, $[\text{Br}^-]_{\text{inicial}} = 150 \mu\text{g/L}$. (\diamond) representa el primer ciclo adsorción/regeneración, (Δ) el segundo ciclo adsorción/regeneración y (\blacksquare) indica la regeneración con NH_3 (0.02 M).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros de aguas **caracterizado** por utilizar aerogeles orgánicos dopados con plata como adsorbentes.
2. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y yoduros en aguas según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque los aerogeles orgánicos utilizados como adsorbente se encuentran en forma granular.
- 10 3. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros en aguas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los aerogeles orgánicos utilizados como adsorbente se encuentran en forma de polvo.
4. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros en aguas, **caracterizado** por usar membranas preparadas a partir de aerogeles dopados con plata.
- 15 5. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros en aguas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por usar aerogeles orgánicos dopados con plata sometidos a un proceso de activación física con vapor de agua.
- 20 6. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros en aguas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por usar aerogeles orgánicos dopados con plata sometidos a un proceso de activación física con dióxido de carbono.
- 25 7. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros en aguas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por usar aerogeles orgánicos dopados con plata sometidos a un proceso de activación química con hidróxidos alcalinos.
- 30 8. Sistema para la eliminación de aniones cloruros, bromuros y/o yoduros en aguas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, sometidos **caracterizado** por usar aerogeles orgánicos dopados con plata sometidos a un proceso de activación química con ácido fosfórico.
- 35 9. Sistema integrado para el tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
- a. Una bomba paristáltica
 - b. Una columna rellena del aerogel dopado con plata del tamaño de partícula deseado, por la que se filtra el agua contaminada.
 - 40 c. Un sistema de separación de fases.
 - d. Un colector de muestras situado a la salida de la columna.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

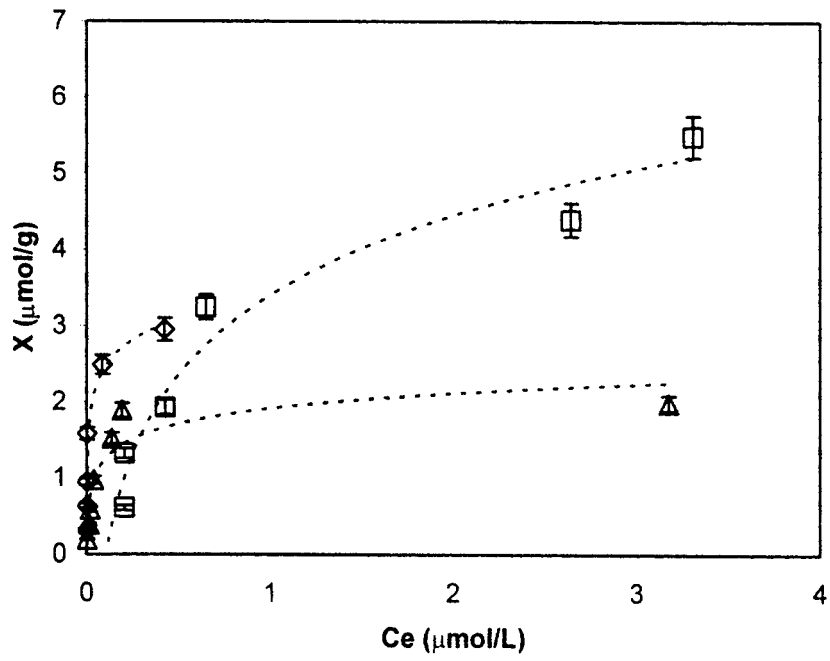


Figura 1

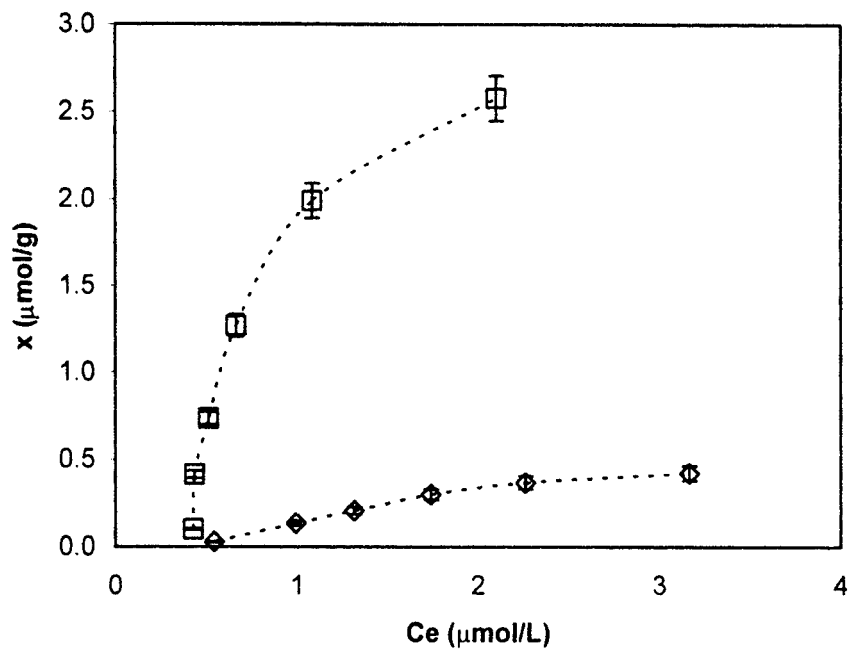


Figura 2

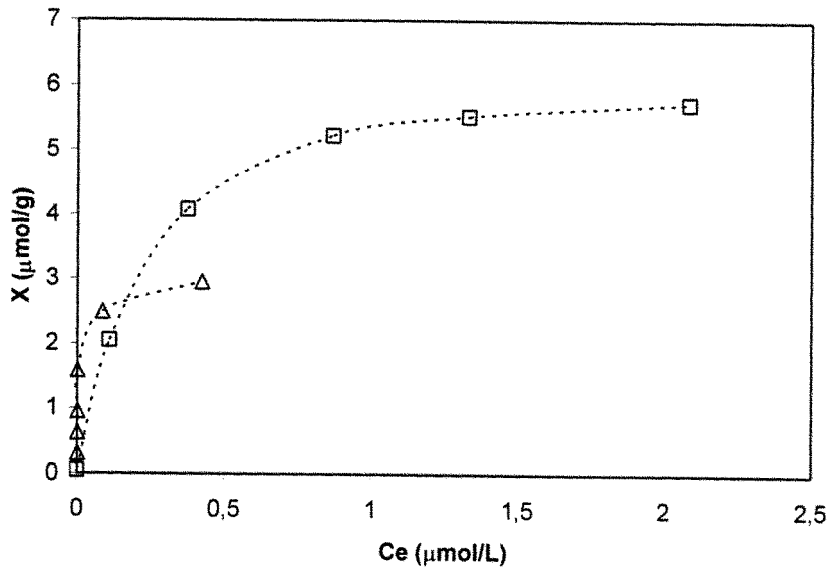


Figura 3

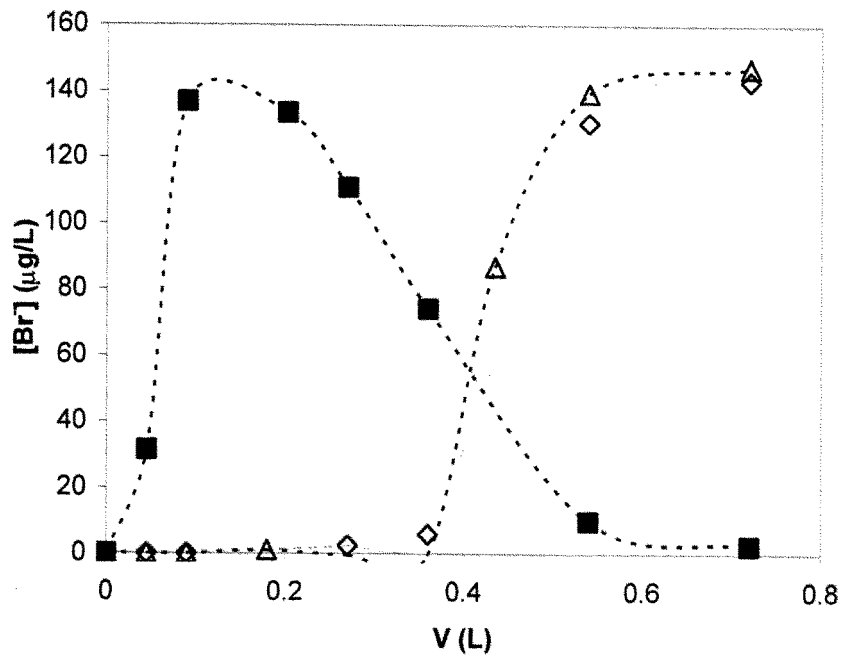


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 283 218

② Nº de solicitud: 200600945

③ Fecha de presentación de la solicitud: **29.03.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C02F 1/28** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CA 2289280 A1 (CABOT CORPORATION) 29.10.1998, ejemplo 1.	1-9
A	US 2005233085 A (MILLER) 20.10.2005	1-9
A	US 6843919 B2 (KLABUNDE) 18.01.2005	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

27.09.2007

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1