(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 301 381**

(21) Número de solicitud: 200602212

(51) Int. Cl.:
***C01B 31/08*** (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **17.08.2006**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2008**

Fecha de la concesión: **24.04.2009**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **08.06.2009**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:
**08.06.2009**

(73) Titular/es: **CHARCOLIVE, S.L.**
**c/ Sevilla, 9**
**Polígono Industrial La Minilla**
**14540 La Rambla, Córdoba, ES**

(72) Inventor/es: **Macías Gállego, Carlos;**
**Pérez Castells, Rafael y**
**Aguado Arroyo, Francisco**

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Carbón activo de origen vegetal y procedimiento de obtención.**

(57) Resumen:
Carbón activo de origen vegetal y procedimiento de obtención.
La invención se refiere a un carbón activo consistente en huesos de aceituna enteros y al procedimiento para su obtención, material que, al mantener intacta la forma del hueso y su resistencia, y por sus propiedades físico-químicas, resulta útil para diversas aplicaciones domésticas como: relleno de almohadas medicinales, generador de iones negativos, atenuación de campos electromagnéticos, retardador de envejecimiento de frutas y verduras frescas y/o eliminación de sabores y olores extraños en el agua.

ES 2 301 381 B1

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

## DESCRIPCIÓN

Carbón activo de origen vegetal y procedimiento de obtención.

### Campo de la invención

La invención se refiere a un carbón activo consistente en huesos de aceituna enteros y al procedimiento para su obtención, material que, por sus propiedades geométricas y físico-químicas, resulta útil para diversas aplicaciones domésticas como: relleno de almohadas medicinales, generador de iones negativos, atenuación de campos electromagnéticos, retardador de envejecimiento de frutas y verduras frescos y/o eliminación de sabores y olores extraños en el agua.

### Antecedentes de la invención

El carbón activo en su sentido más amplio comprende un gran número de materiales carbonosos amorfos que exhiben un elevado grado de porosidad y una elevada superficie interna. En general se obtienen por combustión, combustión parcial o pirólisis de diversos materiales carbonosos tanto de origen vegetal como mineral. Desde antiguo es habitual el uso de materiales carbonosos diversos para aplicaciones de uso humano. En el 1500 AC los egipcios empleaban carbonizado de madera como medicamento y los antiguos Hindúes lo empleaban para la filtración del agua potable (1). Esta capacidad del carbón para adsorber contaminantes se debe su estructura microcristalina y relativamente desordenada, denominada estructura turbostrática (2,3), en contraposición a la estructura gratifica más ordenada e inerte (3). A partir del carbonizado inicial, que ya de por sí es activo, se puede desarrollar aún más la porosidad sometiendo el material a la acción de agentes oxidantes como el dióxido de carbono o el vapor de agua, eliminándose el carbono más desorganizado proveniente de la pirólisis y dejando una estructura microporosa limpia (1). Además de la estructura microcristalina porosa, la actividad del carbón se debe a electrones desapareados en ciertas posiciones de los planos basales y que lo hacen muy reactivo (1). Estas valencias insaturadas, tienden a saturarse con oxígeno principalmente (4) e hidrógeno, confiriendo al carbón unas buenas propiedades adsorbentes para una gran variedad de compuestos (5). En consecuencia el carbón, por sus propiedades adsorbentes y catalíticas, es un material idóneo en procesos de purificación tanto de líquidos como de gases. El carbón activado, cuyo empleo es habitual actualmente en la industria alimentaria, química, farmacéutica y medioambiental (6), no esta sin embargo tan extendido su uso a nivel doméstico al menos en los países occidentales. No obstante, el empleo doméstico de carbones vegetales, fundamentalmente de encina y bambú, es práctica habitual en países orientales como Japón (7). En este país, estos carbones se comercializan en diversos formatos: ramas de encina "*Ubamegashi*" (*Quercus phillyaeorides*), que recibe el nombre comercial de Bincho (7) o placas de bambú carbonizadas enteras (8), los mismos materiales en gránulos más finos en bolsas o introducidos en recipientes adsorbedores para la eliminación de olores en armarios o en lugares cerrados o para retrasar el envejecimiento de frutas y verduras frescas (7), estos mismos materiales en rama introducidos en tatamis compartimentados para su empleo como adsorbentes de humedad y olores corporales (7), el formato anterior pero introducido en recipientes especiales para su empleo en el agua del baño, el material micronizado e incorporado a jabones o a suspensiones de geles como producto cosmético (7,9) los mismos carbones granulados introducidos en recipientes especiales para la absorción de radiación electromagnética emitida por aparatos domésticos, el mismo formato pero introducidos en almohadas o cojines o bien los mismos carbones troceados para su empleo en hornos y yakitoris (barbacoas) (7). En resumen, las aplicaciones que se dan a estos materiales en el hogar se pueden clasificar en los siguientes grupos con las siguientes aplicaciones:

- Mejora de condiciones ambientales
  - Eliminación de olores ambientales
  - Eliminación de humedad ambiental
  - Eliminación de radiación ambiental
  - Generación de iones negativos
- Mejora de alimentos y agua
  - Aumento de la pureza del agua
  - Conservación de vegetales frescos
  - Fuente de calor en hornos y barbacoas
- Usos medicinales y cosméticos
  - Aditivo de agua de baño
  - Componente de jabones y geles

- Relleno de almohadas y cojines

- Antídoto de amplio espectro

**Bibliografía**

1. **Bansal**, R.C. y **Goyal**, M. (2005) *Activated Carbon Adsorption*. CRC press, 2005.

2. **Biscoe**, J. y **Warren**, G.E., *J. Appl. Phys*., 13, 364, 1942.

3. **Bokros** J.C. *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker, Jr., ed., Vol. 5, Marc Dekker, 1969.

4. **Kipling** J.J., *Quart. Rev*., 10, 1, 1956.

5. **Rideal**, E.K. y **Wright**, M.W., *J. Am. Chem. Soc*., 1347, 1925.

6. **Roskill**. *The Economics of Activated Carbon*, Roskill Information Sevices Ltd. London 1998.

7. www.murayoshi.com

8. www.linanwindow.com

9. www.tanagokoro.com

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención proporciona un material a base de carbono de actividad variable producido a partir de hueso de aceituna entero que conserva la forma exacta del material original y su resistencia mecánica y el método de fabricación que comprende las siguientes etapas:

a) Lavado de la materia prima mediante chorro de agua a presión entre 15 y 200 bares de presión y a una temperatura entre 15ºC y 95ºC.

b) Secado del material impregnado o sin impregnar a una temperatura entre 30ºC y 90ºC durante un tiempo variable entre 10 minutos y 3 horas.

c) Precalentamiento del material a una temperatura entre 100ºC y 400ºC durante un tiempo variable entre 10 minutos y 3 horas.

d) Pirólisis del material en atmósfera de Nitrógeno o dióxido de carbono o de cualquier gas del grupo de los gases nobles, o cualquier mezcla de estos gases, a una temperatura comprendida entre 280ºC y 1000ºC o preferentemente entre 500ºC y 600ºC y durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y 3 horas y a un caudal de gas entre 0,1 y 10 volúmenes de materia prima inicial por minuto.

e) Enfriado del material anterior en la misma atmósfera de la pirólisis durante un tiempo variable entre 1 hora y 24 horas.

El proceso que sigue estas etapas se puede operar tanto en continuo como por lotes.

Como resultado del anterior proceso se obtiene un material de carbono que conserva exactamente la forma del material original y mantiene su resistencia mecánica, con una densidad aparente entre 350 y 450 g/l, con una dureza ASTM superior al 95%, con una superficie específica (BET) entre 1 y 750 $m^2/g$, con una microporosidad (DR) entre $2{,}14x10^{-4}$ y 0,20 $cm^3/g$, capaz de adsorber diversos compuestos volátiles como indol, putrescina, etileno, triclorometano y monocloramina entre otros, capaz de generar iones negativos y totalmente exento de polvo, convirtiéndose en un material idóneo para aplicaciones domésticas como filtración de agua de red, adsorbente de olores, conservación de vegetales frescos, generador de iones negativos y relleno de almohadas.

Ejemplo 1

Partiendo de 1 kg material limpio (fig 1), se procede a su secado a temperatura ambiente durante 1 hora y se introduce en un horno de pirólisis con atmósfera de nitrógeno. Se calienta hasta 400º y se mantiene 1 hora a esa temperatura en corriente de Nitrógeno. Seguidamente se lleva el horno hasta 500ºC y se mantiene 40 minutos a esa temperatura en corriente de Nitrógeno. Finalmente se apaga el horno y se deja enfriar el material durante 24 horas en atmósfera de Nitrógeno.

Como resultado se obtiene un material totalmente carbonizado que conserva la forma del material de partida, con una estructura de macroporos donde se aprecian poros desde 0,3 $\mu$m hasta 20 $\mu$m revelados por microscopía electrónica de barrido (fig 2) y con las siguientes características técnicas:

- Densidad aparente de 410 g/l

- Superficie específica BET de 1,2 $m^2/g$

- Volumen de microporos de 2,14 $10^{-4}$ $cm^3/g$

- Indice de dureza ASTM D 3802 de 98%

- pH de 9,34

- Dimensiones: ovoides de 4 x 8 mm.

Así mismo se comprueba la capacidad del material obtenido en este ejemplo para adsorber olores, humedad, trihalometanos y cloraminas del agua, así como su capacidad para generar iones negativos y conservar frutas y verduras. Estos ensayos se realizan de la siguiente forma:

1. Adsorción de olores

   Se eligieron cuatro productos químicos para estudiar la capacidad del material como eliminador de malos olores. Los productos seleccionados fueron indol, piperidina, putrescina y amoniaco. Indol es sólido a temperatura ambiente y produce un intenso olor a heces. Piperidina es un líquido claro con olor a pimienta. Putrescina es responsable del olor de la orina y del mal aliento y el amoniaco es el causante del olor de la orina de gato. La medida de intensidad de olor se realizó utilizando un panel de 8 expertos que calificaron la intensidad del olor de 0-4 (sin olor =0; igual intensidad que el control =4). El material de este ejemplo redujo la intensidad del olor a indol en un 37,5%, a putrescina en un 57,5%, a piperidina en un 52,5% y a amoniaco en un 77,5% (fig 3).

2. Adsorción de trihalometanos y cloraminas

   Los trihalometanos y las cloraminas son unas familias de compuestos clorados que se producen en el agua a consecuencia de la reacción del cloro dosificado en las depuradoras u otros halógenos (fluor o bromo como más frecuentes) y metano y amoniaco respectivamente. Como compuestos para el ensayo se seleccionaron el triclorometano y la monocloramina. El ensayo se hizo de adsorción se hizo tanto en estático como en dinámico. En el primer caso se enfrentaron diferentes concentraciones de carbón a una misma concentración del contaminante y se deja que la reacción proceda durante tiempo suficiente como para que se alcance el equilibrio y a continuación se mide la concentración residual del contaminante en el agua y se calcula el % de contaminante eliminado por el carbón. Este último valor se representa gráficamente en función del peso de carbón empleado en el ensayo. Los resultados aparecen en la figura 4 para el triclorometano y la monocloramina. En el caso del ensayo dinámico se pone una cantidad determinada del material en una columna de relleno por la que se hace pasar durante un tiempo determinado y a un caudal determinado, una disolución de una concentración conocida del contaminante. Cada cierto intervalo de tiempo se muestrea la solución efluente y se mide la concentración del contaminante. Los resultados se representan como concentración de contaminante en el efluente en función del tiempo. Los resultados de este ensayo aparecen en la figura 5 para el triclorometano y la monocloramina y se demuestra la capacidad del material para eliminar estos contaminantes del agua.

3. Generación de iones negativos

   Los iones negativos se generan en el aire por reacciones que pueden llegar a ser muy complejas implicando reacciones en cadena de radicales libres. Estos iones negativos ambientales tienen supuestamente una influencia positiva sobre la salud humana. En el caso del carbón activo, estos iones se generarían por la captación de electrones desapareados de las placas basales por parte de ciertas moléculas presentes en el aire. Para realizar este ensayo se introdujeron en un recipiente de cristal cerrado la sonda de medición de iones negativos y una cantidad determinada del carbón del ejemplo, haciéndose recircular el aire del interior de la cámara mediante un dispositivo incluido en la propia sonda de medida. Cada cierto intervalo de tiempo se medía la concentración de iones negativos en el aire de la cámara. El experimento se realizó tanto en presencia como en ausencia del carbón. Los resultados aparecen en la figura 6 como concentración de iones negativos en función del tiempo. Los resultados muestran la capacidad del material para generar iones negativos.

4. Absorción de humedad

   Debido a la elevada superficie específica y a la presencia de moléculas de oxígeno unidas covalentemente al carbono del material, el carbón del ejemplo es un buen captador de humedad. En este ensayo se introdujeron

5 gramos de carbón en una cámara de humedad controlada y se le sometió a diversos ciclos de humedad midiendo la capacidad de absorción reversible de humedad. El material se mostró como un buen captador de humedad en comparación a otros materiales como la sepiolita o el bincho tal y como se muestra en la figura 7.

8. Conservación de vegetales

Es conocida la capacidad de los carbones activos para adsorber etileno, hormona vegetal producida durante la dehiscencia del fruto y responsable de su envejecimiento. Mediante este proceso las plantas fanerógamas (plantas con fruto) liberan las nuevas semillas del fruto permitiendo así su reproducción. Este ensayo se realizó en tomates para lo cual se colocaron cuatro tomates en cajas de 24x16x10 cm (3.84 l). Se hicieron cuatro grupos: control, 5 g, 10 g y 20 g de hueso carbonizado de aceituna. La temperatura se mantuvo a 21ºC y la humedad al 60%. Cada tres días se revisaron los tomates en busca de síntomas de maduración. En el día 34 los tomates se cortaron en dos piezas.

El aspecto exterior de los tomates era, en todos los caso bueno, pero en su interior se apreciaba que los tomates conservados con hueso carbonizado de aceituna, no presentaban crecimiento de radículas y conservaban la humedad y olor del tomate fresco. En el caso del control, el interior del tomate presentaba multitud de radículas, aspecto seco y sin el olor característico del tomate.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material de carbono **caracterizado** porque se parte de hueso de aceituna entero y comprende los siguientes pasos:

a) Lavado de la materia prima

b) Secado del material

c) Precalentamiento del material

d) Pirólisis-activación del material

e) Enfriado del material anterior en la misma atmósfera de la pirólisis durante un tiempo variable entre 1 hora y 24 horas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el precalentamiento se realiza a una temperatura entre 100ºC y 400ºC durante un tiempo variable entre 10 minutos y 3 horas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la pirólisis se realiza en atmósfera de Nitrógeno o dióxido de carbono o de cualquier gas del grupo de los gases nobles, o cualquier mezcla de estos gases.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 y 3 **caracterizado** porque la pirólisis se realiza a una temperatura comprendida entre 280ºC y 1000ºC o preferentemente entre 500ºC y 600ºC y durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y 3 horas.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 y 3 **caracterizado** porque el caudal de gas se mantiene entre 0,1 y 10 volúmenes de materia prima inicial por minuto.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo tanto en continuo como por lotes.

7. Material de carbón con grado de activación variable **caracterizado** por ser hueso de aceituna entero carbonizado que conserva exactamente la forma y propiedades mecánicas de la materia prima y que cumple las siguientes especificaciones:

- Densidad aparente entre 350 y 450 g/l
- Dureza ASTM superior al 95%
- Superficie específica (BET) entre 1 y 750 $m^2/g$
- Microporosidad (DR) entre $2{,}14x10^{-4}$ y 0,20 $cm^3/g$

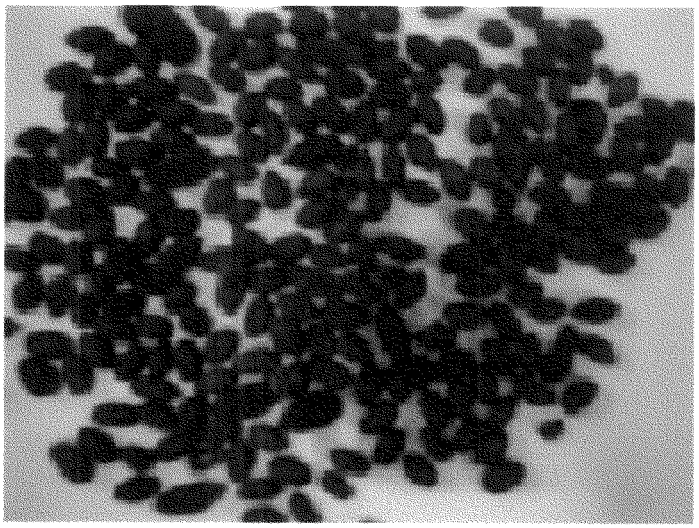


Figura 1

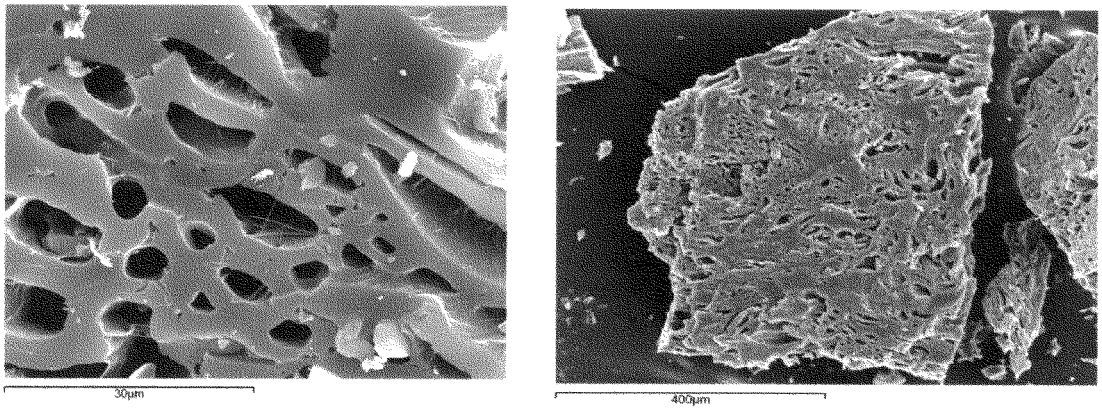



Figura 2

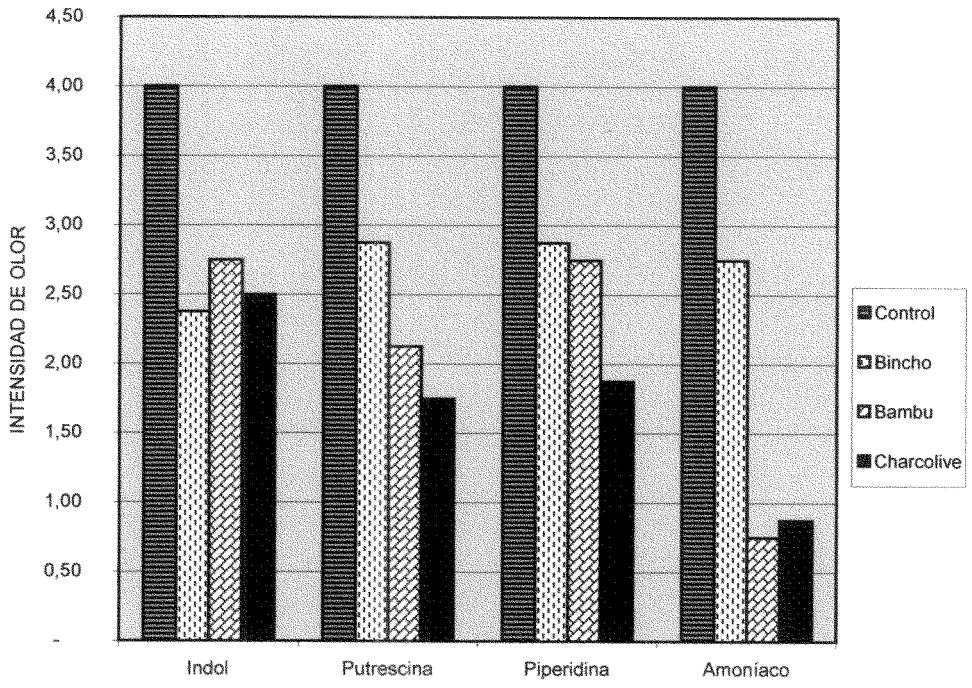

4,50
4,00
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
-
INTENSIDAD DE OLOR
Indol
Putrescina
Piperidina
Amoníaco
Control
Bincho
Bambu
Charcolive

Figura 3

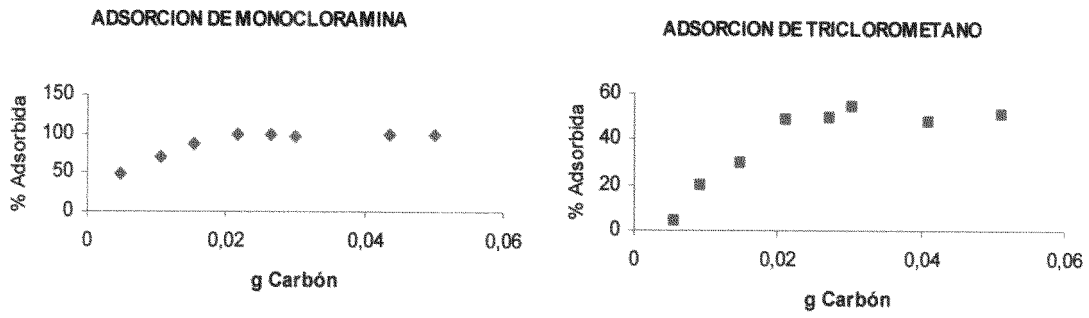



Figura 4

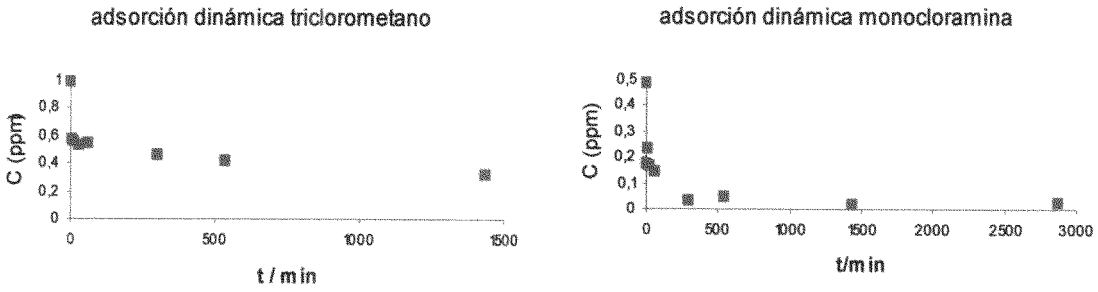



Figura 5

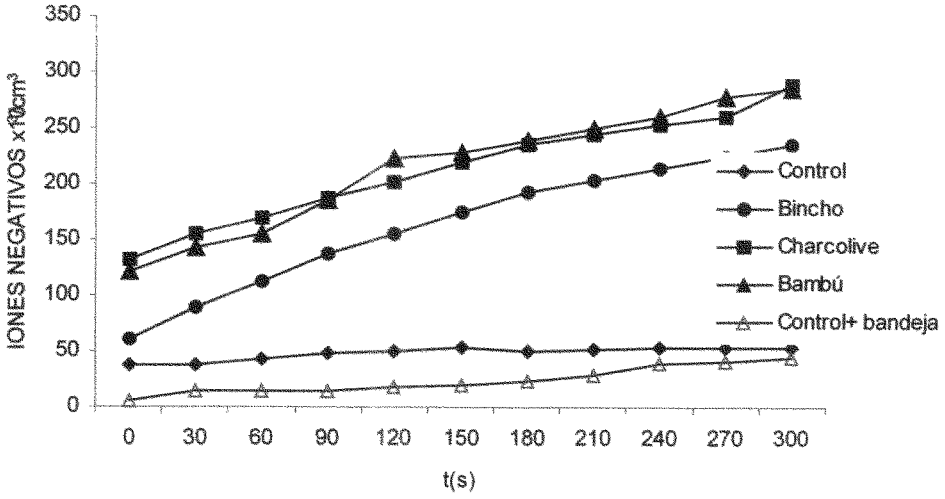



Figura 6

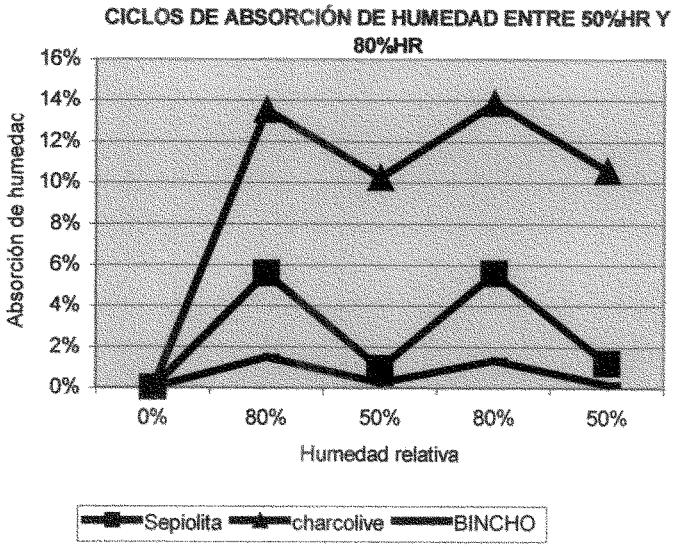



Figura 7

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 301 381

(21) Nº de solicitud: 200602212

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **17.08.2006**

(32) Fecha de prioridad:

# INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** ***C01B 31/08*** (2006.01)

## DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|---|---|---|
| A | ES 2078317 T3 (NORIT UK LTD) 16.12.1995, columna 2, línea 50 - columna 4, línea 58. | 1-7 |
| A | ES 2042961 T3 (SHELL INT RESEARCH) 16.12.1993, columna 3, línea 1 - columna 4, línea 20. | 1-7 |
| A | EP 0395353 A2 (SUTCLIFFE SPEAKMAN CARBONS LIM) 31.10.1990, página 2, línea 2 - página 3, línea 46; ejemplos 22-25. | 1-7 |
| A | US 6057262 A (DERBYSHIRE et al.) 02.05.2000, columna 2, línea 30 - columna 4, línea 47. | 1-7 |
| A | DE 19538373 A1 (BRAEUTIGAM JOERG) 17.04.1997, página 3, línea 50 - página 4, línea 59. | 1-7 |
| A | WO 2005080269 A2 (CECA SA; LE BEC REMI) 01.09.2005, páginas 4-8. | 1-7 |

**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 | Examinador | Página |
|---|---|---|
| 23.05.2008 | Mª J. de Concepción Sánchez | 1/1 |