

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 479**

51 Int. Cl.:
B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04800353 .7**
96 Fecha de presentación: **18.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1684898**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54 Título: **Material de adsorción y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:
19.11.2003 SE 0303072

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2012

73 Titular/es:
**CHELOS AB
C/O JORGEN SANDSTROM, ADVOKATFIRMAN
LINDAHL KB, BOX 1203
75142 UPPSALA, SE**

72 Inventor/es:
LINDGREN, Göran

74 Agente/Representante:
No consta

ES 2 380 479 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Material de adsorción y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a materiales de adsorción, y en particular a un material celulósico derivatizado para la adsorción de iones de metal pesado, así como a un procedimiento para su producción.

5 Antecedentes

10 En todas las situaciones en las que se manipulan metales, ya sea minería, refinado, explotación o reciclaje, por mencionar algunos ejemplos, surgen problemas con líquidos y gases contaminados. Los ejemplos de gases contaminados incluyen, pero no se limitan a, vapores, polvo y gases de combustión. Los ejemplos de líquidos contaminados incluyen, pero no se limitan a, condensados, lixiviados, aguas de lavado y aclarado, aguas de escurrimiento, aguas residuales municipales e industriales etc. La combustión de combustibles fósiles, biocombustibles y residuos, también libera compuestos metálicos.

15 Los denominados metales pesados constituyen un problema particular. Muchos de éstos son nocivos para el hombre y el medio ambiente ya en concentraciones bajas. Cuando se liberan a la biosfera, los metales pesados son difíciles de recuperar y tienden a seguir siendo un problema durante periodos de tiempo muy largos, en particular ya que muchos metales pesados pueden acumularse, por ejemplo en tejidos vivos y en la cadena alimentaria.

20 Los metales que tienen una densidad superior a 5 g por centímetro cúbico se denominan a menudo metales pesados. Muchos elementos pertenecen a este grupo, pero se centra en la atención en los siguientes en los campos de la protección medioambiental y la sanidad: arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), mercurio (Hg), níquel (Ni), estaño (Sn), vanadio (V) y zinc (Zn). Los metales pesados restantes sólo aparecen excepcionalmente en concentraciones tan altas como para que puedan producirse efectos negativos. El arsénico se considera habitualmente como uno de los metales pesados ambientalmente peligrosos, aunque en sentido estricto no es un metal sino un elemento metaloide.

25 Los ejemplos de fuentes puntuales que liberan metales pesados e iones de metal pesado incluyen la industria del metal y de la minería, clínicas de odontología, la industria de la electrónica y de los circuitos integrados, la gestión y el reciclaje de residuos, las centrales térmicas, las instalaciones de combustión de residuos, etc. Además el tráfico de automóviles y el sector del transporte es una fuente de contaminación por metales pesados. Una característica común en todos estos casos es que los metales pesados y/o iones aparecen tarde o temprano en el agua, y a menudo en bajas concentraciones, haciendo que la recuperación sea muy difícil.

30 La manipulación de residuos que contienen metales pesados, y en particular corrientes de residuos acuosos, se simplificaría mucho si los metales pesados pudiesen concentrarse y eliminarse, por ejemplo usando un material de adsorción que se une a iones de metal. Entonces podría recogerse dicho material de adsorción para vertederos, combustión o reciclaje.

35 El documento WO 03/011453 da a conocer materiales adsorbentes hechos de materiales de partida renovables de las áreas de la agricultura, silvicultura, piscicultura, industria del papel e industria alimentaria. Se menciona la cáscara o corteza de árbol derivatizada con poliamina como ejemplo.

El documento WO 91/19675 se refiere a un material adsorbente a base de tejido o material textil. El material textil se somete a pretratamiento con un álcali, se lava y se trata con una polietilénimina de alto peso molecular. Entonces se fija esto usando un agente de reticulación, tal como epíclorhidrina.

40 Wang *et al.* (Chemical Abstracts 137:249300) describen una corteza modificada químicamente reticulada con formaldehído y epíclorhidrina, dando como resultado la adsorción mejorada de iones de cobre.

45 A la luz de la técnica anterior, aún queda por desarrollar materiales de adsorción mejorados para la adsorción de iones de metal, y desarrollar nuevos procedimientos para su producción. Un objetivo que subyace a la presente invención es poner a disposición un material de adsorción que presente un rendimiento mejorado, a base de materiales de partida fácilmente disponibles, en particular un material de partida que esté disponible en grandes volúmenes y a un precio competitivo.

Otro objetivo es poner a disposición un material de adsorción adecuado para la combustión en un procedimiento en el que pueden recuperarse iones de metal adsorbidos de cenizas y condensado de gas de combustión.

Aún otro objetivo es desarrollar y mejorar procedimientos conocidos para la derivatización de matrices o portadores celulósicos, con el objetivo de crear nuevos materiales de adsorción superiores.

50 Problemas adicionales que subyacen a la invención, objetivos del inventor, y las correspondientes soluciones, resultarán evidentes en un estudio más detallado de la descripción y los ejemplos.

Sumario de la invención

Los objetivos mencionados anteriormente, así como los problemas restantes a la luz de la técnica anterior, se han solucionado sorprendentemente por el presente inventor poniendo a disposición un material de adsorción mejorado y un procedimiento para su producción, tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas. Según la invención, se somete un material de partida celulósico que contiene grupos funcionales y pseudofuncionales a un pretratamiento químico que implica una disolución acuosa de bromo en entorno neutro, seguido por la adición de polietilenimina. El material de adsorción resultante tiene calidades superiores con respecto a la retención de los iones adsorbidos, es decir la resistencia a la fuga.

Descripción

El inventor ha mostrado sorprendentemente que se logra un material de adsorción con propiedades mejoradas basándose en un material que contiene grupos funcionales y pseudofuncionales, tras un pretratamiento químico y la adición de polietilenimina y la estabilización del mismo. El material de adsorción presenta una unión mejorada de los iones de metal, y una resistencia aumentada a la lixiviación.

Se sabe que la corteza, y en particular la corteza de pino, contiene cantidades considerables de sustancias olefínicas, en sus poros tanto macro como microscópicos. Entre estas sustancias olefínicas, pueden mencionarse compuestos aromáticos sustituidos con grupos alilo y aldehídos aromáticos, respectivamente. Además de esto, se sabe que la corteza contiene grasas (ésteres de glicerilo de ácido graso) y ceras. Esto conduce a una interacción hidrófoba, que explica por qué la corteza es útil en la limpieza de derrames de petróleo.

Se sabe también que la corteza sin tratar puede adsorber determinados metales pesados en una medida limitada. Sin embargo la adsorción no es estable, y la presencia de los denominados iones de metales duros, principalmente calcio, presentes por ejemplo en condensados de gas de combustión, influye de manera negativa en las propiedades de adsorción globales de la corteza.

Se sabe también que los compuestos celulósicos, tras un tratamiento básico, pueden adsorber de manera electrostática la polietilenimina. Véase por ejemplo el documento WO 91/19675 mencionado anteriormente. Sin embargo, esta asociación entre los grupos carboxilo y los grupos amino en polietilenimina es sensible a cambios en el pH y la fuerza iónica, y por tanto no es estable.

El pretratamiento químico mencionado anteriormente se realiza a pH neutro, e implica someter el material de partida a bromo/agua. Bromo/agua es un reactivo que se encuentra frecuentemente, usado comúnmente en pruebas de hidrocarburos insaturados. Un experto en la técnica está familiarizado con este reactivo, y puede o bien producirse usando bromo líquido y agua, o bromuro de sodio, o bien obtenerse a partir de un proveedor de productos químicos de laboratorio.

La adición se realiza a pH neutro, añadiendo una cantidad eficaz de bromo/agua al material de partida celulósico. Mediante este tratamiento, los grupos alílicos pseudofuncionales reaccionarán espontáneamente, lo que se evidencia mediante la desaparición del color amarillo del agua de bromo. Este cambio de color también es una buena indicación de la cantidad de bromo/agua necesaria para el material de partida celulósico particulado en cuestión. Los grupos bromohidrina resultantes son reactivos frente a nucleófilos, y pueden reaccionar con la polietilenimina que va a añadirse en entorno básico.

Tras el tratamiento con bromo/agua, se añade polietilenimina.

Entonces se estabiliza el producto usando un agente de reticulación, preferiblemente epiclorhidrina. El uso de epiclorhidrina se conoce ampliamente, pero se ha encontrado sorprendentemente en esta aplicación que tiene un efecto doble. Por un lado tiene lugar una reacción de sustitución, que implica el grupo amino del agente quelante, seguido por la formación de un grupo glicerol durante la hidrólisis posterior. Esto proporciona un aumento de la hidrofiliidad en el producto final. Por otro lado, se forman puentes entre las cadenas de polietileno unidas de manera covalente y las cadenas de polietilenimina libres restantes, mejorando adicionalmente las propiedades del producto. Además, a pH básico la epiclorhidrina también puede reaccionar con los grupos hidroxilo de los fenoles y formar enlaces covalentes con polietilenimina.

Preferiblemente, el tratamiento se realiza en presencia del 5 - 20% de base, y durante un tiempo de reacción de aproximadamente 8 horas, lo más preferiblemente en presencia de aproximadamente el 10% de base.

Según una realización de la invención, el material de partida celulósico es corteza de árbol en forma particulada. Una fuente de corteza adecuada son las virutas o polvo de corteza usado en la limpieza de derrames de petróleo. Preferiblemente se usa corteza secada y tamizada, con el fin de obtener un rango de tamaño de partícula deseado, así como de eliminar partículas excesivamente pequeñas (polvo de corteza). Preferiblemente, la corteza es la corteza de píceo o pino, lo más preferiblemente pino. Lo más preferiblemente, la corteza tiene un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, con el fin de obtener una velocidad de flujo satisfactoria a través del material cuando está en uso.

Según otra realización, el material de partida celulósico es madera particulada, por ejemplo virutas de madera, serrín o similares. El tamaño de partícula está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, dependiendo del material en cuestión y considerando la velocidad de flujo.

5 Un experto entenderá que el tamaño de partícula, y la distribución del tamaño de partícula puede variar dependiendo del material usado y la velocidad de flujo deseada a través del material de adsorción cuando está en su sitio en los filtros.

Según aún otra realización, el material de partida celulósico se toma de la primera cocción básica durante la producción de pasta y papel. En tales realizaciones, no es necesario realizar un pretratamiento adicional excepto para el tratamiento con bromo/agua. Entonces se realiza el tratamiento con bromo añadiendo una cantidad suficiente de bromo/agua a la pasta, e incubando la mezcla durante 10 min. La cantidad se determina fácilmente observando el cambio de color.

10 Ejemplos de otros materiales de partida celulósicos que contienen grupos funcionales y pseudofuncionales comprenden productos agrícolas y productos residuales, tales como paja, heno y cereales. Otro material de partida celulósico es la turba. Estos materiales de partida se tratan tal como se expuso anteriormente, con las modificaciones necesarias con respecto al tamaño de partícula, tratamiento y manipulación, modificaciones que son obvias para un experto en la técnica.

15 La estabilidad del material de adsorción es una ventaja importante. Es de suma importancia que el agente quelante usado, en la presente invención polietilenimina, se una de manera covalente a su portador con el fin de evitar la fuga. El pretratamiento que implica disolución de bromo conduce a la formación de grupos bromohidrina reactivos, que se unen de manera covalente a los grupos amino de la polietilenimina. Además, el tratamiento básico da como resultado un grado de apertura de anillo de la celulosa, conduciendo a la formación de grupos aldehído. Éstos se oxidan en cierto grado para dar grupos carboxilo.

20 La adición de un agente quelante que contiene amino conduce, además de a la importante unión covalente, también a la formación de bases de Schiff con los grupos aldehído, tanto los presentes originariamente en la corteza como los formados durante la hidrólisis. Además, se logra la unión electrostática (intercambio iónico) a través de los grupos carboxílicos. Sin embargo, las bases de Schiff y los grupos iónicos son reversibles y por tanto sensibles a cambios en el pH y la fuerza iónica.

25 En resumen, el material de adsorción según la invención tiene muchas ventajas. Es a base de un material de partida que es relativamente abundante y económico, es fácil almacenar y manipular, y presenta una capacidad superior para absorber metales pesados, y es resistente a la fuga, un factor importante en el uso a largo plazo o en el almacenamiento del material de adsorción usado.

30 Según una realización de la presente invención, el material de adsorción se envasa en unidades, que pueden usarse una a una, o se acumula en lechos de filtro más grandes, o se usa en construcciones de filtro. Preferiblemente, el material de adsorción se envasa en unidades de 100 g, 200 g, 500 g, 1 kg, 2 kg, 5 kg, 10 kg, 20 kg o 40 kg de material seco. Alternativamente, el material seco se envasa en cantidades, que, cuando se humedecen, logran un peso de 100 g, 200 g, 500 g, 1 kg, 2 kg, 5 kg, 10 kg, 20 kg o 40 kg.

35 Una unidad mencionada anteriormente comprende una cantidad del material de adsorción, incluida en un material que es permeable al agua pero que retiene esencialmente el material de adsorción dentro del cercamiento. Los ejemplos incluyen una malla o redes, membranas permeables o membranas perforadas. Éstas pueden ser de materiales sintéticos u orgánicos, preferiblemente de un material combustible y biodegradable. Pueden usarse fibras orgánicas y termoplásticas adecuadas para formar una malla o red para cercar el material de adsorción.

40 Según la invención, dichas unidades pueden tener una forma sustancialmente rectangular, tal como una bolsa o saco cargado, o una forma sustancialmente cilíndrica, tal como una unidad de tipo salchicha. En todas las circunstancias, debe tenerse cuidado cuando se cargan y cuando se usan las unidades, para que el líquido que va a tratarse fluya uniformemente por toda la sección transversal de la unidad de filtro.

45 Según una realización de la invención, una construcción de filtro consiste en una carcasa de filtro, que puede recibir una o más unidades de filtro tal como se describió anteriormente, una entrada y una salida para recibir la disolución acuosa que va a tratarse, y una entrada/salida para sustituir las unidades de filtro, o medios para desmontar y sustituir el filtro entero.

50 Preferiblemente dicha construcción de filtro es de tal manera que se deja que el líquido que va a tratarse entre en la construcción de filtro y se estabilice antes de que alcance las unidades que contienen el material de adsorción, de manera que el líquido entre en contacto con el material de filtro por toda su sección transversal, minimizando el riesgo de tunelización y otros fenómenos, que reducirían la capacidad de adsorción del filtro. Preferiblemente dicha construcción de filtro se adapta para la fácil inserción y retirada de las unidades de filtro, o bien todas a la vez, una cada vez o bien sustituyéndolas secuencialmente.

EjemplosMaterial y métodos

5 Se realizaron experimentos a pequeña escala para comparar diferentes métodos de síntesis con respecto a las cantidades de iones de metal adsorbidos por los correspondientes materiales de adsorción. Se suministró la corteza secada y clasificada (*Pinus silvestris*) por Sydkraft AB, Suecia. La corteza era de la misma calidad usada en la limpieza de derrames de petróleo y para adsorber petróleo de agua contaminada. Tuvo que secarse la corteza antes del tamizado con el fin de evitar problemas con partículas muy pequeñas (polvo de corteza).

10 Productos químicos: bromuro de alilo, aldehído fórmico, hidróxido de sodio, epiclorhidrina, agua de bromo, nitrato de cobre, nitrato de zinc y polietilenimina (PEI), todos de calidad para laboratorio, se suministraron por Inovata AB, Bromma, Suecia.

Se usó cobre como ion de metal de prueba debido a la posibilidad de determinar rápidamente el contenido en Cu^{2+} usando un electrodo selectivo de iones. Se usó un electrodo selectivo de iones (Orion 9629BN, Thermo Electron Corporation, EE.UU.), junto con el patrón de cobre(II) (0,1 M) de la misma empresa (artículo n.º 942906, nitrato de cobre(II)).

15 Se usó sulfato de cobre(II) para medir la adsorción. En un experimento, se usó zinc como sustancia de prueba y se realizó el análisis usando un espectrómetro (modelo ICP-AES JY 2000, Yobin Yvon Ltd, R.U.).

En todos los ejemplos la adsorción de iones de metal se refiere a corteza seca. En todos los experimentos se usaron 100 g de corteza humedecida. 100 g de corteza humedecida corresponden a aproximadamente 40 g de corteza seca.

En todos los experimentos se usó cobre(II) como ion de prueba excepto en el experimento 9. En este experimento se usó nitrato de zinc(II).

20 Procedimiento de prueba convencional (SIP)

Se añadieron 200 ml de la disolución de sulfato de cobre(II) de concentración conocida a la corteza lavada y se agita la mezcla durante 10 minutos. Se vertió la mezcla en un embudo de Büchner (10 cm de diámetro) con un papel de filtro Munktell n.º 3 (9 cm de diámetro) y se lavó con 200 ml de agua desionizada. Esto se realizó con succión de agua en un matraz de succión de 1 l.

25 Se midió el contenido en cobre(II) en la cantidad total de agua en el matraz de succión. Normalmente el volumen era de 400 ml (medido mediante cilindro de medición). Al mismo tiempo se midió la concentración de cobre(II) en la disolución de cobre(II) añadida. Se calcularon los resultados como cobre adsorbido/peso de material de adsorción.

ResultadosEjemplo 1. Corteza sin tratar

30 Se lavaron 100 gramos de corteza humedecida y se sometieron a prueba según STP. Resultado: Se adsorbieron 69 μg de cobre(II)/g lo que corresponde a los resultados publicados.

Ejemplo 2. Reacción de tipo Mannich

35 Se mezclaron 100 g de corteza con 600 ml de disolución de aldehído fórmico (1%) y se añadieron 20 g de PEI. Se agitó la mezcla durante la noche y se lavó. El análisis según el procedimiento de prueba convencional mostró que sólo se había adsorbido una pequeña cantidad de cobre(II).

Ejemplo 3. Reacción de tipo Mannich

40 Se mezclaron 100 g de corteza con 200 ml de disolución de aldehído fórmico (1%) y se añadieron 10 g de PEI. Se sometió a prueba la adsorción según el procedimiento de prueba convencional. Se añadieron 214 ml de disolución de sulfato de cobre(II) (4,95 mM) y se agitaron durante 10 minutos. Tras la succión de agua la disolución en el matraz de succión era azul brillante, lo que muestra que la PEI sólo se adsorbe débilmente en la corteza y se libera cuando el cobre interacciona con PEI.

Ejemplo 4.

45 A 100 g de corteza humedecida se les añadieron 64 g de hidróxido de sodio (6,24 mmol/g) y 100 g de agua. Se añadieron 5 g de PEI disueltos en 50 ml de agua, y se dejó que la mezcla reaccionara durante la noche. Se sometió a prueba la adsorción según el procedimiento de prueba convencional. Se mostró que la adsorción era similar a para la corteza sin tratar, véase el ejemplo 1.

Ejemplo 5.

Se añadieron 64 g de hidróxido de sodio (6,24 mmol/g) y 100 g de agua a 100 g de corteza humedecida. A esta mezcla se le añadieron inmediatamente 5 g de PEI disueltos en 50 ml de agua y 10 ml de ECH. Se colocó la mezcla de reac-

ción en un aparato con agitación durante la noche, se lavó hasta pH neutro con agua desionizada y se filtró. Se sometió a prueba la adsorción según el procedimiento de prueba convencional. Adsorción: 7 g/kg.

Ejemplo 6.

Igual que el ejemplo 4 pero usando sólo 1 g de PEI disuelto en agua y 2 ml de ECH. Adsorción: 7 g/kg.

5

Ejemplo 7.

Se añadieron 100 ml de agua a 100 g de corteza. Entonces se añadieron 10 ml de agua de bromo saturada. El color amarillo desapareció inmediatamente. Se añadieron 66 g de hidróxido de sodio (6,24 mmol/g) y 1 g de PEI y se colocó la mezcla en el aparato con agitación durante la noche. Se añadieron 2 g de ECH y se dejó que la reticulación/sustitución se produjera durante la noche, se lavaron hasta pH neutro y se sometieron a prueba según el procedimiento de prueba convencional. Adsorción: 8 g/kg.

10

Ejemplo 8.

Se repitió el ejemplo 6 pero se dejó que la reacción con hidróxido de sodio tuviera lugar durante la noche antes de la adición de los reactivos. Adsorción: 12 g/kg.

Ejemplo 9.

15 Se preparó la corteza derivatizada según el ejemplo 6. Se añadieron 1300 ppm de una disolución de nitrato de zinc a la corteza y se dejó que reposara durante 10 minutos. Tras la filtración, sólo pudieron detectarse 1,2 ppm de zinc.

Ejemplo 10. Ampliación a escala

En un experimento de ampliación a escala se mezclaron 250 litros (aproximadamente 75 kg) de corteza seca, que corresponden a aproximadamente 200 kg de corteza humedecida, con 400 litros de hidróxido de sodio al 10% en un recipiente de reacción de plástico de 1000 litros. Se agitó la mezcla durante la noche (12 horas) en un aparato con agitación de construcción propia. La construcción hizo posible lograr una mezcla homogénea. Se añadieron 2 kg de PEI disueltos en 10 litros de agua y se dejó que se absorbieran durante 1 hora. Después de esto, se añadieron 4 kg de ECH y se dejó que la reacción avanzara durante 6 horas. Se lavó la mezcla hasta pH casi neutro con agua libre de iones de metal en un tamiz grande. Se sometieron a prueba 100 g del producto final según el procedimiento de prueba convencional, mostrando el mismo resultado que en el ejemplo 8.

25

En resumen, los experimentos muestran que se pone a disposición un material de adsorción superior, y que este material puede producirse a partir de materiales de partida ampliamente disponibles y relativamente económicos. Se ha mostrado previamente, en asociación con la limpieza de derrames de petróleo, que la corteza tamizada puede almacenarse, manipularse y usarse en operaciones a gran escala.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material de adsorción, a base de un material de partida celulósico que contiene grupos funcionales y grupos alílicos pseudofuncionales, **caracterizado porque** se somete dicho material a un pretratamiento que implica una disolución acuosa de bromo a pH neutro, para formar grupos bromohidrina, que a su vez se combinan de manera covalente con los grupos amino de la polietilenimina añadida a pH básico, y la adición de un agente de reticulación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material de partida celulósico es corteza de árbol particulada.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se eligen el pH y la duración de dichas etapas para exponer grupos carboxilo sobre las fibras de celulosa del material de partida celulósico.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente de reticulación es epíclorhidrina.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material de partida celulósico tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 10 mm.
6. Material de adsorción que puede obtenerse a través de un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Unidad de filtro que contiene un material de adsorción según la reivindicación 6.
8. Filtro que contiene una o más unidades de filtro según la reivindicación 7.
9. Procedimiento para la retirada de metales pesados de disoluciones acuosas, **caracterizado porque** se usa un material de adsorción según la reivindicación 6.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** se usa una unidad de filtro según la reivindicación 7.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** se usa un filtro según la reivindicación 8.