

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 664**

21 Número de solicitud: 201331720

51 Int. Cl.:

**B01D 53/72** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

**C02F 1/32** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**26.11.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.05.2015**

Fecha de la concesión:

**31.08.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**07.09.2015**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (70.0%)  
Ramiro de Maeztu, 7  
28040 MADRID (Madrid) ES;  
UNIVERSITÉ DE LIMOGES (15.0%) y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (15.0%)**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ MARTÍNEZ, Francisco;  
ATANES SÁNCHEZ, Evangelina;  
NIETO-MÁRQUEZ BALLESTEROS, Antonio;  
CAMBRA PEREIRA, Alberto;  
DAGOT, Christophe y  
ROSSIGNOL, Fabrice**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

54 Título: **Un material que flota en agua y que comprende un núcleo de corcho recubierto por una capa de carbón activo y una capa de dióxido de titanio, procedimiento de obtención y uso**

57 Resumen:

Un material que flota en agua y que comprende un núcleo de corcho recubierto superficialmente por una capa de carbón activo de estructura amorfa y una capa discontinua de dióxido de titanio sobre dicha capa de carbón activo. La invención también describe el procedimiento de obtención de dicho material, que comprende realizar una activación física o química del corcho calcinando el material a una temperatura entre 500 y 850°C en atmósfera inerte, impregnar el material resultante de la etapa anterior con agua pulverizada y a continuación con un compuesto de titanio y secar el material resultante de la etapa anterior. La invención también describe el uso de dicho material como adsorbente y descontaminante fotocatalítico en el tratamiento de corrientes gaseosas y líquidas que comprenden compuestos contaminantes orgánicos.

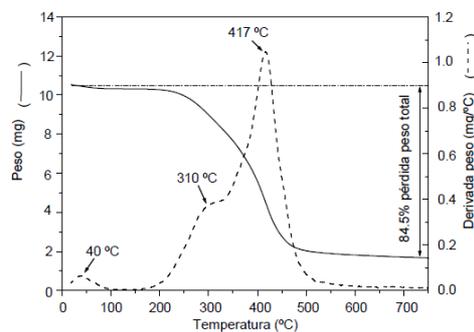


Fig. 1

ES 2 536 664 B2

**UN MATERIAL QUE FLOTA EN AGUA Y QUE COMPRENDE UN NÚCLEO DE CORCHO RECUBIERTO POR UNA CAPA DE CARBÓN ACTIVO Y UNA CAPA DE DIÓXIDO DE TITANIO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO**

5

**DESCRIPCIÓN**

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

10 El campo de la invención está relacionado con un material que comprende un núcleo de corcho recubierto superficialmente por una capa de carbón activo y una capa discontinua de dióxido de titanio sobre dicha capa de carbón activo. Es un material adsorbente con capacidad de adsorber los contaminantes, que presenta actividad fotocatalítica y que bajo la luz solar es capaz de oxidar la materia orgánica que tiene adsorbida en su entorno el carbón. La invención está relacionada con el tratamiento del agua residual por adsorción, por irradiación y por oxidación, específicamente con la reducción de la contaminación por adsorción y oxidación fotocatalítica de contaminantes en gases o aguas.

15

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

20

La presente invención supone la valorización de residuos procedentes de la industria corchera, tales como granulado, así como de piezas conformadas de este material, transformados mediante activación superficial en carbón para producir un material ligero, que flota ya que mantiene un núcleo de corcho en su interior, de elevada superficie específica y sobre el que por deposición química de dióxido de titanio presenta además actividad fotocatalítica y puede utilizarse en el control de la contaminación ambiental.

25

La literatura de patentes describe diversos materiales realizados en base a la utilización de corcho como sustrato, recubriéndolo de compuestos organosilícicos e incluso con  $TiO_2$  –pero siempre sin la capa de carbón activo que proponemos-, donde las funciones y usos son como detergentes, desodorizantes, adsorbentes de aceites, etc.

30

El documento JP 2008100437 describe el uso de partículas de corcho recubiertas de óxido de titanio para la eliminación de olores. Este trabajo no contempla una fase adsorbente (carbón activo) y no hace referencia a la aplicación del material sobre corrientes líquidas, campo fundamental de aplicación de la presente invención.

5

El documento GB 1336331 describe la adsorción de aceites sobre material vegetal seco recubierto de un compuesto hidrofóbico coloidal que no contiene óxido de titanio. No contempla una fase adsorbente de carbón activo en el material.

10

El documento US 5215407 describe la utilización de fibras de vidrio mezcladas con corcho como material flotante para la adsorción de aceites. No contempla por tanto la presencia ni de carbón activo ni de dióxido de titanio fotocatalítico, ambos clave en la presente invención.

15

El documento GB 710610 reporta el uso de aglomerantes para mejorar el comportamiento de corcho y dióxido de titanio, y JP 2005118519 describe la utilización de  $TiO_2$  y corcho como agente de sellado.

20

La presente invención propone una solución al problema existente en el estado de la técnica, que es proveer un material (y su procedimiento de obtención) que flota en agua y que pueda actuar simultáneamente como material adsorbente y fotocatalítico, útil en el tratamiento de corrientes gaseosas y líquidas.

## **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

25

La invención es un material, en adelante material de la invención, que flota en agua y que comprende un núcleo de corcho recubierto superficialmente por una capa de carbón activo de estructura amorfa y una capa discontinua de dióxido de titanio sobre dicha capa de carbón activo.

30

Una realización particular es el material de la invención, donde dicha capa de carbón activo tiene una superficie específica de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ .

35

Otra realización particular es el material de la invención, donde la forma cristalina del dióxido de titanio es anatasa.

El material de la invención es un material de baja densidad, que flota en agua, bifuncional (cumple simultáneamente una función como adsorbente y como catalizador), con un núcleo ligero de corcho, recubierto superficialmente de carbón activo con estructura amorfa y que presenta una superficie específica de aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g y una elevada microporosidad (Ver Tabla 1), sobre el que se ha depositado una capa discontinua de dióxido de titanio, con actividad fotocatalítica. La alta porosidad del material carbonoso amorfo producido es debida a su origen basado en células vegetales (Figura 2).

5  
10

La capa de carbón activo superficial es clave por varios motivos: para proporcionar una elevada superficie específica sobre la que depositar el dióxido de titanio y así maximizar el área de exposición a la luz solar del agente fotocatalítico descontaminante; además, el carbón activo actúa como adsorbente captador y concentrador del contaminante que irá difundiéndose hacia los centros activos de dióxido de titanio según vaya produciéndose la reacción de descomposición fotocatalítica.

15  
20

El procedimiento de obtención del material de la invención consiste en la pirólisis superficial del corcho o residuos de corcho (polvo, granulado o piezas conformadas) y posterior deposición sobre el mismo de una capa discontinua de dióxido de titanio.

25  
30

Por tanto, otra realización es un procedimiento de obtención del material de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende:

25  
30  
35

- a) realizar una activación física o química del corcho calcinando el material a una temperatura entre 500 y 850 °C en atmósfera inerte,
- b) impregnar el material resultante de la etapa a) con agua pulverizada y a continuación con un compuesto de titanio y
- c) secar el material resultante de la etapa b).

30  
35

El procedimiento de la invención comprende una primera etapa de activación física o química. En la activación química, el corcho es contactado con una disolución básica a temperatura controlada. Posteriormente se somete a calentamiento en atmósfera inerte, para que el compuesto básico penetre en la estructura del corcho, generando poros, y se lava con un ácido (para eliminar el compuesto básico) y con agua

desionizada hasta la neutralidad. Se seca el material, y se humedece posteriormente de forma controlada, impregnando después con un compuesto de titanio que se hidroliza en contacto con el agua, dando lugar a una capa discontinua de dióxido de titanio; finalmente el material se seca para eliminar la humedad sobrante.

5

Una realización particular es el procedimiento de la invención, donde en la etapa a) dicha activación química se realiza añadiendo un compuesto básico al corcho a una temperatura entre 75 y 95 °C durante un tiempo entre 3 y 5 horas y por que se neutraliza dicho compuesto básico añadiendo un ácido. De forma preferible dicha temperatura es 85 °C y el tiempo es 4 horas. Y de forma preferible, dicho compuesto básico es KOH y dicho ácido es HCl.

10

Una realización particular es el procedimiento de la invención, donde en la etapa a) dicha activación física se realiza calentando el corcho a una temperatura entre 500 y 850 °C en atmósfera inerte y contactando el material resultante con una corriente de CO<sub>2</sub> durante 2 horas.

15

A partir de los estudios de análisis térmico realizados con residuos de la industria corchera, básicamente polvo de corcho, se han determinado los procesos y temperaturas de pirólisis para la obtención de un material carbonoso de uso como adsorbente, en el tratamiento de corrientes acuosas o gaseosas, donde los posibles contaminantes quedan retenidos (adsorbidos) por el material. En base a estos estudios se ha determinado que la temperatura óptima de tratamiento del corcho para producir un carbón de máxima superficie y capacidad adsorbente es de 750 °C, como se muestra en la Figura 1.

20

25

Por tanto, una realización particular es el procedimiento de la invención, donde en la etapa a) dicha temperatura es 750 °C.

Una realización particular es el procedimiento de la invención, donde en la etapa a) dicha atmósfera inerte es una atmósfera de nitrógeno o de formingas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a una proporción entre 4 y 6%. De forma preferible, dicha proporción de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> es 5,2%.

30

La atmósfera inerte o reductora tiene el objeto de evitar los procesos de combustión. En estas condiciones de ausencia de oxígeno se evitan los procesos de combustión

35

de la materia orgánica presente en la muestra y se produce la pirólisis de la misma. Los procedimientos de pirólisis de materiales que contienen materia orgánica están bien descritos en la bibliografía.

- 5 Una realización particular es el procedimiento de la invención, donde en la etapa b) dicho compuesto de titanio es tetracloruro de titanio o tetraalcóxido de titanio.

El material de la invención tiene una elevada superficie específica. Esta característica convierte al material en un material idóneo como adsorbente de  
10 contaminantes. La acción del dióxido de titanio ocasiona que en presencia de luz UV o solar estos contaminantes, generalmente orgánicos, se oxiden a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , convirtiéndolo en un material idóneo para descontaminar corrientes líquidas o gaseosas. La flotabilidad del producto hace que pueda ser fácilmente recogido o retirado una vez realizada la función. En el caso de reactores a cielo abierto  
15 (económico y común) se asegura la exposición a la luz solar debido a la flotabilidad del producto.

Por tanto, otra realización es el uso del material de la invención como adsorbente y descontaminante fotocatalítico en el tratamiento de corrientes gaseosas y líquidas  
20 que comprenden compuestos contaminantes orgánicos. Preferiblemente, dichos compuestos contaminantes orgánicos son aceites o hidrocarburos.

El material de la presente invención puede aplicarse en la descontaminación de corrientes tanto gaseosas como líquidas, simplemente porque por contacto con el  
25 contaminante realiza su función adsorbente y por exposición a la radiación UV-Visible o solar los contaminantes adsorbidos son oxidados y degradados a sus formas más simples e inocuas en forma de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.

Una utilización para la que sería especialmente adecuado sería para el tratamiento  
30 de vertidos grasos, aceite o residuos petrolíferos, que por su baja densidad estarían ubicados en la misma interfase que el material propuesto.

Entre las ventajas adicionales del material de la invención es que ofrece una salida a un producto que pasa a ser de baja utilización como es el corcho, que es barato, que  
35 no consume energía en el proceso de concentración por adsorción y que elimina los

contaminantes adsorbidos mediante la oxidación fotocatalítica por acción de la luz solar. Finalmente, se puede recoger y separar fácilmente una vez cumplida su función.

## 5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Procesos térmicos asociados a la preparación del material adsorbente de la presente invención en atmósfera inerte de nitrógeno.

10 Figura 2. Microfotografía del material carbonoso obtenido mediante pirólisis de corcho. Puede observarse la estructura carbonosa poligonal formada a partir de la estructura vegetal de este tejido, sobre la cual se origina la microporosidad de la capa adsorbente.

15 Figura 3. Difractograma de Rayos X de la capa de dióxido de titanio sintetizada sobre una pieza de corcho carbonizado superficialmente. La capa se ha obtenido por hidrólisis de tetracloruro de titanio y presenta estructura de anatasa.

## MODOS DE REALIZACIÓN PREFERENTE

20

Ejemplo 1. Estudios de análisis térmico realizados con polvo de corcho procedente de residuos de la industria corchera

Se ha tratado una muestra de polvo de corcho procedente de residuos de la industria corchera de la manera siguiente: se dispusieron 10.5430 mg de la muestra desecada  
25 en una cápsula de platino que se situó en una termobalanza (SDT Q600, TA Instrument). La cápsula vacía fue previamente tarada en la termobalanza en flujo dinámico de 100 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno (99.999% de pureza). La muestra se sometió a un calentamiento controlado en atmósfera dinámica inerte de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min hasta 750 °C y 5 minutos de permanencia a  
30 dicha temperatura, de forma que se obtiene “in-situ” en la termobalanza carbón activo. Se enfrió el material así obtenido en la corriente de nitrógeno hasta alcanzar 100 °C.

En la Figura 1 se representa la pérdida de peso que experimentó la muestra de polvo  
35 de corcho y la derivada del peso respecto a la temperatura. Se observó que a

medida que aumentó la temperatura se produjeron dos pérdidas de peso significativas. La primera tuvo lugar en el intervalo de 20 a 130 °C presentando la máxima pérdida de masa a aproximadamente a 40 °C; a esta pérdida le corresponde un valor del 2% en peso aproximadamente, correspondiente a la pérdida de agua fisorbida en la superficie del material. En la segunda pérdida pueden diferenciarse dos eventos: uno en el intervalo de 130 a 330 °C donde la máxima velocidad de pérdida de peso tiene lugar a unos 310 °C, debido a la descomposición de hemicelulosa, y otro en el intervalo de 330 a 750 °C presentándose el máximo a 417 °C aproximadamente, y originado por la descomposición de celulosa, suberina y lignina. A esta pérdida le corresponde un valor del 82%. La suma de todas estas pérdidas de peso representa una pérdida total aproximada o burn-off del 84,5 % en peso respecto a la masa inicial. Estas grandes pérdidas de peso se deben al gran contenido en compuestos orgánicos y al bajo contenido en cenizas de la muestra.

A partir de este estudio de análisis térmico realizado sobre polvo de corcho se determinó que una temperatura de pirólisis de 750 °C garantiza la carbonización completa del material, como se muestra en la Figura 1.

Ejemplo 2. Estudios de la etapa de activación realizados sobre polvo de corcho procedente de residuos de la industria corchera

La activación química tuvo lugar impregnando el polvo de corcho con KOH en relación 1:1 en peso. La mezcla se diluyó en agua (10 ml de agua por 2 gramos de agente activante) y se agitó a 85 °C durante 4 horas en un baño termostático. La muestra resultante se secó a 110 °C durante 12 horas en mufla. El material resultante se dispuso en una cápsula cerámica, se llevó a un horno tubular y se sometió a una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 750 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera inerte con un caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno. Alcanzada la temperatura de síntesis se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de la calcinación el producto se lavó con ácido clorhídrico para eliminar el agente de activación, y después con agua destilada hasta neutralidad del agua de lavado. El producto obtenido se secó a 110 °C durante 12 horas en mufla para eliminar el agua de lavado. La Tabla 1 muestra las propiedades texturales del carbón activo obtenido por la activación química con KOH del corcho, con una elevada área superficial y un marcado carácter microporoso.

Tabla 1. Propiedades texturales del carbón activado obtenido a partir de corcho activado químicamente con KOH

$A_{BET}$	$V_P$	$V_{meso}$	$V_{DR}^a$	$L_0^b$	Porcentaje microporos
$m^2 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	nm	%
583,9	0,33	0,05	0,28	0,53	87,4

5

a:  $V_{DR}$ : volumen de microporos mediante Dubinin-Radushkevich

b:  $L_0$ : tamaño medio de microporos

### Ejemplo 3. Obtención del material de la invención

En una primera etapa, se realizó una activación química, en la que la pieza de corcho es contactada con una disolución de KOH a temperatura controlada (85 °C, 4 h). Se secó la muestra a 110 °C durante 4 horas. Posteriormente la pieza se sometió a calentamiento en atmósfera inerte a una temperatura de 750 °C durante un intervalo de tiempo entre cinco y diez segundos, de forma que se produce la carbonización superficial externa de la pieza, y queda en el interior el núcleo de corcho. El material resultante se enfrió y se lavó con HCl (para eliminar el KOH) y con agua desionizada hasta la neutralidad, secando después a 110 °C durante 4 horas.

Esta pieza de corcho carbonizada superficialmente se humedeció con agua mediante un pulverizador, de forma que el agua se repartió de forma homogénea sobre la superficie de la muestra, pero dejando pequeños espacios sin humedecer, repartidos también homogéneamente por toda la muestra. Este procedimiento de pulverización sirvió para obtener en el paso siguiente una capa discontinua de dióxido de titanio sobre el material. A continuación la pieza se impregnó a temperatura ambiente con tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ), de forma que se produjo la reacción de hidrólisis del tetracloruro de titanio en las zonas superficiales del carbón que fueron humedecidas; el producto resultante de la hidrólisis es dióxido de titanio en forma de anatasa, que es la forma cristalina más activa en fotocatalisis (ver el difractograma de Rayos X en la Figura 3). El material impregnado se secó a 110 °C.

30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un material caracterizado por que flota en agua y por que comprende un núcleo de corcho recubierto superficialmente por una capa de carbón activo de estructura amorfa y una capa discontinua de dióxido de titanio sobre dicha capa de carbón activo.
2. El material según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha capa de carbón activo tiene una superficie específica de 600 m<sup>2</sup>/g.
- 10 3. El material según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la forma cristalina del dióxido de titanio es anatasa.
4. Un procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
  - 15 a) realizar una activación física o química del corcho calcinando el material a una temperatura entre 500 y 850 °C en atmósfera inerte,
  - b) impregnar el material resultante de la etapa a) con agua pulverizada y a continuación con un compuesto de titanio y
  - c) secar el material resultante de la etapa b).
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que en la etapa a) dicha activación química se realiza añadiendo un compuesto básico al corcho a una temperatura entre 75 y 95 °C durante un tiempo entre 3 y 5 horas y por que se neutraliza dicho compuesto básico añadiendo un ácido.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha temperatura es 85 °C y el tiempo es 4 horas.
- 25 7. El procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho compuesto básico es KOH y dicho ácido es HCl.
8. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que en la etapa a) dicha activación física se realiza calentando el corcho a una temperatura entre 500 y 850 °C en atmósfera inerte y contactando el material resultante con una corriente de CO<sub>2</sub> durante 2 horas.
- 30 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que en la etapa a) dicha temperatura es 750 °C.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado por que en la etapa a) dicha atmósfera inerte es una atmósfera de nitrógeno o de formingas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a una proporción entre 4 y 6%.
- 35

11. El procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que dicha proporción de  $H_2/N_2$  es 5,2%.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, caracterizado por que en la etapa b) dicho compuesto de titanio es tetracloruro de titanio o tetraalcóxido de titanio.
13. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como adsorbente y descontaminante fotocatalítico en el tratamiento de corrientes gaseosas y líquidas que comprenden compuestos contaminantes orgánicos.
14. Uso según la reivindicación 13, donde dichos compuestos contaminantes orgánicos son aceites o hidrocarburos.

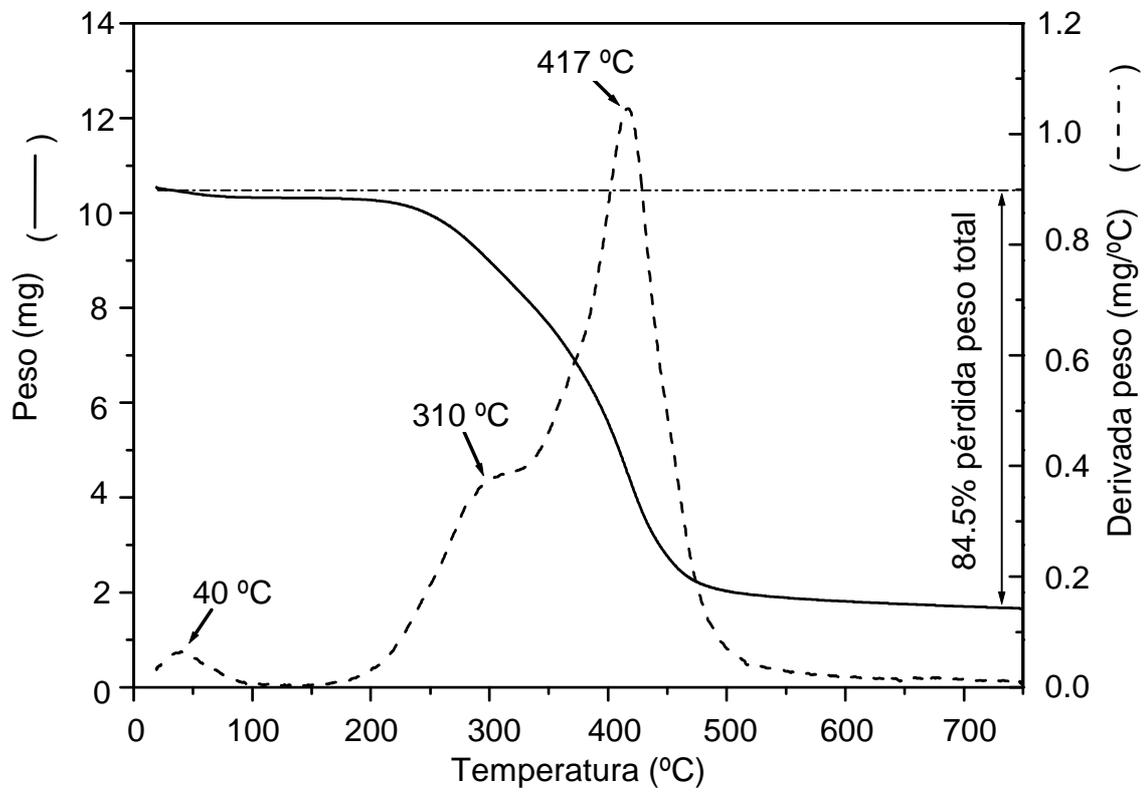


Fig. 1

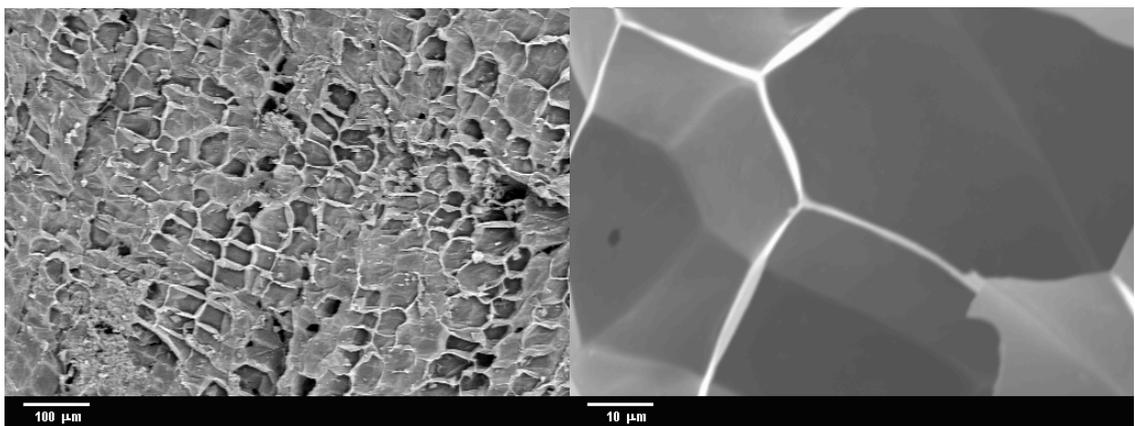


Fig. 2

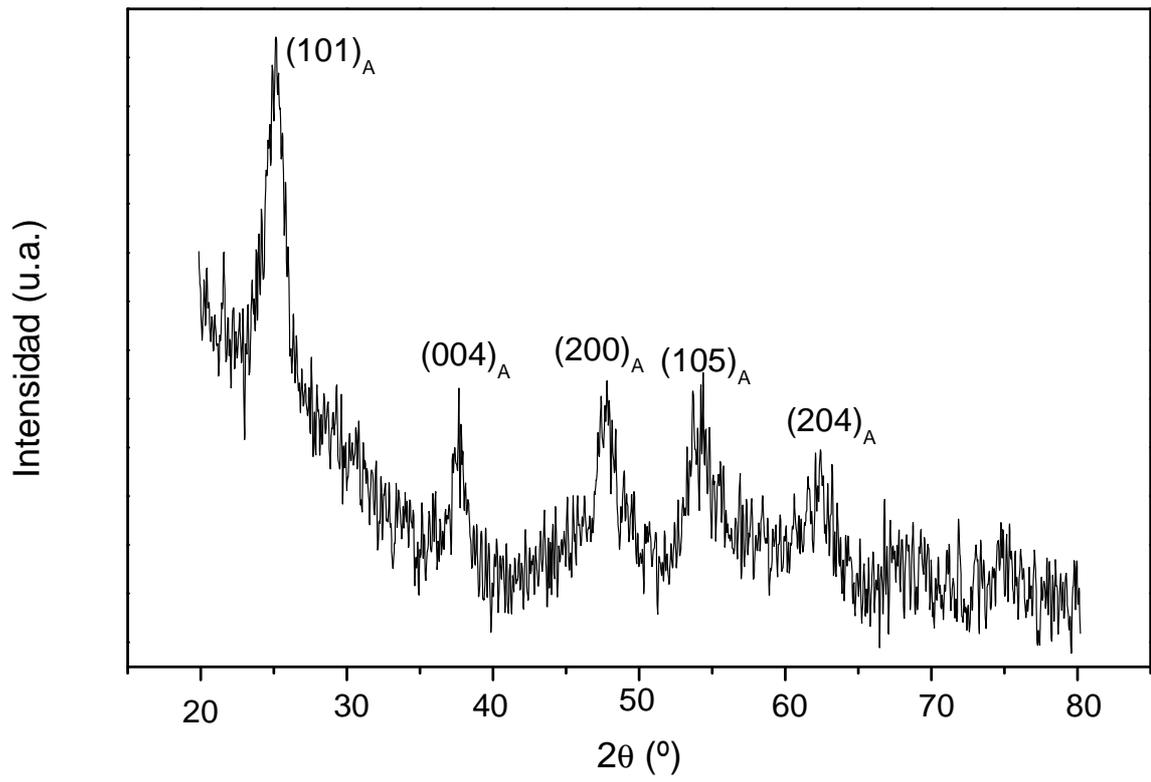


Fig. 3



- ②① N.º solicitud: 201331720  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.11.2013  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	OLIVELLA, M. À., et al. Role of chemical components of cork on sorption of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. International Journal of Environmental Research, Invierno 2013 (Enero-Marzo), vol. 7, no 1, p. 225-234; página 226.	1-14
A	PINTOR, Ariana MA, et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: a review. Water research, 2012, vol. 46, no 10, p. 3152-3166; todo el documento.	1-14
A	JUNG, Hye-Ju; HONG, Ji-Sook; SUH, Jeong-Kwon. A study on removal efficiency of phenol and humic acid using spherical activated carbon doped by TiO <sub>2</sub> . Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, vol. 28, no 9, p. 1882-1888; apartado Introduction.	1-14
A	CARVALHO, A. P., et al. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. Carbon, 2003, vol. 41, no 14, p. 2873-2876; página 2873, Tabla 1.	1-14

#### 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  
25.02.2015

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01D53/72** (2006.01)

**B01J35/10** (2006.01)

**B01J37/00** (2006.01)

**C02F1/32** (2006.01)

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

C02F, B01D, B01J

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, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.02.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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	OLIVELLA, M. À., et al. International Journal of Environmental Research, Invierno 2013 (Enero-Marzo), vol. 7, no 1, p. 225-234.	
D02	PINTOR, Ariana MA, et al. Water research, 2012, vol. 46, no 10, p. 3152-3166.	
D03	JUNG, Hye-Ju; HONG, Ji-Sook; SUH, Jeong-Kwon. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, vol. 28, no 9, p. 1882-1888.	
D04	CARVALHO, A. P., et al. Carbon, 2003, vol. 41, no 14, p. 2873-2876.	

**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**

El objeto de las reivindicaciones 1-14 es un material que flota en agua y comprende un núcleo de corcho recubierto superficialmente por una capa de carbón activo de estructura amorfa y una capa discontinua de dióxido de titanio sobre dicha capa de carbón activo. Así mismo, la presente invención tiene por objeto el procedimiento de obtención de dicho material y su uso como adsorbente y descontaminante fotocatalítico.

En el documento D01, se estudia el papel de los componentes químicos del corcho en la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos acuosos. En concreto, se utilizan los residuos de corcho de una fábrica de tapones para adsorber contaminantes orgánicos tales como acenafileno, antraceno, benzo-antraceno, etc. (página 226).

El documento D02 recoge los distintos usos del corcho, en polvo o gránulo para la adsorción de contaminantes. En concreto, describe el uso de biomasa de corcho en su forma original como adsorbente de metales pesados y como precursor de carbón activado para la adsorción de contaminantes orgánicos en agua y componentes volátiles en corrientes gaseosas (todo el documento).

En el documento D03 se estudia la eliminación de fenol y ácido húmico utilizando carbón activado dopado con dióxido de titanio. En dicho estudio, se forma TiO<sub>2</sub> sobre un adsorbente poroso, carbón activado esférico mejorando con ello su eficiencia fotocatalítica al aumentar la superficie de adsorción; apartado Introduction.

El documento D04 divulga la preparación de carbón activado a partir de residuos de corcho por activación química con KOH. El residuo de corcho se trata previamente con ácido sulfúrico a temperatura ambiente, se lava con agua, se seca y se tamiza para obtener partícula de un tamaño inferior a 0.297mm y se trata con distintos volúmenes de KOH (25%) y se calcina obteniéndose superficies BET comprendidas entre 507m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 1415m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Así por tanto, ninguno de los documentos D01-D04 divulga un material como el recogido en las reivindicaciones 1-4 ni ningún procedimiento de obtención o uso del mismo como el de las reivindicaciones 5-14.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-14 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.