

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 446.216	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 18-3-1976	

P.- 62.667

941/Sv/Z/
8844 S 8844

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (21) NUMERO PV 1867-75	(22) FECHA 20-3-75	(23) PAIS Checoslovaquia
--	-----------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01D; B01J/C22B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE DAR RIGIDEZ A UNA BIOMASA"

(71) SOLICITANTE (S)
ČESKOSLOVENSKÁ KOMISE PRO ATOMOVOU ENERGIÍ

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Slezská ul. 9, Praga, Checoslovaquia

(72) INVENTOR (ES)
Václav VOTÁPEK, Eduard MARVAL, Karel ŠTAMBERG y Rudolf JÍLEK CSc.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención se refiere a un método de tratar micelios de hongos, tales como, por ejemplo, de la cepa *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus ochraceus* 638, *Streptomyces aureofaciens* y *Mycelium sterilium* Nº 80, cuyos micelios son adecuados para la retención de metales tales como, por ejemplo, uranio, radio y plomo, a partir de soluciones de los mismos; un micelio, bien sea en la forma seca o en la forma nativa, se pone en contacto, bajo agitación en un medio de dispersión líquido, con componentes polimerizables, así como, preferiblemente, con una sustancia tensioactiva, sobre la que surgirán, mediante una reacción mutua entre los mismos, en condiciones seleccionadas adecuadamente, gránulos sólidos del micelio rigidizado. Los tipos adecuados de los componentes polimerizables constituyen el objeto de la solicitud de patente española en tramitación número 411.307.

El método hasta ahora conocido de rigidificar micelios de acuerdo con la solicitud de patente española en tramitación 411.607, se basa en una polimerización en bloque del tipo de adición o de condensación, de la mezcla de reacción, y en un ajuste de la granulometría del micelio rigidificado resultante, mediante trituración y tamizado.

Una desventaja de tal procedimiento puede verse en la aparición de una proporción de polvo fino relativamente elevada, en un espectro de tamaños de partícula relativamente amplio, en la necesidad de un procedimiento tecnológico de varias etapas y, desde el punto de vista higiénico, en una indeseable molestia debida al polvo fino, durante las operaciones de trituración y tamizado.

Un objeto de la presente invención es eliminar o,

por lo menos, mitigar, las desventajas de la técnica anterior que se han expuesto en lo que antecede, y proporcionar un método para rigidificar una biomasa y, en particular, micelios de hongos, para ser utilizados en la retención de metales, tales como, por ejemplo, uranio, radón y plomo, a partir de soluciones de los mismos, cuyo método, de acuerdo con la invención, comprende introducir la biomasa, bajo agitación, en un medio de dispersión, aglomerar más la dispersión hasta la forma granulada mediante la adición sucesiva a ésta de una solución de componentes rigidificadores y, por lo menos, un agente tensioactivo en un disolvente que no sea mixcible con el medio de dispersión, y rigidificar los gránulos mediante el ajuste de las condiciones de reacción, tales como tiempo de reacción, una temperatura de 70°C por lo menos, y un aditivo de catalizador.

Como resulta del anterior resumen de la invención, ésta se basa en la dispersión de un micelio seco o nativo, bajo agitación, en un medio no polar, es decir un medio de dispersión, y en aglomerar la dispersión mediante la adición sucesiva a ésta de una solución de componentes de rigidificación y un agente tensioactivo en un disolvente polar; finalmente, sigue el ajuste de las condiciones de reacción, tales como la adición de un catalizador y la elevación de la temperatura, lo que conduce a la reacción de polimerización o de rigidificación. Los aglomerados se vuelven sucesivamente de mayor resistencia mecánica y, después de un intervalo de tiempo previamente determinado, estos pueden ser aplicados directamente como sorbente sólido para algunos usos técnicos, tales como, por ejemplo,

en una instalación de columna. Es importante y, desde el punto de vista tanto técnico como económico, significativo, que substancialmente todo el procedimiento de aglomeración y de rigidificación tenga lugar en una sola instalación tecnológica, y que mediante la debida elección de las condiciones de reacción, tales como velocidad de rotación del agitador, forma del agitador y recipiente de reacción, velocidad de adición de los componentes de reacción, o similares, pueda influirse hasta un grado considerable sobre la composición granulométrica del producto final.

El aspecto característico de este nuevo método, por el cual se distingue de los procedimientos conocidos de aglomeración o granulación, respectivamente, (véase, por ejemplo, D. Knacke, H. Pohl, Chem. Ing. Tech. 31, n.º 1, 50, 1959 - Granulating Plant; J.P. Corney, Brit. Chem. Eng., 8 N.º 6, 405, 1963 - Granulating Processes) así como de los conocidos procedimientos de policondensación y polimerización en perlas (véase, por ejemplo, R. Griessbach, Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie-Verlag Berlin, 1957), consiste en la aglomeración de un sólido, preferiblemente micelio pulverizado, en una fase continua líquida, lo que significa en el medio de dispersión. Las operaciones individuales del procedimiento total durante el cual se obtienen gránulos de un micelio rigidificado o reforzado, por ejemplo, mediante resina de urea formaldehído, se pueden caracterizar de la manera siguiente:

(a) La dispersión del micelio pulverizado en seco de la cepa *Penicillium chrysogenum*, bajo agitación, en un disolvente orgánico no polar, tal como, por ejemplo, xileno, clorobenceno o similares; el micelio resulta finamente dis-

persado dentro del volumen total de fase líquida. (A este fin, ha de seleccionarse un disolvente tal, que su punto de ebullición corresponda aproximadamente o sea ligeramente superior, a la temperatura necesaria para el debido transcurso de la reacción de rigidificación; siendo deseable, asimismo, que su peso específico no sea demasiado diferente del del micelio, o del volumen específico de los aglomerados).

(b) Aglomeración de las partículas de micelio mediante la adición sucesiva a éstas, bajo agitación, de una solución acuosa de urea y de agentes tensioactivos, tales como, por ejemplo, dietanolamida de un ácido graso superior; el margen de tamaños del aglomerado, comprendido entre 0,01 y 5 mm, viene dado, sobre todo, por el número de revoluciones del agitador y por la cantidad de solución acuosa o, respectivamente, por su concentración y la velocidad de adición de la misma.

(c) El calentamiento de la mezcla de reacción (que tiene lugar parcialmente de manera simultánea con la aglomeración) y la adición de catalizador, es decir solución acuosa de cloruro férrico, manteniendo simultáneamente el punto de ebullición del disolvente orgánico.

(d) Terminación de la reacción de polimerización y separación de los gránulos desde la fase orgánica o desde el medio de dispersión, respectivamente.

Comparando el procedimiento de acuerdo con la presente invención, con el procedimiento que constituye el objeto de la solicitud de patente española en tramitación 411.607, en la que el procedimiento comprende varias operaciones tecnológicas independientes (es decir, mezclado de

los componentes más polimerización, curado en un secador, trituración, tamizado) efectuadas cada una de ellas en una instalación particular, resulta evidentemente un efecto nuevo y superior, lo que significa, desde el punto de vista de la proporción de polvo fino, una reducción al mínimo, una productividad más elevada y una simplificación del programa tecnológico, así como, desde el punto de vista de la forma geométrica, y del tamaños de las partículas de producto, que sean más adecuadas para las aplicaciones técnicas.

Los siguientes ejemplos se dan a título de ilustración solamente, sin que, sin embargo, limiten la invención a los detalles específicos de los mismos.

EJEMPLO I

Una cantidad de 560 g de xileno se colocó en un matraz Keller de 1500 ml de capacidad, equipado con un agitador de velocidad regulables, un embudo de separación continua y un condensador de reflujo. Bajo agitación constante a 350 r.p.m., se añadió subsiguientemente al xileno, una cantidad de 240 g de micelio finamente triturado y seco, de la cepa *Penicillium Chrysogenum*. La suspensión así obtenida se calentó, seguidamente, hasta una temperatura de unos 60°C, después de los cual se añadió a ésta una solución que comprendía 50 g de urea, 0,2 g de dietanolamida de un ácido graso superior, y 150 g de solución acuosa de formaldehído al 37%; la adición se realizó con simultáneo calentamiento del volumen de reacción, de tal manera que cesara después de haberse alcanzado el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Dentro de otro periodo de 10 minutos, se completó

el volumen de reacción mediante la adición a éste, gota a gota, de una solución de 2 g de cloruro férrico en 10 g de agua. Los valores de la mezcla azeotrópica en ebullición condensados en el condensador, descendieron al embudo de separación continua, desde el cual se devolvió el xileno separado al matraz de reacción, mientras que la fase acuosa se descargó. Después de que se hubo alcanzado la temperatura de 135°C, la reacción estaba acabada. La mezcla de reacción se enfrió, seguidamente, y el micelio reforzado en forma de gránulos de un tamaño comprendido entre 0,3 y 0,5 mm, se separó a través de un equipo de filtración encapsulado. El rendimiento fue de 285 g de producto, es decir, sorbente, que tenía una capacidad de sorción para el uranio que ascendía a 95,4 mg/g.

(La capacidad de sorción para el uranio se determinó mediante el siguiente procedimiento estático: 1 g de sorbente seco se agitó durante 16 horas en un frasco de medicamentos de polietileno, de 250 ml, junto con 100 ml de solución de $UO_2(NO_3)_2$, que tenía una concentración de uranio de 1 g por litro; la capacidad de sorción se calculó sobre la base de la pérdida de uranio en la solución. La capacidad de sorción se determinó, también, de la misma manera, con los productos resultantes de los ejemplos restantes).

EJEMPLO II

En un matraz Keller de 150 ml, provisto, de manera similar que en el Ejemplo I, con un agitador, un embudo de separación y un condensador de reflujo, se colocó una

cantidad de 560 g de xileno. Sucesivamente, se añadió al xileno, agitando a 350 r.p.m., una cantidad de 240 g de micelio finamente triturado y seco, de la cepa *Penicillium Chrysogenum*. La suspensión así formada se calentó hasta una temperatura de unos 60°C, después de lo cual se añadió, sucesivamente, a la mezcla de reacción, una solución que comprendía 50 g de urea, 0,1 g de dietanolamida de un ácido graso superior, y 150 g de formaldehído del 37%.; ésta se calentó simultáneamente, de tal manera que la adición de la solución anteriormente mencionada pudiera cesar después de que la mezcla de reacción había alcanzado su punto de ebullición. Dentro de los siguientes 10 minutos, se añadió, gota a gota, una solución de 2 g de cloruro férrico en 10 g de agua, mientras que la mezcla de reacción se calentó adicionalmente hasta 135°C, después de lo cual se enfrió y se separaron de ella los gránulos de micelio reforzados.

El producto, que tenía un peso de 285 g y un tamaño de gránulo de 0,75 - 1,0 mm, mostraba una capacidad de sorción para el uranio, que ascendía a 90,5 mg/g.

EJEMPLO III

Una cantidad de 560 g de xileno se colocó en un matraz de reacción Keller, de 1.500 ml, equipado con un agitador, un embudo de separación y un condensador de reflujo, después de lo cual, bajo agitación a 600 r.p.m., se añadió sucesivamente al xileno una cantidad de 240 g de micelio finamente triturado y seco de la cepa *Penicillium Chrysogenum*. La suspensión así formada se calentó, seguidamente, hasta 60°C y se añadió sucesivamente a la mezcla de reacción una

solución de 50 g de urea, 0,2 g de dietanolamida de un ácido graso superior, y 150 g de formaldehído del 37 por ciento; ésta se calentó simultáneamente hasta su punto de ebullición, una vez que se hubo interrumpido la adición de la solución. Durante el siguiente periodo de 10 minutos, se añadió, gota a gota, una solución de 2 g de cloruro férrico en 10 g de agua; se continuó calentando la mezcla de reacción hasta la temperatura de 135°C, después de lo cual ésta se enfrió y se separaron los gránulos de micelio reforzado. El rendimiento era un producto que tenía el peso de 285 g y un tamaño de gránulo de 0,1 a 0,25 mm, y cuya capacidad de sorción para el uranio ascendía a 98,6 mg de uranio por 1 g.

EJEMPLO IV

En un matraz de reacción Keller de 1.500 ml de capacidad, provisto de un agitador, un embudo de separación y un condensador de reflujo, se colocó una cantidad de 560 g de xileno. Bajo agitación a 350 r.p.m., se añadió sucesivamente al xileno una cantidad de 240 g de micelio finamente triturado y seco, de la cepa *Panicillium Chrysogenum*. La suspensión así formada se calentó a 60°C, después de lo cual se añadió sucesivamente a ella una solución que comprendía 50 g de urea, 0,2 g de dietanolamida de un ácido graso superior, 150 g de solución de formaldehído al 37%, y 15 g de agua; simultáneamente se calentó la mezcla de reacción hasta su punto de ebullición, una vez que hubo terminado la adición de la solución anteriormente mencionada. Durante los siguientes 10 minutos, se añadió gota a gota una solución de 2 g de cloruro férrico en 10 g de agua, mientras se ca-

1 lentaba adicionalmente la mezcla de reacción hasta la tem-
peratura de 135°C; seguidamente, ésta se enfrió y se sepa-
raron los gránulos de micelio reforzados. El producto te-
5 nia el peso de 285 g y el tamaño de gránulo de 0,75 a 1,0
mm, y mostraba una capacidad de sorción para el uranio que
ascendía a 90 mg/g.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un método de dar rigidez a una biomasa y,
en particular, a micelios de hongos de la especie Penici-
llium y Aspergillus, para ser utilizados en la retención
industrial de metales seleccionados del grupo que compren-
de uranio, radio y plomo, a partir de soluciones de los
25 mismos, comprendiendo la mejora las operaciones de in-
troducir la biomasa, bajo agitación, en un medio de dis-
persión, aglomerar la misma a la forma de gránulos me-
diante la adición sucesiva a la misma de una solución de
componentes rigidificadores y, por lo menos, un agente
30 tensioactivo en un disolvente que no -----

30

1/2

sea miscible con el medio de dispersión, y rigidificar los gránulos mediante el ajuste de las condiciones de reacción, tales como tiempo de reacción, una temperatura de 70°C por lo menos, y un aditivo de catalizador.

5 2ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que el medio de dispersión está compuesto por disolventes orgánicos no polares capaces de formar con agua una mezcla azeotrópica, mientras que su punto de ebullición es superior a 80°C y su peso específico es superior a 0,7 g/cm².

10 3ª.- Un método como se define en la reivindicación 2ª, en el que los disolventes se seleccionan del grupo que comprende xileno y clorobenceno.

15 4ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que los componentes rigidificadores se seleccionan del grupo que comprende formaldehído, formaldehído y resorcina, formaldehído y urea, y emulsión de poli(acetato de vinilo) y en el que el agente tensioactivo es dietanolamida de un ácido graso superior.

20 5ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que la biomasa se introduce en el medio de dispersión en una cantidad que no excede de 2 partes en peso de la biomasa seca por cada parte en peso del medio de dispersión.

25 6ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que el catalizador es una solución de cloruro férrico.

30 7ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que la aglomeración del micelio se consigue mediante la adición sucesiva al mismo de, por lo menos, una solu-

5

ción que contiene los componentes rigidificadores, que tiene una concentración desde 0,1 por ciento hasta la de saturación, y un agente tensioactivo, por lo menos, en una cantidad comprendida entre 0,0001 y 0,1 partes en peso por cada parte en peso del contenido de sólidos secos de la biomasa, mientras que dichas soluciones se preparan utilizando por lo menos un disolvente polar seleccionado del grupo que comprende agua, alcohol etílico y acetona.

10

8ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que durante la totalidad del procedimiento de rigidificación, empezando por la introducción de la biomasa en el medio de dispersión y finalizando con su rigidificación, el contenido del recipiente de reacción se agita mientras la velocidad de rotación del agitador se selecciona con relación a la composición granulométrica deseada dentro del margen de 100 a 1000 r.p.m.

15

9ª.- Un método de dar rigidez a una biomasa

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

20

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 MAY 1976

P.A.

Alberto de Elizabete

Por Poder.

25

30

CMA.

12