

C02C 5/04 A01M5/00 C09B25/00, 19/00  
P.- 43.755  
JVW/TRC/AO

375455

17 FEB



Memoria descriptiva

375455

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de LINEN INDUSTRY RESEARCH ASSOCIATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en The Research Institute, Lambeg, Lisburn, Co.  
Antrim, Irlanda del Norte.

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION DERIVADA DE LA  
"HEMICELULOSA", (Clase Internacional C08b)



La invención se refiere a composiciones derivadas de la "hemicelulosa", y a métodos para su preparación.

La expresión "hemicelulosa" empleada ahora y en toda la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se considera que incluye los polisacáridos y poliurónidos del tipo que forman la principal proporción de las sustancias poliméricas asociadas a la celulosa, como por ejemplo en la mayoría de los materiales fibrosos celulósicos.

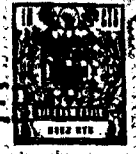
La presente invención proporciona una composición que es sustancial o totalmente insoluble en agua, y que comprende "hemicelulosa" con iones metálicos o semimetálicos incorporados en la misma.

Aunque los iones pueden estar simplemente soportados o retenidos en el interior de la "hemicelulosa", preferiblemente están formando un complejo o una sal con la misma. Preferiblemente también, la composición están en forma de un gel.

La composición proporcionada por la invención tiene numerosas aplicaciones, que dependen principalmente de los iones metálicos o semimetálicos incorporados en la hemicelulosa. Un empleo importante de la composición es como catalizador heterogéneo para reacciones tales como la hidrogenación, polimerización, degradación y oxidación, especialmente en los casos en que hasta ahora ha sido difícil soportar iones metálicos de una manera adecuada y satisfactoria. Para este empleo, la composición comprende preferiblemente hemicelulosa con iones de metales de transición incorporados en la misma, por ejemplo iones de cromo, manganeso, molibdeno, cobalto, níquel, hierro, platino, paladio, titanio o cobre.

375455

17 FEB



Otra aplicación de la composición es en agricultura y horticultura, como suministrador de oligoelementos esenciales (en trazas) para el desarrollo de las plantas y con fines de influir en el color de la flor, siendo una de las propiedades útiles de la composición para estos fines el que los iones metálicos o semimetálicos son temporalmente insolubilizados, y son puestos en libertad gradualmente a partir de la composición por acción microbiana y de la humedad, en lugar de ser lixiviados rápidamente de los estratos del suelo al que son aplicados, como ocurre con la mayoría de los agentes convencionales.

La composición puede comprender convenientemente gel de sílice o alúmina. Además, y particularmente cuando la composición va destinada a su empleo como catalizador, puede ser modificada si se desea, por ejemplo térmicamente, sometiéndola a temperaturas de más de 200°C, dependiendo el producto de esta modificación térmica de los iones metálicos o semimetálicos y del medio ambiente, o condiciones ambientales, tales como la temperatura y la atmósfera, bajo las que es tratada la composición. Por ejemplo, en aire a 760 mm. Hg y a aproximadamente 200°C, la composición comienza a descomponerse, hasta que a aproximadamente 500 a 600°C la hemicelulosa comprendida en la misma produce una estructura básica o elemental de carbono, que es estable hasta temperaturas relativamente altas. Al someter las composiciones que contienen gel de sílice o alúmina a temperaturas elevadas, a medida que se forma la estructura elemental de carbono, la descomposición de la hemicelulosa crea poros en el gel de sílice o la alúmina, dejando una estructura porosa con mayor área super



ficial, y puntos reactivos distribuidos homogéneamente, y fácilmente accesibles, para fines catalíticos y/o de absorción. Por medio de este tratamiento también es posible obtener una estructura de gel que tiene tamaños de poros deseables para su empleo en procedimientos químicos preferenciales o selectivos.

El efecto de las temperaturas elevadas sobre los iones metálicos o semimetálicos es mucho menos predecible, y depende fundamentalmente de ión metálico o semimetálico presente. Las composiciones que comprenden, por ejemplo, iones de manganeso o cobre, al ser sometidas a temperaturas superiores a  $500^{\circ}\text{C}$ , producen, un esqueleto carbonado con metal de manganeso o cobre, respectivamente, finamente soportados en toda la masa, mientras que las composiciones en que hay incorporados iones de cromo o de molibdeno producen el óxido respectivo soportado de modo homogéneo en toda la masa.

En algunos casos en los que la composición comprende alúmina o gel de sílice y en los que los iones metálicos o semimetálicos llegan a asociarse con el carbono en la estructura elemental o el esqueleto, es posible oxidar los carburos así formados, sometiéndolos, por ejemplo, a temperaturas elevadas bajo una atmósfera oxidante, dejando el respectivo metal o semimetal, o su óxido, soportado sobre la alúmina o el gel de sílice.

Otro aspecto de la modificación térmica es que al someter algunas composiciones a temperaturas elevadas es alterado el estado de oxidación de los iones metálicos incorporados en las mismas, lo que en general se pone de manifiesto por cambios de color, y particularmente en lo

375455

17 FEB



que se refiere a iones de metales de transición, por ejemplo iones de cromo. Este aspecto es importante, ya que pueden obtenerse iones metálicos en varios estados de oxidación, en concentración más elevada y dispuestos más homogéneamente de lo que hasta ahora ha sido posible sobre soportes tales como alúmina o gel de sílice.

La invención proporciona también un método para preparar la composición de referencia, método que comprende las operaciones de añadir a una disolución de hemicelulosa, preparada disolviendo hemicelulosa en una disolución alcalina, una sal de un metal o semimetal distinta de una simple sal de metal alcalino, y reduciendo el pH de la disolución, si es necesario, para causar la precipitación de la composición, y separar a continuación el precipitado del líquido que sobrenada.

La expresión "sal simple de metal alcalino" quiere decir una sal en la que los cationes son únicamente iones de metales alcalinos y los aniones contienen sólo radicales no metálicos, tales como los cloruros de sodio y de potasio, y los nitratos de sodio y de potasio. Las sales tales como el permanganato de potasio y el cromato de potasio, en las que los aniones contienen radicales metálicos, no están comprendidas en el significado de dicha expresión, y naturalmente son particularmente útiles en el método de la invención.

Preferiblemente, la composición es filtrada, o centrifugada lavada y secada, efectuándose convenientemente el secado calentando la composición filtrada o centrifugada a una temperatura de aproximadamente 100°C.

Preferiblemente también, la sal metálica o



semimetálica citada es añadida a la disolución en forma de disolución.

5 La reducción de pH de la disolución puede ser efectuada de cualquier manera conveniente, por ejemplo por adición a la misma de un ácido tal como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, o haciendo pasar a su través un gas ácido, tal como dióxido de carbono o dióxido de azufre.

10 En las industrias textiles, de pasta de madera y relacionadas, en las que se emplean materiales fibrosos celulósicos naturales, estos materiales son tratados con frecuencia químicamente con el fin de eliminar las impurezas asociadas a la celulosa. Muchas veces, este tratamiento químico comprende la ebullición del material natural  
15 en una disolución alcalina, con lo que la mayoría de las impurezas, incluyendo la hemicelulosa, son disueltas, facilitándose con ello su separación de la celulosa insoluble. La disolución alcalina resultante, una vez separada de la celulosa, es desechada en general como efluente. No obstante, su alto contenido en materia orgánica, procedente sobre todo de la hemicelulosa presente, hace que el efluente tenga un elevado factor de Demanda biológica de oxígeno, particularmente si el material natural lleva una gran proporción de impurezas, como es el caso del lino,  
20 en que el factor puede alcanzar un valor de 12.000 mg/l.  
25

Aun cuando estas disoluciones alcalinas y los efluentes que las contienen han sido considerados hasta ahora en general como molestos, y han creado problemas en cuanto a su eliminación satisfactoria, son fuentes particularmente adecuadas de hemicelulosa para la presente in  
30

375455

17 FEB



5 vención. Además, y aunque no es un objeto primordial de la presente invención el hacerlo, el empleo de la "hemicelulosa" obtenida de estas fuentes reduce el contenido en materia orgánica, y por tanto su factor de D.B.O. (demanda biológica de oxígeno), disminuyendo así los problemas de su eliminación. No obstante, ha de tenerse en cuenta que para la presente invención puede emplearse igualmente la hemicelulosa derivada de otras fuentes.

10 Si se desea, pueden emplearse fuentes baratas de la disolución de sal metálica o semimetálica para obtener la composición, siendo de particular utilidad a este respecto los efluentes del decapado de metales o la lixiviación de menas.

15 Se preparan convenientemente composiciones que comprenden alúmina o gel de sílice por adición de silicato de sodio o una sal de aluminio antes de la precipitación del derivado de "hemicelulosa", o alternativamente, en el caso de composiciones que comprende gel de sílice, después de su aislamiento, la composición de hemicelulosa/metal o semimetal puede ser disuelta en silicato de sodio y después coprecipitada con gel de sílice por acidificación.

25 En el curso del trabajo de la presente invención se comprobó que en los casos en que la disolución alcalina es acidulada, el rendimiento podía ser aumentado añadiendo a la disolución, antes o después de su acidificación, o durante la misma, al menos un agente de reticulación de la clase que se describe más adelante.

30 La clase de agente de reticulación se define como reactivo para los grupos de hidroxilo comprendidos



en las cadenas principales o laterales de la molécula de "hemicelulosa". Los ejemplos adecuados de estos agentes incluyen el formaldehído y el óxido de etileno. La eficacia del agente de reticulación puede ser aumentada calentando la disolución después de la adición del mismo.

En una primera realización preferida de este aspecto de la invención, el pH de la disolución es ajustado en el intervalo de 4 a 6, y después se añade a la misma una disolución del agente de reticulación. Después se hace que el pH caiga en el intervalo de 1'5 a 2'5 para llevar a cabo la precipitación.

En una segunda realización preferida de este aspecto de la invención, una disolución del agente de reticulación es añadida inicialmente a la disolución alcalina, llevándose después el pH de la disolución a un valor en el intervalo de 1'5 a 2'5.

El agente de reticulación puede emplearse, si se desea, cuando con la hemicelulosa han de coprecipitarse alúmina o gel de sílice. También se obtiene un mayor rendimiento.

El mecanismo por el que el agente de reticulación permite obtener mayores rendimientos, en comparación con los métodos en los que no se emplea este agente, no está plenamente comprendido. No obstante, se considera que el peso molecular efectivo de los polímeros de "hemicelulosa" o fragmentos de la misma, presentes en la disolución alcalina, es un factor determinante en el procedimiento de precipitación, y se cree que el agente sirve para reticular los polímeros o fragmentos, aumentando con ello el peso molecular efectivo hasta un valor superior

375455

17 FEB



al crítico para la precipitación. Se cree que esta acción de reticulación es particularmente importante cuando la hemicelulosa, o la entidad que contiene hemicelulosa, ha sido hervida en la disolución alcalina, y como resultado de este tratamiento las cadenas de polímero de "hemicelulosa" han sido degradadas o rotas en cierto grado (lo que en general implica el desprendimiento de las cadenas laterales de xilano), de modo que se reduce efectivamente el peso molecular de las mismas hasta un valor inferior al crítico para la precipitación.

Otras ventajas conseguidas empleando el agente de reticulación, además de un mejor rendimiento, son las siguientes:

- a. el precipitado es aislado más fácilmente por filtración;
- b. el precipitado seco es convertido más fácilmente en forma pulverulenta, y
- c. el producto tiene una mayor área superficial, un factor importante cuando ha de emplearse para fines catalíticos o de absorción.

En el transcurso de posterior trabajo acerca de la invención, se disolvió hemicelulosa en hidróxido de amonio, y se precipitó un gel a partir de la misma por adición de una sal de metal de transición.

Se prefiere disolver la hemicelulosa en hidróxido de amonio en exceso, y extraer el exceso antes de la adición de la sal de metal de transición, por ejemplo por ebullición o evaporación.

En el caso de que la hemicelulosa adquiriera al



5 alguna coloración y lleve este color a la disolución de hemicelulosa/hidróxido de amonio, la disolución puede ser de colorada empleando carbón vegetal activado, siendo éste después extraído, por ejemplo por filtración, antes de la adición de la sal de metal de transición.

Después de la precipitación, el gel puede ser aislado y después secado, por ejemplo calentándolo a 80-100°C.

10 De modo conveniente, el gel puede ser mantenido sobre un soporte para el mismo, por ejemplo sobre gel de sílice, sobre alúmina, pómez, tierra de diatomeas y amianto. Esto puede conseguirse secando el soporte calentándolo, por ejemplo, a 100-200°C, enfriándolo en presencia de un agente deshidratante tal como pentóxido, de fósforo, 15 y después añadiéndolo a la disolución de hemicelulosa/hidróxido de amonio, de tal modo que al menos una parte de la disolución es absorbida, añadiéndosele después una disolución de la sal de metal de transición.

20 También puede efectuarse la modificación del gel. Las sales de metales de transición que han demostrado ser particularmente adecuadas en este aspecto de la invención incluyen el sulfato de cromo, cloruro de cobalto, sulfato de manganeso, sulfato de cobre, sulfato de níquel y sulfato ferroso.

25 Para evaluar la efectividad catalítica de las composiciones proporcionadas por la presente invención, fueron tratados efluentes líquidos que tenían un contenido orgánico oxidable haciendo, o permitiendo, que una corriente de oxígeno, o de gas que contiene oxígeno, circule a través del efluente en presencia de una composi- 30

375455

17 FEB. 19



ción según la invención.

5 Por consideraciones económicas se prefiere emplear aire como gas que contiene oxígeno, haciéndose pasar el aire a través del efluente por medio de técnicas conocidas de aireación.

10 La composición puede ser mantenida por medios de soporte en el sitio por el que pasa el oxígeno o gas que contiene oxígeno, o puede ponerse en suspensión, preferiblemente en forma de polvo, en el efluente, y dejar que se difunda libremente en el sitio por el que circula el gas oxidante, por ejemplo por medio de una técnica de lecho fluidizado.

15 En este sistema de tratamiento se prefiere emplear composiciones que llevan iones de metales de transición, o composiciones que han sido modificadas, por ejemplo, por el procedimiento térmico antes citado.

20 Para conseguir una oxidación más eficiente del efluente se prefiere tratar éste a temperaturas elevadas; es decir, si el efluente es un líquido, o lo contiene, que ha sido calentado antes de ser desechado, el tratamiento es efectuado preferiblemente mientras el efluente está aún a una temperatura elevada. Se comprende, no obstante, que si es económicamente viable, el efluente puede ser calentado únicamente, o adicionalmente, para el procedimiento de tratamiento.

La invención será ilustrada además por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

30 A 1 litro de efluente procedente de un descru



dado alcalino de lino fresco se añadieron 100 ml. de una disolución de permanganato de potasio al 3%, y después 15 ml. de ácido sulfúrico al 50%, para reducir el pH a 2, formándose un precipitado negro gelatinoso.

5

#### EJEMPLO 2

A 1 litro de un efluente similar al empleado en el Ejemplo 1 se añadieron 100 ml. de una disolución de permanganato de potasio al 6%, y después 7 ml. de ácido sulfúrico del 50%, para reducir el pH a 5, formándose un precipitado negro gelatinoso.

10

#### EJEMPLO 3

A otro litro de efluente se añadieron 100 ml. de disolución de permanganato de potasio al 30%. Se formó un gel negro sin necesidad de acidulación.

15

Los productos de los ejemplos 1 a 3 fueron filtrados, lavados y secados, dando geles negros brillantes de "hemicelulosa" con iones de manganeso incorporados en la misma. El análisis gravimétrico dió un contenido de manganeso de aproximadamente 40%.

20

#### EJEMPLO 4

El efluente procedente de un descrudado fué tratado añadiéndole una disolución de sulfato ferroso. Se formó un precipitado gelatinoso que fué filtrado y secado. Este fel comprendía fundamentalmente "hemicelulosa" con iones ferrosos incorporados en la misma, pero contenía hidróxido básico de hierro como impureza. No obstante, y a

25

375455

17 FEB.



pesar de la impureza, el gel era adecuado para su empleo como fuente de hierro para usos agrícolas y hortícolas.

EJEMPLO 5

5 El efluente procedente de un descruado alcali-  
no de lino verde en fibra fué tratado añadiéndole una diso-  
lución de cloruro de calcio. Se observó la formación inme-  
diata de un gel, y se añadió más cloruro de calcio hasta  
que ya no se produjo más gel. El gel fué después filtra-  
10 do, separándolo así del líquido que sobrenadaba, lavado va-  
rias veces con agua, secado y triturado hasta formar peque-  
ños trozos.

EJEMPLO 6

15 5 g. de gel seco de "hemicelulosa" fueron añadi-  
dos a 800 ml. de una disolución de carbonato de sodio al  
1%, con agitación, hasta quedar completamente disuelto. 3 g.  
de cromato de potasio fueron disueltos en 5 ml. de agua, y  
la disolución resultante fué añadida a la disolución alcali-  
20 lina de hemicelulosa, con agitación perfecta. A la disolu-  
ción combinada se añadió ácido sulfúrico 10N hasta que se  
hubo conseguido una precipitación completa. El gel precipi-  
tado fué separado después del líquido que sobrenadaba, y  
lavado, filtrado y secado.

25

EJEMPLO 7

A 10 litros del efluente producido hirviendo fi-  
bra de lino verde o crudo se añadieron 200 ml. de ácido  
sulfúrico concentrado, y después 1 litro de formaldehido  
30 al 40% (agente de reticulación), y la mezcla fué manteni-

3754557 FEB. 1970



da a ebullición durante 2 horas. Se añadieron 50g. de molibdato de sodio, y la ebullición se continuó durante 1 hora más. Fué precipitado un complejo de molibdeno/hemicelulosa añadiendo 100 ml. de ácido sulfúrico concentrado. El precipitado fué filtrado, lavado y secado, produciendo 120 g. de un sólido verde amarillento.

La mitad del precipitado fué disuelta en 300 ml. de silicato de sodio (50%Tw) y precipitó un cogel de gel de sílice/molibdeno hemicelulosa añadiendo 50 ml. de ácido sulfúrico al 12% para llevar el pH a 1.5. Este precipitado fué filtrado, lavado y secado, produciendo 300 g. de material sólido.

La mitad de este último material fué modificada térmicamente a 500°C, produciendo óxido de molibdeno soportado finamente en toda la masa del gel de sílice.

#### EJEMPLO 8

A 1 litro de un efluente similar al empleado en los Ejemplos 1 a 3 se añadieron 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado, y después 50 ml. de silicato de sodio (50%Tw) y 300 ml. de permanganato de potasio al 10% en peso/volumen. Después de una completa agitación, se añadieron 50 ml. de ácido sulfúrico de 10% en peso/volumen para causar la gelificación. El gel fué envejecido durante 5 horas y después puesto en suspensión en agua, filtrado y lavado. Una vez secado a 90°C, el gel fué lavado y secado de nuevo. La producción fué de 75 g. de un gel negro de aspecto cristalino, que tenía un área superficial de 100-200 m<sup>2</sup>/g., y un contenido de manganeso del 15%.

La mitad de este gel fué modificada térmica-

375455

17 FEB.



mente calentándolo a 500°C durante 3 horas en un horno de mufla. La efectividad catalítica de los productos no modificados y los modificados térmicamente de este Ejemplo fué evaluada por el procedimiento expuesto en el Ejemplo 11.

5

EJEMPLO 9

40 g. de hemicelulosa fueron puestos en suspensión en 2 litros de agua destinada, y se añadió amoníaco suficiente para disolver la hemicelulosa en suspensión. El amoníaco en exceso fué eliminado por ebullición, y a la disolución hirviendo se añadió carbón vegetal decolorante. La disolución fué filtrada y dividida en porciones de 250 ml., que fueron tratadas respectivamente como sigue:

10

15

20

25

30

- a. Fueron añadidos 100 ml. de sulfato de cobre al 5%, produciéndose un gel verde translúcido. Después de su lavado y secado, el análisis termogravimétrico dió un contenido de cobre de 13'5%.
- b. Se añadieron 60 ml. de sulfato de cobalto al 5%, produciéndose un gel translúcido de color rosa.
- c. se añadieron 90 ml. de cloruro de manganeso al 5%, produciéndose un gel blanco translúcido.
- d. se añadieron 70 ml. de sulfato de cromo al 5%, produciéndose un gel azul translúcido. Tenía un contenido de cromo de 12'5%.
- e. se añadieron 95 ml. de sulfato de níquel al 5%, produciéndose un gel verde translú-

375455 17 FEB.



cido.

f. se añadieron 50 ml. de sulfato ferroso al 5%, produciéndose un gel translúcido de color ámbar. Contenía 12% de Fe.

5 EJEMPLO 10

Se añadió gel de sílice de malla de 74 a 149 micras a 250 ml. de disolución de hemicelulosa en amoníaco, hasta que toda la disolución de hemicelulosa fué absorbida sobre el gel de sílice. Se añadieron 100 ml. de sulfato de cromo al 10%, y el gel azul sobre soporte resultante fué lavado y secado, produciéndose un gel verde aparentemente homogéneo. La modificación térmica produjo los cambios siguientes de color.

15                   200°C - verde manzana  
                      300°C - pardo amarillento  
                      500°C - amarillo brillante  
                      600°C - anaranjado  
                      700°C - verde guisante  
                      1000°C - verde oscuro.

20

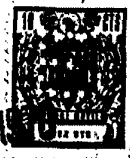
EJEMPLO 11

Fueron aislados tres lotes de efluente derivado de un descrudado de lino y de diferentes valores de Demanda de oxígeno biológica (D.B.O.). El primero fué tratado durante cinco horas haciendo pasar aire a su través en presencia del producto no modificado del Ejemplo 8 (Catalizador A), siendo los otros dos tratados durante 3 horas de modo similar, primero en presencia del catalizador A, y en segundo lugar en presencia del producto modificado térmicamente del Ejemplo 8 (Catalizador B).

30

375455

17 FEB 1970



Los resultados de estos tratamientos se exponen en la tabla siguiente.

Estructura del catalizador	Tiempo de tratamiento h.	Efluente			Velocidad de reducción de la D.B.O.
		pH	D.B.O. inicial	D.B.O. final	Mg./l./h.
A	5	11	11,600	7,800	760
A	3	11	2,200	2,000	66
B	3	11	2,200	1,300	133
A	3	11	650	500	50
B	3	11	650	350	100

15

El tratamiento del efluente por simple paso de aire a su través en ausencia de catalizador A ó B no tuvo efecto alguno sobre los respectivos valores de D.B.O.

20

Se observará que no se pretende limitar la invención solamente a los anteriores ejemplos, siendo posibles muchas variaciones, que fácilmente pueden idear los expertos en la técnica, sin apartarse del objeto de la invención, definido por las reivindicaciones anexas.

25

Así, por ejemplo, se observará que pueden prepararse composiciones que comprenden iones semimetálicos y iones metálicos distintos de los descritos en los ejemplos anteriores.

30

Además, las composiciones pueden transformarse en gránulos o ser convertidas en tabletas. En el caso

375455 14 J



5 del procedimiento que implica una disolución de hemicelulosa/hidróxido de amonio, las composiciones pueden ser preparadas fácilmente en forma de fibra o de película por extrusión de la disolución en un baño de la disolución de la sal del metal de transición.

10 La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, el 16 de Enero de 1.969, bajo el número 2605/69, 15 de Agosto de 1.969, Nº 40.819/69 y Nº 40.820/69, 13 de Diciembre de 1.969, Nº 60.885/69 y 1 de Enero de 1.970, Nº 114/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un método de preparar una composición derivada de la "hemicelulosa", que comprende las operaciones de añadir a una solución de "hemicelulosa", preparada disolviendo "hemicelulosa" en una solución alcalina, una sal metálica o semi-metálica, diferente de una sal simple de metal alcalino, y reducir el pH de la solución, si es necesario, para originar la precipi-

*h.f.*

375455

17 FEB



tación de la composición y, subsiguientemente separar el precipitado del licor que sobrenada en la misma.

5 2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual el precipitado es filtrado o centrifugado, lavado y secado.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el cual el precipitado es secado por calentamiento a una temperatura de unos 100°C.

10 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la sal metálica o semi-metálica es añadida a la solución en forma de solución.

15 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la solución de "hemicelulosa" es la solución que resulta de ebullición alcalina de materiales fibrosos celulósicos, naturales, o es un efluente que comprende tal solución.

6.- Un método según la reivindicación 5, en el cual la solución de "hemicelulosa" es la solución resultante del descrudado de lino, o es un efluente que comprende tal solución.

20 7.- Un método según la reivindicación 4, en el cual la solución de dicha sal metálica o semi-metálica es el efluente procedente de una instalación de decapado metálico o de lixiviación de minerales.

25 8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual es añadido silicato de sodio o una sal de aluminio a la solución de "hemicelulosa", y es coprecipitada con la "hemicelulosa" como gel de sílice o como hidróxido de aluminio.

30 9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el precipitado, después de

*hsp.*



la separación, es disuelto en una solución de silicato sódico y es subsiguientemente coprecipitado con el silicato sódico por acidificación, siendo precipitado el silicato sódico como gel de sílice.

5 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual dicha solución de "hemicelulosa" es acidificada y en el cual, antes, durante o después de dicha acidificación, es añadido a la misma al menos un agente de reticulación del tipo descrito en la memoria.

10 11.- Un método según la reivindicación 10, en el cual el pH de la solución es ajustado para que esté comprendido entre 4 y 6, una solución del agente de reticulación es añadida a la misma, y el pH es subsiguientemente situado en la gama de 1,5 a 2,5 para efectuar la precipitación.

15 12.- Un método según la reivindicación 10, en el cual una solución del agente de reticulación es añadida a la solución de la "hemicelulosa"; siendo situado a continuación el pH de la solución dentro de la gama de 1,5 a 2,5 para efectuar la precipitación.

20 13.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la cual dicho agente de reticulación es formaldehído u óxido de etileno.

25 14.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la solución de "hemicelulosa" es preparada disolviendo "hemicelulosa" en solución de hidróxido amónico, siendo efectuada la precipitación añadiendo a la misma una solución de sal de metal de transición.

30 15.- Un método según la reivindicación 14, en

*Ref.*

375455

17 FEB



el cual la "hemicelulosa" es disuelta en hidróxido de amonio en exceso, siendo retirado el exceso antes de la adición de la solución de sal de metal de transición.

5 16.- Método según las reivindicaciones 14 a 15, en el cual es eliminada cualquier decoloración de dicha solución de "hemicelulosa" utilizando carbón vegetal activado.

10 17.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el cual el precipitado es formado sobre un material de soporte tal como gel de sílice, alúmina, pómez, tierra de diatomeas o amianto, siendo secado el material de soporte calentando a 100-200°C, enfriado en presencia de un agente de deshidratación y añadido a la solución de "hemicelulosa", de tal manera que al menos una  
15 porción de la solución sea absorbida por el mismo, siendo añadido al mismo a continuación la solución de sal de metal de transición.

20 18.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el cual la solución de sal de metal de transición es una solución de una o más de las sales seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de cromo, cloruro de cobalto, sulfato de manganeso, sulfato de cobre, sulfato de níquel y sulfato ferroso.

25 19.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el cual el precipitado es termicamente modificado después de la separación.

30 20.- Un método de tratar efluentes que tienen un contenido orgánico oxidable, que comprende las operaciones de hacer o permitir que una corriente de oxígeno o de gas que contiene oxígeno fluya a través de la misma, en

3754557 FEB



presencia de una composición de materia obtenida según -  
cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

21.- Un procedimiento según la reivindicación  
20, en el cual dicho gas que contiene oxígeno es aire.

5 22.- Un procedimiento según las reivindicacio-  
nes 20 ó 21, en el cual dicha composición es mantenida por  
medios de soporte en la trayectoria de flujo de dicho oxí-  
geno o gas que contiene oxígeno, o está en forma pulveru-  
lenta y le es permitido difundirse libremente en dicha -  
10 trayectoria de flujo.

23.- Un método de preparar una composición  
derivada de la "hemicelulosa".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de ventidos hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 FEB. 1970

Alberto de Eizaburu  
P. A. For Podes *Wta*

11-2-70

FBG.

*hsp.*