

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 921 125**

21 Número de solicitud: 202130111

51 Int. Cl.:

**B01J 20/24** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**12.02.2021**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.08.2022**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

**C/ Serrano, nº 117**

**28006 Madrid (Madrid) ES y**

**UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RUBIO ALONSO, Fausto;**

**RUBIO ALONSO, Juan;**

**TAMAYO HERNANDO, Aitana;**

**RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, M<sup>a</sup> Angeles y**

**BELTRÁN DE HEREDIA ALONSO, Jesús**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **MATERIAL ADSORBENTE DE ALTA VELOCIDAD**

57 Resumen:

Material adsorbente de alta velocidad.

La presente invención se refiere a un material adsorbente caracterizado por que es una espuma sólida macroporosa, que alcanza el equilibrio de adsorción y/o absorción en pocos segundos, sus procedimientos de obtención, así como sus usos en tratamientos de depuración/descontaminación de aguas mediante procesos de adsorción y/o absorción física y/o química de elementos tóxicos como Plomo, Zinc, Cadmio, y otros metales pesados sobre materiales adsorbentes. Esta invención está dirigida al sector medioambiental, especialmente a la gestión de aguas y residuos, o bien en la prevención y corrección de contaminación de aguas o suelos por metales pesados.

ES 2 921 125 A1

## DESCRIPCIÓN

### MATERIAL ADSORBENTE DE ALTA VELOCIDAD

5 La presente invención se refiere a un material adsorbente caracterizado por que es un material rígido, que alcanza el equilibrio de adsorción y/o absorción en pocos segundos, sus procedimientos de obtención, así como sus usos en tratamientos de depuración/descontaminación de aguas mediante procesos de adsorción y/o absorción física y/o química de elementos tóxicos como Plomo, Zinc, Cadmio, y otros metales  
10 pesados, así como productos farmacéuticos sobre materiales adsorbentes. Esta invención está dirigida al sector medioambiental, especialmente a la gestión de aguas y residuos, o bien en la prevención y corrección de contaminación de aguas o suelos por metales pesados.

### 15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La contaminación por metales pesados es un problema medioambiental muy importante a nivel mundial, debido a su toxicidad, capacidad acumulativa en tejidos vivos y potencial capacidad de producir cáncer [N. K. Srivastava and C. B. Majumder, "Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater," J. Hazard. Mater.,  
20 vol. 151, no. 1, pp. 1–8, 2008]. El ion Pb (II) se considera uno de los contaminantes tóxicos más importantes debido a su gran estabilidad. Las aguas residuales de algunos sectores industriales (pintura e impresión, baterías de automóviles, industrias petroquímicas, minería, etc.) contienen una alta concentración de iones Pb (II) que sería necesario disminuir, y si es posible, eliminar. El estándar de calidad del agua, indica que  
25 la concentración de Pb (II) debería estar entre 0,5-1,0 ppm. Por otro lado, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda una concentración máxima de plomo permitida en el agua potable de 0,01 ppm. Sin embargo, las aguas residuales industriales, pueden contener concentraciones de plomo de hasta 200-500 ppm.

30 Para la eliminación de plomo y otros metales pesados, así como de contaminantes orgánicos, tanto en agua de bebida como en aguas residuales, existen diferentes métodos tales como precipitación química, filtración, intercambio iónico, oxidación o reducción química, etc., que se describirán más adelante. Sin embargo, las aplicabilidades de estos métodos tienen algunas desventajas como, por ejemplo, su alto  
35 coste debido a los altos requisitos de energía, reactivos y operativos, baja selectividad, generación de lodos tóxicos u otros productos de desecho, que son difíciles de eliminar.

Entre los métodos y productos más utilizados para la descontaminación de agua por metales pesados se pueden mencionar:

- 5 1. Precipitación química. Es uno de los métodos más utilizados. Se basa en la precipitación del Pb (II) en medio básico mediante la formación de hidróxido de Plomo. Es un método caro y a la vez contaminante, ya que se suelen utilizar sulfuros como agentes precipitantes.
- 10 2. Ósmosis inversa. Es un proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado. Tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0,1 micrómetros.
3. Filtración por membranas. Esta tecnología presenta altas eficiencias, requiere poco espacio, es de fácil operación, y no es selectiva, pero genera una gran cantidad de lodos que contienen los propios metales contaminantes. Consiste en pasar el fluido por una membrana con tamaño de poro determinado.
- 15 4. Intercambio iónico. Se utiliza un sustrato sólido con grupos funcionales ácidos o básicos en su superficie. Estos sustratos sólidos suelen ser resinas sintéticas colocadas en una columna a través de la cual se hace pasar el fluido a tratar. La resina, dependiendo de los grupos superficiales, es más selectiva hacia un tipo de contaminante u otro. Este método es particularmente adecuado para la eliminación de metales pesados del agua, pero su alto costo y la eliminación parcial de otros iones limita su uso.
- 20 5. Ultrafiltración: Es un proceso de fraccionamiento selectivo utilizando presiones de hasta 145 psi (10 bares). Concentra sólidos en suspensión y solutos de peso molecular mayor a 1000 uma.
6. Nanofiltración: Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm) y presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar. Es una tecnología prometedora e innovadora que puede ser ampliamente aplicada en el agua potable y el tratamiento de efluentes industriales.
7. Adsorción y/o absorción: La adsorción y/o absorción es un proceso de extracción de un material de una solución concentrándolo sobre la superficie de una fase, generalmente sólida, conocido como adsorbente. Dentro de los materiales más utilizados como adsorbentes se pueden mencionar: Carbón activo, nanotubos de carbono o zeolitas.
- 30

De todos ellos, el método que ha sido más estudiado según la bibliografía consultada, es la adsorción y/o absorción de metales contaminantes sobre diferentes tipos de materiales adsorbentes.

35

Sílvia C. R. Santos et al. [Sílvia C. R. Santos et al., "Tannin-Adsorbents for Water Decontamination and for the Recovery of Critical Metals: Current State and Future Perspectives." *Biotechnol. J.* 2019, 14, 1900060] enumeraron un gran número de productos adsorbentes en base a taninos para la eliminación de diversos metales contaminantes como Pb (II), Cu(II), Cr(VI), etc., con tiempos de equilibrio comprendidos entre 1h y 24 h.

Zhu et al. [Zhu, W., et al. "Synthesis of spherical mesoporous silica materials by pseudomorphic transformation of silica fume and its Pb<sup>2+</sup> removal properties." *Microporous and Mesoporous Materials Volume 222*, 1 March 2016, Pages 192-201] desarrollaron materiales esféricos mesoporosos en base a bromuro de cetiltrimetilamonio como plantilla y sílice fumé, como fuente de sílice. La máxima adsorción y/o absorción conseguida fue del orden de 59 mg/g. La superficie específica de estas partículas está comprendida entre 15 y 30 m<sup>2</sup>/g. El tiempo de equilibrio es de aproximadamente 100 minutos.

Prado et al. [Prado, A., et al. "Thermodynamic aspects of the Pb adsorption using Brazilian sawdust samples: Removal of metal ions from battery industry wastewater" *Chemical Engineering Journal Volume 160*, Issue 2, 1 June 2010, Pages 549-555] utilizaron residuos de madera para la eliminación de Pb (II). La superficie específica está comprendida entre 1,5 y 3,5 m<sup>2</sup>/g, siendo la máxima adsorción y/o absorción de Pb (II) de 145 mg/g. El equilibrio se obtiene después de un tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato superior a los 60 minutos.

Para la eliminación del ion Pb(II) del agua, otros investigadores han utilizado diferentes tipos de carbono (carbón activo, nanotubos de carbono y grafeno).

Sweetmann et al. [Sweetmann, M., et al., "Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification". *J. of Carbon Research*, C 2017, 3, 18] hacen una completa revisión bibliográfica sobre este tipo de materiales para la eliminación de elementos contaminantes. Los materiales en base a carbono tienen la característica fundamental de presentar valores altos de superficie específica (hasta 2500 m<sup>2</sup>/g) lo que les proporciona un gran número de centros activos superficiales donde los elementos contaminantes pueden interaccionar. Sin embargo, para el carbono original, sin modificar, la eliminación es relativamente baja, del orden de 3 mg/g. Cuando se modifica este carbono original, las propiedades de eliminación se incrementan notablemente. En el caso del grafeno, los autores indican valores de eliminación de Pb(II) del orden de 90 mg/g. Cuando el grafeno es dopado con otro tipo de productos, como, por ejemplo, polidopamina, la eliminación de Pb(II) se incrementa

hasta 336 mg/g.

Fu et al. [Fu, R., et al. "Adsorptive removal of Pb(II) by magnetic activated carbon incorporated with amino groups from aqueous solutions". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Volume 62, May 2016, Pages 247-258] utilizan carbón activo  
5 dopado con partículas de óxido de hierro y SiO<sub>2</sub> modificado superficialmente con grupos amino. Estos materiales tienen una superficie específica de aproximadamente 49 m<sup>2</sup>/g. Indican que el equilibrio de adsorción y/o absorción se alcanza después de 20 horas, siendo la máxima capacidad de adsorción y/o absorción de 104,2 mg/g.

Por su parte, y en el caso de nanotubos de carbono, Kabbashi et al. [Kabbashi, NA et al., "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from  
10 aqueous solution" Journal of Environmental Sciences (China), 01 Jan 2009, 21(4):539-544] indican que la máxima concentración eliminada de Pb(II) es del 96,03% a pH=5, y un tiempo de contacto de 80 minutos.

15 Aunque el método de adsorción y/o absorción para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua se considera satisfactorio, especialmente cuando se trabaja a concentraciones bajas de contaminante, a día de hoy, no se consiguen adsorciones completas, y además los tiempos de equilibrio conseguidos hasta este momento son relativamente altos, es decir, que la máxima adsorción y/o  
20 absorción se consigue al cabo de una hora o más y en unas condiciones de pH para la máxima adsorción y/o absorción que se alejan del pH del agua potable, por lo que se requieren añadir acidificantes u otros reactivos que luego son necesarios eliminar.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material adsorbente caracterizado por que es un material rígido de alcoxisilano policondensado con polifenoles; con una superficie específica BET medida mediante adsorción desorción de N<sub>2</sub>, de entre 0,3 m<sup>2</sup>/g y 0,6 m<sup>2</sup>/g en un equipo TRISTAR de Micromeritics; donde presenta  
30 al menos las siguientes bandas en el espectro de infrarrojo con máximos en los siguientes números de onda 453±10 cm<sup>-1</sup>, 1077±10 cm<sup>-1</sup> obtenido en un equipo Spectrum BX de Perkin-Elmer; y donde el espectro de difracción de rayos X realizado en un espectrómetro Bruker D8 Advance con detector Linxeye con una longitud de onda del Cu de λ=1,5408 Å presenta una máximo de difracción de tipo amorfo entre los  
35 20° y los 24°.

Con este material se alcanza el equilibrio de la máxima adsorción y/o absorción de contaminantes de un rango de entre 2 s y 120 s, debido a que los centros activos del material en la pluralidad de alcoxisilanos distribuidos por los poros del material rígido son más numerosos y con una mayor accesibilidad, ya que el material rígido presenta enlaces covalentes entre Si-O-C distribuidos de manera heterogénea en todo el material como puede comprobarse en las bandas de infrarrojo donde se observa una banda a 453  $\text{cm}^{-1}$  que se debe a la vibración de flexión del enlace O-Si-O, dicha banda aparece para el material con concentraciones bajas del alcoxisilano equivalente de partida, y va aumentando su intensidad continuamente a medida que dicha concentración aumenta. La intensidad más alta es para la relación molar más alta utilizada en este estudio. De igual manera aparece la banda de vibración de tensión del enlace Si-O-Si a 1077  $\text{cm}^{-1}$ , que también aumenta según hay más cantidad de alcoxisilano en el material sólido. Además, otra ventaja asociada a la utilización de dicho material es que el agua en el que se va a utilizar para absorber los contaminantes, se encuentra a un pH de entre 3 y 7, lo que comprende el pH neutro, con lo que previamente a su utilización no sería necesario un tratamiento previo de una corriente o de un depósito de agua potable.

En la presente invención se entiende por un "máximo de difracción de tipo amorfo" a aquel máximo de intensidad de difracción que no se corresponde con un solo valor de desplazamiento  $2\theta$ , sino que forma una curva de dispersión de r-x mostrando uno o dos máximos con una anchura de pico que puede llegar hasta los  $10^\circ$  de anchura, debido a la ausencia de periodicidad cristalina en el material y a que sólo se mantiene el orden de corto alcance.

El material adsorbente descrito anteriormente está caracterizado por que es obtenido mediante el procedimiento descrito en el segundo aspecto de la presente invención.

En una realización preferida, la densidad del material sintetizado obtenida mediante picnometría de Helio es de entre 1,2 y 2,0  $\text{g/cm}^3$ .

En otra realización preferida, el material adsorbente tiene una relación molar en términos del alcoxisilano y del polifenol equivalentes de partida de entre 1 y 99.

En una realización más preferida, el alcoxisilano es seleccionado de entre Tetraetil

ortosilicato (TEOS), Trietoxi silano (TREOS), Metil trietoxi silano (MTREOS), Dimetoxi dietil silano (DMDES), Tetrametil ortosilicato (TMOS), Metil trimetoxisilano (MTMOS), Metil dietoxi silano (MDES), y cualquier combinación de los anteriores. En otra realización más preferida, el polifenol es seleccionado de entre ácido tánico y taninos.

5

En la presente invención se entiende por "taninos" a un tipo de compuestos poliméricos presentes en las plantas. Contienen grupos fenólicos que en su mayoría deben estar libres y no sustituidos, con un peso molecular comprendido entre 500 y 20000 uma, y generalmente son solubles en agua.

10

En otra realización más preferida, el alcoxisilano es TEOS y el polifenol es ácido tánico.

15

En una realización aún más preferida, la relación molar entre el TEOS y el ácido tánico es de entre 1 y 99, más preferiblemente entre 1 y 30, y aún más preferiblemente entre 1 y 10. El material adsorbente con dicha relación molar presenta una adsorción y/o absorción de más del 95% del Pb(II) presente en una disolución acuosa. Esto puede ser debido a una correcta distribución de los centros activos superficiales. Para relaciones molares bajas de TEOS y ácido tánico, las mayores concentraciones de grupos superficiales provienen del ácido tánico no presentan una alta adsorción y/o absorción. De igual forma, para altas concentraciones de TEOS, la mayor parte de los grupos superficiales son OH que pueden estar neutralizados por moléculas de agua. Sin embargo, para concentraciones intermedias la relación de grupos superficiales provenientes de ambos compuestos (TEOS y ácido tánico) no están apantallados y/o neutralizados, lo que produce una mejor y más alta adsorción y/o absorción.

25

Otro aspecto de la invención es el procedimiento de obtención del material adsorbente descrito anteriormente, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

30

- a) hidrolizar un alcóxisilano;
- b) disolver un polifenol en una disolución acuosa de alcohol furfurílico y formaldehído, y posteriormente añadir éter etílico y ácido p-toluensulfónico sobre la mezcla obtenida a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C;
- c) añadir la disolución obtenida en la etapa (a) en la disolución obtenida en la etapa (b) a una temperatura de entre 10 °C y 80 °C y mantener en agitación durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos y posteriormente dejar en reposo durante un tiempo de entre 30 minutos y 130 horas; y

35

- d) secar el material sólido obtenido en la etapa (c) a una temperatura de entre 50 °C y 200 °C durante un tiempo de entre 10 min y 100 h.

La ventaja que presenta el método es que el átomo metálico se encuentra unido a diferentes grupos que pueden ser hidrolizables y no hidrolizables, y que al encontrarse en estado líquido permite que la mezcla obtenida sea prácticamente total facilitando así el proceso sol-gel que se produce en la etapa (c).

En una realización preferida del procedimiento, la hidrólisis en la etapa (a) se realiza en medio ácido o básico. Los catalizadores ácidos o básicos, generalmente HCl y NH<sub>4</sub>OH, son utilizados para incrementar la velocidad de la reacción sol-gel. Cuando el pH del medio es menor de 2,5, la hidrólisis ocurre rápidamente en comparación con la reacción de polimerización y condensación. Cuando el pH del medio es mayor de 2,5 la reacción de hidrólisis es rápida, así como las de polimerización y condensación, obteniéndose polímeros fuertemente entrecruzados generando estructuras tridimensionales. La forma final del producto depende enormemente del pH de la reacción. Así, si el catalizador es NH<sub>4</sub>OH el gel obtenido está formado por numerosas partículas esféricas mientras que si el catalizador es HCl no se obtienen dichas partículas. A su vez si el pH es ácido, la velocidad de gelificación es diez veces menor que si el catalizador es básico y se obtienen estructuras ramificadas.

En una realización más preferida, el alcoxisilano es seleccionado de entre Tetraetil ortosilicato (TEOS), Trietoxi silano (TREOS), Metil trietoxi silano (MTREOS), Dimetoxi dietil silano (DMDES), Tetrametil ortosilicato (TMOS), Metil trimetoxisilano (MTMOS), Metil dietoxi silano (MDES), y cualquier combinación de los anteriores. En una realización aún más preferida el alcoxisilano es tetraetil ortosilicato.

La velocidad de hidrólisis varía considerablemente en función del alcóxido empleado. Independientemente de las condiciones de reacción (pH, temperatura, etc.) la velocidad de hidrólisis de los alcóxidos depende de la cadena orgánica que tienen, cuanto más larga es dicha cadena más lenta es la hidrólisis. Adicionalmente, las condiciones de reacción también influyen, siendo la velocidad del TEOS con respecto al tetrametilortosilicato unas 350 veces inferior a la del TMOS en unas condiciones de pH inferior a 2 y a una temperatura de 35 °C.

35



En una realización más preferida la hidrólisis de la etapa (a) se realiza en medio ácido.

5 Se obtienen materiales en los cuales el polifenol se mezcla de forma adecuada con los grupos Si-OH procedentes del alcóxido hidrolizado, de manera que la reacción de hidrólisis sea rápida para generar grupos Si-OH y la reacción de policondensación es lenta para que exista tiempo suficiente para que los grupos Si-OH se enlacen a los grupos superficiales del polifenol.

10 En una realización todavía aún más preferida del procedimiento, la hidrólisis se realiza en medio ácido y comprende mezclar en una primera disolución TEOS con etanol en una relación en volumen de entre 1:0,5 y 1:10 respectivamente, agitando durante un tiempo de entre 2 min y 10 min; preparar una segunda disolución del mismo volumen de etanol al utilizado en la anterior mezcla, con agua, y con un ácido seleccionado de entre HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc., en una relación molar TEOS/etanol/agua/ácido de entre 15 1:0,5:4:0,1 y 1:10:4:0,1 respectivamente, agitando durante un tiempo de entre 2 min y 10 min; y añadir la segunda disolución sobre la primera a una temperatura de entre 20 °C y 30 °C.

20 La utilización de un alcohol en la etapa de hidrólisis viene motivada por el hecho de que el alcóxido y el agua no son miscibles. Esto influye en la porosidad de la muestra final de manera que a medida que se utiliza una mayor cantidad de disolvente alcohol aumenta la porosidad del material adsorbente final. Además, la cantidad de agua necesaria para proceder a la hidrólisis de los alcóxidos metálicos depende del número de enlaces hidrolizables. La relación molar del TEOS con agua es de entre 1:1 y 1:8. 25 Dicho número de enlaces hidrolizables de los alcóxidos metálicos es igual al número de radicales O-R presentes en la molécula. En el TEOS, que tiene como fórmula general Si-(O-R)<sub>4</sub> donde R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, como tiene 4 grupos OR, son 4 grupos hidrolizables con lo cual se necesitarían 4 moles de agua por mol de alcóxido. Con 2 moles de agua por mol de alcóxido sería suficiente ya que luego, en el proceso de consolidación se genera 30 agua que se puede utilizar para hidrolizar otras moléculas. Si se utilizan más moles de agua se asegura la hidrólisis completa del alcóxido. Cuando se utiliza más agua, o más alcohol, las propiedades del material y la textura cambia.

35 En otra realización preferida del procedimiento, el polifenol de la etapa b) es seleccionado de entre ácido tánico y taninos. En una realización más preferida, el

polifenol es ácido tánico.

En otra realización preferida del procedimiento, el alcoxisilano es el TEOS y el polifenol es ácido tánico. En una realización más preferida, la relación molar en la mezcla del  
5 paso c) entre el TEOS y el ácido tánico es de entre 1 y 99, más preferiblemente entre 1 y 30, y aún más preferiblemente entre 1 y 10.

En otra realización preferida del procedimiento, la temperatura tras añadir la disolución  
10 obtenida en la etapa a) en la disolución obtenida en la etapa b) es de entre 20 °C y 30 °C. Los disolventes a esta temperatura como el etanol, etc., no evaporan, por consiguiente, al minimizar la evaporación con respecto a las cantidades estequiométricas minimizan la contaminación y la generación de productos no deseados durante la reacción.

15 En otra realización preferida del procedimiento, el material obtenido en la etapa c) se molutura y se tamiza recogiendo la fracción comprendida entre 100 µm y 200 µm. Por debajo de este tamaño de partícula (100 µm), dichas partículas del material adsorbente se mantienen en suspensión en la disolución y por encima de dicho valor de 200 µm, el aglomerado evita que los poros del material rígido no sean totalmente accesibles  
20 evitando la adsorción y/o absorción máxima del material y la velocidad de la misma.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso del material de la presente invención como adsorbente de cationes metálicos y/o compuestos orgánicos farmacéuticos en una disolución acuosa.

25

En una realización preferida del uso, en el que los cationes metálicos adsorbidos son seleccionados de entre Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), As(V) y cualquier combinación de los anteriores.

30 En una realización preferida del uso, en el que los compuestos orgánicos farmacéuticos son seleccionados de entre Trimetoprima, Fenol, 2-Naftol, Dodecilsulfobenzoato de sodio, y Sulfametoxazol.

En otra realización preferida del uso, la temperatura de adsorción y/o absorción a la que  
35 se encuentra la disolución es de entre 5 °C y 35 °C.

En otra realización preferida del uso, el pH de la disolución acuosa es de entre 3 y 7 para la adsorción y/o absorción de Pb(II).

5 En otra realización preferida del uso del material, el catión en disolución que se adsorbe es Pb(II) a una temperatura de entre 5 y 35 °C y el pH es de entre 5 y 7. A pH superiores se favorece la formación de hidróxido de plomo. Se observa que para valores de pH más ácidos la adsorción y/o absorción es prácticamente nula, incrementándose rápidamente a medida que aumenta el pH. La máxima capacidad de adsorción y/o  
10 absorción se produce aproximadamente a un pH de 7, obteniéndose una eliminación del ion Pb(II) prácticamente completa. El hecho de que la máxima adsorción y/o absorción se produzca a valores de pH comprendidos entre 5 y 7, hace que el material se pueda utilizar como absorbente de contaminantes sin necesidad de añadir modificantes del pH en muestras de aguas potables sin que posteriormente sea  
15 necesario eliminar dichos aditivos que modifican el pH. Además, el rendimiento de adsorción y/o absorción del Pb(II) en dichas aguas es de más del 99%.

Un cuarto aspecto de la presente invención es el sistema de adsorción y/o absorción caracterizado por que comprende entre 0,2 y 2 kg de material adsorbente descrito  
20 anteriormente y un recipiente de material poroso, seleccionado de entre malla metálica, malla de polipropileno, malla de polietileno, malla de nylon, con un tamaño de poro inferior a 100 micrómetros y donde el material adsorbente se encuentra en el interior de dicha bolsa, que se encuentra cerrada.

25 Un quinto aspecto de la presente invención es el método de uso del sistema adsorbente descrito anteriormente caracterizado por que comprende los siguientes pasos

- i. depositar el sistema descrito según la reivindicación 23 o el material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un paso de una corriente de agua o canalización o depósito;
- 30 ii. esperar un tiempo de entre 5 y 300 segundos, mientras el agua pasa a través del sistema depositado en el apartado i);
- iii. retirar el sistema de la posición descrita en i); cambiar el material del interior del sistema por material nuevo o el conjunto material poroso seleccionado de entre malla metálica, nylon, polietileno, polipropileno y material  
35 adsorbente, y opcionalmente repetir los pasos i), ii) e iii) al menos una vez.

Una realización preferida del método la temperatura de adsorción y/o absorción a la que se encuentra la corriente de agua o canalización o depósito es de entre 5 y 35 °C.

5 En otra realización preferida del método el pH de la corriente de agua o canalización o depósito es de entre 3 y 7.

En otra realización preferida del método el catión en la corriente de agua o canalización o depósito que se adsorbe es Pb(II) a una temperatura de entre 5 y 35 °C y el pH es de  
10 entre 5 y 7.

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  
15 desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

20

**Fig. 1.** Espectros infrarrojos de los materiales adsorbentes del ejemplo 1 de la presente invención.

**Fig. 2.** Espectros de Difracción de Rayos X de los materiales adsorbentes del ejemplo  
25 1 de la presente invención.

**Fig. 3.** Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los materiales adsorbentes del ejemplo 1 de la presente invención.

30 **Fig. 4.** Absorción y/o adsorción de azul de metileno, Pb(II) y Cu(II) sobre los materiales adsorbentes del ejemplo 1 de la presente invención en una disolución acuosa.

**Fig. 5.** Absorción y/o adsorción de iones inorgánicos y compuestos orgánicos farmacéuticos en disolución acuosa sobre material adsorbente denominado RM4.

35

**Fig. 6.** Influencia del pH en la adsorción y/o absorción de Pb(II).

**Fig. 7.** Influencia de la cantidad de adsorbente utilizada en la capacidad de eliminación de Pb(II).

5 **Fig. 8.** Evolución de la adsorción y/o absorción de Pb(II) con la temperatura.

**Fig. 9.** Tiempo de eliminación para pH=3,1.

**Fig. 10.** Ajuste no lineal al modelo de Langmuir.

10

**Fig. 11.** Ajustes no lineales a diferentes isotermas a 90 min.

**Fig. 12.** Ajustes no lineales a diferentes isotermas a 1080 min.

15

## EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

20

### Ejemplo 1

Procedimiento de obtención del material adsorbente de la presente invención.

Las materias primas utilizadas han sido Tetraetilortosilicato (TEOS) y ácido tánico.

25

El TEOS tiene de peso molecular 208,33 g/mol y una densidad de 0,934 g/ml.

Por su parte, el ácido tánico tiene de peso molecular 1701,20 g/mol.

Los rangos de concentración, para las diferentes muestras estudiadas, son los siguientes:

30

		MR0	MR1	MR2	MR4	MR8	MR15	MR30
TEOS	moles	0	0,0045	0,090	0,0179	0,0448	0,0672	0,1345
ACIDO TANICO	moles	0,00441						

Entonces, los productos o materiales estudiados tienen las siguientes relaciones molares frente a Acido Tánico

	MR0	MR1	MR2	MR4	MR8	MR15	MR30
RELACIONES MOLARES	0	1,02	2,04	4,07	10,17	15,25	30,51

5 Hidrolizar el alcoxilano (TEOS)

Esta solución se prepara en dos pasos:

1) Se mezclan 4 ml de TEOS (volumen total) y 1,15 ml de EtOH (mitad del volumen)

2) Se mezclan 1,29 ml agua desionizada, 1,15 ml de EtOH (volumen restante) y 0,07 ml de HCl. Ambas soluciones se agitaron independientemente durante 5 minutos a

10 temperatura ambiente, con agitación magnética. Después de este tiempo, se añadió la segunda solución sobre la primera, gota a gota, durante 15 minutos. Este tiempo es suficiente para producir la hidrólisis total de la molécula TEOS. La relación molar TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:HCl es 1: 4: 4: 0,1. Esta hidrólisis se llevó a cabo a 25°C.

15 Preparar la disolución del polifenol (ácido tánico)

La disolución de ácido tánico se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se mezclan en un recipiente de vidrio 4,6 ml de alcohol furfurílico (solución acuosa al 65%), 3 ml de agua desionizada y 4,54 ml de formaldehído. Una vez homogeneizada la mezcla, se añaden 7,5 g de ácido tánico, disolviéndolo con ayuda de un agitador magnético o un agitador de palas. A continuación, se añaden 2,1 ml de éter etílico y 7,4 ml de ácido p-toluensulfónico al 65%. Esta disolución se mantiene en agitación durante 20 10-15 segundos. Este proceso se realiza a 25°C.

Obtención del adsorbente.

25 Ambas disoluciones se mezclan agregando la solución hidrolizada de TEOS sobre la disolución de ácido tánico. Al cabo de 5 días se obtiene el producto adsorbente, que debe secarse en estufa durante 2 días a 50°C y dos días más a temperaturas comprendidas entre 100 y 150°C, para asegurar la completa eliminación de los disolventes empleados. Una vez seco se molutura, recogiénose la fracción comprendida 30 entre 100 y 200 micrómetros para realizar los ensayos de eliminación.

Dependiendo de los volúmenes de los reactivos utilizados, así como de la relación molar TEOS/Ácido Tánico, los tiempos de obtención del producto adsorbente final pueden

oscilar entre unos pocos minutos hasta los 5 días referidos en el párrafo anterior.

## Ejemplo 2

Caracterización de los materiales obtenidos según el ejemplo 1.

5 El espectro IR de la muestra obtenida sin TEOS (MR = 0) presenta distintas bandas pertenecientes todas ellas al ácido tánico. Dos picos ubicados a 1702 y 1604  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, corresponden a la vibración de estiramiento y la vibración de flexión de los grupos C = O y O-H. Los picos ubicados en 1032 y 1008  $\text{cm}^{-1}$  se deben a los grupos O-H y C-O-H y O-H fuera del plano de vibración de flexión. A menor número de  
10 onda se pueden observar tres bandas débiles, en este primer espectro, ubicadas en 814, 684 y 567  $\text{cm}^{-1}$  debido a, todas ellas, anillo aromático. La banda de 814  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de respiración, 684  $\text{cm}^{-1}$  a la deformación del anillo aromático y 567  $\text{cm}^{-1}$  a la deformación del anillo fuera del plano.

15 Cuando se incorpora una pequeña concentración de TEOS (MR = 1 ó 2) se observan cambios no muy importantes en estos espectros. Sin embargo, para adiciones más altas de TEOS (MR = 4, 8, 15 y 30) comienzan a aparecer nuevas bandas. Primero, se observa un hombro ubicado a aproximadamente 954  $\text{cm}^{-1}$  debido a la vibración de balanceo de los grupos  $\text{CH}_3$  para MR = 4. Esta vibración pertenece a la molécula TEOS y su intensidad es baja, lo que significa que casi la molécula TEOS está completamente  
20 hidrolizada. Esta banda aumenta su intensidad continuamente a medida que aumenta la proporción molar. Sin embargo, el cambio principal se observa a 453  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda empieza a aparecer para MR = 1 aumentando su intensidad continuamente. La intensidad más alta es para la relación molar más alta utilizada en este estudio. Esta banda se debe a la vibración de flexión del enlace O-Si-O. De igual manera aparece la  
25 banda de vibración de tensión del enlace Si-O-Si a 1077  $\text{cm}^{-1}$ , que también aumenta según hay más cantidad de alcoxisilano en el material rígido.

Estos materiales tienen una naturaleza amorfa. Esto es lo que se observa en la figura 2 en la que se presenta el patrón XRD de las diferentes muestras estudiadas. Como puede  
30 observarse, todas las muestras presentan el mismo comportamiento. Presentan una banda ancha situada a unos 22° debido a la estructura amorfa de las muestras obtenidas. Esto indica que el método de síntesis crea una organización estructural amorfa sin separación de fases.

35 Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno que se utilizan para determinar el

5 área superficial o superficie específica y la distribución del tamaño de los poros de las muestras TEOS / ácido tánico se muestran en la Figura 3. Todas las muestras presentan isothermas de tipo II, característica de materiales no porosos o macroporosos y donde las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles. Como se puede apreciar, no se observan ciclos de histéresis, lo que significa que estas muestras no presentan mesoporos.

Los parámetros texturales de las muestras de TEOS-ácido tánico calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción se presentan en la siguiente Tabla:

10 El volumen de poros se obtuvo a partir de la distribución de poros obtenida por el método

MUESTRA	Superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Total de Poro a P/P0=0,99 (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (4V/A por BET) (nm)
MR0	0,563±0,004	0,00284	20,19
MR1	0,475±0,006	0,00249	20,94
MR2	0,645±0,005	0,00385	23,88
MR4	0,565±0,005	0,00287	20,31
MR8	0,835±0,007	0,00394	18,85
MR15	0,266±0,003	0,00169	25,42
MR30	0,303±0,004	0,00179	23,66

15 BJH (Barret-Joyner-Hallenda). El volumen de microporos fue insignificante para todas las muestras estudiadas. El valor de la superficie específica (SSA) es muy bajo, menor de 1 m<sup>2</sup> / g. También se observa que, para muestras con bajo contenido de sílice, la superficie específica es mayor que para muestras con alto contenido de sílice. Por otro lado, el volumen total de poros también presenta valores muy bajos.

### Ejemplo 3

20 Todos los materiales sintetizados (MR=1 hasta MR=30) fueron sometidos a un experimento de adsorción y/o absorción preliminar para la selección del material candidato para identificar el modelo de adsorción y/o absorción y su correlación con las propiedades de la superficie de las muestras. Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando 25 mg de muestra con soluciones de 25 ppm de Pb(II), Cu(II) y azul de



metileno a temperatura ambiente. En la Figura 5 se muestra la capacidad de remoción de los materiales donde se observa una adsorción y/o absorción máxima cercana al 67 y 97% para el Pb(II) y el azul de metileno, respectivamente. No se encontraron diferencias significativas en los experimentos de adsorción y/o absorción con el ion Cu(II). Dado que la muestra MR4 presenta la mayor adsorción y/o absorción de las dos sondas, esta muestra se ha utilizado para evaluar las capacidades de adsorción y/o absorción del material preparado frente a una amplia variabilidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Dicha muestra MR4 presenta una mejor adsorción y/o absorción para los iones inorgánicos que los compuestos orgánicos (Figura 5). En el caso de las moléculas orgánicas, la mayor adsorción y/o absorción es para el azul de metileno, mientras que la adsorción y/o absorción mínima medida es para el sulfametoxazol. El azul de metileno es un colorante catiónico y, en el lado opuesto, la estructura del violeta de alizarina 3R y el índigo de Karman contiene, dos grupos de sulfonato con carga negativa unidos a la estructura aromática. De manera que los tintes catiónicos se absorben con más eficiencia que los aniónicos o anfotéricos en los absorbentes de tanino.

La menor adsorción y/o absorción se encuentra en el caso de la fluoresceína que, además de ser un colorante aniónico, contiene únicamente un grupo carboxílico en la estructura que reduce la fuerza iónica de la unión. La capacidad de adsorción y/o absorción también disminuye a medida que desciende el carácter polar de las diferentes moléculas. El sulfametoxazol posee un pH de alrededor de 7 cuando se disuelve en agua y, por otro lado, la trimetoprima es una molécula fuertemente alcalina cuya pKa es de alrededor de 12. La disminución del carácter básico de la molécula se refleja en una reducción progresiva de la capacidad de adsorción y/o absorción del material. Las moléculas altamente ácidas también son absorbidas con gran eficiencia en los absorbentes sintetizados.

Para los iones inorgánicos, la máxima capacidad de adsorción y/o absorción a pH natural se obtiene para el Pb(II), que es el elemento más electronegativo entre los seleccionados debido a que la capacidad de adsorción y/o absorción del material está relacionada con la capacidad de quelación de estos metales con los grupos hidroxilo contenidos en la superficie del material.

35

**Ejemplo 4**

Estudio de los diferentes parámetros que influyen en la adsorción y/o absorción (pH, temperatura, concentración inicial y tiempo de contacto) del material obtenido según el ejemplo 4 y denominado MR4.

5

**Influencia del pH del medio**

El pH es uno de los factores que más afectan al fenómeno de la adsorción y/o absorción del ion Pb(II). En la figura 6, se presenta la influencia de este parámetro para la relación molar TEOS/Ácido Tánico = 4 (MR4), en el rango de pH comprendido entre 2 y 7,5.

10 Dado que a pH superiores se favorece la formación de hidróxido de plomo, no se ensayaron valores de pH por encima de este valor. Se observa que para valores de pH más ácidos la adsorción y/o absorción es prácticamente nula, incrementándose rápidamente a medida que aumenta el pH. La máxima capacidad de adsorción y/o absorción se produce aproximadamente a un pH de 7, obteniéndose una eliminación del ion Pb(II) prácticamente completa. El hecho de que la máxima adsorción y/o absorción se produzca a valores de pH comprendidos entre 5 y 7, hace que no sea necesario modificar el pH de los residuos líquidos a descontaminar.

15

**Masa de adsorbente utilizada**

20 La masa de adsorbente utilizada nos proporcionará información sobre la capacidad que tiene el material adsorbente en la eliminación del contaminante. En la figura 7 se representa la adsorción y/o absorción de Pb(II) en función del peso de adsorbente utilizado, a un pH=3,1, que es el pH al que queda la disolución acuosa de pH 7, una vez que se introduce el material adsorbente MR4. Obviamente, cuanto mayor es la cantidad de material adsorbente utilizada para la eliminación del Pb(II), mayor es el porcentaje de contaminante eliminado, independientemente del pH de la reacción, aunque se apreció un aumento de la adsorción y/o absorción con el aumento del pH. Sin embargo, la adsorción y/o absorción tiende a estabilizarse para altas dosis de adsorbente, desaconsejándose el uso de cantidades elevadas de este material, puesto que, con ello, no superaríamos el nivel máximo de eliminación.

25

30

La capacidad de adsorción y/o absorción,  $q$  (mg/g), se comporta de forma contraria, es decir, que la mayor eliminación se produce para bajas cantidades de adsorbente. Por tanto, es necesario establecer una relación de compromiso entre la capacidad de adsorción y/o absorción y la cantidad de Pb(II) a eliminar.

35

Influencia de la Temperatura.

La temperatura es un factor importante, ya que, al influir en el equilibrio de las reacciones, también lo hace sobre la capacidad de adsorción y/o absorción. Se ha estudiado la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción y/o absorción del producto tánico preparado, para un tiempo de contacto de 90 minutos. En la figura 8 se representa la evolución de la adsorción y/o absorción de Pb(II) a temperaturas comprendidas entre 25 y 50°C. Como puede apreciarse, la temperatura solo influye sobre la adsorción y/o absorción a temperaturas inferiores a 30-35°C, estabilizándose a temperaturas superiores a 40°C. Por tanto, para que el proceso de eliminación del ion Pb(II) sea realmente efectivo, debe realizarse a temperatura ambiente, lo que repercute positivamente tanto a nivel de implementación como a nivel económico. Las condiciones de análisis fueron: pH=3,1, masa de adsorbente 2g, disolución estándar de 100 ppm de Pb(II).

15 Tiempo de contacto.

Es muy importante que la eliminación de los contaminantes se produzca de una manera rápida y efectiva, para que el proceso de descontaminación sea rentable y permita no solo un ahorro de tiempo, sino también económico. Para ello, el tiempo de contacto entre el material adsorbente (tánico) y la solución contaminante, debe ser mínimo. Este parámetro es el más importante, y supone el objeto de solicitud de esta patente.

20 En la figura 9 se presenta el tiempo necesario para que se produzca la eliminación del Pb (II). Se ha utilizado una solución contaminante con 100ppm de Pb (II), fijándose la masa de adsorbente en 2,0 g L<sup>-1</sup>. La reacción de eliminación se llevó a cabo a pH 3,1 y 600 rpm, representándose el rango de 0-90 minutos.

25 La eliminación del Pb se produce a una velocidad inusualmente rápida, y se completa en pocos segundos, llegándose al equilibrio de forma inmediata. La eliminación de Pb(II) no se completa al no haberse realizado al valor de pH óptimo, que como se indicó más arriba es el comprendido entre 5-7.

30 Se realizaron estudios ampliando a tiempos superiores a los 3000 minutos, sin observarse ninguna modificación en el equilibrio. Esta adsorción y/o absorción tan rápida indica que la superficie del material tánico tiene gran capacidad de atracción y afinidad de iones Pb (II), lo que significa que la superficie de la muestra está formada por múltiples sitios activos donde los iones Pb (II) pueden interactuar electrostáticamente y ser adsorbidos.

35

Además, se han aplicado diferentes modelos de adsorción y/o absorción (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, etc.), que permiten determinar la máxima capacidad de adsorción y/o absorción de este material. Para obtener la capacidad máxima de eliminación del contaminante Pb(II), se ajustaron los resultados obtenidos al modelo de isoterma de adsorción y/o absorción de Langmuir. Dicho ajuste se muestra en la figura 10, y corresponde al ensayo realizado a temperatura ambiente, pH 3,1 y masa de adsorbente de 2,0 g L<sup>-1</sup>.

Las diferentes concentraciones de contaminante ensayadas siguen la típica tendencia de la isoterma de adsorción y/o absorción propuesta por Langmuir. A partir de dicho ajuste se obtiene la capacidad de eliminación o adsorción y/o absorción del ion Pb(II), siendo esta de 61,9 mg de Pb(II) por gramo de muestra. Además, en las figuras 11 y 12 se observa como la isoterma de adsorción y/o absorción que mejor se ajusta a un tiempo de 90 min y 1080 min, respectivamente, es la isoterma de Temkin, lo que significa que la capacidad de adsorción y/o absorción está dirigida por aspectos termodinámicos. Al aumentar el tiempo de exposición, el mejor ajuste se obtiene mediante la aplicación de la isoterma de Freundlich, lo que indica que la adsorción y/o absorción se realiza en multicapas que presentan una superficie heterogénea con diferentes sitios activos. La cinética de adsorción y/o absorción sigue un modelo cinético de pseudo segundo orden, pero, en un período más largo, también se puede aplicar el modelo de difusión intraparticular, ya que en el equilibrio no hay un aumento o disminución de la cantidad absorbida por la muestra. El análisis de Dubinin-Radushkevich indica un bajo calor de adsorción y/o absorción que sugiere un proceso de adsorción y/o absorción física. Además, los resultados revelaron un calor endotérmico de adsorción y/o absorción y un valor negativo de energía libre, lo que indica que el proceso de adsorción y/o absorción de Pb(II) se ve favorecido a temperatura ambiente.

## REIVINDICACIONES

1. Un material adsorbente caracterizado por que es un material sólido de alcoxisilano policondensado con polifenoles; con una superficie específica BET medida mediante adsorción desorción de N<sub>2</sub>, de entre 0,3 m<sup>2</sup>/g y 0,6 m<sup>2</sup>/g en un equipo TRISTAR de Micromeritics; donde presenta al menos las siguientes bandas en el espectro de infrarrojo con máximos en los siguientes números de onda 453±10 cm<sup>-1</sup>, 1077±10 cm<sup>-1</sup> obtenido en un equipo Spectrum BX de Perkin-Elmer; y donde el espectro de difracción de rayos X realizado en un espectrómetro Bruker D8 Advance con detector Lynxeye con una longitud de onda del Cu de λ=1,5408 Å presenta una máximo de difracción de tipo amorfo entre los 20° y los 24°.  
5
2. Material según la reivindicación 1, donde la densidad obtenida mediante picnometría de Helio es de entre 1,2 y 2,0 g/cm<sup>3</sup>.  
15
3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde tiene una relación molar en términos del alcoxisilano y del polifenol equivalentes de partida de entre 1 y 99.  
20
4. Material según la reivindicación 3, donde el alcoxisilano es seleccionado de entre tetraetil ortosilicato, trietil orto silicato, dietoxi dimetil silano, tetrametil ortosilicato, metil trimetoxisilano, metil trietoxi silano, y cualquier combinación de los anteriores.  
25
5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, donde el polifenol es seleccionado de entre ácido tánico y taninos.
6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde el alcoxisilano es TEOS y el polifenol es ácido tánico.  
30
7. Material según la reivindicación 6, donde la relación molar entre el TEOS y el ácido tánico es de entre 1 y 99, más preferiblemente entre 1 y 30, y aún más preferiblemente entre 1 y 10.
8. Un procedimiento de obtención el material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:  
35
  - a) hidrolizar un alcóxisilano;
  - b) disolver un polifenol en una disolución acuosa de alcohol furfurílico y

- formaldehído, y posteriormente añadir éter etílico y ácido p-toluensulfónico sobre la mezcla obtenida a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C; y
- 5 c) añadir la disolución obtenida en la etapa a) en la disolución obtenida en la etapa b) a una temperatura de entre 10 °C y 80 °C y mantener en agitación durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos y posteriormente dejar en reposo durante un tiempo de entre 30 minutos y 130 horas; y
- d) secar el material sólido obtenido en la etapa c) a una temperatura de entre 50 °C y 200 °C durante un tiempo de entre 10 min y 100 h.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la hidrólisis de la etapa a) se realiza en medio ácido o básico.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, donde el alcoxisilano es seleccionado de entre tetraetil ortosilicato, trietil orto silicato, dietoxi dimetil silano, 15 tetrametil ortosilicato, metil trimetoxisilano, metil trietoxi silano, y cualquier combinación de los anteriores.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el alcoxisilano es tetraetil ortosilicato.
- 20 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde la hidrólisis de la etapa a) se realiza en medio ácido.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la hidrólisis se realiza en medio 25 ácido y comprende mezclar en una primera disolución TEOS con etanol en una relación en volumen de entre 1:0,5 y 1:10 respectivamente, agitando durante un tiempo de entre 2 min y 10 min; preparar una segunda disolución del mismo volumen de etanol utilizado en la anterior mezcla, con agua, y con un ácido seleccionado de entre HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una relación en molar TEOS/etanol/agua/ácido de entre 30 1:0,5:4:0,1 y 1:10:4:0,1 respectivamente, agitando durante un tiempo de entre 2 min y 10 min; y añadir la segunda disolución sobre la primera gota a gota durante 15 minutos a una temperatura de entre 20 °C y 30 °C.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, donde el polifenol de 35 la etapa b) es ácido tánico; donde el alcoxisilano es el TEOS; y donde la relación molar en la mezcla del paso c) entre el TEOS y el ácido tánico es de entre 3,5 y 41.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, donde la temperatura tras añadir la disolución obtenida en la etapa a) en la disolución obtenida en la etapa b) es de entre 20 °C y 30 °C.
- 5
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, donde el material obtenido en la etapa c) se muele y se tamiza recogiendo la fracción comprendida entre 100 µm y 200 µm.
- 10
17. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como adsorbente de cationes metálicos y/o compuestos orgánicos farmacéuticos en una disolución acuosa.
- 15
18. Uso del material adsorbente según la reivindicación 17, donde los cationes metálicos adsorbidos son seleccionados de entre Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), As(V) y cualquier combinación de los anteriores.
- 20
19. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, donde los compuestos orgánicos farmacéuticos son seleccionados de entre Trimetoprima, Fenol, 2-Naftol, Dodecilsulfobenzoato de sodio y Sulfametoxazol.
- 25
20. Uso del material adsorbente según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, donde la temperatura de adsorción y/o absorción a la que se encuentra la disolución es de entre 5 y 35 °C.
- 30
21. Uso del material adsorbente según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, donde el pH de la disolución acuosa es de entre 3 y 7.
- 35
22. Uso del material adsorbente según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, donde el catión en disolución que se adsorbe es Pb(II) a una temperatura de entre 5 y 35 °C y el pH es de entre 5 y 7.
23. Un sistema de adsorción y/o absorción caracterizado que comprende entre 0,2 y 2 kg de material adsorbente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un recipiente de material poroso, seleccionado de entre malla metálica, malla de polipropileno, malla de polietileno, malla de nylon, con un tamaño de poro inferior a 100 micrómetros y donde el material adsorbente se encuentra en el interior de dicha bolsa, que se encuentra cerrada.

24. Un método para la adsorción de cationes metálicos y/o compuestos orgánicos  
5 caracterizado por que comprende los siguientes pasos:
- i. depositar el sistema descrito según la reivindicación 23 o el material según  
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un paso de una corriente de agua  
o canalización o depósito;
  - 10 ii. esperar un tiempo de entre 5 y 300 segundos, mientras el agua pasa a través  
del sistema depositado en el apartado i);
  - iii. retirar el sistema de la posición descrita en i); cambiar el material del interior  
del sistema por material nuevo o el conjunto material poroso seleccionado  
de entre malla metálica, nylon, polietileno, polipropileno y material  
adsorbente, y opcionalmente repetir los pasos i), ii) e iii) al menos una vez.
- 15
25. Método según la reivindicación 24, donde la temperatura de adsorción y/o absorción  
a la que se encuentra la corriente de agua o canalización o depósito es de entre 5 y  
35 °C.
- 20
26. Método según cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25, donde el pH de la corriente  
de agua o canalización o depósito es de entre 3 y 7.
27. Método según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, donde el catión en la  
corriente de agua o canalización o depósito que se adsorbe es Pb(II) a una  
25 temperatura de entre 5 y 35 °C y el pH es de entre 5 y 7.



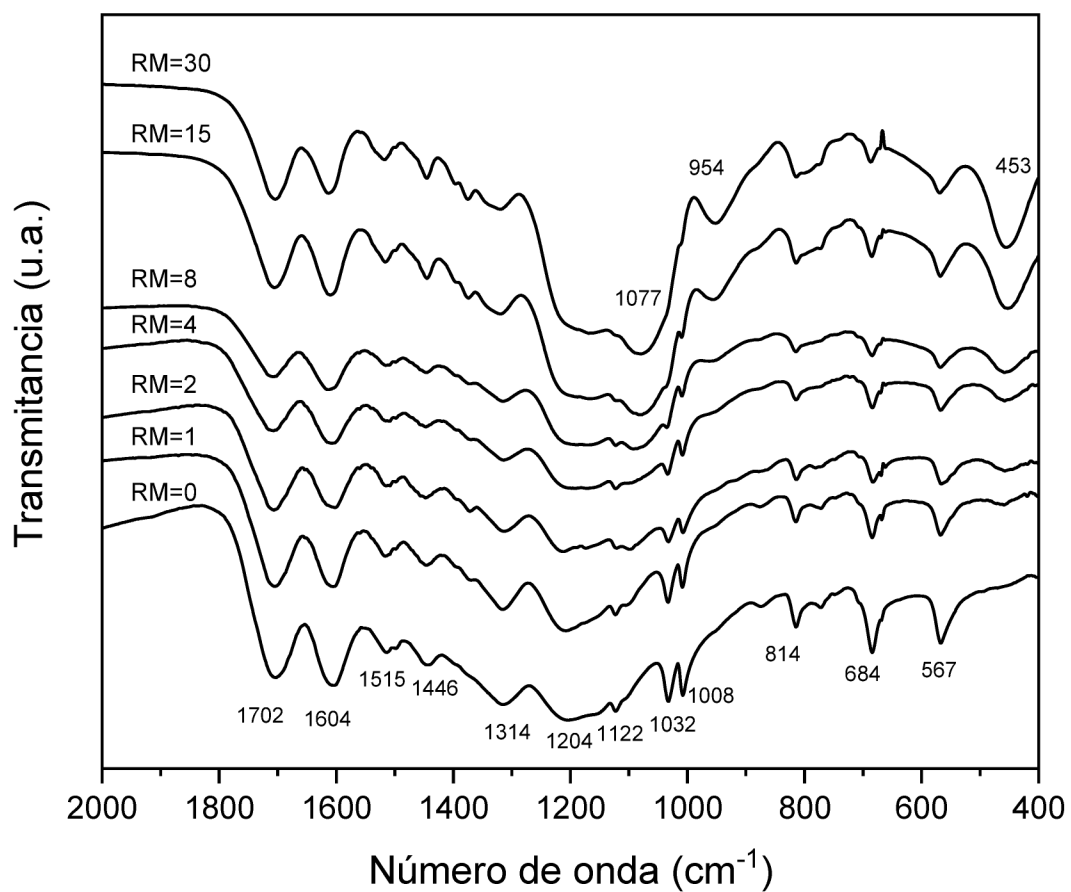


Fig. 1

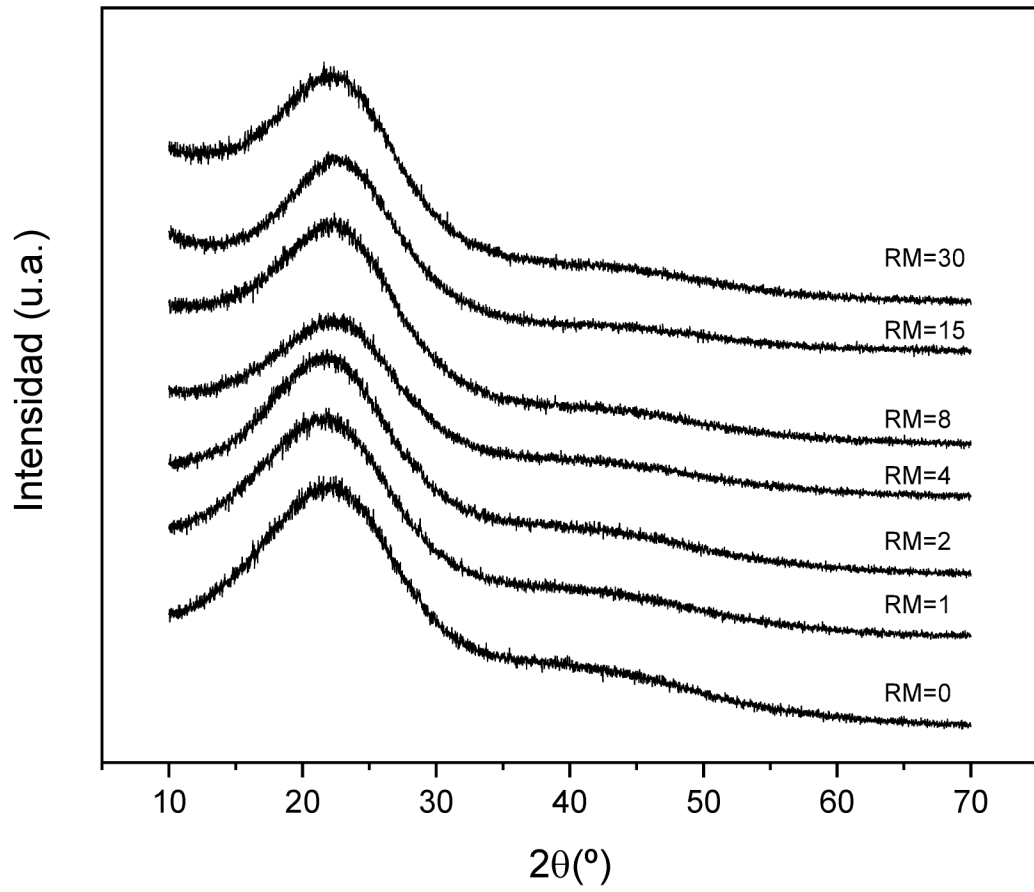


Fig. 2

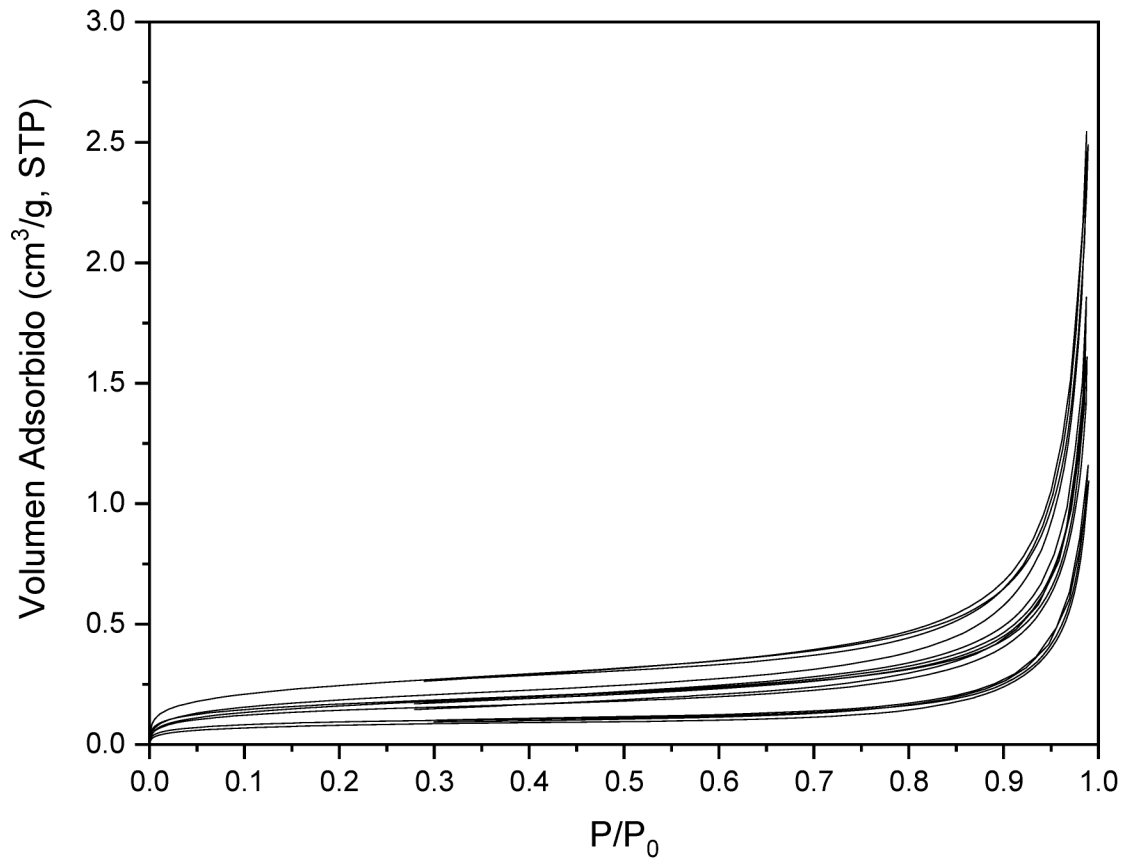


Fig. 3

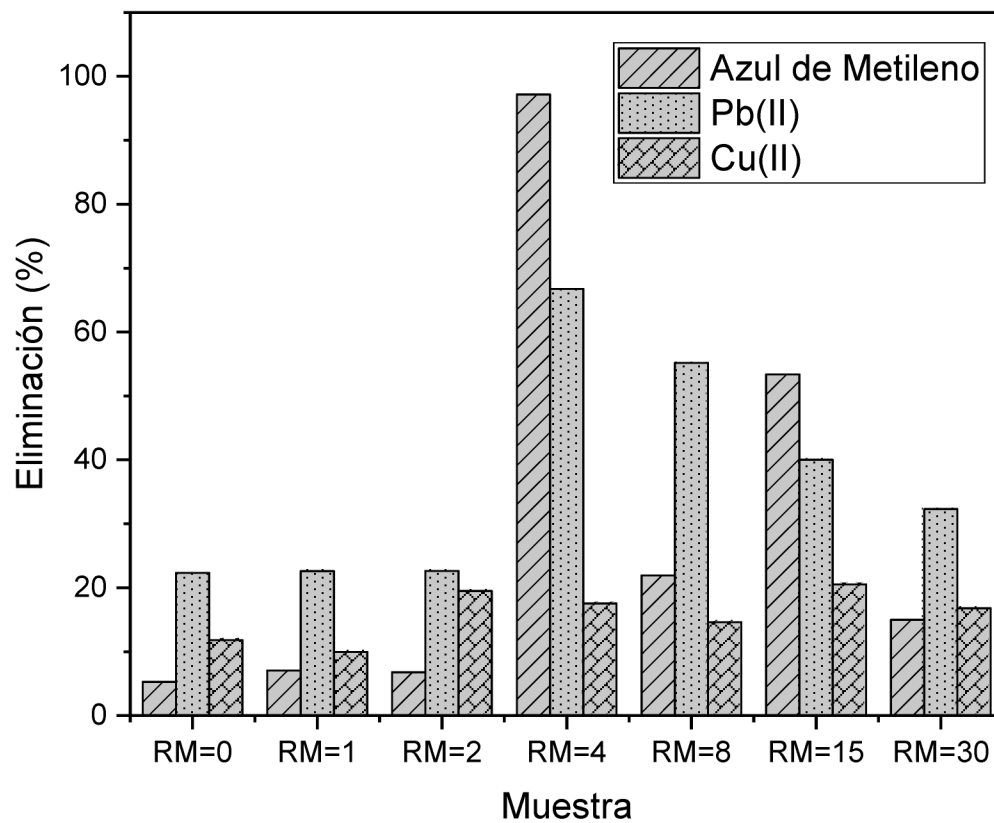


Fig. 4

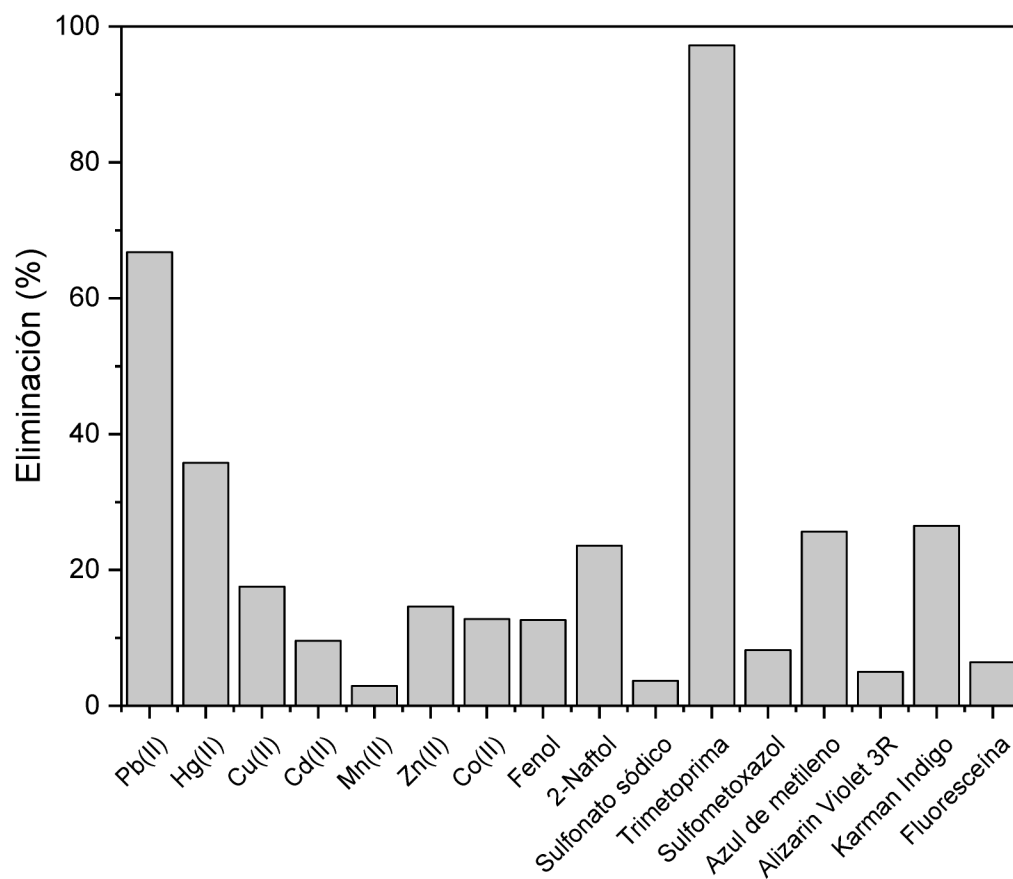
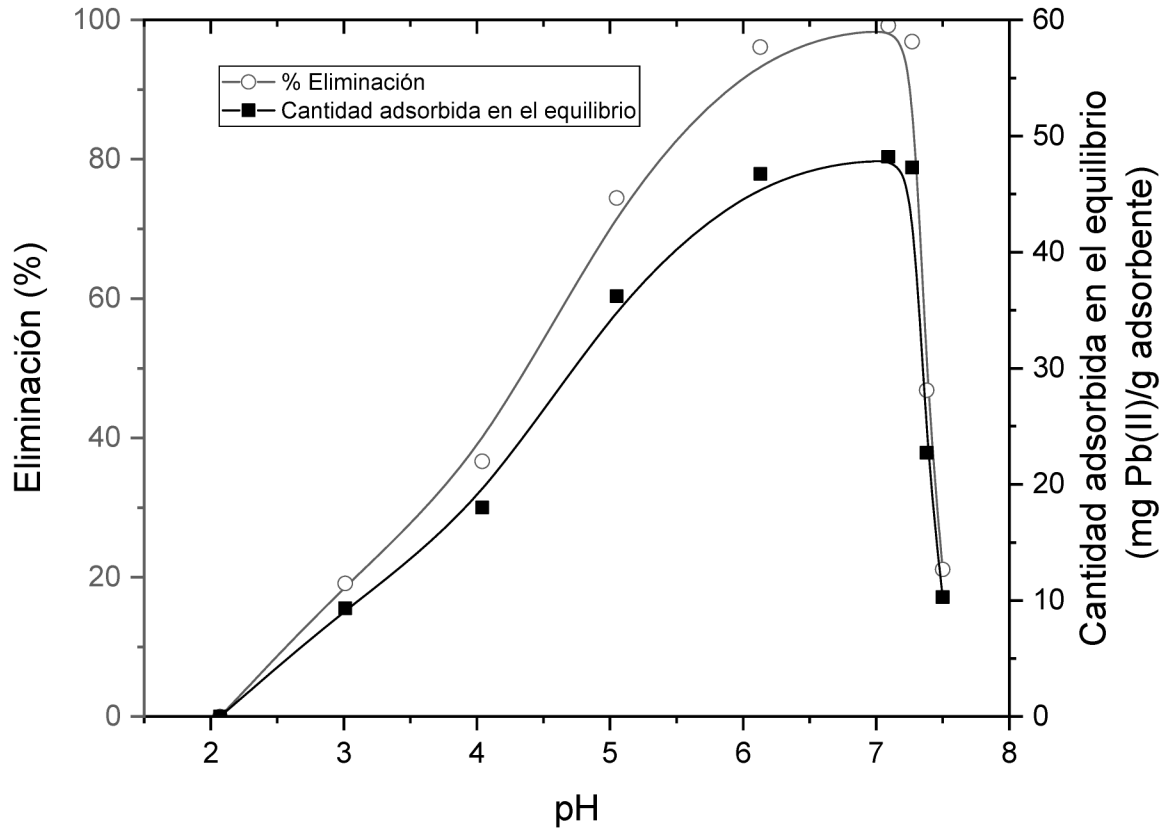


Fig. 5

Fig. 6



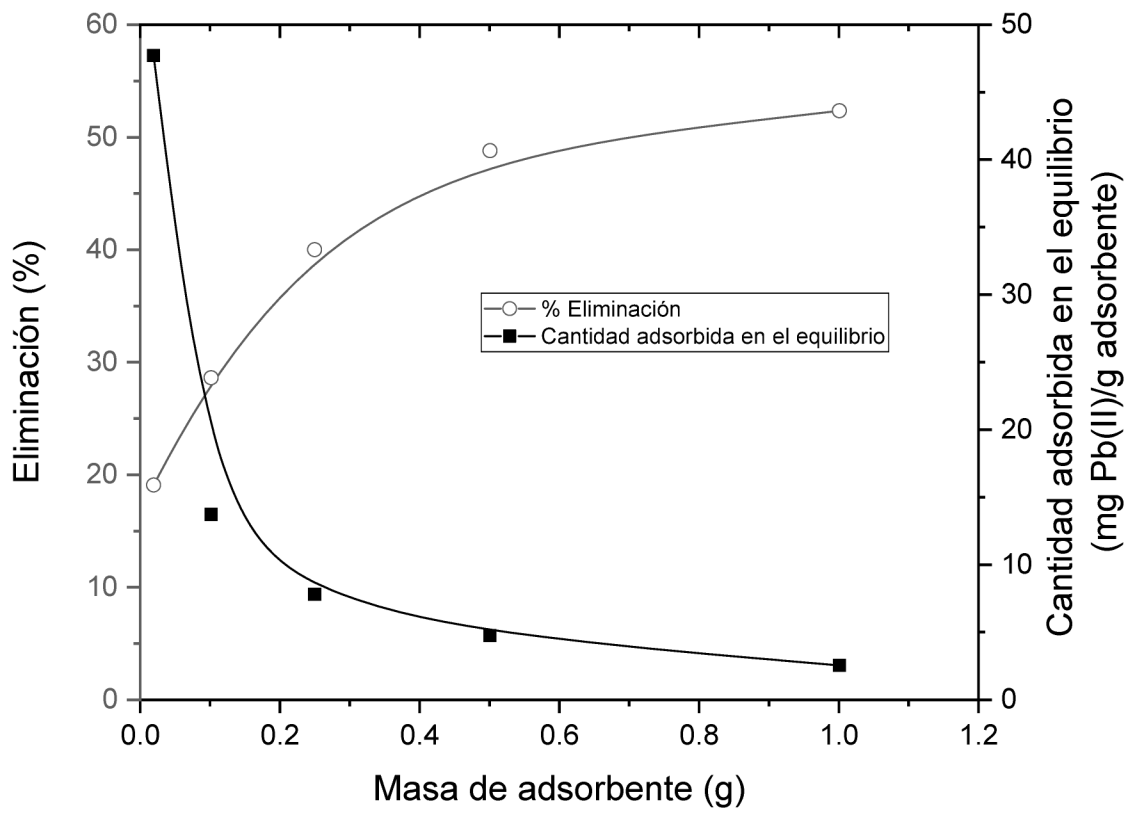


Fig. 7

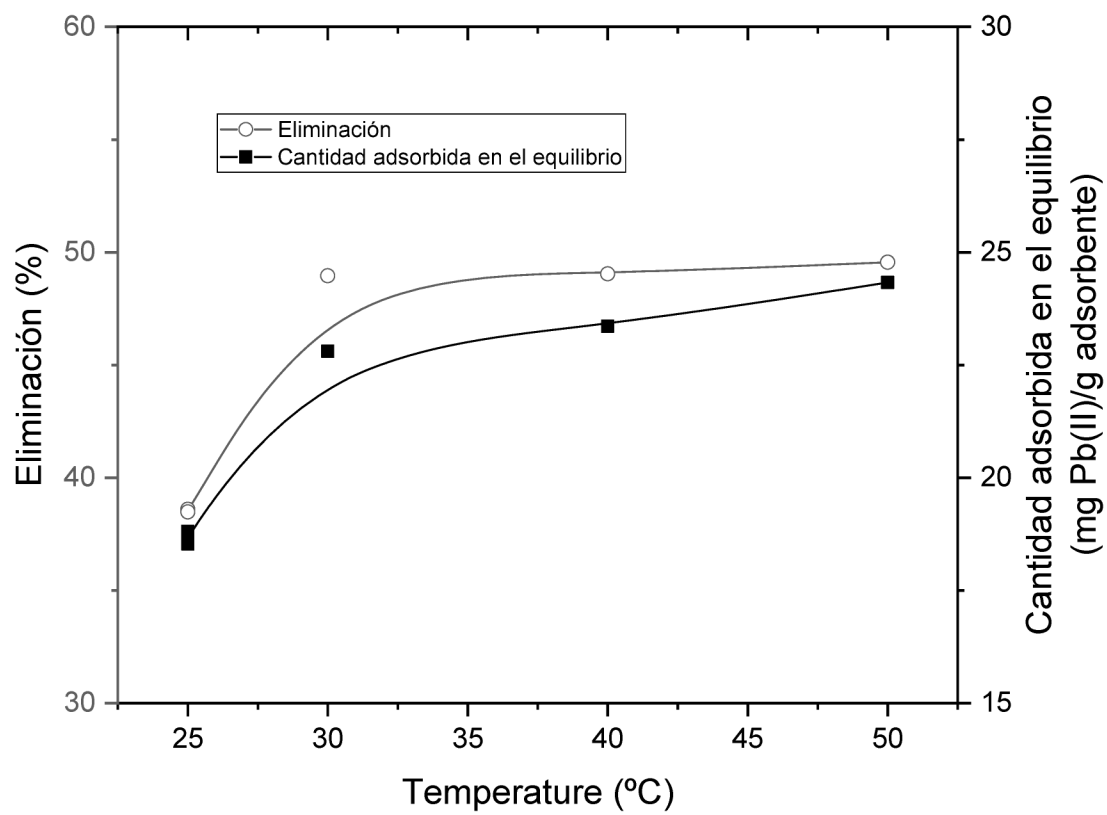


Fig. 8



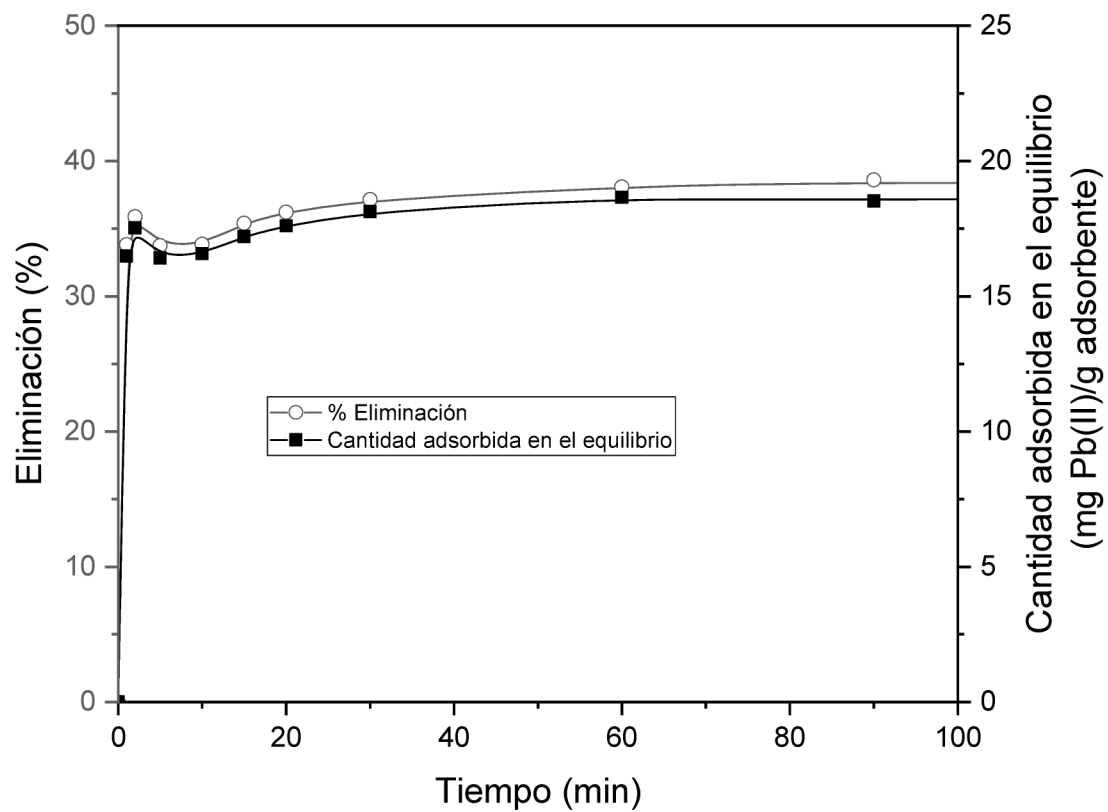


Fig. 9

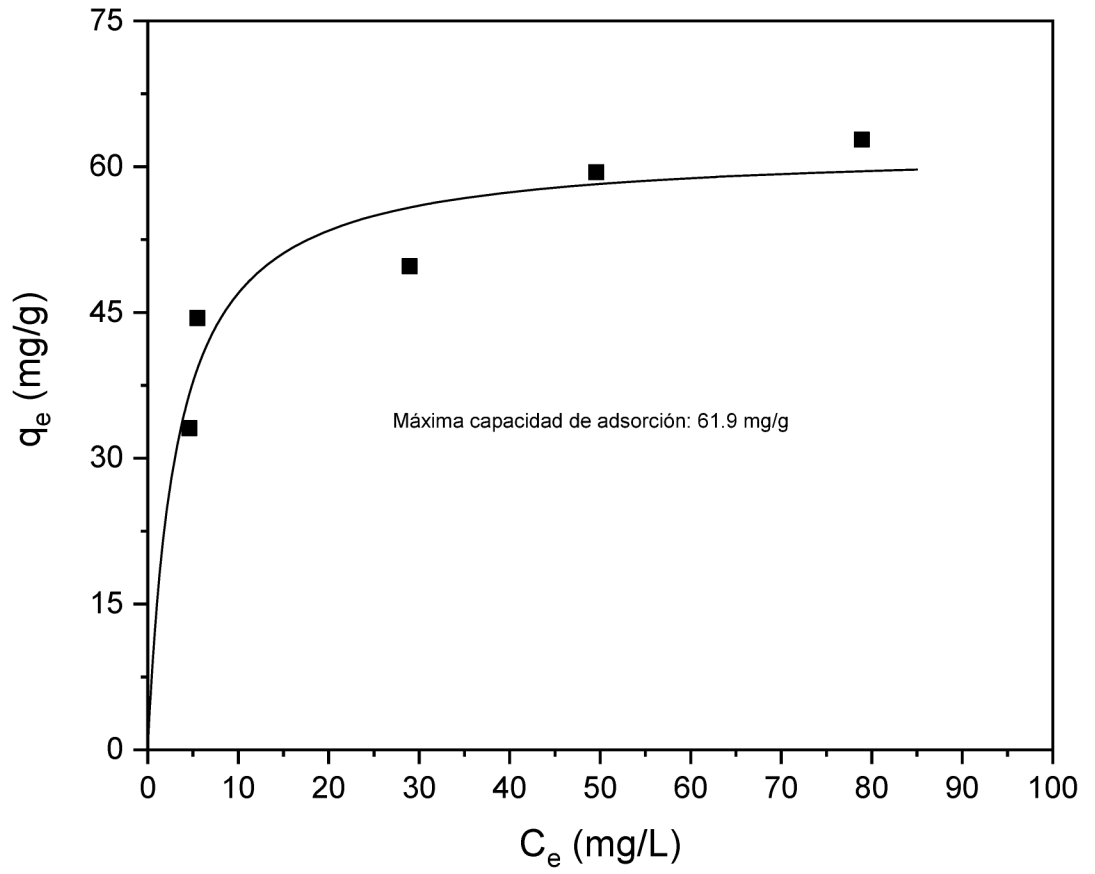


Fig. 10

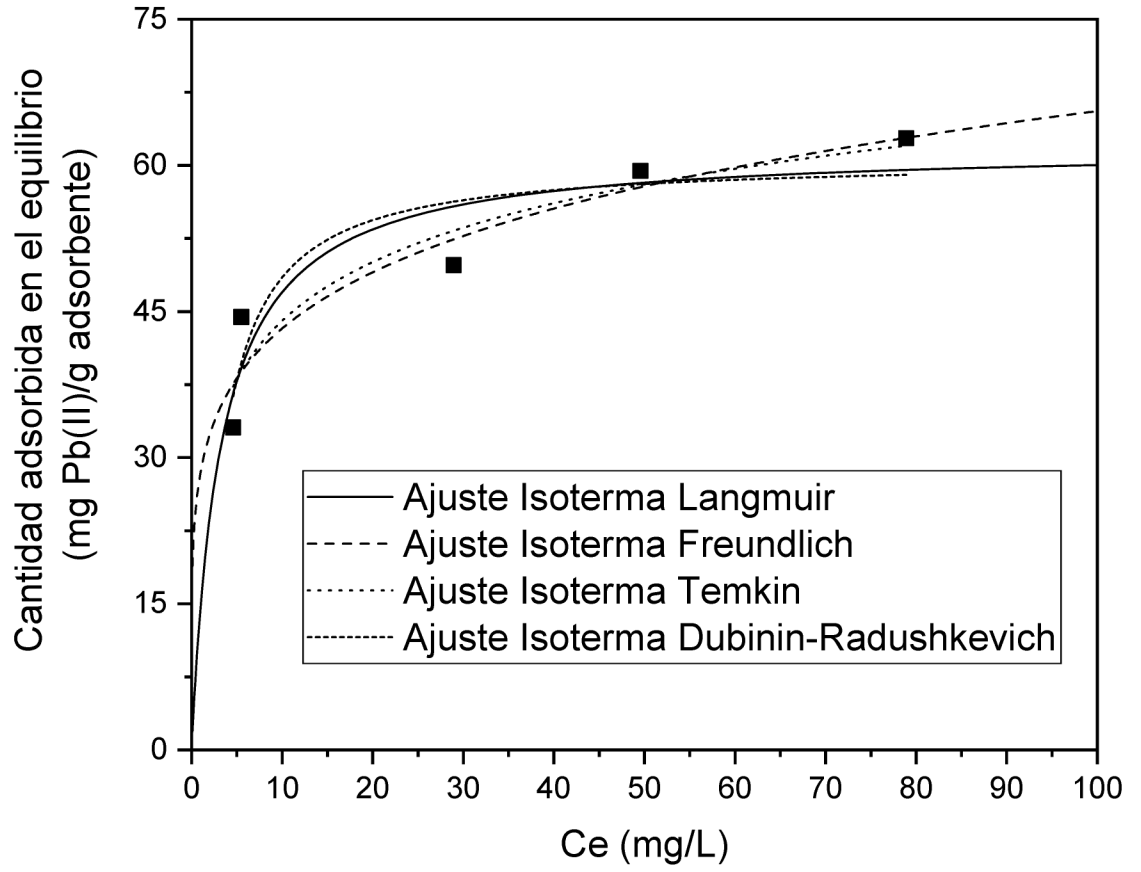


Fig. 11

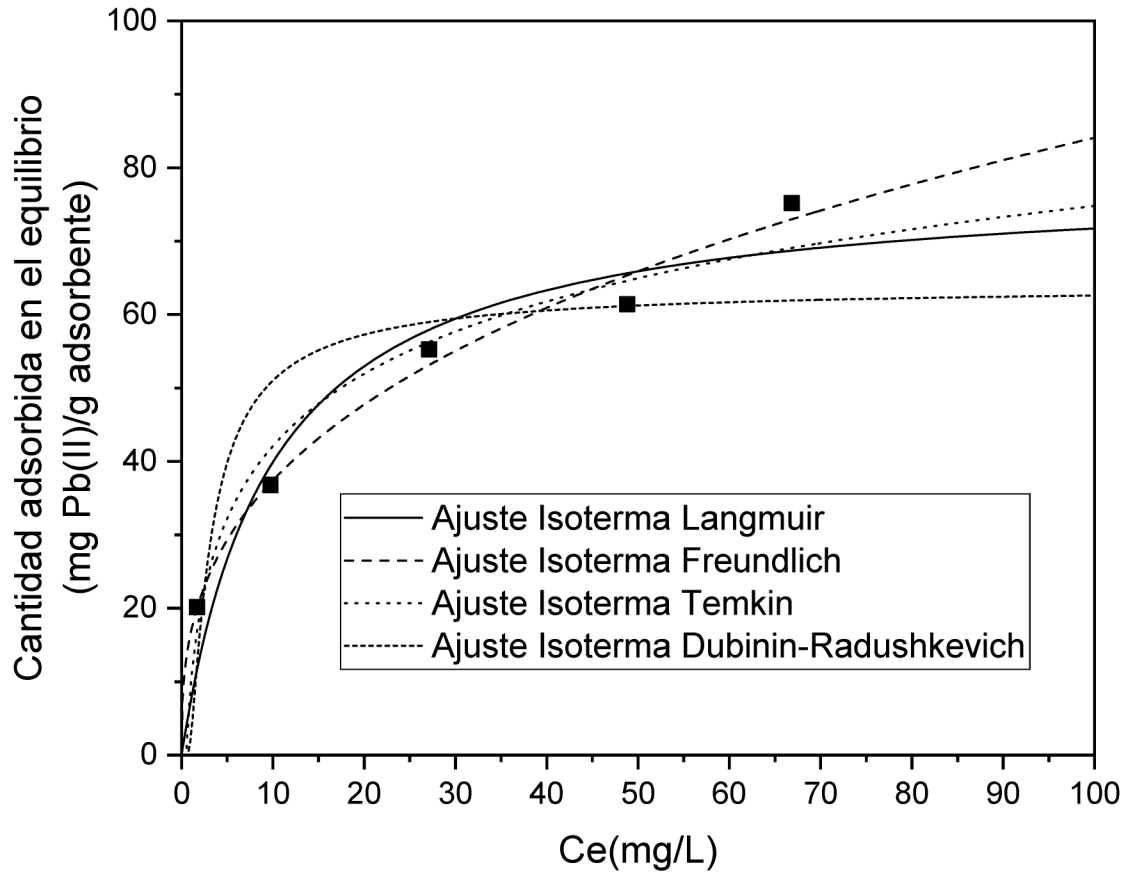


Fig. 12



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 202130111  
 ②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 12.02.2021  
 ③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **B01J20/24** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ <sup>1</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DELGADO-SÁNCHEZ, C. et al., Hydrophobisation of tannin-based foams by covalent grafting of silanes, <i>Industrial Crops and Products</i> , 10/08/2016, Vol. 92, págs. 116 - 126, ISSN 0926-6690, <DOI: doi: 10.1016/j.indcrop.2016.08.002>; resumen; apartados: "Introduction", "Experimental"; Figs.1,3; tablas 1 y 2.	1-22
A	SANCHEZ-MARTIN, J. et al., Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment, <i>Industrial Crops and Products</i> , 31/07/2013, Vol. 49, págs. 507 - 514, ISSN 0926-6690 (print), <DOI: doi:10.1016/j.indcrop.2013.05.029>.Resumen.	1-27
A	WANG, Z., et al., Equilibrium, kinetics and mechanism of Au <sup>3</sup> , Pd <sup>2</sup> and Ag ions adsorption from aqueous solutions by graphene oxide functionalized persimmon tannin, <i>Materials Science and Engineering C</i> , 09/05/2017, Vol. 79, págs. 227 - 236, ISSN 0928-4931, <DOI: doi:10.1016/j.msec.2017.05.038>. Resumen.	1-27
A	JP 2017095297 A (TECH RES INST OF OSAKA PREFECTURE et al.) 01/06/2017; resumen	1-27
A	CHO, S., et al., Use of hybrid composite particles prepared using alkoxy silane-functionalized amphiphilic polymer precursors for simultaneous removal of various pollutants from water, <i>Chemosphere</i> , 12/05/2016, Vol. 156, págs 302 - 311, ISSN 0045-6535, <DOI: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.05.004>. Resumen.	1-27
A	KAVITHA, V.U., et al., Tannins for wastewater treatment, <i>SN Applied Sciences</i> , 31/05/2020, Vol. 2, N° 6, págs. 1081 (21 pp.), ISSN 2523-3963 (print), <DOI: doi: 10.1007/s42452-020-2879-9>. Resumen.	1-27

Categoría de los documentos citados

- X: de particular relevancia  
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
 A: refleja el estado de la técnica

- O: referido a divulgación no escrita  
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

- para todas las reivindicaciones  para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe 27.10.2021	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
--	---------------------------------	---------------

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

B01J

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, INSPEC, NPL, XPESP