

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
27 de Marzo de 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
WO 03/024872 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: C02F 1/28,  
1/58, 1/62, 1/66

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES02/00430

(22) Fecha de presentación internacional:  
13 de Septiembre de 2002 (13.09.2002)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P 0102066  
14 de Septiembre de 2001 (14.09.2001) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).  
UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA

[ES/ES]; Edificio Nexus. Avda. Gran Capitá, 2-4, E-08034 Barcelona (ES). **DE PABLO RIBAS, Joan** [ES/ES]; Universitat Politècnica de Catalunya, Edificio Nexus. Avda. Gran Capitá, 2-4, E-08034 Barcelona (ES). **CARRERA RAMIREZ, Jesús** [ES/ES]; Universitat Politècnica de Catalunya, Edificio Nexus. Avda. Gran Capitá, 2-4, E-08034 Barcelona (ES).

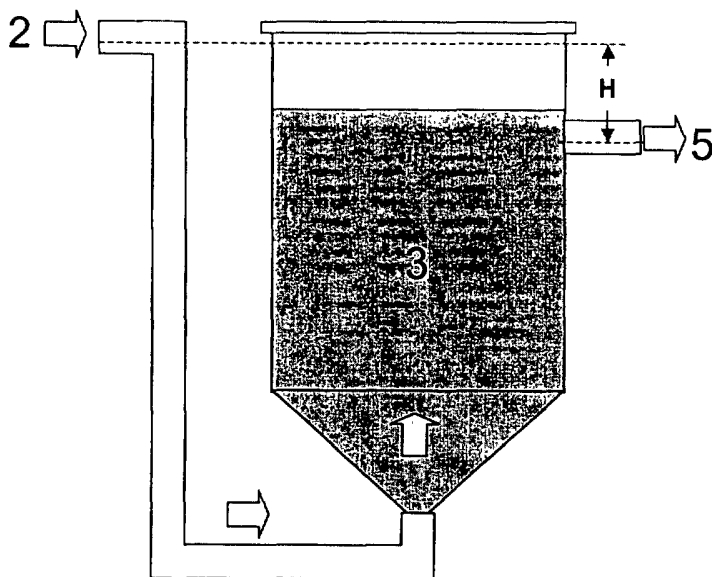
(72) Inventores; e  
(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **AYORA IBÁÑEZ, Carlos Tomás** [ES/ES]; Instituto Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", C/ Lluís Sole i Sabaris, E-08028 Barcelona (ES). **CORINA PALLÁS, Jose Luis** [ES/ES]; Universitat Politècnica de Catalunya, Edificio Nexus. Avda. Gran Capitá, 2-4, E-08034 Barcelona (ES).

(74) Mandatario: **REPRESA SÁNCHEZ, Domingo**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Oficina de Transferencia y Tecnología, c/ Serrano, 113 - 2ª planta, E-28006 Madrid (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD OF DECONTAMINATING METAL SPECIES IN WATER USING CAUSTIC MAGNESIUM

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACIÓN DE ESPECIES METÁLICAS EN AGUAS MEDIANTE MAGNESIA CÁUSTICA



(57) Abstract: The invention relates to the use of a low-cost, highly-reactive magnesium oxide which is available in large quantities in order to eliminate metals from water. The aforementioned material is applied alone or mixed with other inert or reactive products such that the mixture is permeable to the flow of water and acts as a filter. Said material can be installed as a filler in trenches to intercept the passage of water or as a filter in reservoirs and channels through which a surface water course flows. The inventive method makes use of the natural flow of water and an excessive amount of material is applied without the need for the material to be dosed or permanent attention given. The magnesium oxide dissolves thereby neutralising the acidity of the water and stimulating the precipitation of the hydroxides of the dissolved metals.

(57) Resumen: El procedimiento describe la utilización de un óxido de magnesio altamente reactivo,

de bajo coste y disponible en grandes cantidades para la eliminación de metales en aguas. Este material se aplica solo o mezclado con otros productos inertes o reactivos de manera que la mezcla sea permeable al flujo de agua y actúe como un filtro. El material se puede colocar bien como relleno de zanjas interceptando el paso del agua, bien como relleno de balsas y canales por donde se hace circular un curso de agua superficial. El procedimiento aprovecha el flujo natural del agua y el material se aplica en exceso, no requiriendo dosificación ni cuidados permanentes. El óxido de magnesio se disuelve neutralizando la acidez del agua y favoreciendo la precipitación de los hidróxidos de los metales disueltos.



WO 03/024872 A1



(81) **Estados designados (nacional):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados designados (regional):** patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

— con informe de búsqueda internacional

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

## PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION DE ESPECIES METÁLICAS EN AGUAS MEDIANTE MAGNESIA CÁUSTICA

### 5 Sector de la técnica

La invención se encuadra en la ingeniería medioambiental y consiste en la eliminación de especies metálicas tóxicas presentes en las aguas tanto superficiales como subterráneas.

### 10 Estado de la técnica

Como consecuencia de las actividades industriales hay una continua generación de residuos siendo de especial importancia los problemas generados por los residuos de naturaleza inorgánica y entre ellos los que contienen metales. A diferencia de los residuos de naturaleza orgánica, que pueden ser destruidos en una gran extensión mediante procesos de incineración, es imposible la destrucción de los residuos inorgánicos, convirtiéndose en residuos persistentes en el medio si su gestión no es la adecuada. Los metales son especies químicas que por lo general son fácilmente lixiviables tanto de los residuos como de suelos y sedimentos contaminados por ellos. Estos lixiviados son una posible fuente de contaminación por especies metálicas, especialmente de aguas superficiales y subterráneas. En la mayoría de casos los fenómenos naturales que podrían favorecer la inmovilización de este tipo de especies metálicas a través de la formación de fases sólidas insolubles o a través de procesos de adsorción no se han muestran lo eficientes que sería necesario. Por otra parte las alternativas encaminadas al aislamiento y extracción de las aguas contaminadas para su tratamiento fuera del sitio son procesos de un elevado coste económico.

Una alternativa a esta situación, es la utilización de tecnologías de tratamiento "in-situ" que permiten la estabilización del contaminante en el mismo lugar para evitar su migración a los cursos de agua superficiales y a los acuíferos.

Este tratamiento requiere materiales que sean: 1) reactivos, es decir, capaces de formar una fase sólida insoluble con la especie metálica de interés disuelta en el agua, y 2) permeables, de manera que dejen pasar el agua a su través, actuando como filtros; y 3) pasivos, es decir, que funcionen de manera natural sin necesidad de cuidado o supervisión continuos.

En los últimos años se han desarrollado diseños de ingeniería que posibilitan la instalación de los materiales adecuados para el tratamiento "in situ" del agua contaminada tanto en el medio subterráneo como en la superficie del terreno. En el medio subterráneo, el diseño se basa en la construcción de barreras o filtros permeables basados en la excavación de una zanja y su posterior relleno con los materiales adecuados a cada caso (Puls R.W., "Permeable reactive barriers. Technologies for contamination remediation", USEPA/600/R-98/125, 1998). Para el caso específico de aguas subterráneas contaminadas con metales, el diseño de posibles barreras se halla descrito en Blowes D.W. y Ptacek C.J., "System for treating contaminated groundwater", patente US 5.514.279, 1996. En esta patente, los procedimientos de descontaminación se basan siempre en la reducción química de las especies contaminantes para formar compuestos insolubles. Los materiales de relleno propuestos son agentes reductores activos, como el hierro metal, el sulfuro de hierro o la materia orgánica vegetal. Al circular a través de estos filtros, las especies contaminantes que presenten estados de valencia altos, como  $U^{VI}$  y  $Cr^{VI}$ , son reducidas y precipitadas en forma de un sólido insoluble, como  $U^{IV}O_2$  y  $Cr^{III}(OH)_3$ . En otros casos, son los iones  $SO_4$  del agua los que se reducen a  $H_2S$ , que forma sulfuros insolubles con muchos metales. Existe solamente un caso real de barrera subterránea de reducción de sulfato con precipitación sulfuros de hierro (Benner S.G., Blowes D.W. y Ptacek C.J.: "A full scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage". *Ground water monitoring and remediation*, 17, 99-107, 1997). Este último caso no requiere que los metales contaminantes tengan diferentes estados de valencia y podrá ser aplicado a cualquier contaminante metálico. Sin embargo, a pesar de los bajos flujos de agua subterránea tratados, la reducción de la contaminación en este caso solo ha sido parcial y solo se ha observado precipitación local de sulfuros

de hierro. Quizá este problema se deba a la lenta cinética de los procesos biológicos de reducción del sulfato.

Una idea semejante a esta última es la aplicada al tratamiento de aguas superficiales ácidas con metales resultantes de descargas de galerías y escombreras de minas. Las aguas se hacen residir en lagunas y zonas húmedas con materia orgánica o circular a través de balsas con un lecho en el fondo de materia orgánica y carbonato cálcico (Hedin R.S., Narin R.W. y Kleinmann L.P: "Passive treatment of coal mine drainage", *U.S. Bureau of Mines*, IC9389, 1994). El objetivo es promover la reducción de  $\text{SO}_4$  y la precipitación de sulfuros de metales, así como la disminución de la acidez y la precipitación de hidróxidos de metales. Igual que en el caso de la barrera subterránea, se puede observar en muchos casos una reducción del contenido en metales, aunque la eliminación no es completa. Los valores de pH alcanzados por la disolución del carbonato de calcio y la reducción del sulfato están comprendidos en la mayoría de los casos entre 6 y 7. como se muestra en las Figuras 1 y 2, estos valores de pH permiten la precipitación de hidróxidos de metales de valencia III, como Fe, Al y Cr, pero son insuficientes para la precipitación eficaz de los metales de valencia II, como Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Co y Cd, contaminantes comunes en muchas descargas mineras y de procesos industriales.

En la presente invención se propone la utilización de óxido de magnesio como material base a fin de precipitar, como hidróxidos, todos los metales disueltos en el agua. El óxido de magnesio se produce industrialmente a partir del agua del mar mediante precipitación con hidróxido de sodio y a partir de la calcinación de magnesita. Este segundo método permite la obtención de magnesia cáustica, donde el óxido de magnesio es el componente mayoritario. De esta forma se puede obtener magnesia cáustica en grandes cantidades, en tamaños de partícula muy variables y a un precio económico.

Las posibles aplicaciones de la magnesia cáustica como material de uso medioambiental han sido descritas de forma general por Athanasakis L. y Lois D., "Caustic magnesia in environmental control technology", *Green Markets for Minerals*, 30-33, 1994. Algunas descripciones más específicas que se pueden

citar son:

- los estudios de aplicación al tratamiento de aguas àcidas por Hsin-Hsiung H. y Qi L., "Bench-Scale Chemical Treatability Study of the Berkeley Pit Water", *ACS Symposium Series*, 697, 196-209, 1995;
- 5 - los estudios de aplicación para la estabilización de suelos contaminados, por J. M. Chimenos, A.I. Fernández, M. Segarra, M.A. Fernández y F. Espiell, "Utilización de magnesia para la estabilización de tierras contaminadas", *Residuos*, 55, 2000; y
- los estudios de aplicación en la inertización de escorias de incineración de  
10 residuos sólidos urbanos, por J. M. Chimenos, A.I. Fernández, M. Segarra, F. Espiell y R. Nadal, "Estudio a escala piloto de la maduración de las escorias de incineración de RSU", *Residuos*, 56, 2000".

La invención que se describe aquí combina la experiencia previa en la obtención de filtros permeables y reactivos con el potencial descontaminante  
15 del óxido de magnesio obtenido comercialmente en grandes cantidades para obtener un producto capaz de eliminar los metales del agua.

### **Breve descripción de la invención**

La invención se enfrenta con el problema de neutralizar la acidez y  
20 eliminar los metales de aguas superficiales y subterráneas. Para que sea económicamente posible, el procedimiento debe ser pasivo, es decir, que el material reactivo pueda suministrarse en exceso, de manera que no requiera dosificación, y que además sea permeable, de manera que el agua pueda circular a su través y puedan aprovecharse los flujos naturales de agua.

25 La solución proporcionada por esta invención se basa en el uso de magnesia cáustica como material reactivo. La magnesia cáustica puede obtenerse en grandes cantidades y a un coste económico a partir de la calcinación de la magnesita. La magnesia cáustica se puede aplicar sola o mezclada con otros productos inertes o reactivos, bien como relleno de zanjas  
30 interceptando el paso del agua subterránea, bien como lecho de balsas, canales o conducciones por donde se hace circular un vertido industrial o minero.

El componente mayoritario de la magnesia cáustica es el óxido de magnesio, siendo el resto de componentes inertes o inocuos para el medio ambiente. Al paso del agua, el óxido de magnesio se disuelve neutralizando la acidez del agua hasta alcanzar valores de pH entre 8 y 10. En estas condiciones los hidróxidos de: aluminio, hierro, cromo, zinc, cobre, plomo, 5 cadmio, manganeso, níquel y cobalto son muy insolubles y precipitan rápidamente. Por este motivo el óxido de magnesio elimina más eficazmente los metales de las aguas que otros productos utilizados hasta ahora en tratamientos pasivos, como carbonatos o materia orgánica.

10

### **Descripción detallada de los dibujos**

La Figura 1 muestra la variación con el pH de la solubilidad de los hidróxidos de metales de valencia III: aluminio (Al), hierro(Fe) y cromo(Cr). En la escala vertical, como log C, se representa el logaritmo de la concentración 15 de metal (en mol/L), una vez que el hidróxido del metal comienza a precipitar. Para los valores de pH más ácidos, cuando el hidróxido no precipita, se ha supuesto una concentración máxima de 0.1 mol/L (log C= -1). Las franjas de pH señaladas son los rangos de pH esperados después de un tratamiento del agua contaminada con caliza (CaCO<sub>3</sub>) y materia orgánica (A) y con óxido de 20 magnesio (B). En la Figura 1 puede observarse como la concentración de metal en solución es muy baja para las dos franjas de pH, por lo que tanto la caliza como el óxido de magnesio son materiales eficaces en la eliminación de estos metales.

La Figura 2 es semejante a la anterior y muestra la variación con el pH 25 de la solubilidad de los hidróxidos de metales de valencia II: zinc (Zn), manganeso (Mn), cobre (Cu), plomo (Pb), cadmio (Cd), cobalto (Co) y níquel (Ni). En la Figura 2 puede observarse que para los valores de pH obtenidos con el óxido de magnesio (entre 8 y 10), los valores esperados de concentración de metal en el agua presentan mínimos.

30

En la Figura 3 se describe un ejemplo de acuífero (1) en el cual se puede aplicar la invención. El acuífero comprende habitualmente un terreno de

arenas, gravas y materiales similares que son permeables al agua subterránea. El nivel freático (NF) es el nivel que alcanza el agua subterránea en los poros del acuífero. El acuífero está limitado en extensión por otros terrenos menos permeables (4), como arcillas. En el acuífero existen los suficientes gradientes naturales de presión para que el agua se mueva por los poros a su través a una en una dirección determinada y con una velocidad característica (V). Cuando se ha determinado que el agua subterránea está contaminada se realizan las medidas necesarias para determinar la extensión de la pluma (2), la naturaleza y concentración de los contaminantes, la dirección y la velocidad del agua subterránea. La barrera de material reactivo (3), se coloca en un zanja excavada en el material del acuífero hasta llegar al substrato poco permeable (4) que representa el límite inferior del acuífero. En el tránsito de la pluma de contaminación (2) a través de la barrera, el agua reacciona con el óxido de magnesio y los metales quedan precipitados en los poros, produciéndose la eliminación de las especies metálicas para producir un agua tratada (5) que cumplirá con las necesidades planteadas.

La Figura 4 es un representación de la instalación del lecho de material reactivo bajo un residuo que contiene metales. En ocasiones la fuente de contaminación puede estar localizada en un área reducida como puede ser un suelo contaminado o una escombrera (6) y lo que se pretende es evitar la migración o lixiviación de metales presentes en este suelo se puede depositar el suelo o residuo contaminado sobre un lecho o zanja de material reactivo (3) tal como recoge la figura 4. El lecho reactivo (3) debe emplazarse antes que el residuo y su dimensión debe calcularse para el volumen de residuo esperado. Bajo el lecho de óxido de magnesio el substrato debe ser muy poco permeable (7) a fin de evitar fugas al subsuelo. El agua con metales se infiltra a través del residuo (6) y es forzada a circular por el lecho de óxido de magnesio, que retiene los metales.

La Figura 5 muestra un caso de descontaminación de aguas superficiales con metales. Las aguas de una descarga industrial o minera son recogidas en una balsa (2), con un substrato poco permeable (7) mediante la construcción de un dique (8). El agua se infiltra a través de un lecho permeable



de material reactivo con óxido de magnesio (3) y reacciona con él. Los hidróxidos de los metales precipitan en los poros, de manera que el agua efluente de la balsa (5) ya no contiene metales. El caudal de infiltración puede controlarse mediante la regulación de la altura de la conducción de salida (H).

5 La Figura 6 describe otro ejemplo de descontaminación de aguas superficiales. El agua con metales (2) se hace circular, en este caso en sentido ascendente, a través de una columna o reactor relleno de material activo y permeable (3). Como en el caso anterior, el caudal de infiltración puede controlarse mediante la regulación de la diferencia de altura entre la  
10 conducción de entrada y la de salida (H).

La Figura 7 muestra el resultado del análisis mineralógico mediante difracción de rayos X de una muestra de magnesita calcinada de la compañía Magnesitas de Navarra, Zubiri (Navarra). En ordenadas se muestran las intensidades (I), de los contajes de rayos X difractados para los diferentes  
15 ángulos de rotación ( $2\theta$ ) del goniómetro que contiene la muestra. En el gráfico se puede observar los máximos de difracción característicos de los diferentes sólidos, donde la periclasa-MgO (P), es la fase sólida mayoritaria de la muestra, que también contiene proporciones menores de portlandita-Ca(OH)<sub>2</sub> (T); cal-CaO (L); calcita-CaCO<sub>3</sub> (C); magnesita - MgCO<sub>3</sub> (M) y cuarzo-SiO<sub>2</sub>(Q).

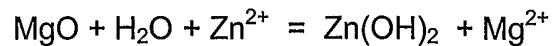
20 Los sistemas descritos en las figuras 3 a 6 son ejemplos que dan cuerpo a la invención. Debe añadirse sin embargo que las aplicaciones de la invención están definidos por las reclamaciones y no necesariamente por las características y particularidades de los ejemplos de emplazamiento del material descritos por estas figuras.

25 .

### **Descripción detallada de la invención**

En contacto con el agua, el óxido de magnesio se disuelve liberando iones de magnesio e iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) a la disolución. Debido al aumento de la concentración de hidroxilos el pH de la disolución puede aumentar hasta  
30 valores próximos a 10. Si existen iones metálicos en la disolución una parte de estos iones hidroxilo se combinan con los iones metálicos y precipitan los hidróxidos de metales. Este proceso químico puede representarse mediante la

reacción de precipitación del zinc disuelto en el agua:



Este proceso de precipitación es muy rápido y disminuye drásticamente la concentración de metales en la disolución. La concentración de hidroxilos también disminuye parcialmente, por lo que el pH final suele ser inferior a 10. La concentración resultante de iones de magnesio es semejante a la de metal contaminante inicial, pero el magnesio no es perjudicial para el medio ambiente.

La concentración de metales resultante depende de la de hidroxilo o, lo que es equivalente, del pH. De este modo, para que la concentración de metales sea muy baja (inferior a los límites permitidos por las normativas medioambientales), se requieren valores de pH altos. Tal como puede observarse en la Figura 1, los metales contaminantes que forman iones de carga 3+, como el hierro, aluminio y cromo, muestran concentraciones muy bajas en disolución para valores de pH superiores a 6. Estos valores de pH pueden alcanzarse mediante la disolución tanto de caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) como de óxido de magnesio. Como este primer material es abundante y barato, el procedimiento que describimos aquí no es especialmente relevante para precipitar los tres contaminantes referidos antes. Sin embargo, existen una serie de contaminantes presentes en disolución como iones de carga 2+, tales como zinc, manganeso, cadmio, plomo, cobre, níquel y cobalto. Tal como muestra la Figura 2, la concentración de estos iones en disolución disminuye significativamente para valores de pH superiores a 8, justamente los que se alcanzan mediante la disolución de óxido de magnesio. Finalmente, como puede observarse en las Figuras 1 y 2, la concentración de la mayoría de estos metales contaminantes vuelve a aumentar para valores de pH muy altos. Este hecho desaconseja el uso de productos como la cal u óxido de calcio en barreras o filtros pasivos, ya que, en presencia de este material, el pH del agua alcanza valores próximos a 12, aumentando la solubilidad de los óxidos de los metales.

Por lo tanto, respecto a otros materiales comúnmente utilizados en la descontaminación de metales en aguas, el óxido de magnesio posee ventajas

significativas:

- 5 a) Respecto a la materia orgánica, la disolución de óxido de magnesio y precipitación de los hidróxidos de metales es muy rápida, mientras que la reducción de sulfato del agua y precipitación de sulfuros de metales está fuertemente condicionada por factores cinéticos y microbiológicos. Como consecuencia, el tiempo de contacto o de residencia del agua en el filtro o barrera es mucho menor en el caso del óxido de magnesio. Esto permite tratar caudales de agua mayores con menores espesores de material.
- 10 b) Respecto a los carbonatos, el rango de valores de pH obtenidos con el óxido de magnesio permite la precipitación de los metales divalentes como hidróxidos, proceso que no tiene lugar para valores de pH entre 6 y 7, comúnmente obtenidos con aquellos materiales.
- 15 c) Respecto al óxido de calcio o cal, el óxido de magnesio es menos soluble y más duradero, existe comercialmente en granulometrías más permeables que la cal. Además, el pH resultante del tratamiento con óxido de magnesio (entre 8 y 10) es más próximo a los valores naturales (entre 6 y 9) y también más eficaz en la precipitación de la mayoría de los metales, que el pH resultante del tratamiento pasivo con cal (12
- 20 aproximadamente).

El óxido de magnesio utilizado en esta aplicación proviene de la calcinación de la magnesita o carbonato de magnesio. Este proceso industrial permite la obtención de óxido de magnesio o magnesia cáustica altamente reactivo, de bajo coste y disponible en grandes cantidades.

25

La composición química de la magnesia cáustica es variable: 60 a 90 % en peso de MgO, 7 a 11% CaO, 3 a 5% SiO<sub>2</sub>, 1 a 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1 a 3% CO<sub>2</sub>.

Mineralógicamente la magnesia cáustica está compuesta por periclasa (MgO), como mineral mayoritario (>60% en volumen), y cantidades menores de magnesia (MgCO<sub>3</sub>), cal (CaO), cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y silicatos de calcio, magnesio y hierro. La cal se disuelve rápidamente dando pH próximos a 12 en las primeras horas o días de funcionamiento del filtro reactivo. A medida que se agota, los

30

valores de pH pasan a ser controlados por la disolución de óxidos de magnesio (entre 8 y 10). El resto de sólidos acompañantes en la magnesia cáustica se diuelven más lentamente que el óxido de magnesio y se pueden considerar como fracción inerte. Por lo tanto, la magnesia cáustica no libera al medio ambiente componentes peligrosos o contaminantes.

El tamaño de grano de la magnesia cáustica es variable desde 10 mm a 1  $\mu\text{m}$ . El material se comercializa separado en fracciones de diferentes tamaños de grano. Este material puede usarse en la descontaminación directamente con las granulometrías obtenidas del proceso de calcinación de la magnesita o pueden ser tamizadas a cualquier tamaño deseado. El óxido de magnesio también puede mezclarse con otros materiales, inertes o reactivos, con el fin de fomentar su permeabilidad y favorecer en contacto del agua con la superficie de las partículas. Entre los materiales más comunes de mezcla está la arena y/o grava de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y de caliza ( $\text{CaCO}_3$ ).

Si las aguas por tratar contienen concentraciones significativas de aluminio, cromo y/o de hierro(III), es conveniente situar un filtro de caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), previo al óxido de magnesio. La disolución de la caliza puede aumentar el pH hasta valores próximos a 6, favoreciendo la precipitación como óxidos de la mayor parte de estos metales disueltos. Por lo tanto, este filtro de caliza aumenta el rendimiento y la duración del óxido de magnesio con un menor coste económico.

El óxido de magnesio puede ser aplicado de diversas formas en el terreno. Las estrategias de emplazamiento específicas deben ser diseñadas para cada situación, con el objeto de optimizar el máximo contacto del agua y el óxido de magnesio y la permeabilidad del conjunto. Las formas de aplicación pueden ser:

- a) como relleno de una zanja o excavación que intercepte el flujo del agua subterránea, de tal manera que ésta circule a través del óxido de magnesio (ver Figura 3),
- b) como un lecho o substrato inferior de un vertedero de residuos o materiales contaminados, de tal forma que el agua que abandona el sistema circule a través del óxido de magnesio (ver Figura 4),

- c) como relleno de una balsa, de tal forma que el que el agua contaminada pueda infiltrarse a través del óxido de magnesio (ver Figura 5),
- 5 d) como relleno de una columna, reactor, conducción o canal, de tal forma que el agua contaminada pueda fluir a través del óxido de magnesio (ver Figura 6).

Un factor clave es el espesor de óxido de magnesio que se expone al agua contaminada. Este espesor debe determinarse en caso concreto de  
10 acuerdo con caudal de agua contaminada que se requiere tratar, la composición química del agua (pH y contenido en metales), la proporción de óxido de magnesio en la mezcla de materiales de relleno y, finalmente, la granulometría del óxido de magnesio empleado. Así, a menor proporción de óxido de magnesio o granulometría más gruesa, la reactividad es menor y el  
15 espesor requerido debe ser mayor. De la misma forma, caudales de agua mayores o menor pH de la misma requerirá mayores espesores de lecho reactivo.

La precipitación de hidróxidos de metales en los poros no está compensada por la pérdida de volumen de sólido debido a la disolución del  
20 óxido de magnesio. Como consecuencia, las reacciones de descontaminación pueden causar la oclusión progresiva de los poros del material reactivo, con la consiguiente pérdida de permeabilidad. Este efecto no deseado puede evitarse mediante la mezcla de la magnesia cáustica con grava o arena de otros materiales inertes.

25 Una característica de la invención que merece ser remarcada es que la magnesia cáustica se añade en exceso, sin necesidad de ninguna dosificación, de manera que una vez dispuesta en el terreno no requiere ningún cuidado ni mantenimiento. Además, en todos las aplicaciones descritas el agua fluye a través del material reactivo de manera natural, debido a gradientes de presión  
30 o de energía potencial existentes, de manera que el sistema de descontaminación no necesita una fuente externa adicional de energía. Por estas razones, la magnesia cáustica puede considerarse un sistema de

tratamiento pasivo, en contraste con los procedimientos basados en el bombeo de agua y adición en una planta de dosis de reactivo descontaminante. El tratamiento pasivo requiere una inversión y mantenimiento muy inferiores.

## 5 Ejemplos de realización de la invención

### Ejemplo 1: Descripción de una muestra de magnesia cáustica

Este ejemplo describe las características físicas y químicas de una muestra típica de magnesia cáustica utilizada en experimentos de descontaminación. Se trata del producto comercial MAGNA-L, obtenido mediante la calcinación de la magnesita en un horno giratorio a temperaturas entre 900 y 1100°C, en la Fábrica de Magnesitas de Navarra, en Zubiri, Navarra. La granulometría de la muestra es típica de una arena (Tabla 1). La composición química muestra la predominancia del óxido de magnesio (Tabla 2).

La caracterización mineralógica de la muestra MAGNA-L se ha realizado mediante difracción de rayos X. El resultado se muestra en la Figura 7, donde se observa la presencia periclasa (MgO) como fase sólida mayoritaria y luego como fases sólidas minoritarias cal (CaO), porlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), cuarzo (SiO<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>) y magnesita (MgCO<sub>3</sub>).

Tabla 1: Granulometría de la muestra de magnesia cáustica MAGNA-L:

<i>fracción de tamaño</i>	<i>% en peso</i>
>4 mm	10
4 a 1 mm	76
< 1 mm	4

Tabla 2: Composición química de una muestra MAGNA-L:

<i>componentes</i>	<i>% en peso</i>
MgO	76
CaO	11
SiO <sub>2</sub>	5
pérdida al fuego (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	1.5
otros (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc.)	6.5

### **Ejemplo 2: Eliminación individualizada de metales mediante magnesia cáustica**

En este ejemplo se describe la eliminación de diferentes metales (Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Cr, Fe) en ensayos individualizados para cada especie metálica. Estos ensayos individuales permiten demostrar la eficacia del procedimiento para cada metal, evitando procesos de interferencia o coprecipitación entre varios metales. Se han usado siete columnas, con una longitud de 10 cm y un diámetro de 2 cm, rellenas de magnesita cáustica como la descrita en el ejemplo 1, con una porosidad de 45%. A través de las columnas han hecho circular disoluciones de los distintos metales indicados con un caudal de 13 mL/hora. Este caudal equivale a un flujo natural de 1 m/día, semejante a los esperados en un acuífero. Todas las disoluciones de entrada en cada columna tenían un pH 2 y una concentración de metal de 75 mg/L.

Las disoluciones a la salida de la columna fueron analizadas para determinar el contenido en cada metal. La Tabla 3, muestra el pH y las concentraciones de los distintos metales a la salida de cada columna después de haber circulado un volumen de agua equivalente a 2000 volúmenes de los poros de las columna (3 meses de experimento).

Tabla 3

Concentración y pH del agua a la salida de cada una de las columnas

Metal	Concentración (mg/L)	pH
Zn	<0,05	8,7
Cu	<0,05	8,9
Cd	<0,02	9,0
Pb	<0,1	8,7
Mn	<0,05	8,9
Fe	<0,05	8,8
Cr	0,2	9.2

Se puede observar que todas las columnas se mostraron muy eficientes. La acidez en todos los casos fue neutralizada hasta valores entre 8,5 y 9,5. Para la mayoría de metales la concentración de salida estaba debajo del límite de detección de la técnica utilizada. En todos los casos la eficiencia de eliminación de estos metales ha sido superior al 99,5 %. Estos valores se mantuvieron aproximadamente constantes durante la duración del experimento.

10

### **Ejemplo 3: Eliminación conjunta de varios metales mediante magnesia cáustica**

Este ejemplo describe la eliminación de diferentes especies metálicas (Zn, Cu, Cd, Fe y Al) presentes todas ellas en la misma agua inicial. Este ejemplo es más próximo a los casos reales de aguas contaminadas con metales. La columna utilizada tenía una longitud de 20 cm y un diámetro de 2,5 cm y estaba rellena de una muestra de magnesita calcinada como la descrita en el ejemplo 1. A través de la columna se ha hecho circular la el agua con metales con un caudal de 10 mL/hora.

15

20

El agua fue analizada a la salida de la columna para determinar el contenido de cada metal. La Tabla 4, recoge los valores de las concentraciones de los distintos metales (en mg/litro) a la entrada y a la salida de la columna después de haber pasado un volumen de agua equivalente a 1000 volúmenes



de poros de la columna (6 meses de experimento). El pH del agua de entrada era de 2.

Tabla 4

5 Concentración del agua de entrada y salida de la columna

Metal	Concentración Entrada columna (mg/L)	Concentración Salida columna (mg/L)
Zn	120	<0.04
Cu	60	<0.05
Cd	60	<0.05
Al	20	<0.04
Fe	20	0.3
As	2	0.1

Se puede observar que la columna conteniendo magnesia cáustica mostró una eficiencia de eliminación de todos los metales de más del 98%. En este experimento se añadió As al agua de entrada porque es un contaminante común de muchas aguas ácidas. A pesar de que este elemento no forma un ion metálico en solución, la columna consigue una eliminación del orden de 95%. Este hecho puede deberse a su coprecipitación con el hidróxido de hierro. Un resultado semejante tuvo lugar durante todo el tiempo que duró el experimento. La acidez en todos los casos fue neutralizada hasta valores pH cercanos a 8,8. En todo momento las concentraciones de los metales a la salida de la columna estuvieron por debajo de los límites de fijados por las normativas de vertidos (ejemplo: Ley de Aguas, BOE 103/1986).

20 **Ejemplo 4: Eliminación de zinc mediante diversas mezclas de magnesia cáustica con un material inerte**

En este ejemplo tiene por objetivo comprobar la eficacia descontaminante de mezclas con diferentes proporciones de magnesia cáustica con material inerte. Estas mezclas pueden ser necesarias para facilitar

la permeabilidad del lecho filtrante y su mantenimiento en el tiempo. Se ha usado columnas con una longitud de 15 cm y un diámetro de 2,5 cm, que se rellenaron con las distintas mezclas de magnesia cáustica y arena de cuarzo (granulometría entre 1 y 5 mm). Se utilizaron cuatro mezclas con proporciones en volumen de magnesia cáustica/cuarzo de 80/20, 60/40, 40/60 y 20/80.

Igual que en los ejemplos 2 y 3, a través de las columnas se hacía circular agua con un caudal de 10 mL/hora. El agua de entrada contenía 100 mg/L de Zn y tenía un pH de 5,5. El agua se analizó sistemáticamente a la salida de las columnas. La Tabla 5 muestra los valores de la concentración de zinc y el pH a la salida de las distintas columnas después de haber pasado un volumen equivalente a 500 volúmenes de poro de las columnas (3 meses de experimento).

Tabla 5

Concentración de Zn y pH del agua a la salida de cada una de las columnas

Mezcla: % en volumen (magnesia cáustica/cuarzo)	Concentración Zn (mg/L)	pH
Mezcla (80/20)	<0.01	9.5
Mezcla (60/40)	<0.01	9.4
Mezcla (40/60)	<0.01	9.5
Mezcla (20/80)	0.5	8.5

15

En todos los casos los niveles de Zn a la salida de la columna suponen una eficiencia de eliminación de estos de más del 99%. La acidez en todos los casos fue neutralizada hasta valores entre 8,5 y 9,5. Se puede observar que la columna conteniendo mezclas de hasta solo un 20% de óxido de magnesia cáustica mostró una eficiencia menor, indicando que para los caudales tratados y las concentraciones de metal en el agua de entrada, esta mezcla o el espesor de 20 cm utilizado están en límite de reactividad necesario.

20

### **Ejemplo 5: Eliminación de cromo del lixiviado generado en el lavado ácido de un suelo contaminado**

Este ejemplo representa una aplicación diferente de las anteriores, donde la solución tratada es una solución ácida generado al extraer el cromo contenido en suelo mediante un lavado con ácido sulfúrico. Este ejemplo muestra que la magnesia cáustica puede emplearse en la recuperación de suelos contaminados con metales. El procedimiento utilizado trata de imitar el procedimiento representado en la Figura 4.

En una celda de lixiviación cilíndrica de 15 cm de longitud por 8 cm de diámetro se colocó 1 kilogramo de un suelo contaminado con 11 g Cr/kg suelo. El suelo se sometió a sucesivos lavados con disoluciones de ácido sulfurico diluido (3,6%) y los lixiviados obtenidos se hicieron pasar a través de una columna de 8 cm de longitud y 4 cm de diámetro, rellena con 100 g de mezcla de magnesia cáustica y arena de cuarzo en proporción 40/60.

Las disoluciones que salían de la celda de lixiviación y de la columna fueron analizadas para determinar el contenido en cromo y el pH. La Tabla 6 muestra los valores analizados al final de cada una de 13 etapas de lavado sucesivas con ácido sulfúrico.

Tabla 6

Concentración de Cr y pH del agua a la salida de la celda de lavado ácido y a la salida de la columna con magnesia cáustica

Número de lavado	Salida celda de lavado		Salida columna de magnesia	
	Concentración (mg/L)	PH	Concentración (mg/L)	pH
1	242	2,3	0,2	8,9
2	1237	1,7	3	7,9
3	1328	1,4	4	8,2
4	1223	1,3	3	8,0
5	742	0,9	2	7,6
6	669	0,7	1	7,9
7	299	0,3	0,5	7,4
8	250	0,3	0,5	6,7
9	174	0,3	0,3	6,5
10	103	0,3	0,3	6,3
11	74	0,3	0,3	6,2
12	43	0,3	0,2	6,1
13	23	0,3	0,2	5,9

- 5 Como puede observarse las etapas de lixiviación extraen concentraciones altas de cromo, aunque progresivamente menores debido a que el suelo está cada vez más limpio. Cualquiera que sea la concentración de cromo en el lixiviado, la mezcla con magnesia cáustica es capaz de extraer la práctica totalidad del cromo de la solución, de manera que las aguas
- 10 resultantes de todo el proceso contienen concentraciones de cromo bajas, próximas a los límites permitidos por las normativas. La disminución progresiva de los valores de pH del agua final sugiere el lento y progresivo agotamiento de la mezcla reactiva.

**Reivindicaciones**

1. Método de neutralización de la acidez y de eliminación de metales contaminantes de aguas o disoluciones acuosas de cualquier tipo, caracterizado porque utiliza magnesia cáustica de forma que el agua contaminada circule a su través como en un filtro y que posibilite su contacto con el óxido de magnesio que forma parte de la magnesia cáustica.  
5
2. Método de neutralización de la acidez y de eliminación de metales contaminantes de aguas según la reivindicación 1 caracterizado porque los metales a eliminar son aluminio, hierro, cromo, zinc, plomo, cobre, cadmio, manganeso, níquel y cobalto.  
10
3. Método de neutralización de la acidez y de eliminación de metales contaminantes de aguas según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque utiliza magnesia cáustica para tratar aguas subterráneas contaminadas con metales o disoluciones acuosas de cualquier tipo, comprendiendo su emplazamiento por cualquier vía y en cualquier forma, en una zanja del terreno que posibilite que el agua subterránea fluya a su través.  
15
4. Método de neutralización de la acidez y de eliminación de metales contaminantes de aguas según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque utiliza magnesia cáustica para tratar aguas superficiales y vertidos con metales o disoluciones acuosas de cualquier tipo, comprendiendo su emplazamiento por cualquier vía y en cualquier forma, en un tanque, balsa o cualquier otro tipo de sistema contenedor que posibilite que el agua se infiltre a su través.  
20  
25
5. Método de neutralización de la acidez y de eliminación de metales contaminantes de aguas según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque utiliza magnesia cáustica para tratar aguas superficiales y vertidos con metales o disoluciones acuosas de cualquier tipo, comprendiendo su emplazamiento por cualquier vía y en cualquier forma, rellenando tuberías, canales o columnas de forma que el agua canalizada circule a su través.  
30

6. Método de neutralización de la acidez y de eliminación de metales contaminantes de aguas según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque utiliza magnesia cáustica para tratar aguas y disoluciones acuosas que contienen metales provenientes de residuos, suelos o terrenos contaminados en metales. La magnesia cáustica se emplaza en el terreno sobre un substrato impermeable. Sobre la magnesia cáustica se dispone el residuo, terreno o suelo contaminado, de manera que el agua que se infiltra circule a través del lecho de magnesia cáustica.
- 5
7. Método de eliminación de metales en según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque utiliza magnesia cáustica para tratar suelos, terrenos y residuos contaminados que:
- 10 son sometidos a un proceso de extracción del contaminante mediante lixiviación con ácidos, y la disolución resultante, que contiene las especies contaminantes, se hace circular a través de un lecho de magnesia cáustica, según los procesos de tratamiento descritos en las reivindicaciones 4, 5 y 6.
- 15
8. Método de eliminación de metales contaminantes de aguas y suelos según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 caracterizado porque el magnesia cáustica es mezclada con cualquier cantidad de otro material como arenas y gravas calcáreas o silícicas, terrenos naturales y mezclas de ellos.
- 20
9. Método de eliminación de metales contaminantes de aguas y suelos según la reivindicación 8 caracterizado porque la magnesia cáustica o mezclas de magnesia cáustica con otros materiales se alterna con una o varias capas de otro u otros materiales inertes o reactivos o mezclas de ellos.
- 25

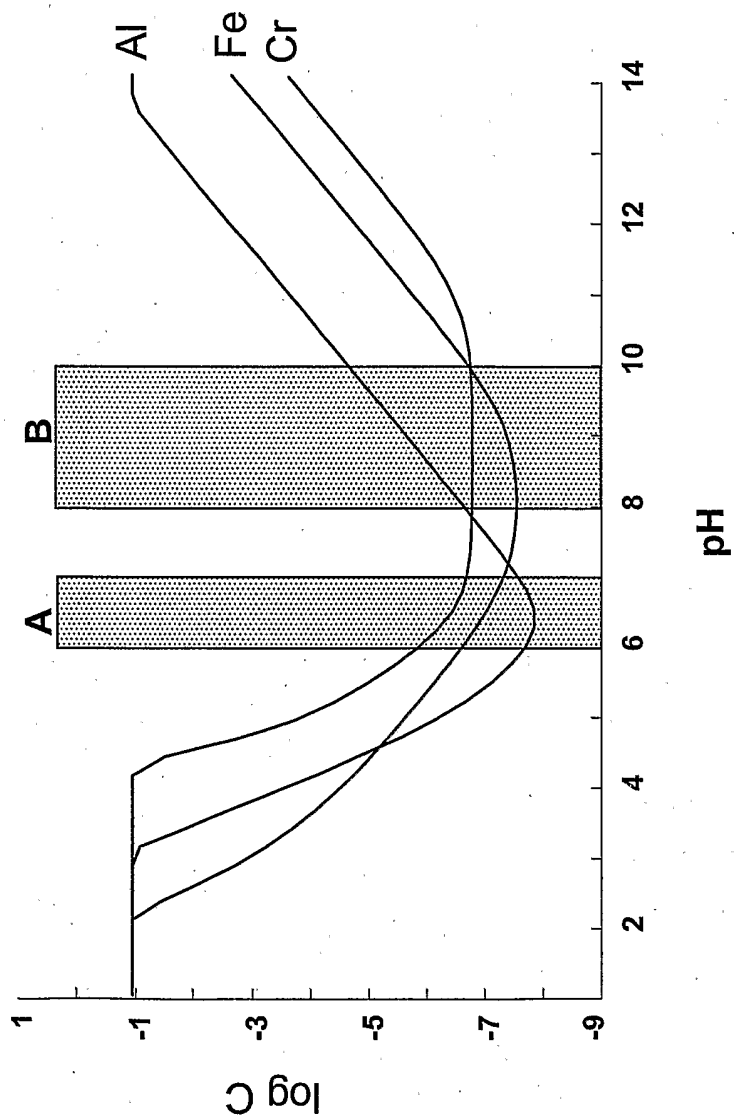


Figura 1

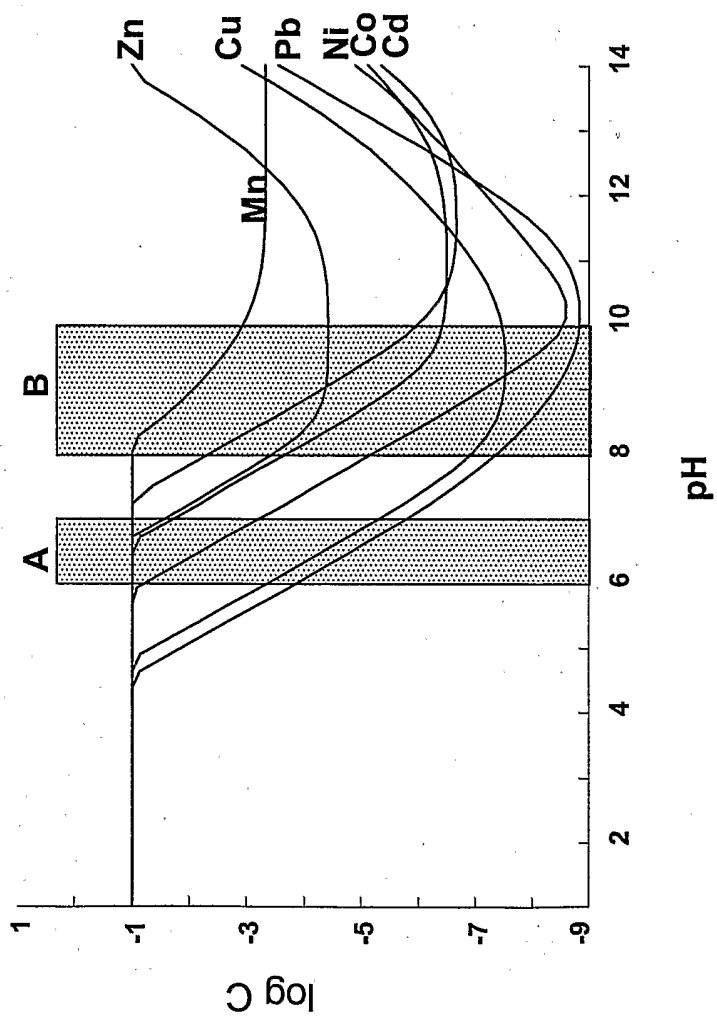


Figura 2



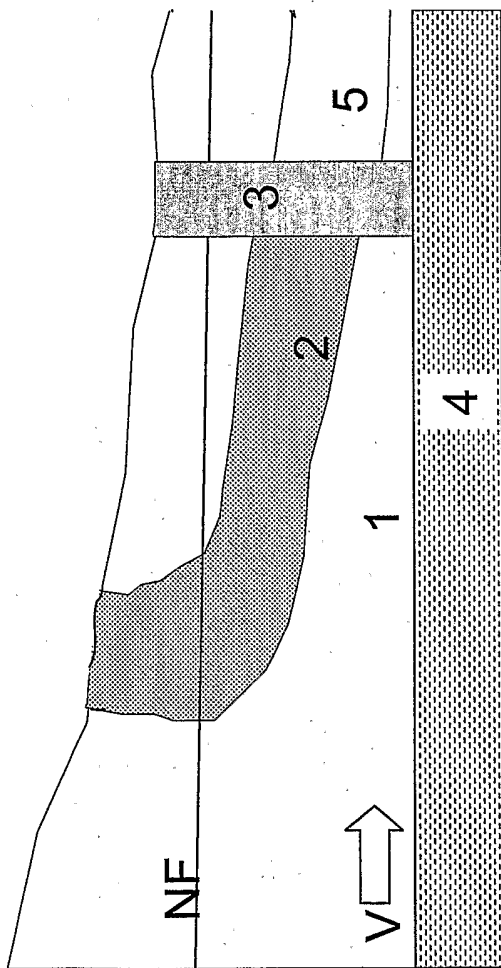


Figura 3

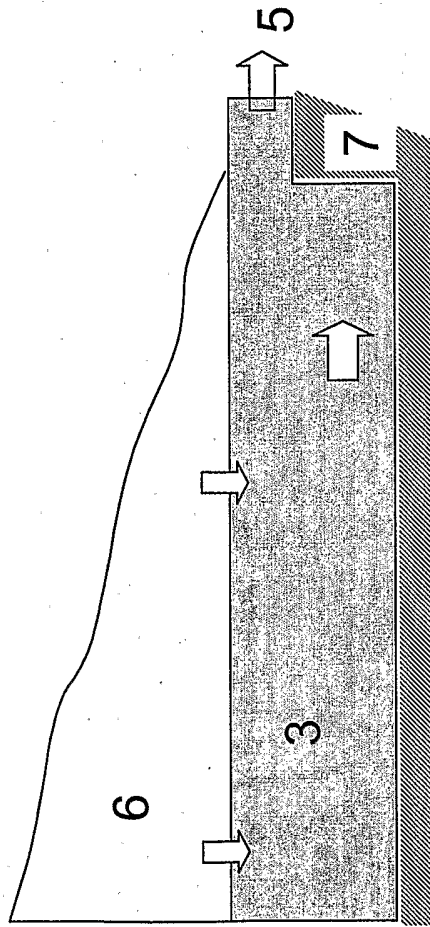


Figura 4

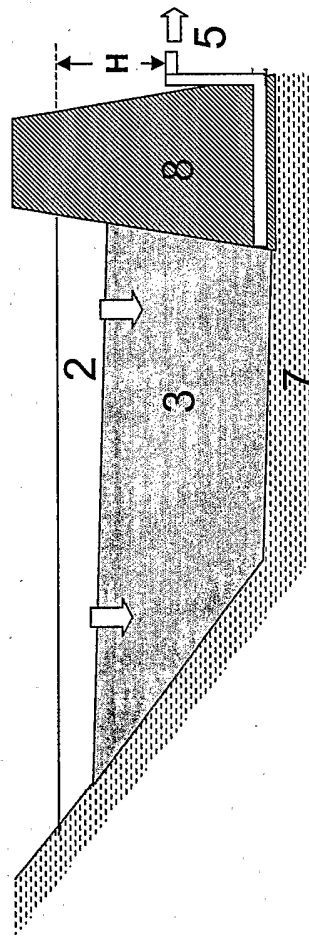


Figura 5

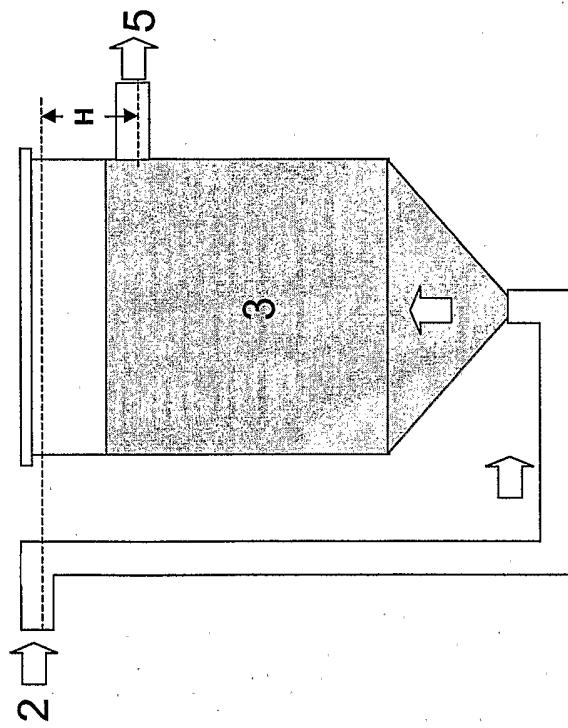


Figura 6

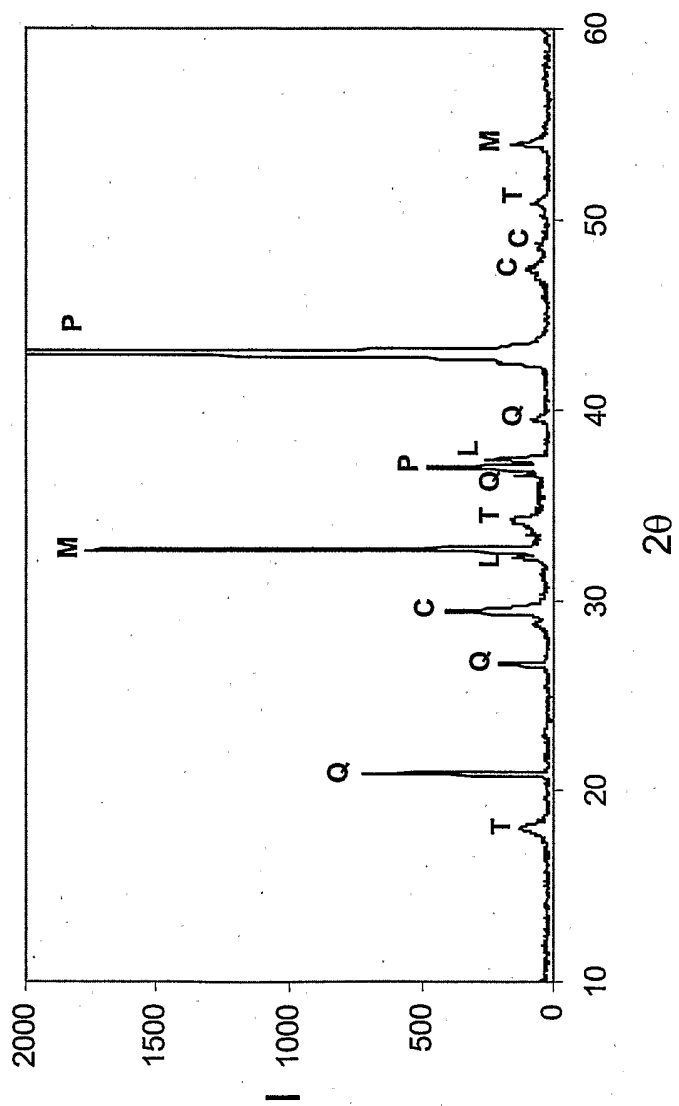


Figure 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES02/00430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<b>IPC7: C02F 1/28, 1/58, 1/62, 1/66</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
<b>IPC7: C02F</b>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>CIBEPAT, WPI, CAS, EPODOC</b>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<b>WO 9211916 A (MARTIN MARIETTA MAGNESIA SPECIALITIES INC.) ,23 July 1992, Claims 1,2 8,10, 11 and 20; pages 5 and 6; page 7 lines 14-18</b>	1-9
X	<b>SCHILLER et al, Mineral processing water treatment using magnesium oxide, Environmental progress , May 1984 vol. 3 n° 2, pages 136-141</b>	1-9
X	<b>US 4216084 A (IKARI), 5 August 1980 , columns 2 and 3.</b>	1,8
A	<b>GB 744480 A (WEDERKIND) 8 February 1956 , (08.02.1956) claims 1 and 7</b>	1-9
A	<b>CHIMENOS et al, Utilización de magnesia para la estabilización de tierras contaminadas, Residuos , 2000, vol 55, pages 69-72</b>	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
<b>29 October 2002 (29.10.2002)</b>		<b>6 November 2002 (06.11.2002)</b>
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES02/00430

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9211916 A	23.07.1992	US 5211852 A JP 5504914 T	18.05.1993 29.07.1993
US 4216084 A	05.08.1980	FI 771806 A SE 7706537 A DE 2725384 A,C JP 53030489 A JP 53048352 A US 4147665 A CA 1099691 A	08.12.1987 08.12.1987 15.12.1987 22.03.1978 01.05.1978 03.04.1979 21.04.1981
GB 744480 A	80.02.1956	NONE	

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°  
PCT/ ES02/00430

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> C02F 1/28, 1/58, 1/62, 1/66

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>7</sup> C02F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, WPI, CAS, EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	WO 9211916 A (MARTIN MARIETTA MAGNESIA SPECIALITIES INC.) ,23 Julio 1992, Reivindicaciones 1,2 8,10, 11 y 20; páginas 5 y 6; página 7 líneas 14-18	1-9
X	SCHILLER et al, Mineral processing water treatment using magnesium oxide, Environmental progress ,Mayo 1984 vol. 3 n° 2, páginas 136-141	1-9
X	US 4216084 A (IKARI), 5 de Agosto de 1980, columnas 2 y 3	1,8
A	GB 744480 A (WEDERKIND) 8 de Febrero de 1956, reivindicaciones 1 y 7	1-9
A	CHIMENOS et al, Utilización de magnesia para la estabilización de tierras contaminadas, Residuos , 2000, vol 55, páginas 69-72	1-9

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 29 de Octubre de 2002 (29.10.2002)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional  
06 NOV 2002 06. 11. 02

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado  
Marta Ojanguren

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
n° de fax +34 91 3495304

n° de teléfono + 34 91 3495474



Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES02/00430

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9211916 A	23.07.1992	US 5211852 A JP 5504914 T	18.05.1993 29.07.1993
US 4216084 A	05.08.1980	FI 771806 A SE 7706537 A DE 2725384 A,C JP 53030489 A JP 53048352 A US 4147665 A CA 1099691 A	08.12.1987 08.12.1987 15.12.1987 22.03.1978 01.05.1978 03.04.1979 21.04.1981
GB 744480 A	80.02.1956	NINGUNO	