

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 975**

21 Número de solicitud: 201130303

51 Int. Cl.:

A61F 2/02 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 6/00 (2006.01)

C01B 33/00 (2006.01)

C01B 25/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **07.03.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
04.10.2012

71 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS
SERRANO, 117
28006 MADRID y
UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A
DISTANCIA (UNED)**

72 Inventor/es:
**MARTÍN LUENGO, MARÍA ANGELES;
YATES BUXCEY, MALCOLM;
RAMOS GÓMEZ, MARÍA MILAGROS;
SAEZ ROJO, EDUARDO;
GONZÁLEZ GIL, LORENA;
MARTÍNEZ SERRANO, ANA MARÍA;
MARTÍN ARANDA, ROSA MARÍA y
LÓPEZ SANZ, JESÚS**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES Y RENOVABLES
A PARTIR DEL RECHAZO DE PIPA PROCEDENTE DE LA PRODUCCIÓN DE ACEITE DE
GIRASOL.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales multifuncionales y renovables a partir del rechazo de pipa procedente de la producción de aceite de girasol. La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de materiales renovables, a partir de residuos precedentes de la fabricación de aceite de girasol, para su uso como matrices biocompatibles en ingeniería de tejidos, administración controlada de sustancias de interés biológico (drogas, proteínas, genes, etc.) y como catalizadores en procesos activados por centros básicos, utilizando tanto calentamiento dieléctrico, como activación solar, para aumentar la sostenibilidad del proceso.

ES 2 387 975 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de materiales multifuncionales y renovables a partir del rechazo de pipa procedente de la producción de aceite de girasol

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales renovables, multifuncionales y
acordes a un desarrollo sostenible, a partir del tratamiento controlado de rechazo de pipa, desecho de la
producción de aceite de girasol, y su uso para crecimiento celular y como catalizador en procesos de obtención
de sustancias de química fina con calentamiento dieléctrico o con activación solar. Desde el punto de vista del
10 procedimiento, esta invención está en el sector de síntesis y preparación de nuevos materiales. En cuanto a sus
aplicaciones o usos, la invención se encuadra dentro del sector de la preparación de sustancias de química fina,
pues este material tiene centros básicos de gran actividad en su superficie, y de la salud, ya que es
biocompatible y en él se puede desarrollar crecimiento celular, dada la composición y textura que se puede
diseñar en el material final con los tratamientos adecuados.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La bio-ingeniería para reemplazar tejidos y órganos tiene gran importancia económica dado el aumento de la
edad promedio de la población. Esta fuertemente basada en el diseño de la estructura y textura de matrices
diseñadas para cada caso particular de regeneración tisular (Z. Yue, F. Wen, S. Gao, M. Yi Ang, P.K.
Pallathadka, L. Liu, H. Yu.: Preparation of three-dimensional interconnected macroporous cellulosic hydrogels for
soft tissue engineering. *Biomaterials*, 31 (32) (2010) 8141-8152).

20 Los biomateriales utilizados deben ser matrices con las características adecuadas a cada uso de
restauración de tejidos y ser capaces de soportar la regeneración de material, mediante la adecuada
composición, estructura y textura, con sus correspondientes efectos sobre la velocidad de degradación en las
soluciones biológicas adecuadas, intercambio de nutrientes y transporte de materia. Para conseguir estas
propiedades se utilizan materiales tanto orgánicos (polímeros, proteínas...), como inorgánicos (óxidos (p.ej.
25 alúmina, zirconia...), hidroxiapatito y una gran variedad de fosfatos, vidrios bioactivos etc...) (M. Kharaziha, M.H.
Fathi.: Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone
tissue engineering materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3 (2010) 530-537; E.
Leonardi, G. Ciapetti, N. Baldini, G. Novajra, E. Verné, F. Baino, C. Vitale-Brovarone.: Response of human bone
marrow stromal cells to a resorbable P_2O_5 - SiO_2 - CaO - MgO - Na_2O - K_2O phosphate glass ceramic for tissue
30 engineering applications. *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 598-606).

Un gran cantidad de los sólidos utilizados usualmente son sintéticos (S.I. Ranganathan, D.M. Yoon,
A.M. Henslee, M.B. Nair, C. Smid, F.K. Kasper, E. Tasciotti, A.G. Mikos, P. Decuzzi, M. Ferrari.: Shaping the
micromechanical behavior of multi-phase composites for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 6 (2010)
3448-3456; R.E. Bauer.: Novel calcium phosphate cement based scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of*
35 *Oral and Maxillofacial Surgery*, 68 (2010) 49-50; D. Bellucci, V. Cannillo, G. Ciardelli, P. Gentile, A. Sola:
Potassium based bioactive glass for bone tissue engineering. *Ceramics International*, 36 (2010) 2449-2453; Y.
Lu, A. Zhu, W. Wang, H. Shi: New bioactive hybrid material of nano-hydroxyapatite based on N-
carboxyethylchitosan for bone tissue engineering. *Applied Surface Science*, 256 (23) (2010) 7228-7233; A.G.
Dias, I.R. Gibson, J.D. Santos, M.A. Lopes: Physicochemical degradation studies of calcium phosphate glass
40 ceramic in the CaO - P_2O_5 - MgO - TiO_2 system. *Acta Biomaterialia*, 3 (2007) 263-269), o de origen animal, aunque
esta última opción está actualmente siendo considerada con gran cuidado debido a la existencia de posibles
enfermedades de transmisión en dicho procedimiento.

45 Materiales naturales basados en coral han sido utilizados con fines similares, aunque su sostenibilidad
es dudosa, ya que no pueden ser considerados renovables (F.M. Chen, J. Zhang, M. Zhang, Y. An, F. Chen, Z.F.
Wu: A review on endogenous regenerative technology in periodontal regenerative medicine. *Biomaterials* 31 (31)
(2010) 7892-7927).

Los materiales sintéticos, suelen conllevar síntesis con varios pasos, reactivos a menudo no muy limpios
y calcinaciones a temperaturas muy elevadas cercanas a 1500°C, con una adición final de silicio, procedente de
organosilicatos (p.ej. TEOS) y un último paso de sinterización a más de 1100°C (M.B. Nair, S.S. Babu, H.K.
50 Varma, A. John.: A triphasic ceramic-coated porous hydroxyapatite for tissue engineering application. *Acta*
Biomaterialia, 4 (2008) 173-181).

Se han utilizado materiales de composición similar a los de esta invención para administración
controlada de drogas, proteínas, genes, etc., debido a su biocompatibilidad y similitud con los que constituyen los
huesos y dientes humanos (D. Jiang, J. Zhang: Calcium phosphate with well controlled nanostructure for tissue
55 engineering. *Current Applied Physics*, 9 (3) (2009) S252-S256; W.J.E.M. Habraken, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen:
Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering, *Advanced Drug Delivery*
Reviews, 59 (4-5) (2007) 234-248). También materiales basados en fosfatos han sido usados como material
soporte para el desarrollo del músculo cráneo-facial (R. Shah, A. C. M. Sinanan, J. C. Knowles, N. P. Hunt, M. P.
60 Lewis: Craniofacial muscle engineering using a 3-dimensional phosphate glass fibre construct *Biomaterials*, 26
(13) (2005) 1497-1505).

El presente trabajo se basa por un lado en la obtención de sólidos biocompatibles de valor añadido utilizando como materia prima subproductos de la producción de aceite de girasol y con métodos basados en la química sostenible, evitando al máximo la toxicidad en sustancias o procedimientos.

5 Los subproductos de la producción del aceite de girasol proceden del proceso de la extracción del aceite por prensado, con un contenido típico en peso de 19% de aceite, 25% de celulosa, 17% de hemicelulosa y 39% de proteína vegetal (H. F. Gerçel: Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse, Bioresource technology 85 (2) (2002) 113-117).

Los materiales finales se diseñan para su funcionamiento como biomateriales, modificando sus estructuras y texturas para cada uso concreto.

10 Otro aspecto de la presente invención es el uso de los materiales de la invención como catalizadores para la preparación de sustancias de química fina, dada sus características de basicidad, medidas por adsorción-descomposición de ácido acético en los laboratorios de la invención, para obtener sustancias de química fina por condensación catalítica (Rousselot, C. Taviot-Guého, J.P. Besse: Synthesis and characterization of mixed Ga/Al-containing layered double hydroxides: study of their basic properties through the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, and comparison to other LDHs. International Journal of Inorganic Materials, 1 (1999) 165-174; G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, A. Auroux. Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions. Journal of Catalysis, 269 (2010) 110-121).

20 La actividad catalítica en la condensación de Knoevenagel de los sólidos diseñados es comparable a la de sólidos recogidos en la bibliografía, con activación por calentamiento dieléctrico y también por activación solar (R.A. Mekheimer, A.M. Abdel Hameed, S. A.A. Mansour, K.U. Sadek: Solar thermochemical reactions III: A convenient one-pot synthesis of 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles catalyzed by high surface area SiO_2 and induced by solar thermal energy. Chinese Chemical Letters 20 (2009) 812-814).

25 El procedimiento desarrollado tiene un doble interés, pues disminuye la contaminación producida por los desechos, además de convertirlos en sustancias de valor añadido.

Aunque se han utilizado desechos procedentes de la producción de cerveza como matrices para el crecimiento de osteoblastos (M. Yates Buxcey, M.A. Martin Luengo y M.B. Casal Piga, Preparación de materiales biocompatibles a partir de desechos del proceso de fabricación de cerveza y sus usos, WO2010/058049, (2010)), un inconveniente importante del uso del bagazo de cerveza como materia prima con respecto al uso del rechazo de pipa es la necesidad de un paso extra de secado rápido, para evitar la fermentación del material, que contiene gran cantidad de líquido (cercana al 80%), lo cual no ocurre con el rechazo de pipa, que es mucho más estable.

30 Cuando se estudian las actividades de estos materiales en la reacción de condensación de Knoevenagel con activación solar o dieléctrica, se observa un mejor comportamiento, tanto en actividad como en selectividad al compuesto condensado, de los materiales preparados con el rechazo de pipa, comparados con los procedentes del bagazo de cerveza debido a las mejoradas características texturales y estructurales de los materiales procedentes de rechazo de pipa, con respecto a los procedentes del bagazo de cerveza (M. Yates Buxcey, M.A. Martin Luengo y M.B. Casal Piga, Preparación de materiales biocompatibles a partir de desechos del proceso de fabricación de cerveza y sus usos, PCT 1646-286, (2010)).

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

40 Esta invención se basa en:

1) Preparar materiales multifuncionales y renovables con fosfato y silicato en su composición, por tratamiento térmico del residuo de la producción de aceite de girasol;

2) el material obtenido en el punto 1 se usa para ingeniería de tejidos óseos;

45 3) el material obtenido en el punto 1 se usa como catalizador para obtención de sustancias de química fina, utilizando calentamiento dieléctrico o activación solar, lo cual hace que el proceso sea mas económico, debido a los bajos tiempos de reacción necesarios en el caso del calentamiento dieléctrico (inferiores a 5 minutos) y a la sostenibilidad intrínseca de la activación solar; y

4) el material obtenido en el punto 1 se usa para administración controlada de drogas, proteínas, genes, etc., debido a su biocompatibilidad y composición.

50 En la presente memoria, se entiende por material multifuncional aquel que puede desempeñar múltiples funciones, como son las funciones de biomaterial, de catalizador, etc. aquí referidas. Asimismo, se entiende que los materiales descritos en la presente memoria son renovables porque su preparación deriva de subproductos agroalimentarios que se producen anualmente en cada cosecha, en contraste con materias primas derivadas de petróleo.

55

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Esta invención describe un procedimiento de preparación de materiales renovables, de valor añadido, que contienen fosfatos y silicatos, a partir de residuos de la preparación de aceite de girasol. Los materiales obtenidos, dada su textura y composición, son multifuncionales, ya que pueden ser usados en ingeniería ósea tisular y en producción de sustancias de química fina por condensación sobre los lugares básicos que contienen. Así, un aspecto de esta invención es el procedimiento de preparación de materiales que contienen fosfatos y silicatos, en adelante procedimiento de la invención.

El análisis TG de la muestra original presenta pérdida de humedad de 30 a 100°C del 5%, y de sustancias volátiles y combustión de carbón y alquitranes hasta la temperatura máxima utilizada (1000°C). El 7% que queda es ceniza. (P.T. Williams, S. Besler.: The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7 (1996) 233-250; N. Worasuwannarak, T. Sonobe, W. Tanthapanichakoon. Pyrolysis behaviours of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2) (2007) 265-271).

La descomposición de biomasa está promovida por la presencia de sustancias inorgánicas naturales (P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks: Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis product of cellulose, *Bioresource Technology*, 101 (12) (2010) 4646-4655; V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian.: A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 179-186; T.P. Wampler. A selected bibliography of analytical pyrolysis applications 1980-1989. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16 (1989) 291-322).

Los principales constituyentes inorgánicos de la biomasa en forma de iones u óxidos son sodio, potasio, magnesio, calcio y silicio. (K. Raveendran, A. Ganesh and K.C. Khilar.: Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 74 (1995) 1812-1822). El rechazo de pipa, usado como material de partida en la presente invención es el subproducto de la industria de preparación de aceite de girasol, resultante del prensado de la pipa para extraer el aceite y está formado por la cascara, pieles y partes carnosas de la pipa desechadas físicamente en el proceso. Debido a este origen contiene elevadas cantidades de fósforo y magnesio, cationes de gran importancia y biocompatibles. La cáscara de la pipa de girasol tiene un poder calorífico de 17500 kJ/kg, considerado como un poder calorífico medio. Dicho sólido se modifica por tratamiento en diferentes condiciones para variar la estructura y textura de los materiales finales obtenidos a partir de este desecho, según los usos para los que se diseña.

La presente invención que se dirige a un procedimiento de obtención de materiales multifuncionales y renovables a partir del rechazo de pipa procedente de la producción de aceite de girasol, que comprende al menos las siguientes etapas:

- calentar el rechazo de pipa desde temperatura ambiente hasta una temperatura igual o inferior a 1000°C, con una rampa de calentamiento comprendida entre 1 y 10 °C/min, incluidos ambos límites; y
- mantener la temperatura alcanzada durante al menos una hora.

Preferiblemente, el rechazo de pipa se calienta a una temperatura comprendida entre 350°C y 1000°C, incluidos ambos límites.

Un aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la temperatura final de la etapa de calentamiento es de 850°C, dando lugar a un material que comprende fósforo, magnesio, silicio, calcio y cantidades inferiores de sodio y potasio. Caracterizando estos sólidos (ver Ejemplo 1) se afirma que el material obtenido mediante el procedimiento de la invención, utilizando una temperatura de calentamiento comprendida entre 700°C y 1000°C, incluidos ambos límites, se puede utilizar en ingeniería de tejidos óseos.

Además, los sólidos preparados tienen características básicas, con basicidades similares a las de sólidos de síntesis utilizados en reacciones de condensación de Knoevenagel, para preparar sustancias de química fina. Se ha medido la basicidad de estos sólidos por adsorción-descomposición de ácido acético sobre los centros básicos. (H.A. Prescott, Z.J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsh, H. Lieske, A. Auroux.: Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties. *Journal of Catalysis*, 234 (2005) 119-130).

La condensación de Knoevenagel es una reacción de gran interés en la preparación de sustancias de química fina, mediante la formación de enlaces carbono-carbono, utilizándose para ella normalmente reactivos básicos, en un principio siguiendo los parámetros de la catálisis homogénea. Heterogeneizando estos catalizadores se consiguen simplicidad de operación, reusabilidad, mayor selectividad, economía y consecuentemente procesos en general más acordes a un desarrollo sostenible.

Los sólidos preparados aquí se han estudiado con éxito en esta reacción, obteniéndose con ellos actividades y selectividades en la condensación Knoevenagel de benzaldehído con cianoacetato de etilo, similares a las de sólidos utilizados en la bibliografía de basicidades similares, en su mayoría preparados a través de síntesis, no renovables y de mayor impacto medioambiental que los diseñados en la presente

invención. Es importante destacar que en esta invención se ha usado calentamiento dieléctrico o activación solar para llevar a cabo estas reacciones, disminuyendo el tiempo de reacción (<5 minutos en activación dieléctrica), o abaratando de forma radical los costes con el uso de activación solar, alcanzando conversiones cercanas al 100% y elevadas selectividades al producto de condensación, en algunos de los sólidos diseñados.

5 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en que la rampa de calentamiento utilizada en la etapa de calentamiento es de de 5°C/min.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en que la temperatura final en la etapa de calentamiento se mantiene durante 4 horas.

10 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en que la temperatura final en la etapa de calentamiento se mantiene durante 2 horas.

15 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la temperatura final de la etapa de calentamiento es 700°C, dando lugar a un material que comprende fósforo, silicio, calcio y magnesio, además de cantidades inferiores de sodio y potasio. La caracterización de estos sólidos (ver ejemplo 2) indica que el material obtenido mediante el procedimiento de la invención, utilizando ésta temperatura final de 700°C, se puede utilizar como catalizador en reacciones de obtención de sustancias de química fina, con activación dieléctrica o solar.

20 La observación de los materiales de la invención con difracción de rayos X determina estructuras cristalinas que corresponden a fosfatos y silicatos de calcio y magnesio. El análisis textural de los materiales de la invención indica la presencia de macroporos por encima de 65 micras. Los resultados de análisis químico confirman la presencia de fósforo en un intervalo comprendido entre 7% y 12% incluidos ambos límites; silicio en un intervalo comprendido entre 4% y 9% incluidos ambos límites; potasio en un intervalo comprendido entre 8% y 18% incluidos ambos límites; calcio en un intervalo comprendido entre 7% y 11% incluidos ambos límites; y magnesio en un intervalo comprendido entre 5% y 14% incluidos ambos límites, como elementos principales del material de la invención, además de cantidades de aluminio, hierro, sodio, zinc, azufre y cloro comprendidas entre 0,1% y 2% incluidos ambos límites. Más preferentemente, el material obtenido presenta 9,5% de fósforo, 6,6% de silicio, 16,4% de potasio, 9,8% de calcio, 7,0% de magnesio, además de cantidades inferiores a 1% de aluminio, hierro, sodio, zinc, azufre y cloro. Dada su similitud con la fase mineral del hueso, y sus características texturales con diámetros de poro de varios cientos de micras este material se ha usado para la ingeniería de tejidos óseos. Además su contenido autógeno en iones presentes en el medio fisiológico (sodio, calcio, magnesio, potasio) lo hace altamente biocompatible. Su contenido en fosfato y silicio es beneficioso, pues los materiales que contienen estos elementos tienen características interesantes de reabsorción en los medios biológicos.

30 Normalmente el material multifuncional y renovable obtenido a partir del presente método en cualquiera de sus variantes puede someterse a tratamientos químicos para modificar sus propiedades estructurales y texturales en función del uso que se les va a dar, al igual que otros materiales similares conocidos en el estado de la técnica. Esta modificación química del material puede ser con ácido, con base y/o con oxidantes del material.

Otro aspecto de la presente invención es la posibilidad de utilizar estos materiales para administración controlada de drogas, proteínas, genes, etc., debido a su biocompatibilidad y composición.

40 Otro aspecto de la presente invención es su posible utilidad como material de soporte para regeneración tisular. Para su aplicación en este campo, el material se esteriliza y se moldea tras su obtención para adecuarlo al caso requerido.

45 Otro aspecto de la presente invención es su posible utilidad como catalizador para reacciones activadas sobre centros básicos. Para esta aplicación, el material se tamiza tras su obtención hasta un tamaño de partícula adecuado para cada reacción.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

EJEMPLO 1. Preparación de material biocompatible a partir de rechazo de pipa y caracterización para comprobar su aplicación en ingeniería de tejidos óseos.

50 El rechazo de pipa obtenido de una fábrica de aceite de girasol se calienta desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 700°C, manteniendo la temperatura final cuatro horas.

El material obtenido comprende en peso mayoritariamente 9,5% de fósforo, 6,6 % de silicio, 16,4% de potasio, 9,8 de calcio y 7% de magnesio como elementos principales, además de cantidades inferiores al 1% de aluminio, sodio y potasio. Se analiza la influencia de sus características estructurales, superficiales, texturales y su biocompatibilidad sobre el crecimiento de osteoblastos.

55 Para la caracterización de las fases cristalinas del material objeto de la patente, se utilizó difracción de rayos X de polvo con un difractómetro Policristal X'Pert 15 Pro PANalytical, usando radiación K α de Cu. Se realizaron los diagramas de difracción de rayos X, encontrándose picos correspondientes a fosfato de calcio y de potasio y silicatos de calcio y magnesio, similares a los encontrados en la bibliografía para matrices utilizadas en

crecimiento de tejido óseo (D. Tadic and M. Epple.: A thorough physicochemical characterization of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. *Biomaterials* 25 (2004) 987-994).

5 Las distribuciones de tamaño de partícula, meso y macroporos se determinaron por porosimetría de mercurio, en un equipo Fisons Pascal 140/240, aplicando la ecuación de Washburn, con ángulo de contacto de mercurio de 141° y una tensión superficial de 484 mNm^{-1} según recomendaciones de la IUPAC, sobre muestras previamente secadas a 150°C durante 16 horas. (J. Blanco, A.L. Petre, M. Yates, M.P. Martin, J.A. Martin, M.A. Martin-Luengo.: Tailor-made high porosity VOC oxidation catalysts prepared by a single-step procedure. *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 128-134).

10 Los materiales tienen una estructura porosa, con más de 90% de sus poros por encima de 65 micras de diámetro. Las densidades de los materiales son superiores a $2,34\text{g/cc}$. Los sólidos utilizados para crecimiento de osteoblastos suelen tener poros en el rango de 50 a 500 micras y dependiendo de estos, pueden servir o no como biomateriales para crecimiento celular. Se ha estudiado la biocompatibilidad de estos sólidos y realizado cultivos de osteoblastos, comprobando como dichas células crecen en su superficie de forma similar a la de un hidroxiapatito, utilizado como control en este tipo de procesos.

15 **EJEMPLO 2. Preparación de catalizadores básicos a partir de desechos de producción de aceite de girasol y su uso en reacciones de obtención de sustancias de química fina, debido a su basicidad intrínseca. Se ha utilizado para estas reacciones activación dieléctrica o activación solar.**

20 El rechazo de pipa procedente de la preparación de aceite de girasol se trata en aire desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 350°C y 1000°C , manteniendo esta temperatura final durante al menos 1 hora.

25 Los reactivos utilizados han sido benzaldehído y cianoacetato de etilo en una relación molar de 1:1.3, con 0,15g de catalizador. La adsorción descomposición de ácido acético muestra centros básicos en cantidades y fuerzas similares a las encontradas en sólidos sintéticos utilizados para reacciones de condensación (Rousselot, C. Taviot-Guého, J.P. Besse: Synthesis and characterization of mixed Ga/Al- containing layered double hydroxides: study of their basic properties through the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, and comparison to other LDHs. *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 165-174) (G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, A. Auroux. Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions. *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 110-121). Las actividades catalíticas con calentamiento dieléctrico indican que con los materiales derivados de rechazo de pipa se pueden alcanzar conversiones del 100% al producto condensado en un minuto, mientras que con los derivados del bagazo del cerveza solo se alcanzan conversiones de alrededor del 60% en siete minutos de reacción.

35 En el caso de la reacción con activación solar, durante cuatro horas y con una radiación cercana a 1000 W/m^2 , los materiales basados en rechazo de pipa permiten obtener conversiones cercanas a 90% y selectividades al compuesto condensado, mientras que los derivados del bagazo de cerveza solo permiten obtener conversiones inferiores al 5%.

Tabla 1-. Reacción de condensación de Knoevenagel con rechazo de pipa (RP) o bagazo de cerveza (BBM) y activación solar (4h, 1000 W/m^2)

	RP47	RP48	RP410	BBM47
Conversión	88	85	19	4
Selectividad condensado	100	99	62	82

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de materiales multifuncionales y renovables a partir del rechazo de pipa procedente de la producción de aceite de girasol, caracterizado por que comprende al menos:
- 5 - calentar el rechazo de pipa desde temperatura ambiente hasta una temperatura igual o inferior a 1000°C, incluidos ambos límites, con una rampa de calentamiento comprendida entre 1 y 10 °C/min, incluidos ambos límites, hasta alcanzar su calcinación; y
- mantener la temperatura alcanzada durante al menos una hora.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que la temperatura final alcanzada en la etapa de calentamiento está comprendida entre 350°C y 1000 °C, incluidos ambos límites.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la temperatura final alcanzada en la etapa de calentamiento está comprendida entre 700°C y 1000 °C, incluidos ambos límites.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la temperatura final alcanzada en la etapa de calentamiento es de 850°C.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la temperatura final alcanzada en la etapa de calentamiento es de 700°C.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la rampa de calentamiento es de 5 °C/min.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la temperatura final alcanzada se mantiene durante 2 horas.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la temperatura final alcanzada se mantiene durante 4 horas.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el rechazo de pipa comprende cáscaras, pieles y partes carnosas de la pipa desechada en el proceso de producción de aceite de girasol.
- 25 10. **Material multifuncional y renovable** obtenible a partir del procedimiento descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Material según la reivindicación anterior, caracterizado por que al menos comprende en su composición fósforo, magnesio, silicio, calcio, sodio y potasio.
- 30 12. Material según la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende también uno de los elementos seleccionados entre aluminio, hierro, zinc, azufre, cloro y cualquier combinación de los mismos.
13. **Biomaterial** caracterizado porque comprende en su composición el material multifuncional y renovable descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
14. **Catalizador** renovable en procesos activados por centros básicos caracterizado por que comprende en su composición el material multifuncional y renovable descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
- 35 15. **Uso del material** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 como material de soporte en ingeniería de tejidos y crecimiento celular.
16. **Uso del material** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en administración controlada de sustancias de interés biológico.
- 40 17. Uso según la reivindicación 16, caracterizado por que las sustancias de interés biológico son seleccionadas dentro del grupo compuesto por: drogas, proteínas y genes.
18. **Uso del material** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 como catalizador renovable en procesos activados por centros básicos.
19. Uso según la reivindicación anterior, caracterizado por que se aplica activación dieléctrica o solar de la reacción.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201130303

②² Fecha de presentación de la solicitud: 07.03.2011

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2009/0148578 A1 (KONDOH ET AL.) 11.06.2009, Todo el documento.	1-19
A	DE 202006014651 U1 (NOPPER HERBERT GEORG) 28.12.2006, Todo el documento.	1-19
A	ES 2214821 T3 (OULOUSAINE DE RECHERCHE ET DE DEVELOPPMENT EN ABRÉGÉ) 22.03.2000, Todo el documento.	1-19

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.º:

Fecha de realización del informe
05.06.2012

Examinador
M. J. García Bueno

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A61F2/02 (2006.01)

B01J21/08 (2006.01)

B01J6/00 (2006.01)

C01B33/00 (2006.01)

C01B25/00 (2006.01)

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

A61F, B01J, C01B

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, TXTE, NPL, XPESP, GOOGLE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.06.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2009/0148578 A1 (KONDOH et al.)	11.06.2009
D02	DE 202006014651 U1 (NOPPER HERBERT GEORG)	28.12.2006
D03	ES 2214821 T3 (OULOUSAINE DE RECHERCHE ET DE DEVELOPPMENT EN ABRÉGÉ)	22.03.2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente solicitud de invención consiste en un método de obtención de materiales multifuncionales y renovables a partir del rechazo de pipa procedente de la producción de aceite de girasol (reivindicaciones 1-9).

La presente solicitud de invención también consiste en el material multifuncional y renovable obtenible mediante el procedimiento mencionado anteriormente (reivindicaciones 10-12), el biomaterial y el catalizador que comprenden dicho material multifuncional (reivindicación 13 y 14), y el uso de dicho material como material de soporte de ingeniería de tejido y crecimiento celular, en la administración controlada de sustancias de interés biológico y como catalizador (reivindicaciones 15-19).

1.- NOVEDAD (Art. 6.1 Ley 11/1986) Y ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1 Ley 11/1986).**1.1 Reivindicaciones 1-19**

El documento D01 divulga un método de producción de óxido de silicio en polvo que comprende una etapa de preparación de cultivos agrícolas, una etapa de hidrólisis y una etapa de calentamiento del residuo producido en la etapa de hidrólisis a una temperatura de 400°C a 1200°C (ver todo el documento).

El documento D02 divulga un combustible formado a partir de materiales orgánicos renovables o residuos agrarios (ver todo el documento).

El documento D03 divulga un procedimiento de fabricación de un objeto biodegradable, convertible en compost y reciclable que utiliza una torta de girasol con un contenido de aceite menor al 20%, que es conformada mediante prensado (ver todo el documento).

La invención reivindicada no es obvia para un experto en la materia, ya que no hay información en los documentos citados que puedan dirigir al experto en la materia al método reivindicado.

Por lo tanto, los documentos D01-D03 son solo documentos que reflejan el estado de la técnica. En consecuencia la invención es nueva y se considera que implica actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986.