



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	AI
	12	FECHA DE PRESENTACION	
		467.778	
		10 marzo 1.978	

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
77/07.580	11.3.1977	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09K 3/32; C02B 9/02 11C14C 3/00	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASA DE ABSORCION.		
51 SOLICITANTE (S)		
1) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE - 2) CENTRE TECHNIQUE DU CUIR.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1) 4, Avenue de Bois-Préau - 92502 RUEIL-MALMAISON - Francia		
2) 181, Avenue Jean-Jaurés - 69007 LYON - Francia.		
52 INVENTOR (ES)		
Christian Bocard y Marc Folachier, ambos de nacionalidad francesa.		
53 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante.		
54 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

REF.: Affaire 1.714

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de
limpieza de las superficies y medios manchados por materias
grasas tales como hidrocarburos, aceites vegetales o anima-
les, disolventes orgánicos y compuestos orgánicos diversos.
5 La invención se refiere igualmente a una nueva masa absor-
bente utilizable para la absorción de las mencionadas mate-
rias.

 Una primera aplicación se refiere a la depuración de
efluentes acuosos aceitosos que contiene hidrocarburos,
10 aceites o grasas en suspensión o emulsión. Las emulsiones
de los mencionados compuestos que pueden tratarse de acuer-
do con la invención son emulsiones llamadas mecánicas, es
decir formadas por el único aporte de energía de agitación,
o emulsiones llamadas químicas, es decir estabilizadas por
15 la presencia de compuestos tensoactivos.

 La industria del petróleo produce efluentes acuosos
cargados de hidrocarburos y que deben depurarse antes de
poder ser utilizados de nuevo o desechados en los medios
naturales. Ejemplos de efluentes que pueden depurarse de
20 acuerdo con la invención están constituidos por las aguas
de yacimientos petrolíferos, las aguas de lavado de los
barcos cisterna, las aguas de refineries, las aguas de cis-
ternas de almacenado.

 Otro tipo de efluentes acuosos aceitosos susceptibles
25 de ser depurados de acuerdo con la presente invención está
constituido por los desechos de aceites llamados solubles
utilizados en la industria mecánica en diversas operaciones
de corte y mecanizado de metales. Estos desechos están cons-
tituidos por emulsiones de aceites, que contiene del 0,1
30 al 20% de aceite aproximadamente, estabilizadas por compues-

1 tos tensoactivos diversos en proporciones variables.

5 Otras industrias y actividades industriales producen
aguas residuales que contienen en suspensión aceites y grasas vegetales o animales. Se citarán por ejemplo algunos sectores de la industria alimentaria y cuerpos grasos (sebo, manteca de cerdo, etc.).

10 Existe un cierto número de técnicas para depurar efluentes acuosos que contienen hidrocarburos o aceites en emulsión. Se puede por ejemplo realizar una coagulación-floculación con ayuda de sales minerales; esta técnica no es sin embargo muy eficaz para eliminar los hidrocarburos y los aceites finamente emulsionados y conduce además a la producción de lodos parcialmente incombustibles y con alto contenido en agua. La utilización de polímeros orgánicos sintéticos da mejores resultados pero es relativamente costosa. Igualmente, la adsorción en carbono activo constituye una técnica eficaz pero cuyo coste limita la aplicación a los casos difíciles o a los tratamientos de acabado.

15 El objeto de la invención es utilizar materiales absorbentes poco costosos, constituidos por desechos industriales, térmicamente destructibles después de su utilización como agente de depuración.

20 De acuerdo con su primera aplicación, el invento puede dirigirse a efluentes que contienen hidrocarburos, aceites o grasas, con cualquier contenido, pero se entiende que es preferible aplicarlo a efluentes que han experimentado una eliminación de aceite primaria permitiendo separar por gravedad los hidrocarburos u otras materias orgánicas fácilmente decantables.

25 Una segunda aplicación de la invención se refiere a la
30

1 limpieza de superficies de aguas contaminadas accidentalmente por hidrocarburos, aceites o disolventes orgánicos diversos no miscibles en agua y con una densidad inferior a 1.

5 El uso industrial o doméstico de los hidrocarburos petrolíferos puede traer consigo, por accidente orígenes diversos o por razones inherentes a una actividad industrial, el esparcimiento sobre suelos o aguas de tales productos en forma, por ejemplo, de carburantes, combustibles o aceites de engrase.

10 Una tercera aplicación de la invención se refiere a la protección y la limpieza de suelos contaminados de modo accidental o crónico por hidrocarburos, aceites o compuestos orgánicos diversos, eventualmente mezclados con el agua.

15 El esparcimiento accidental de hidrocarburos (carburantes, fuel-oils, aceites minerales) sobre suelos o superficies de agua puede producirse por el transporte de estos productos y por su utilización tanto industrial como individual.

20 Las diversas actividades de la industria mecánica traen consigo esparcimientos crónicos de aceites (aceites de engrase, aceites de corte) sobre los suelos de los talleres que, por este hecho, deben limpiarse.

25 De igual modo algunas actividades de tipo industrial tales como la industria de cuerpos grasos (fábrica de aceite, fábrica de margarina), las cooperativas lácteas, las conserveras, la carnicería y chacinería industriales, las pescaderías, la fabricación de harinas alimentarias así como los mataderos y desolladeros, traen consigo el esparcimiento accidental o crónico sobre los suelos de aceites y grasas

30

1 vegetales o animales y de productos diversos tales como sue-
ro, sangre, etc...

5 El transporte de disolventes y de compuestos orgánicos
diversos constituye igualmente un motivo de derrames acci-
dentales sobre carreteras, suelos diversos, sobre rios, etc.

10 Una técnica preventiva y curativa para la protección y
la limpieza de suelos y aguas contaminadas, o susceptibles
de serlo, por hidrocarburos, aceites, grasas o productos
orgánicos diversos, consiste en la utilización de materia-
les que absorban los mencionados productos, materiales que
se distribuyen sobre la superficie a proteger o a limpiar.

15 Se ha descubierto que en las aplicaciones descritas en
la presente invención se pueden utilizar, como materiales
absorbentes, productos procedentes de la industria del cuero
y resulta ventajoso, de un punto de vista económico, utili-
zar desechos producidos en las diversas transformaciones
de las pieles animales.

20 Entre las pieles y constituyentes de pieles en sus di-
versos estados que resultan de la transformación de la piel
bruta en cuero acabado, se ha encontrado que resulta venta-
joso utilizar, como material que absorben los hidrocarburos,
desechos de cuero curtido. Por cuero curtido se entiende el
material resultante del curtido mediante taninos u otras
25 materias curtientes de la piel llamada de tripa (lime hide),
caracterizándose la operación de curtido por el hecho de que
se transforma la piel de tripa, producto muy hidratado, muy
putrescible, muy sensible al agua caliente, córneo y trans-
lúcido en estado seco, en cuero, producto poco hidratado,
30 imputrescible, más resistente al agua caliente, opaco, fle-
xible o plástico en estado seco.

1 Los taninos o materias curtientes que permiten obtener
el cuero cuyos desechos son utilizados de acuerdo con la pre
sente invención, pueden ser cualquiera, principalmente tani-
nos vegetales, productos minerales o productos orgánicos
5 que no pertenezcan al reino vegetal.

Los taninos vegetales se obtienen por ejemplo a partir
de ciertas cortezas, maderas, hojas, frutos o raíces.

Entre los productos minerales utilizados para el cur-
tido, se citaran por ejemplo: las sales de cromo, las sales
10 de aluminio, las sales de hierro, las sales de circonio, el
azufre.

Entre los productos orgánicos que no pertenecen al
reino vegetal se citarán: el formol, la benzoquinona, los
taninos sintéticos, los aceites de animales marinos.

15 Tal y como se ha indicado anteriormente, en la presen-
te invención se utilizan partículas de cuero procedentes
de las diversas operaciones de trabajo de las pieles. Estos
desechos se presentan en general bajo diversas formas: su-
perficie variadas, tiras de cuero, virutas. Para absorber
20 los hidrocarburos, aceites, grasas y compuestos orgánicos
diversos, según las aplicaciones descritas en la invención
se utilizan ventajosamente los desechos en forma de fibras
o de partículas de tamaño inferior a 1 centímetro, y pre-
ferentemente los desechos obtenidos por secado eventual y
25 triturado de los desechos brutos de acuerdo con un procedi-
miento elaborado para desarrollar al máximo las propiedades
absorbentes de estos materiales y que se describirá más
adelante.

30 Para la producción de las partículas o fibras hay que
señalar más particularmente dos tipos de materia prima, ob-

1 teniéndose los mejores resultados con la materia del primer tipo.

5 1- Los desechos de "cuir en bleu" o "Wet-Blue" resultantes de la homogeneización en espesor del cuero procedente del curtido con sal de cromo mediante división (splitting) o
10 igualado del espesor (shaving) (operaciones respectivamente realizadas en sierras de cinta y máquinas de cilindros de hoja). Estos desechos se presentan bien en forma de finas láminas de cueros sin propiedades mecánicas, discontinuas e irregulares, o en forma de virutas. Se caracterizan por unos porcentajes de humedad comprendidos entre 45 y 70 % y por escasos contenidos en materias grasas (por lo general inferiores al 1 %).

15 2- Los desechos de cuero acabado en "stain" (crust leather) resultante de las operaciones de muestreo (recortado de correas en la periferia del cuero para mejorar la presentación), y corte de las industrias utilizadoras (calzado, marroquinería, guantería, vestido, mueblería, etc...). Se caracterizan por porcentajes de humedad bastante homogéneos y aproximados del 12 al 14 %. Su composición es muy
20 variable habida cuenta de los tratamientos a los cuales han sido sometidos; comprenden principalmente sustancias de recurtido, cargas, colorantes y sobretodo materias grasas o aceites de origen animal o sintético en proporciones que
25 pueden varias de 3 a 25 %.

30 Se ha encontrado que resulta ventajoso utilizar en las aplicaciones descritas en la presente invención fibras y/o partículas cuyo porcentaje de humedad es del 15 al 25 %, preferentemente del 15 al 20 % en peso. Los mejores resultados se obtienen cuando el triturado realizado en el cuero

1 llevado ya a este porcentaje de humedad por secado o rehumidificación.

5 La utilización de cuero que ha perdido todas sus propiedades absorbentes, como consecuencia de un tratamiento de impermeabilización de recubrimiento u otro, queda excluida de la invención.

10 En el caso de la primera categoría de desechos "cuir en bleu" el secado debe ser realizado en unas condiciones de temperatura suaves con el fin de que el proceso de eliminación de agua sea progresivo y no conduzca a ninguna retracción y ningún pegado de las fibras, fenómeno que producen una degradación irreversible de la estructura.

15 En el caso de la segunda categoría de desechos (cuir fini) el acondicionamiento se realiza por absorción de agua o de vapor de agua. Para la obtención de partículas o fibras a partir de los dos tipos de desechos, el triturado se realiza preferentemente en unos trituradores de cuchillas provistos de una rejilla calibrada que define la granulometría y el tiempo de estancia de la materia en la cámara de triturado, pudiendo este último por otro lado fijarse mediante regulación de la intensidad de la extracción neumática de los granulados. El tiempo de estancia en el triturador debe de ser suficiente para que la modificación de estructura interna de los productos sea tal que las propiedades de absorción sean las mejores posibles.

20 El material así obtenido se presenta corrientemente en forma de una mezcla de granos y de fibras cuyas proporciones respectivas dependen de la duración del tratamiento. Se adopta preferentemente una duración de triturado que produzca una mezcla de fibras y de granos que contenga del 10 al

25

30

1 30% en peso de fibras, presentando una mezcla de este tipo
unas propiedades de absorción particularmente notables.

5 Se ha observado que la presencia de fibras en estas
mezclas es favorable para la absorción de hidrocarburos,
aceites, grasas y productos diversos, en particular sobre
superficies que presentan finas anfractuosidades.

10 Para la obtención de fibras solas, la mezcla de granos
y de fibras puede tratarse ulteriormente en un triturador
de percusión. El material en forma de fibras presenta un
porcentaje de absorción más elevado que en forma de granos
pero en algunos casos su manipulación y su utilización es
más cómoda en forma de granos.

15 En la presente invención se utiliza ventajosamente gra-
nos y fibras cuya dimensión mayor es inferior a 1 cm.

Una composición preferida comprende del 10 al 100% de
fibras y del 0 al 90% de granos en peso.

20 Según la primera aplicación, indicada más arriba (depu-
ración de efluentes acuosos aceitosos), la invención puede
ponerse en práctica utilizando un aparato de contacto pro-
visto de un agitador mecánico que permite mantener las par-
tículas o las fibras de cuero en suspensión en el efluente
a depurar. Se puede igualmente realizar una percolación del
efluente a depurar sobre un lecho de granulados o de fibras
de cuero mantenidos en una columna.

25 De acuerdo con la segunda y tercera aplicación, el ma-
terial puede ser utilizado mediante distribución a granel
o contenido en unas bolsas de naturaleza y formas diver-
sas tales como almohadillas, tubos, etc... que permitan la
difusión de las materias a absorber; esta última utiliza-
30 ción permite una recuperación más fácil del material impreg-

1 nado.

5 Para su tercera aplicación, es decir su utilización para limpiar suelos, se ha encontrado que se podía mejorar algunas propiedades mediante la mezcla de partículas y
10 fibras de cuero con un adyuvante mineral pulverulento insoluble en agua. En particular, se ha encontrado que se podía mejorar el carácter antideslizante del material mezclándolo íntimamente con un polvo mineral insoluble en agua. Entre los polvos minerales que se pueden utilizar se citaran a título de ejemplos: el carbonato de calcio natural o
15 precipitado, la kaolinita, la bentonita, la montmorillonita, el talco y de un modo general todos los silicatos naturales. Se utilizará ventajosamente el carbonato de calcio. El polvo mineral se mezcla con las partículas y/o fibras de cuero a razón del 1 al 30% en peso de polvo mineral con relación al cuero y preferentemente a razón del 5 al 15%.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

20 Para limpiar un suelo de hormigón sobre el cual se ha extendido 1 kg de gas-oil, se distribuye sobre el charco partículas de "cuir en bleu" con un tamaño inferior a 5 mm y conteniendo un 15% en peso de fibras, preparadas mediante
25 triturado de desechos de "cuir en bleu" previamente llevadas por secado hasta un porcentaje de humedad del 18%.

La absorción completa de 1 litro de gas-oil necesita 330 g de este material, lo cual corresponde a una capacidad de absorción del 300% en peso.

Ejemplo 2

30 Para realizar la misma operación de limpieza que en

1 el ejemplo 1, se utilizan partículas del mismo tamaño prepa-
radas mediante triturado de desechos de "cuir en bleu" idénti-
cos pero no secados antes del triturado (contenido en agua
: 60% en peso).

5 La absorción de 1 kg de gas-oil necesita en este caso
1080 g de material, lo cual corresponde a una capacidad de
absorción del 92% en peso solamente.

10 En el caso en que los mismos desechos (contenido en
agua: 60% en peso) se trituren primeramente y luego se se-
quen hasta un porcentaje de humedad del 18% en peso, se
obtiene un material que presenta, en las mismas condiciones,
una capacidad de absorción que solo es aún del 150% en peso.

Esto demuestra la superioridad del modo de tratamiento
del ejemplo 1.

15 Ejemplo 3

Se realiza la misma operación de limpieza que en el
ejemplo 1 utilizando partículas de iguales características
granulométricas, preparadas mediante triturado de desechos
de cuero "en stain" curtido al cromo. El material, que
20 contiene un 12% de humedad y un 16% de materias grasas, pre-
senta una capacidad de absorción del 123% en peso.

Ejemplo 4

25 Se realiza la misma operación de limpieza que en el
ejemplo 1 utilizando partículas de cuero de iguales carac-
terísticas granulométricas, preparadas de acuerdo con el
mismo proceso de triturado, pero a partir de desechos de
cuero "en stain" curtidos por un tanino vegetal y previa-
mente humedecidos para llevar su contenido en agua del 13%
al 18% en peso. El material obtenido que contiene un 18%
30 de humedad y un 8% de materias grasas presenta una capaci-

1 dad de absorción del 195% en peso, un valor menos elevado que en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

5 Se realiza la misma operación de limpieza que en el ejemplo 1 utilizando fibras resultantes del triturado impulsado de las partículas descritas en este ejemplo. Se encuentra en este caso una capacidad de absorción del 660% en peso.

Ejemplo 6

10 Se utiliza un material idéntico al del del ejemplo 1 para absorber diversos productos esparcidos sobre un piso de hormigón.

Para los diversos productos se encuentran las capacidades de absorción siguientes:

15	Aceite motor 20W 50	480% en peso
	Aceite vegetal (cacahuete)	415% en peso
	Alcohol etílico	310% en peso
	Acido acético	410% en peso
	Metiletilcetona	205% en peso
20	Acrilonitrilo	225% en peso

Ejemplo 7

25 Se agita, durante, 1 hora, 1 litro de una fina emulsión de gas-oil en agua que contiene 355 mg de hidrocarburos con 200 mg de partículas de cuero idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1. Después de filtración se dosifican los hidrocarburos que quedan por extracción mediante tetracloruro de carbono y espectrografia infrarroja. Se encuentran 93 mg, lo cual corresponde a una absorción del 131% con relación a los granulados secos.

30 Ejemplo 8

1 .Se trata 1 litro de un aceite "soluble" usado que
ha servido en un taller de mecanizado, que contiene un 15%
de aceite. Después del ajuste del pH a 2, se agita la emul-
sión durante 30 minutos con 15 g de desechos de cuero idé-
5 ticos a los utilizados en el ejemplo 1. Después de filtra-
ción, se extractan los aceites absorbidos y se encuentra
que 90 g de aceite han sido eliminados de la emulsión.

Ejemplo 9

10 Para tratar una capa de 2 litros de petróleo bruto
($d = 0,890$) flotando sobre el agua contenido en un recipien-
te, se esparcen unos granulados idénticos a los utilizados
en el ejemplo 1. Después de la absorción completa del pe-
tróleo bruto, el material saturado se recoge por medio de
una rejilla metálica. Se han utilizado 560 g de granulados,
15 lo cual corresponde a una capacidad de absorción del 320%
en peso.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Procedimiento para la preparación de una masa
de absorción, caracterizado porque consiste en someter a se
cado un cuero curtido para llevar su porcentaje de humedad
entre un 15 y un 25% en peso y posteriormente triturar en
partículas o fibras con unas dimensiones inferiores a 1 cm.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el cuero curtido se utiliza en forma de
"cuir en bleu" (wet blue).

30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, ca-
racterizado porque el triturado se realiza con el fin de
formar una mezcla de partículas y de fibras, siendo el con-

1 tenido en fibras de la mezcla del 10 al 30% en peso.

 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se mezclan partículas o fibras obtenidas con un polvo mineral insoluble en agua.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polvo mineral es un silicato natural.

 6. Procedimiento según una de la reivindicación 4, caracterizado porque el polvo mineral es un polvo de carbonato de calcio, caolinita, bentonita, montmorillonita, talco u otros silicatos.

10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el cual el polvo mineral se introduce a razón de 1 a 30% del peso de la mezcla.

 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el cual el polvo mineral se introduce a razón de 5 a 15% del peso de la mezcla.

15 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el secado se realiza en condiciones suaves de temperatura.

20 10. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el triturado se realiza con el fin de formar una mezcla de granos y de fibras, incluyendo la mencionada mezcla del 10-100% de fibras y del 0-90% de granos, en peso.

25 11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASA DE ABSORCION.

