

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 524**

21 Número de solicitud: 201031679

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

15.11.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.06.2012

Fecha de la concesión:

26.04.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.05.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE JAÉN (70.0%)
Campus Las Lagunillas S/N
23071 Jaén (Jaén) ES y
UNIVERSIDAD DE GRANADA (30.0%)**

72 Inventor/es:

**PEÑAS SANJUAN, Antonio;
MELGUIZO GUIJARRO, Manuel;
LÓPEZ GARZÓN, Rafael;
GUTIÉRREZ VALERO, María Dolores;
GODINO SALIDO, María Luz;
ARRANZ MASCARÓS, Paloma;
GARCÍA GALLARÍN, Celeste;
LÓPEZ DE LA TORRE, María Dolores;
LÓPEZ GÁRZON, Francisco Javier;
DOMINGO GARCÍA, María y
PÉREZ MENDOZA, Manuel**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS DE BASE CARBONOSA.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales híbridos de base carbonosa.

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un material híbrido sólido poroso que comprende una base carbonosa unida a una poliamina mediante enlace amida, y al uso de dicho material para la captura de iones, preferiblemente de platino y de paladio.

ES 2 382 524 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales híbridos de base carbonosa.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material híbrido de base carbonosa, además la invención se refiere al material obtenido por dicho procedimiento y a sus aplicaciones debidas a su elevada capacidad para acomplejar iones metálicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los carbones activados (CA) son adsorbentes versátiles ampliamente utilizados en la reducción del nivel de contaminantes. Por ejemplo, se comportan como adsorbentes de contaminantes orgánicos de carácter aromático que se encuentran presentes en aguas residuales de origen industrial y municipal. En este caso, los sitios activos del carbón responsables de los principales mecanismos de interacción con éste tipo de sustratos aromáticos, son los centros arénicos de aquél, que interaccionan plano a plano con la nube π del adsorbato (Radovic et al. *Carbon*, 35, 1339 (1997)). Por otra parte, los CA son también adsorbentes de iones metálicos. En el caso de aquo-iones simples, la capacidad de adsorción del CA está relacionada con procesos ácido-base que siguen el modelo de Pearson, (R. G. Pearson; *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539 (1963)) y por lo tanto con la naturaleza de los grupos funcionales básicos presentes en el carbón. Por ello, para mejorar la efectividad de estos materiales en la adsorción de iones metálicos, (J. P. Chen, S. Wu; *Langmuir*, 20, 2233-2242 (2004)) el método clásico utilizado son los tratamientos de activación que permiten desarrollar funciones básicas en la superficie del carbón.

Dada la preferencia de cada ión metálico por un tipo de donador básico concreto y por determinados entornos de coordinación, lo deseable para optimizar la eficacia de un carbón activo como adsorbente iónico, sería poder funcionalizar la superficie del material carbonoso "a la medida" del ión que se desea recuperar. Ahora bien, en este aspecto los métodos clásicos de activación son poco eficaces y por ello continúa siendo un reto el desarrollo de procesos capaces de proveer funcionalidad específica a la superficie del carbón. En general, el control de la química superficial de los carbones activados, al igual que el de otros materiales de base carbonosa, sigue constituyendo un reto en el actual estado de la técnica. Esto es debido en cierta medida a que la base estructural de los materiales carbonosos, constituida básicamente por carbono aromático, permite la introducción de un número limitado de funciones químicas. Pero también hay que atribuirlo a la dificultad que supone el análisis químico estructural de los materiales de base carbonosa, que resulta muy difícil a través de los procedimientos espectroscópicos habitualmente empleados en el análisis de sustancias químicas, debido a las propiedades de conductividad eléctrica y absorción de radiación electromagnética que presentan los carbones. Ello impide que puedan analizarse detalladamente las funciones químicas presentes en esos materiales, o seguir adecuadamente los cambios de esas funciones químicas cuando se las somete a las condiciones que pudieran producir su transformación. A todo esto hay que añadir, para el caso de los carbones activados, que su estructura porosa produce impedimentos al acceso de los reactivos a los poros más pequeños, impidiendo así que se produzcan de forma bien controlada las reacciones químicas que permiten tanto las transformaciones de funciones químicas como el análisis de las mismas en toda la superficie del carbón. Así pues, nos encontramos en una situación en la que la porosidad y propiedades de textura de los materiales carbonosos, junto con sus propiedades físico-químicas, dificultan el desarrollo, análisis y control de funciones químicas específicas en su superficie. Prueba de ello es que, aunque los materiales de base carbonosa presentan una estabilidad estructural muy alta y una gran estabilidad química, nunca han sido empleados como soportes en técnicas de síntesis orgánica en fase sólida, y en cambio sí lo han sido otros soportes con peores propiedades de estabilidad, como resinas poliméricas, perlas de vidrio o geles porosos de sílice sobre los que resulta más fácil de controlar y analizar las transformaciones químicas que se realizan en su superficie. Por tanto, resulta conveniente el desarrollo de nuevos procedimientos de introducción controlada de funciones químicas sobre la superficie de materiales de base carbonosa porque por esta vía se pueden generar nuevos materiales con propiedades químicas mejor definidas que pueden encontrar aplicaciones tecnológicas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un material híbrido que comprende una base carbonosa unida a una poliamina mediante enlace amida, y al uso de dicho material para la captura de iones.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material que comprende las siguientes etapas (a partir de ahora procedimiento de la invención):

- a) adición de un agente oxidante a un carbón activado, en esta etapa se produce la generación de grupos carboxílicos en la superficie del carbón activado mediante una transformación oxidativa,
- b) adición de al menos un alcohol C_1-C_5 al producto obtenido en (a), para transformar los grupos carboxílicos en grupos ésteres, constituyendo un segundo intermedio en los que los carboxílicos se encuentran activados, y
- c) adición de una poliamina al producto obtenido en (b).

En una realización preferida el agente oxidante de la etapa (a) es una sustancia inorgánica con carácter oxidante. La sustancia inorgánica puede ser un ácido. En una realización más preferida la sustancia inorgánica es HNO₃.

5 La transformación en grupos éster de la etapa (b) se hace preferiblemente por tratamiento con exceso de al menos un alcohol o mezcla de alcoholes C₁-C₅, bien sean cadenas lineales o cadenas ramificadas, mezclado con proporciones catalíticas de un ácido fuerte, el cual actúa como catalizador. Más preferiblemente el alcohol es metanol. El catalizador ácido puede elegirse de entre HNO₃, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ o cualquier otro ácido de fortaleza igual o superior al ácido trifluoroacético.

En la etapa (c) se produce la formación de amidas, dicha etapa se puede realizar por tratamiento del producto obtenido en (b) con una poliamina pura o disuelta en un disolvente que disuelva total o parcialmente a ésta.

10 Por tanto, en una realización preferida el procedimiento de la invención en la etapa (c) además comprende un disolvente. En una realización más preferida la relación entre el disolvente y el carbón activado es de entre 1:1 a 100:1. En una realización aún más preferida se emplean relaciones de disolvente:carbón activado de entre 1:1 a 20:1.

15 El disolvente empleado en la etapa (c) es un alcohol pequeño y polar capaz de formar enlaces de hidrógeno con grupos amina, lo que hace que la poliamina se encuentre lo menos replegada posible.

En una realización más preferida el disolvente es un alcohol C₁-C₅.

Se entiende por "alcohol C₁- C₅" en la presente invención a una cadena alquílica de 1 a 5 átomos de carbono, sustituido por al menos un grupo -OH, como por ejemplo, pero sin limitarse, metanol, etanol, propanol, butanol y pentanol. En una realización aún más preferida el alcohol es metanol.

20 En una realización preferida la poliamina de la etapa (c) se selecciona de entre polietilenimina hiperramificada, etieldiamina, N,N-bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina, polietilenimina hiperramificada o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida la poliamina es polietilenimina hiperramificada. En una realización aún más preferida la polietilenimina hiperramificada tiene una masa molecular promedio (M_n) de entre 500 a 100000 u.m.a.

25 Preferiblemente la relación en peso entre el carbón activado y la poliamina es de entre 100:1 a 1:100.

La química empleada en la preparación del material es muy sencilla y las condiciones de preparación son muy fáciles de alcanzar. No se requieren condiciones anhidras y las temperaturas de trabajo no superan los 110°C para ninguna de las etapas del proceso. Por lo que es un proceso de gran aplicabilidad a escala industrial.

Por tanto, en una realización preferida la temperatura a la cual se realizan las tres etapas es menor a 110°C.

30 Una ventaja del procedimiento de la invención con respecto a los descritos en el estado de la técnica es que se consigue que las moléculas de poliamina entren en el interior de los poros, porque es allí donde se encuentran la gran mayoría de los grupos activos con los que ha de reaccionar, sin llegar a taponar la entrada a los poros.

35 Para ello se controlan dos factores, uno es el tamaño de poliamina y otro la cinética de la reacción de formación de la amida. Como se mencionó anteriormente se emplea PEI-HR con M_n de entre 500 y 100000 u.m.a y su peso molecular debe adecuarse a la porosidad de la base carbonosa. Respecto a la cinética de la reacción de amidación, hay que evitar cinéticas rápidas de reacción para dar tiempo a que la poliamina se difunda al interior de los poros antes de reaccionar con los grupos carboxílicos. Es por ello que no se emplean los cloruros de ácido como intermedios carboxílicos en la base carbonosa, ya que estos reaccionarían tan rápido que podrían dar problemas de bloqueo de la boca de los poros.

40 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un material obtenible según el procedimiento de la invención. Este material tiene unas propiedades y ventajas dadas por el procedimiento de la invención, como son, estabilidad al aire, al no contener azufre no presenta mal olor, es biocompatible, y no es sensible a oxidantes débiles como les ocurre a las funciones tiol de algunas resinas secuestradoras de iones, entre otros.

45 Además, el material de la invención al basarse en un soporte de carbón activado, proporciona una resistencia química muy alta y una buena resistencia mecánica, y también proporciona otras ventajas adicionales frente al uso de otros soportes, como por ejemplo:

50 - frente a los secuestradores que van formulados sobre resinas tiene la ventaja adicional de que no se hincha en contacto con disolventes, lo que le permite ser incorporado en líneas de flujos de líquidos en procesos continuos sin provocar problemas debidos a su expansión ni incrementos excesivos de la presión de la línea de flujo, y

- frente a los materiales soportados sobre gel de sílice tiene mayor resistencia química, particularmente en medios acuosos básicos.

En una realización preferida el material de la invención está caracterizado por comprender carbón activado unido a al menos una polietilenimina hiperramificada mediante enlace amida. Este enlace amida proporciona estabilidad al material de la invención, y además mantiene la estructura de las poliaminas sin compactar ni impedir el acceso hasta ella de las especies iónicas que se desean retener.

5 El material obtenido mediante el procedimiento de la invención es granular y estable en atmósfera abierta, de modo que se puede manejar con facilidad.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de la invención para la captura de iones. Ello incluye aniones, y preferiblemente los aniones son polianiones, los cuales pueden ser inorgánicos u orgánicos. Dentro de estos últimos la presente invención se refiere a macromoléculas que portan múltiples grupos de carácter aniónico y que pueden ser, sin carácter excluyente, polifosfatos estables (por ejemplo ácidos nucleicos) o polisulfatos estables (por ejemplo heparinas).

10

En una realización preferida los iones son oxoaniones metálicos, tales como cromato (CrO_4^{2-}), lo que ofrece posibilidades de aplicación en la depuración de efluentes altamente contaminados con sales de cromo procedentes de industrias como la de recubrimientos metálicos o la de curtido de pieles.

15 Preferiblemente los iones son cationes metálicos. Más preferiblemente los cationes metálicos son platino y/o paladio.

El material de la invención es capaz de retener más de 0,3 g de cloruro de paladio por cada gramo de material. Para el material de la invención se han medido, a modo de ejemplo sin carácter limitante, hasta 1,7 mmol de Pd por gramo de material, lo que supone un 18% (expresado como Pd metálico) sobre el peso del material de partida. Para el Pt, se pueden esperar cargas máximas de hasta el 30% de metal (expresado como Pt metálico) respecto al peso del material de partida.

20

Respecto a la cinética de captura de metales, se ha comprobado que el material de la invención es capaz de capturar 0,94 mmol de Pd/g de material en tan sólo 15 min, y 1,20 mmol de Pd/g de material en 1 hora, a partir de disoluciones 3 mM (318ppm) de Pd en agua, en presencia de una concentración 0,1 M de KCl, y empleando 1 mg de material por mililitro de disolución de Pd.

25 Asimismo permite aclarar una disolución 1mM (106 ppm) hasta niveles menores de 5ppm con proporciones de carbón de 1 g carbón/litro disolución en tiempos inferiores a 7 horas.

Preferiblemente el material de la invención se puede utilizar para la preparación de catalizadores de Pd o metales del grupo del Pt, soportados en un material sólido poroso que permitiría su aplicación, para transformaciones químicas que incluyan este tipo de catalizadores, en procesos ejecutados "en continuo", y su reutilización en el caso de procesos de fabricación ejecutados "por lotes".

30

En una realización preferida para la eliminación de residuos de catalizadores, tales como Pd, Pt, Ni, Ru, Rh e Ir. Como por ejemplo, pero sin carácter limitante, en la industria farmacéutica.

En una realización preferida el material de la invención se puede utilizar para la obtención de metales o para recuperación de metales.

35 En minería, el material de la invención se puede utilizar para la obtención de metales valiosos, preferiblemente paladio y metales del grupo del platino (Pt), a partir de disoluciones que contengan dichos iones. Tales disoluciones se obtienen a partir de menas minerales ricas en ellos, que son tratadas con ácidos fuertes en condiciones oxidantes para disolver los metales y sus sales, dejando los iones metálicos en disolución. Posteriormente, dichas disoluciones son convenientemente tratadas para aislar y purificar los metales valiosos. La presente invención permite aislar estos iones metálicos en cantidades muy elevadas a partir de disoluciones altamente ácidas y bajo condiciones en que se produce poca interferencia con otros metales que habitualmente acompañan a los metales de interés en las menas metálicas, tales como cobre, plomo, talio o bismuto.

40

En la industria del reciclado, el material de la invención se puede utilizar para la recuperación de metales valiosos, especialmente Pd y metales del grupo del Pt, a partir de materiales de desecho (chatarra) tales como catalizadores de escape de automóviles, y material electrónico.

45

En otra realización preferida el material de la invención se puede utilizar para la depuración de efluentes acuosos.

Pudiendo ser dichos efluentes acuosos procedentes de actividades industriales tales como minería, metalurgia, mecánica u otras actividades en las que se empleen sales metálicas en los procesos, para poder adecuar su contenido en metales pesados a los requerimientos legales establecidos para el vertido en cauce público.

50 Preferiblemente el material de la invención se puede utilizar para la disminución de la acidez de medios líquidos. Por ejemplo, en la industria química, tanto para medios líquidos acuosos como orgánicos, por captura de las especies ácidas presentes en ellos, bien sean ácidos inorgánicos u orgánicos. Tiene la ventaja de que los productos de neutralización, sales inorgánicas o sales orgánicas (incluyendo jabones obtenidos por neutralización de ácidos grasos libres) son fáciles de retirar al quedar retenidas en el material sólido.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Deconvolución de la curva de XPS correspondiente a energía de enlace de electrones de nitrógeno, N1s, del híbrido **FNED**.

Fig. 2. Deconvolución de la curva de XPS correspondiente a energía de enlace de electrones de nitrógeno, N1s, del híbrido **FNTREN**.

Fig. 3. Deconvolución de la curva de XPS correspondiente a energía de enlace de electrones de nitrógeno, N1s, del híbrido **FNPABP**.

Fig. 4. Deconvolución de la curva de XPS correspondiente a energía de enlace de electrones de nitrógeno, N1s, para la polietilimimina líquida de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a.

Fig. 5. Isoterma de retención de Pd sobre **FNPABP** 25 °C , pH 5, fuerza iónica 0,1 M KCl.

Fig. 6. Cinética de retención de Pd(II) en el material, híbrido **FNPABP**.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de obtención de material híbrido de base carbonosa de la invención para la captura de iones.

Materiales de partida

En la secuencia sintética se parte de un carbón comercial (Filtracarb – SKI, suministrado por CPL), convenientemente desmineralizado y tamizado a un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 0,6 mm. El carbón resultante se denomina "F".

Las poliaminas empleadas en los ejemplos de la presente invención son todas comerciales, así como los disolventes utilizados como medios de reacción.

1. Oxidación del carbón F (F → FN).

Una parte en peso de carbón **F** se trata con 4,5 partes en volumen de agua y 5,5 partes en volumen de ácido nítrico concentrado y la mezcla se calienta a reflujo hasta conseguir el grado de oxidación deseado. A continuación se lava con H₂O hasta que la conductividad del agua de lavado es similar a la del agua destilada utilizada.

El carbón resultante se denomina "FN".

Tabla 1. Análisis elemental del carbón **FN**.

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
0,78	70,14	0,76	28,32

*Oxígeno calculado por diferencia

Tabla 2. Análisis de área superficial del carbón **FN**.

S (BET)	V ₀ (N ₂)	L ₀ (N ₂)	S _{ext}	V ₀ (CO ₂)	L ₀ (CO ₂)
(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)	(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)
691	0,276	1,3	7,8	0,157	0,6

Donde:

S(BET) = Superficie específica aparente del carbón obtenida aplicando el método BET a las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K.

$V_0(N_2)$ = Volumen de microporos llenos con N_2 a 77 K. Este valor se obtiene al aplicar la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de adsorción de nitrógeno.

5 $L_0(N_2)$ = anchura promedio de los poros en los que se adsorbe el N_2 a 77 K. Se obtiene también por aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a las isotermas de adsorción, en este caso a la de N_2 . La ecuación de DR permite estimar la energía característica de adsorción y esta se relaciona con la anchura promedio de los poros en los que se realiza el proceso

S_{ext} = Es la superficie externa por gramo de carbón. Se estima aplicando el método alfa a las isotermas de adsorción de nitrógeno. El método alfa supone la comparación de la adsorción de la muestra con un patrón no poroso de naturaleza semejante., El patrón utilizado por nosotros es un negro de carbón grafitizado, V3G.

10 $V_0(CO_2)$ = Volumen de microporos llenos con CO_2 a 273 K. Se obtiene al aplicar la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de adsorción de CO_2 . Se supone que en las condiciones en que se realiza la adsorción de CO_2 (273 K y P/P_0 máxima de 0,03) el CO_2 se adsorbe en los microporos más estrechos, usualmente de anchura promedio inferior a 0,7 nm.

15 $L_0(CO_2)$ = anchura promedio estimada a partir de la aplicación de la ecuación de DR a las isotermas de adsorción de CO_2 .

Un análisis de grupos funcionales superficiales llevado a cabo mediante las técnicas de “Desorción Térmica Programada” (DTP), “Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X” (XPS) y valoración ácido-base potenciométrica, arrojan unos resultados de grupos oxigenados superficiales de naturaleza carboxílica como los que se representan en la tabla siguiente:

20 Tabla 3. Análisis de grupos funcionales superficiales del carbón FN.

mmol de grupos/g carbón		
Ácidos Carboxílicos	Anhídridos	Lactonas
1,1	1,1	0,75

A la vista de los análisis se comprueba que el carbón FN es rico en grupos carboxílicos y, por tanto, apropiado como intermedio para el proceso de preparación de material híbrido que se persigue.

2. Esterificación del carbón FN (FN → FNOMe).

25 Se suspende el carbón FN en un volumen suficiente de MeOH al que se ha añadido una proporción catalítica de ácido prótico fuerte. La mezcla se refluje durante 24 h para conseguir la esterificación de los grupos carboxílicos y se lava con metanol en un extractor Soxhlet hasta que en las aguas de lavado no se aprecian sulfatos en ensayo con cloruro de bario.

El carbón resultante se denomina FNOMe.

30 Tabla 4. Análisis elemental del carbón FNOMe

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
0,77	75,98	0,97	22,28

*Oxígeno calculado por diferencia

Tabla 5. Análisis de área superficial del carbón FNOMe.

S (BET)	$V_0(N_2)$	$L_0(N_2)$	S_{ext}	$V_0(CO_2)$	$L_0(CO_2)$
(m^2g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(nm)	(m^2g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(nm)
661	0,234	1,2	9,7	0,154	0,6

3. Funcionalización con poliaminas del carbón FNOMe.

A) Funcionalización con etilendiamina (FNOMe → FNED).

35 Sobre una suspensión del carbón FNOMe en metanol se añade exceso de etilendiamina y el conjunto se calienta a 80 °C durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNED**

Tabla 6. Análisis elemental del híbrido **FNED**.

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
4,72	67,50	1,86	25,92

*Oxígeno calculado por diferencia

(Véase la figura 1)

- 5 La curva de XPS debida a los electrones 1s de los átomos de nitrógeno se deconvoluciona en dos componentes centradas a 399 eV y 401 eV. Esto es indicativo de que hay dos tipos diferentes de átomos de nitrógeno que aquí hemos asignado a nitrógenos de tipo amina (399 eV) y nitrógenos incluidos en grupos carboxamida (401 eV). La relación de intensidad entre estas componentes es de 53/47 para aminas/carboxamidas.

B) Funcionalización con N,N-Bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina (TREN) (FNOMe → FNTREN).

- 10 Sobre una suspensión del carbón **FNOMe** en metanol se añade exceso de N,N-Bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina y el conjunto se calienta a 80 °C durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNTREN**

Tabla 7. Análisis elemental del híbrido **FNTREN**.

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
5,43	74,85	2,63	17,09

- 15 *Oxígeno calculado por diferencia.

(Véase la figura 2)

- 20 La curva de XPS debida a los electrones 1s de los átomos de nitrógeno se deconvoluciona igualmente en dos componentes centradas a 399 eV y 401 eV, que asignamos igual que antes a nitrógenos de tipo amina (399 eV) y nitrógenos incluidos en grupos carboxamida (401 eV). La relación de intensidad entre estas componentes es de 79/21 para aminas/carboxamidas.

C) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. Ejemplo 1 (FNOMe → FNPABP).

- 25 Sobre una suspensión del carbón **FNOMe** en metanol se añade exceso de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 80 °C durante 48 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración. Se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNPABP**.

Tabla 8. Análisis elemental del híbrido **FNPABP**.

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
9,79	74,16	3,38	12,67

*Oxígeno calculado por diferencia

- 30 Tabla 9. Análisis de área superficial del híbrido **FNPABP**.

S (BET)	V_0 (N ₂)	L_0 (N ₂)	S_{ext}	V_0 (CO ₂)	L_0 (CO ₂)
(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)	(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)
77	0,028	1,6	6,8	0,065	0,5

(Véase la figura 3)

De nuevo la curva de XPS debida a los electrones 1s de los átomos de nitrógeno se deconvoluciona en dos componentes centradas a 399 eV y 401 eV que asignamos a nitrógenos de tipo amina (399 eV) y nitrógenos

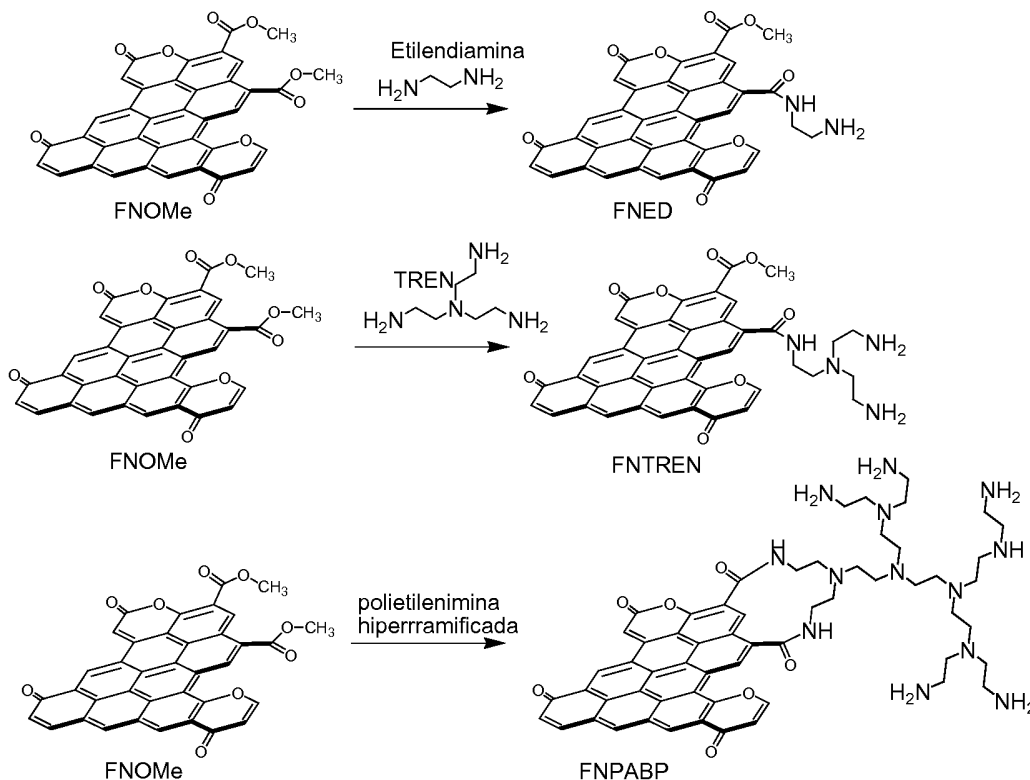
incluidos en grupos carboxamida (401 eV). La relación de intensidad entre estas componentes es en este caso 83/17 de aminas/carboxamidas.

(Véase la figura 4)

5 La curva de XPS debida a los electrones 1s de los átomos de nitrógeno de la polietilenimina hiperramificada que sirve de material de partida se deconvoluciona en una única componente centrada a 399 eV, en coherencia con la naturaleza puramente aminica de todos sus nitrógenos.

10 Contempladas en conjunto, las curvas de XPS de las energías de enlace de nitrógeno, N1s, de la poliamina hiperramificada, y los materiales FNED, FNTREN y FNPABP, constituyen una prueba evidente de que los restos de poliaminas presentes en los materiales híbridos generados a partir de poliaminas mediante la técnica que aquí se describe, se encuentran fijadas a la estructura carbonosa del material a través de enlaces de tipo carboxamida y no mediante simple retención física. Esto supone un alto nivel de control de la funcionalización del material carbonoso que no se encuentra en otros materiales obtenidos por simple impregnación.

15 En el esquema 1 se han representado las transformaciones que conducen a la obtención de materiales híbridos funcionalizados con poliaminas a partir de **FNOMe** y las correspondientes poliaminas. En ellos se puede apreciar la proporción de nitrógeno que se encuentra como amina y la que forma parte de grupos carboxamida en los materiales híbridos. En la Tabla 10 se presentan las relaciones porcentuales de átomos de nitrógeno de tipo amina y de tipo carboxamida calculados y encontrados experimentalmente (XPS) para los distintos tipos de materiales híbridos sintetizados. Es de destacar la evidente concordancia de los datos teóricos y experimentales para los materiales híbridos **FNED** y **FNTREN**, lo que sirve de confirmación acerca de la naturaleza covalente del enlace de estas poliaminas a la base carbonosa. De igual forma, se encuentran las señales de átomos de nitrógeno de tipo carboxamida y amina en el material **FNPABP**. Para éste no es posible calcular teóricamente la relación entre esos dos tipos de átomos de nitrógeno, pero los datos experimentales están indicando una relación 17/83 lo que significa que, para una poliamina hiperramificada de Mn = 600 u.m.a., constituida por un número medio de 14 monómeros de etilenimina, cada molécula estaría enlazada a la base carbonosa mediante enlaces carboxamida a través de aproximadamente 2 (una media de 2,38) de sus 14 átomos de nitrógeno.



Esquema 1: Esquema de las transformaciones para preparación de materiales híbridos funcionalizados con poliaminas.

Tabla 10. Relación porcentual de átomos de nitrógeno de tipo amina y de tipo carboxamida calculados y medidos mediante XPS para diferentes materiales híbridos

	Poliamina Hiperramifi- cada $M_n = 600$ u.m.a	Materiales Híbridos		
		FNED	FNTREN	FNPABP
Relación teórica N_{amida}/N_{amina}	0/100	50/50	25/75	---
Relación experimental (XPS) N_{amida}/N_{amina}	0/100	47/53	21/79	17/83

5 D) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. Ejemplo 2 (FNOMe \rightarrow FNPABP-80/24/1).

Sobre una suspensión de una parte de carbón **FNOMe** en metanol se añade una parte de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 80 °C en tubo sellado durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración. Se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

10 El material híbrido resultante se denomina **FNPABP-80/24/1**

Tabla 11. Análisis elemental del híbrido **FNPABP-80/24/1**

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno
8,19	72,30	2,97	16,54

*Oxígeno calculado por diferencia

E) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. Ejemplo 3 (FNOMe \rightarrow FNPABP-100/24/1).

15 Sobre una suspensión de una parte de carbón **FNOMe** en metanol se añade una parte de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 100 °C en tubo sellado durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNPABP-100/24/1**

20 Tabla 12. Análisis elemental del híbrido **FNPABP-100/24/1**

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno
7,96	70,68	2,96	18,40

*Oxígeno calculado por diferencia.

F) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. Ejemplo 4 (FNOMe \rightarrow FNPABP-80/24/1.33).

25 Sobre una suspensión de tres partes de carbón **FNOMe** en metanol se añaden cuatro partes de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 600$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 80 °C en tubo sellado durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNPABP-80/24/1.33**

Tabla 13. Análisis elemental del híbrido **FNPABP-80/24/1.33**

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno
8,38	71,88	2,94	16,80

30 *Oxígeno calculado por diferencia.

G) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 10000$ u.m.a. Ejemplo 1 (FNOMe \rightarrow FNPAEP-80/24/1).

5 Sobre una suspensión de una parte de carbón **FNOMe** en metanol se añade una parte de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 10000$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 80 °C en tubo sellado durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNPAEP-80/24/1**

Tabla 14. Análisis elemental del híbrido **FNPAEP-80/24/1**

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
3,97	76,46	2,08	17,49

*Oxígeno calculado por diferencia.

10 H) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 10000$ u.m.a. Ejemplo 2 (FNOMe \rightarrow FNPAEP-80/24/2.33).

15 Sobre una suspensión de tres parte de carbón **FNOMe** en metanol se añaden 7 partes de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 10000$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 80 °C en tubo sellado durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

El material híbrido resultante se denomina **FNPAEP-80/24/2.33**

Tabla 15. Análisis elemental del híbrido **FNPAEP-80/24/2.33**

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
6,16	74,71	2,61	16,52

*Oxígeno calculado por diferencia.

20 I) Funcionalización con polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 10000$ u.m.a. Ejemplo 3 (FNOMe \rightarrow FNPAEP-80/24/3).

Sobre una suspensión de una parte de carbón **FNOMe** en metanol se añaden tres partes de polietilenimina hiperramificada de peso molecular promedio $M_n = 10000$ u.m.a. y el conjunto se calienta a 80 °C en tubo sellado durante 24 horas. El material sólido resultante se recoge por filtración, se lava con metanol hirviendo en un extractor Soxhlet durante 24 horas y se seca a vacío de 0,02 atm y 80 °C durante 24 horas.

25 El material híbrido resultante se denomina **FNPAEP-80/24/3**

Tabla 16. Análisis elemental del híbrido **FNPAEP-80/24/3**

% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno*
6,79	74,27	2,96	15,98

*Oxígeno calculado por diferencia.

Pruebas de retención de Pd.

1) Isotermas de retención de Pd (II) sobre el material híbrido **FNPABP**.

30 Las isotermas de retención de Pd se obtuvieron poniendo en contacto el material híbrido **FNPABP** con disoluciones de K_2Cl_4Pd de concentración creciente en agua a pH 5 y fuerza iónica 0,1 mol/L de KCl. La mezcla se mantiene durante 48 horas a temperatura de 25 °C bajo agitación continua, con una relación de peso de material híbrido **FNPABP** por volumen de disolución de 1 mg / mL de disolución. Los datos de los ensayos de la isoterma de retención aparecen en la Tabla 17.

Tabla 17. Datos de isoterma de retención de Pd en el material híbrido **FNPABP** a 25 °C. Las disoluciones de K_2PdCl_4 se prepararon en agua, a pH 5 y fuerza iónica del medio de 0,1 molar en KCl. Los tiempos de contacto de las disoluciones con el material híbrido de 24 horas bajo agitación continua.

Experiencia	[PdCl ₄] _{inicial} (mmol/L)	Ce [PdCl ₄] _{final} (mmol/L)	mmol Pd retenido / g material híbrido
1	0,10	0,00	0,10
2	0,39	0,00	0,39
3	0,69	0,00	0,69
4	0,99	0,00	0,99
5	1,28	0,00	1,28
6	1,42	0,09	1,33
7	1,58	0,13	1,44
8	1,97	0,39	1,58
9	4,39	2,70	1,69
10	14,78	13,10	1,68
11	20,97	19,18	1,79
12	27,59	25,86	1,73
13	33,96	32,27	1,69
14	39,41	37,67	1,75

Donde:

[PdCl₄]_{inicial} = concentración inicial de la disolución acuosa de PdCl₄

Ce [PdCl₄]_{final} = concentración final en PdCl₄ de las aguas madres tras 48 horas de contacto con el material **FNPABP**.

- 5 De la experiencia de isoterma de retención se destacan (Véase la figura 5):
1. la capacidad del material **FNPABP** para aclarar completamente disoluciones de PdCl₄ de concentraciones iguales o inferiores a 1,28 mmol / L (equivalente a 135 ppm de Pd metálico), en 48 horas y para relaciones de material híbrido a disolución de 1,0 g / L. Para esos casos (experiencias 1-5 de la Tabla 17), no se llega a detectar Pd en las aguas madres que quedan tras la experiencia de retención.
 2. La capacidad máxima de retención de Pd bajo las condiciones experimentadas resulta ser de 1,72 mmol de Pd por gramo de material **FNPABP**, de acuerdo con un ajuste a un modelo de Langmuir.

2) Ensayos de lixiviado de Pd a partir de muestras de material **FNPABP** con Pd(II) retenido.

- 15 Las muestras de material **FNPABP** con Pd(II) retenido que se obtienen tras ser recogido el material sólido por filtración después de las experiencias de retención descritas más arriba, se sometieron a pruebas de lixiviado a dos valores de pH distintos (pH 5 y pH 1). Para ello se someten dichas muestras de material **FNPABP** con Pd(II) retenido a un ensayo en el que son tratadas independientemente con agua (1 mL /mg de material con Pd(II)) a un pH determinado (pH 5 o pH 1 en nuestro caso), con una fuerza iónica de 0,1 mol/L de KCl, a 25 °C y con agitación continua durante 7 días. Al cabo de este tiempo se retira el sólido que está en suspensión y se analiza la concentración de Pd en las aguas madres de cada uno de los ensayos. Los resultados obtenidos para estos
- 20 ensayos son los que se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Resultados de las experiencias de lixiviación de Pd(II) en disolución acuosa a dos valores distintos de pH. Todos los ensayos se realizaron a 25 °C, bajo fuerza iónica 0,1 M de KCl, con agitación continua durante 7 días. La relación de material con Pd(II) por volumen de agua fue de 1 mg de sólido por mL de agua.

Experiencia	mmol Pd retenido / g material híbrido	% Lixiviación	
		pH 5	pH 1
1	0,10	0,00	0,00
2	0,39	0,00	0,00
3	0,69	0,00	0,00
4	0,99	0,00	0,00
5	1,28	0,00	0,00
6	1,33	0,00	0,00
7	1,44	0,00	7,27
8	1,58	3,06	7,64
9	1,69	4,19	11,84
10	1,68	3,34	13,10
11	1,79	2,46	12,16
12	1,73	4,52	14,16
13	1,69	4,53	12,85
14	1,75	4,21	13,42

- 5 Los valores de % **Lixiviación** representan el porcentaje de Pd(II) lixiviado del sólido, respecto al total de Pd(II) que originalmente contenía el sólido.

Los datos de lixiviación indican que hay un valor umbral de retención de Pd(II) por debajo del cual no se produce lixiviación detectable a ninguno de los dos valores de pH ensayados. Este umbral está localizado entorno a 1,35 mmol Pd / g de material **FNPABP**. Por encima de dicho umbral se producen lixivitaciones entre pequeñas y moderadas cuya extensión depende del valor de pH del medio.

10

Los valores de lixiviación a pH 5 son muy modestos (entre 3 y 4,5 %). Se encuentran, como en principio parece lógico, mayores porcentajes de lixiviación a pH 1, llegándose a alcanzarse hasta el 13,42 % de lixiviación para la muestra con mayor cantidad de Pd(II) retenido.

15

Estos datos en su conjunto reflejan la gran estabilidad de los complejos que se establecen entre el material híbrido **FNPABP** y los iones Pd(II). Los análisis de XPS de muestras de material **FNPABP** con Pd(II) retenido indican claramente que éste se encuentra en estado iónico Pd²⁺ con la correspondiente proporción estequiométrica de ion Cl⁻ correspondiente a una especie neutra de PdCl₂.

3) Cinética de retención de Pd(II) en el material híbrido **FNPABP**.

20

El estudio cinético se llevó a cabo poniendo en contacto muestras del material **FNPABP** con disolución acuosa de K₂PdCl₄ de concentración 3 mmol / L, con pH = 5 y fuerza iónica 0,1 mol / L de KCl. Las mezclas resultantes se agitaron a 25 °C durante tiempos crecientes (indicados en la tabla adjunta), tras los cuales se elimina el sólido por filtración y se analiza el contenido en Pd(II) de las aguas madres. El Pd(II) retenido se calcula por diferencia entre la concentración inicial de la disolución y la concentración restante en las aguas madres de filtración. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 19.

Tabla 19. Datos de cinética de retención de Pd(II) en el material híbrido **FNPABP**.

Tiempo (horas)	Pd(II) retenido (mmol / g material)
0	0,00
0,25	0,95
0,5	1,12
1	1,21
3	1,42
5	1,54
7	1,61
24	1,68
48	1,82
120	1,84

Es de destacar la rápida cinética de retención que presenta el material **FNPABP** frente a Pd(II). Nótese que se retiene aproximadamente 1 mmol de Pd(II) por gramo de material híbrido en tan sólo 15 minutos de contacto. Nótese también que este nivel de Pd(II) retenido se encuentra claramente por debajo del valor umbral por encima del cual se produce lixiviación de Pd(II).

En la figura 6 se pueden visualizar los datos de la Tabla 19.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material que comprende las siguientes etapas:
 - a) adición de un agente oxidante a un carbón activado,
 - b) adición de al menos un alcohol C₁-C₅ al producto obtenido en (a), y
 - 5 c) adición de una poliamina al producto obtenido en (b).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente oxidante de la etapa (a) es al menos una sustancia inorgánica.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la sustancia inorgánica es HNO₃.
- 10 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende un disolvente en la etapa (c).
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde la relación entre el disolvente y el carbón activado es de entre 1:1 a 100:1.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la relación entre el disolvente y el carbón activado es de entre 1:1 a 20:1.
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el disolvente es un alcohol C₁-C₅.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el alcohol es metanol.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la poliamina de la etapa (c) se selecciona de entre polietilenimina hiperramificada, etilendiamina, N,N-bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina, polietilenimina hiperramificada o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la poliamina es polietilenimina hiperramificada.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la polietilenimina hiperramificada tiene una masa molecular promedio M_n de entre 500 a 100000 u.m.a.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la relación en peso entre el carbón activado y la poliamina es de entre 100:1 a 1:100.
- 25 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la temperatura a la cual que se realizan las tres etapas es menor a 110°C.
14. Material obtenible según el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Material según la reivindicación 14, caracterizado por comprender carbón activado unido a al menos una polietilenimina hiperramificada mediante enlace amida.
- 30 16. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, para la captura de iones.
17. Uso según la reivindicación 16, donde los iones son polianiones.
18. Uso según la reivindicación 16, donde los iones son oxoaniones metálicos.
19. Uso según la reivindicación 16, donde los iones son de cationes metálicos.
20. Uso según la reivindicación 19, donde los cationes metálicos son platino y/o paladio.
- 35 21. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, para la preparación de catalizadores de Pd o metales del grupo del Pt.
22. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, para la eliminación de residuos de catalizadores.
23. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, para la obtención de metales o para recuperación de metales.
- 40 24. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, para la depuración de efluentes acuosos.
25. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, para la disminución de la acidez de medios líquidos.

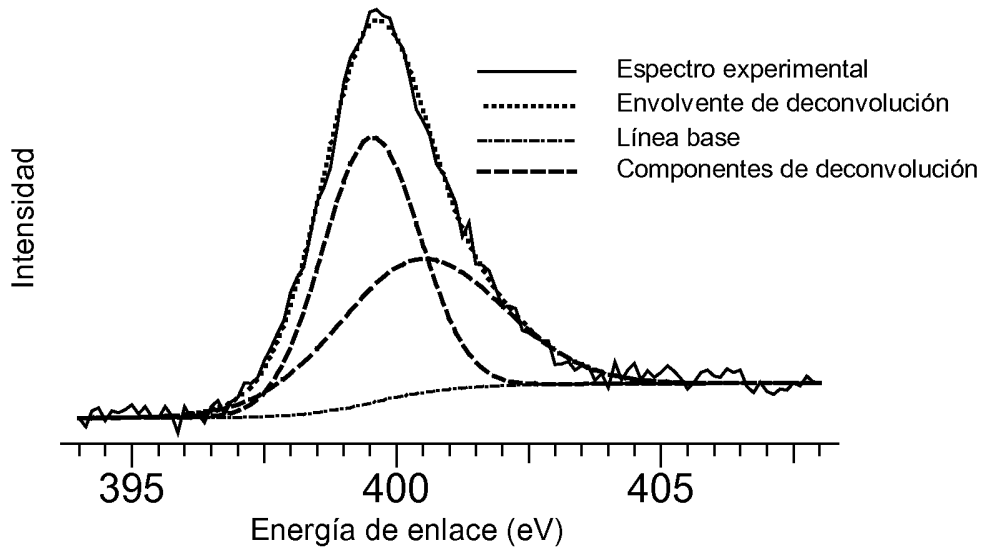


Fig.1

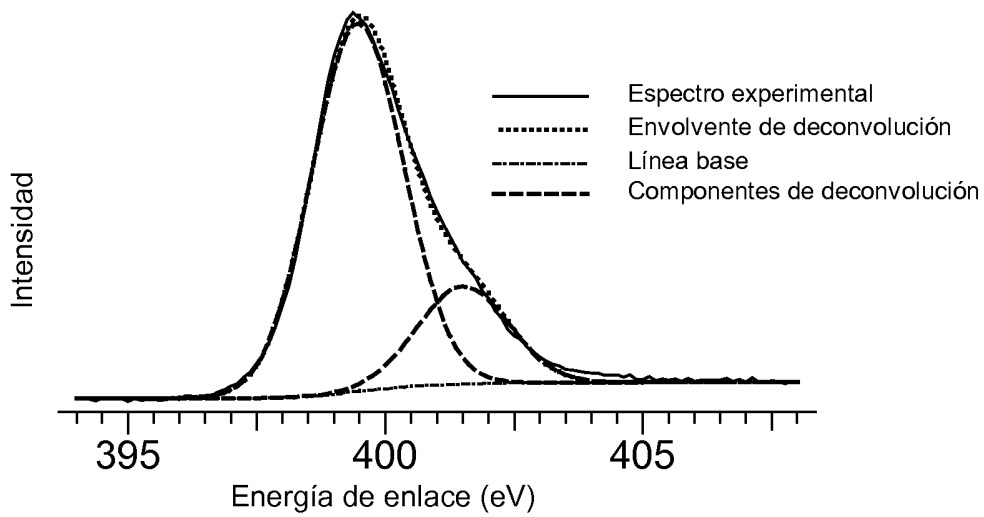


Fig.2

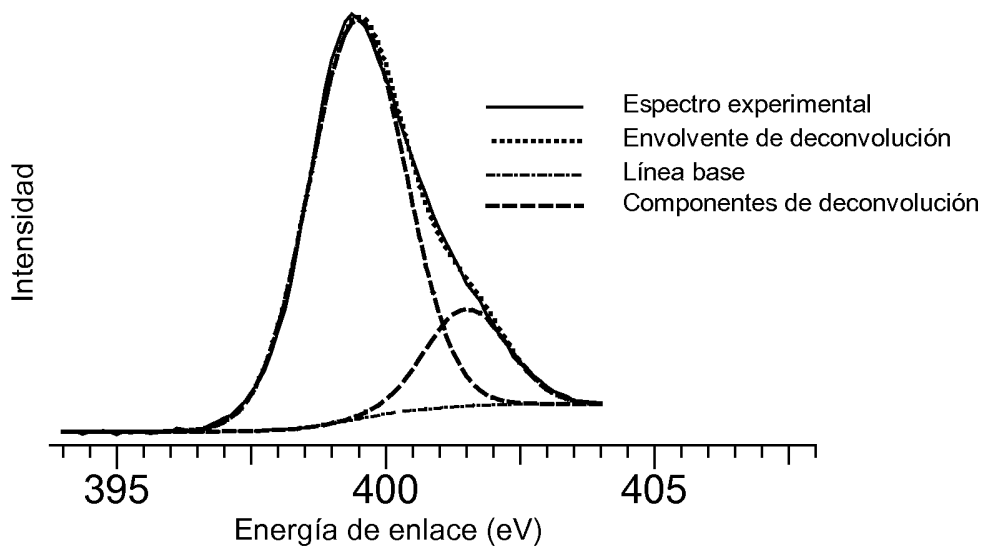


Fig.3

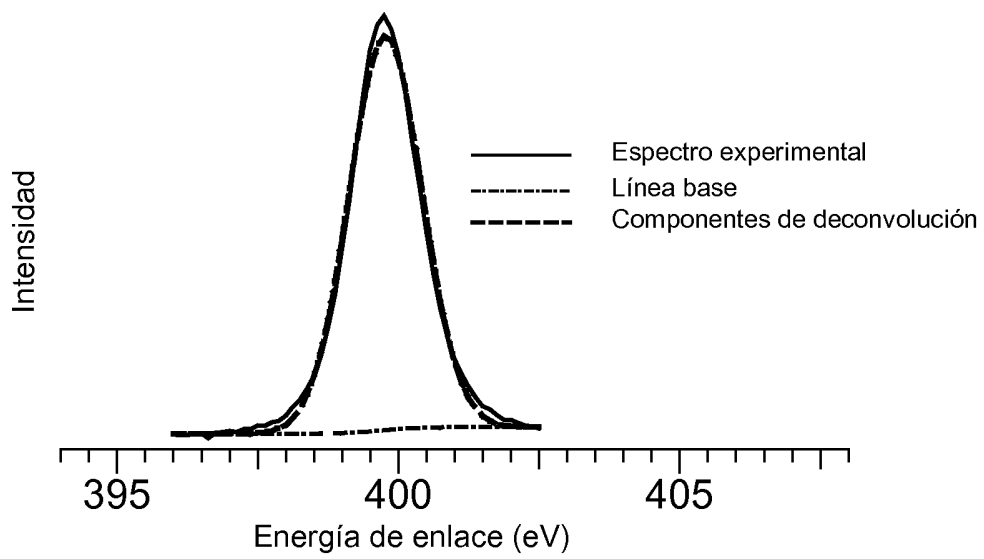


Fig.4

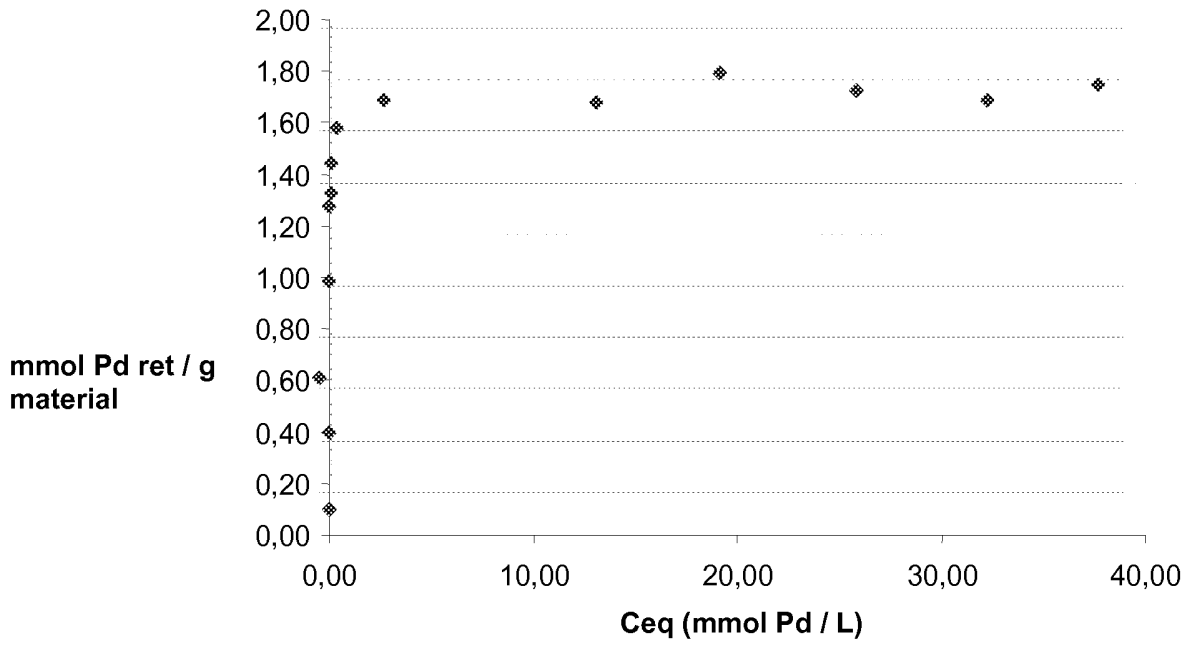


Fig. 5

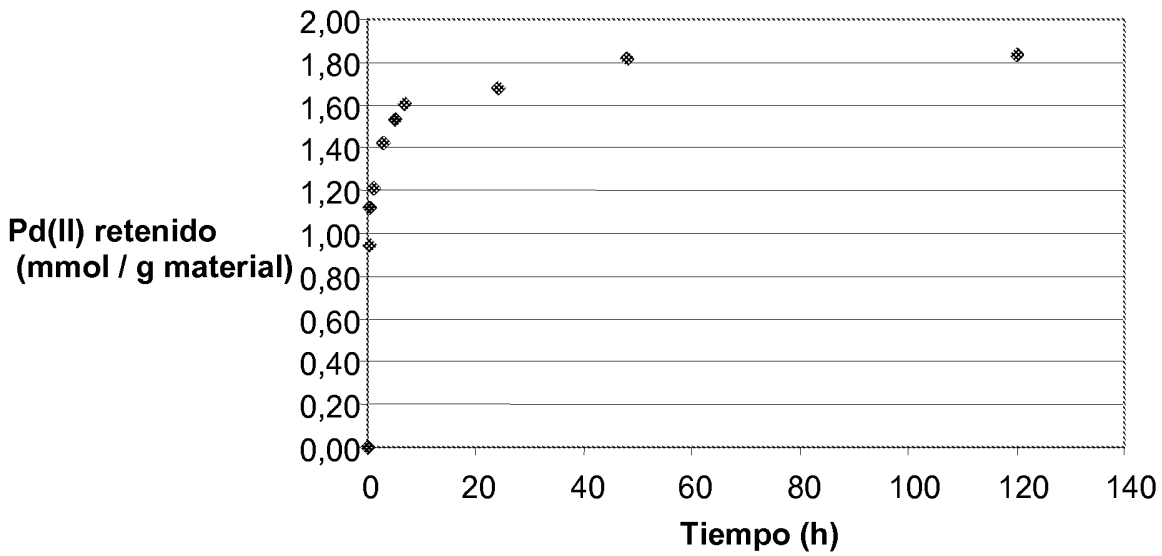


Fig. 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201031679

22 Fecha de presentación de la solicitud: 15.11.2010

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: **C01B31/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X A	YIN et al., Enhanced adsorption of metal ions onto polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon: equilibrium studies, Water Air Soil Pollut. vol 192, páginas 337-348, (2008).	14-25 1-13
X A	BRATCHER et al., Mat. Res. Symp. Proc. vol 706:Z9.29.1, páginas 323-328, 2001.	14-25 1-13

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
01.03.2012

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

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, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.03.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-13
Reivindicaciones 14-25

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-13
Reivindicaciones 14-25

SI
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	YIN et al., Enhanced adsorption of metal ions onto polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon: equilibrium studies, Water Air Soil Pollut. vol 192, páginas 337-348, (2008)	
D02	BRATCHER et al., Mat. Res. Symp. Proc. vol 706:Z9.29.1, páginas 323-328, 2001	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de un material que comprende las etapas de: 1) adición de un agente oxidante a un carbón activado, 2) adición al producto obtenido en la etapa anterior de un alcohol de 1 a 5 átomos de carbono y por último 3) adición de una poliamina al producto obtenido en la etapa 2). Además, también se reivindica dicho material (reivindicaciones 14 y 15) y su uso para la captura de iones (reivindicaciones 16-25).

El documento D1 divulga un carbón activado impregnado con polietiliminina y su uso para la adsorción de metales como Plomo, Níquel o Cadmio.

El documento D2 divulga un procedimiento de funcionalización de nanotubos de carbono con una polietiliminina a través de un enlace covalente y el uso del material obtenido en la filtración de líquidos y gases.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados, las reivindicaciones 14 a 25 de la presente solicitud no son nuevas ni tienen actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 LP).

Sin embargo, no se ha encontrado en el estado de la técnica ningún procedimiento que una covalentemente una poliamina a un carbón activado por medio de las etapas de reacción que se recogen en las reivindicaciones 1 a 13 de la presente solicitud y por lo tanto dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 LP)