

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 554 278**

21) Número de solicitud: 201401004

51) Int. Cl.:

C02F 3/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

10.12.2014

43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.12.2015

71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (50.0%)

Avda Cervantes, 2

29071 Málaga ES y

**EMPRESA MUNICIPAL DE AGUAS DE MÁLAGA
(50.0%)**

72) Inventor/es:

PÉREZ RECUERDA , Rocío ;

FRANCO DURO , Francisco Ignacio ;

PASCUAL COSP , José ;

ASSIEGO DE LA RIVA , María Del Carmen ;

ALAMINOS CAMACHO , Francisco;

CIFUENTES MELCHOR , Jesús ;

CASTRO DÍAZ , Manuel Jesús;

BENÍTEZ GUERRERO, Mónica y

GONZÁLEZ TRIVIÑO, María Isabel

54) Título: **Métodos de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración de aguas**

57) Resumen:

Métodos de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración de aguas. La invención se refiere a la obtención de materiales adsorbentes para depuración o tratamiento de aguas y a la selección de los mismos en función de parámetros y variables teóricos y/o experimentales almacenados en una base de datos; dicha obtención comprendiendo de la dispersión y deslaminación de las arcillas de partida; la impregnación de las monocapas; su decantación y lavado; su secado y calcinación; y su molienda; dicha selección comprendiendo la elección del sistema de adsorción; la identificación del problema; la modelización y procesamiento de datos; y la evaluación y decisión.

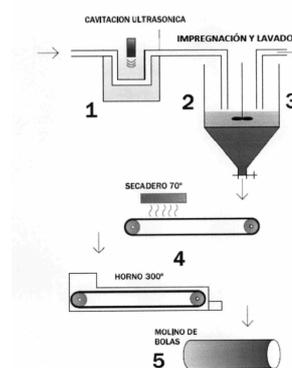


FIGURA 1

ES 2 554 278 A1

DESCRIPCIÓN

Métodos de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración de aguas

SECTOR TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a métodos de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración de aguas. Asimismo, la invención refiere aplicaciones asociadas a dichos métodos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

El agua es un recurso limitado e indispensable tanto para la humanidad como para el medio ambiente y la vida que se desarrolla en él. Por esta razón resulta necesario realizar una gestión adecuada de este recurso, asegurando no sólo la disponibilidad sino la calidad de estas aguas.

15

Estas aguas pueden contaminarse a través de diferentes vías que engloban mecanismos naturales como antropogénicos con una variedad, quizá excesiva, de contaminantes.

20

Dependiendo de la cantidad de contaminante que tienen las aguas éstas pueden ser depuradas adecuadamente para consumo humano (aguas de consumo) o bien reutilizadas para otros fines que no requieran alcanzar las exigentes condiciones que debe poseer un agua para que sea destinada a consumo humano. Son las leyes las que marcan las concentraciones máximas de contaminantes que pueden existir en las aguas destinadas a consumo humano y en las aguas residuales depuradas (DIRECTIVA 98/83/CE).

25

Generalmente los esfuerzos en investigación se han dirigido en la búsqueda de materiales capaces de depurar aguas residuales, quedando en un plano subordinado la depuración de aguas de consumo dado que la utilización de carbón activo se había considerado un método con una eficacia relativa en la eliminación de contaminantes en estas aguas (Scholz and Martin, 1997; Nishijima et al., 1997). No obstante, la utilización de carbón activo presenta una serie de inconvenientes que deben ser resueltos (Simson, 2008). Por ejemplo, su limitación en la adsorción de contaminantes inorgánicos o su falta de eficacia cuando las moléculas tienen un tamaño superior al de los poros donde se sitúan los centros activos, caso de ácido húmicos, fúlvicos, petróleo, emulsiones de aceites etc. se produce un bloqueo de los microporos primarios (Pelekani y Snoeyink, 1999; Simson, 2008) cayendo su

30

eficacia en la adsorción de moléculas más pequeñas. Además, dado que el carbono activo no es miscible en medios polares la adsorción de metales de las aguas resulta inefectiva.

Por esta razón, se han hecho esfuerzos en la investigación de métodos de depuración de aguas contaminadas con materiales sintetizados utilizando como material de partida los minerales de la arcilla, generalmente, minerales del grupo de la esmectita. Estos minerales poseen características cristalquímicas particulares que hacen que tengan propiedades adsorbentes muy interesantes desde un punto de vista ambiental. La estructura cristalina de los minerales del grupo de la esmectita se basa en el apilamiento de láminas formadas por tres capas. Dos de ellas de naturaleza tetraédrica, en las que los tetraedros de Silicio utilizan tres de sus vértices para polimerizarse en dos direcciones, y una tercera capa situada entre las tetraédricas, en las que encontramos iones Al, Fe, Mg coordinados octaédricamente por los oxígenos de los tetraedros anteriormente descritos y por grupos OH. En cada lámina existen dos capas tetraédricas y una octaédrica. Por esta razón a estas láminas se las denomina láminas tipo 2:1. Parte de los Si^{4+} de las capas tetraédricas (aproximadamente 1 de cada 8) son sustituidos isomórficamente por Al^{3+} , generando un exceso de carga negativa en las superficies de las láminas que son compensadas con la existencia de cationes en el espacio existente entre las láminas (espacio interlaminar). La existencia de estas sustituciones isomórficas que generan cargas negativas que han de ser compensadas, junto con la localización de grupos OH en la superficie y la existencia de otros defectos estructurales proporcionan a los minerales del grupo de las esmectitas centros activos de adsorción que les van a conferir muy buenas propiedades adsorbentes.

Estas propiedades adsorbentes se han tratado de mejorar por ejemplo haciendo reaccionar estas esmectitas con cationes de alquilamonio sintetizando las denominadas organoarcillas. Existe una gran cantidad de bibliografía que describe la síntesis de las organoarcillas y sus aplicaciones (Sayed et al., 2003; Oliveira Pereira., 2005; Carmody et al., 2007), sobre todo, en la adsorción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, las organoarcillas presentan serios inconvenientes. Éstos derivan, en primer lugar de la reversibilidad, no controlada, del proceso de adsorción y la facilidad con la que los cationes de alquilamonio de las organoarcillas se liberan, transformándose en contaminantes potenciales.

Toda esta problemática, lleva a investigar el desarrollo de compuestos que fueran capaces, especialmente, de depurar las aguas destinadas a consumo humano, eficientes en la

eliminación de contaminantes inorgánicos que no pueden ser eliminados eficazmente con el carbón activo, que sean eficaces también en la adsorción de contaminantes orgánicos, y que además, a diferencia de las organoarcillas, sean químicamente estables en un amplio rango de condiciones químicas.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los autores de la presente invención han desarrollado métodos de obtención de materiales adsorbentes que comprenden, como materia prima o base, minerales de arcilla, preferentemente minerales de esmectita, más preferentemente minerales de esmectitas dioctaédricas (esmectitas alumínicas) y/o minerales de esmectitas trioctaédricas (esmectitas magnésicas), más preferentemente aún minerales de montmorillonita (Mont) y/o de saponita (Sap), dichos minerales obtenibles a partir de bentonitas, con características cristaloquímicas antagónicas, y cuya abundancia en la naturaleza hace que sean extremadamente económicas.

10

15

Bentonitas como las referidas son muy comunes en toda la superficie terrestre por lo que, teniendo en cuenta que el transporte es uno de los factores que encarecen el producto, el diseño de los sistemas de fabricación debe ser lo más económico posible para implantar estos sistemas de fabricación allá donde se requiera la depuración de las aguas. Indicar que las propias montmorillonita y saponita deben ser tenidas en cuenta como parte del catálogo de

20

materiales adsorbentes dadas sus excelentes cualidades en la depuración de las aguas.

Dichos métodos de obtención se han diseñado con el objetivo de generar un amplio catálogo de materiales adsorbentes, económicos, basados en minerales naturales (las arcillas) y que sean capaces de eliminar contaminantes de las aguas de consumo. Además, una de las características que influyen en el diseño de los métodos de obtención es la necesidad de

25

escalar fácilmente la síntesis en función de las cantidades que se requieren ante cada problemática específica de depuración de las aguas para consumo. Con el objeto de, en primer lugar, economizar los procesos y, en segundo lugar, evitar la saturación de los centros adsorbentes, se determinan las capacidades de cambio catiónico de los materiales de partida mediante el método del acetato amónico (Sumner and Miller, 1996). De esta forma, a

30

diferencia los métodos sintéticos clásicos en la formación de los PILCS (pillared interlayer clays) publicados, en el diseño de las síntesis de los OSML (óxidos soportados sobre monoláminas 2:1 de arcillas) que a más adelante se describen, los reactivos (óxidos metálicos)

no se añaden en exceso sino que las cantidades que se añaden a los reactores son siempre iguales a los equivalentes correspondientes a la capacidad de cambio catiónico calculados para cada una de las esmectitas que se utilizan como materiales de partida. Dichos métodos de obtención comprenden una etapa de deslaminación, tras la etapa, en su caso, de acondicionamiento (preferentemente mediante cavitación ultrasónica) que permite generar monocapas del material base o de partida (minerales de arcilla, preferentemente minerales de esmectita, más preferentemente minerales de esmectitas dioctaédricas y/o minerales de esmectitas trioctaédricas, más preferentemente aún minerales de Mont y/o de Sap).

En relación a lo anterior, la presente invención refiere métodos de selección de materiales adsorbentes para el tratamiento o depuración de aguas contaminadas, particularmente de selección de materiales adsorbentes obtenidos mediante los procedimientos de obtención de materiales adsorbentes antes referidos. Dichos métodos, basados en modelado matemático, permiten seleccionar el tipo de material más eficiente y más económico para la adsorción de contaminantes presentes en aguas destinadas al consumo humano (metales pesados, orgánicos, sustancias húmicas y sus mezclas). Dichos métodos contemplan dos sistemas o escenarios distintos: De una parte, el sistema estacionario (tipo de mezcla completa), referido a la depuración de aguas residuales en balsas de decantación en las que se adiciona el material adsorbente que se dispersa homogéneamente en el agua para lograr la eliminación del contaminante; de otra parte, un sistema basado en la utilización de filtros en columna que hacen pasar las aguas residuales a través de un lecho poroso, que comprende una mezcla, de proporciones adecuadas, de arena y un material adsorbente del catálogo de materiales descrito en el apartado anterior.

De este modo, son objeto (primer objeto) de la presente invención métodos de selección de materiales adsorbentes para el tratamiento o depuración de aguas contaminadas, particularmente de selección de materiales adsorbentes obtenidos mediante los procedimientos de obtención de materiales adsorbentes objeto de la invención. Dicho primer objeto se extiende a sistemas informáticos (por ejemplo, plataformas de gestión de comunicaciones); así como a programas informáticos o instrucciones de programa, más particularmente a programas informáticos en o sobre unos medios portadores, adaptados para poner en práctica las etapas de selección comprendidas en los métodos que constituyen dicho primer objeto de la invención. El programa informático puede estar en forma de código fuente, de código objeto o en un código intermedio entre código fuente y código objeto, tal

como en forma parcialmente compilada, o en cualquier otra forma adecuada para usar en la implementación de los métodos que constituyen dicho tercer objeto de la invención. El medio portador puede ser cualquier entidad o dispositivo capaz de portar el programa. Por ejemplo, el medio portador puede comprender un medio de almacenamiento, tal como una ROM, por ejemplo un CD ROM o una ROM semiconductora, o un medio de grabación magnético, por ejemplo un floppy disc o un disco duro. Además, el medio portador puede ser un medio portador transmisible tal como una señal eléctrica u óptica que puede transmitirse vía cable eléctrico u óptico o mediante radio u otros medios. Cuando el programa de ordenador esté contenido en una señal que puede transmitirse directamente mediante un cable u otro dispositivo o medio, el medio portador puede estar constituido por dicho cable u otro dispositivo o medio. Alternativamente, el medio portador puede ser un circuito integrado en el que esté encapsulado (embedded) el programa de ordenador, estando adaptado dicho circuito integrado para realizar, o para usarse en la realización de los métodos que constituyen dicho tercer objeto de la invención. Conforme a lo anterior, son aspectos de dicho tercer objeto de la invención sistemas informáticos que implementan dichos métodos implementados en computador de selección de materiales adsorbentes, así como programas informáticos, medios de almacenamiento legible por sistemas informáticos, y señales transmisibles capaces de hacer que un sistema informático lleve a cabo dichos métodos implementados en computador de selección de materiales adsorbentes.

Un segundo objeto de la invención se refiere al uso de los métodos que constituyen el primer objeto de la invención (incluidos los aspectos de dicho primer objeto) en el tratamiento o depuración de aguas contaminadas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Asimismo, y con objeto de evitar interpretaciones alternativas, se comentan y definen a continuación los conceptos "capacidad de cambio catiónico" y "monolámitas 2:1" tal y como deben entenderse en el contexto de la presente invención:

- Capacidad de cambio catiónico: los minerales del grupo de las esmectitas presentan centros de adsorción, en los que quedan retenidos cationes, que son generados bien por la sustitución isomórfica de elementos con diferente carga bien por la presencia de defectos estructurales. Estos cationes pueden ser cambiados por otros que estén en una disolución acuosa. La capacidad de cambio catiónico expresa el número de moles de iones de carga positiva adsorbidos que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca de esmectita.
- Monoláminas 2:1: La estructura cristalina de los minerales del grupo de la esmectita se basa en el apilamiento de láminas formadas por tres capas. En dos de estas capas los átomos de Si y Al se encuentran rodeados de oxígenos en una coordinación tetraédrica, en tanto que en la capa central los átomos de Al, Mg, Fe, etc están rodeados de oxígenos en una coordinación octaédrica. De esta forma, las láminas de los minerales del grupo de la esmectita están formadas por dos capas tetraédricas y por una capa octaédrica. De ahí que sean denominadas laminas 2:1 para diferenciarlas de otros minerales como los del grupo de la caolinita (1:1) cuya estructura se basa en el apilamiento de láminas formadas por dos capas, una octaédrica y otra tetraédrica. Los estudios en laboratorio que hemos realizado indican que la aplicación de ultrasonidos de alta energía sobre una suspensión de esmectita causa la disgregación completa de los paquetes apilados de láminas de esmectita. De esta forma, el material que se haya disperso en el agua son láminas individuales de esmectita a las que hemos denominado Monoláminas 2:1.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- Figura 1. Etapas de una realización preferida del proceso de síntesis de los OSML
- Figura 2. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes del catálogo y el carbono activo frente al Ni (II).
- Figura 3. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes del catálogo y el carbono activo frente al As (III).
- Figura 4. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes del catálogo y el carbono activo frente al Cd (I).
- Figura 5. Curvas de ruptura del material FeSML-Mont frente a aguas contaminadas con Pb y Cu.

Figura 6. Realización preferida del método implementado en computador de selección de materiales adsorbentes para la depuración de aguas contaminadas.

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

5

La constitución y características de la invención se comprenderán mejor con ayuda de la siguiente descripción de ejemplos de realización, debiendo entenderse que la invención no queda limitada a estas realizaciones, sino que la protección abarca todas aquellas realizaciones alternativas que puedan incluirse dentro del contenido y del alcance de las reivindicaciones. Asimismo, el presente documento refiere diversos documentos como estado de la técnica, entendiéndose incorporado por referencia el contenido de todos estos documentos, así como de el contenido completo de los documentos a su vez referidos en dichos documentos, con objeto de ofrecer una descripción lo más completa posible del estado de la técnica en el que la presente invención se encuadra. La terminología utilizada a continuación tiene por objeto la descripción de los ejemplos de modos de realización que siguen y no debe ser interpretada de forma limitante o restrictiva.

A continuación se describen los métodos de obtención y los materiales adsorbentes antes referidos, detallándose los diferentes objetos de la invención sin que el orden de exposición de los mismos, o en su caso de sus aspectos y/o de sus realizaciones preferidas, implique necesariamente que unos objetos sean más importantes que otros.

20

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

A continuación se describe un procedimiento de obtención tipo, preferido, de obtención de los materiales adsorbentes objeto de la invención, esquematizado en la figura 1.

25

Etapa 1.- Cavitación ultrasónica. Dispersión y deslaminación hasta monolamina.

En esta primera etapa se utiliza un sistema de ultrasonidos, preferentemente un sistema de ultrasonidos de alta energía, más preferentemente un sistema de ultrasonidos de alta energía que trabaja de forma continua a 20kHz y a 1000W. Mediante la cavitación ultrasónica se consigue la adecuada dispersión de los paquetes de partículas de arcillas, preferentemente

30

esmectitas, que se encuentran agregados de forma natural en las muestras de partida, y a su vez la deslaminación total de las partículas dispersas en monoláminas 2:1. De esta forma, quedan expuestos en la superficie externa todos los centros adsorbentes.

5 Etapa 2.- Impregnación de las monoláminas 2:1 de esmectita con las soluciones reactivas.

Tras la cavitación ultrasónica de flujo continuo se introduce la suspensión de las monoláminas 2:1 de esmectitas en reactores, preferentemente reactores cilíndricos de base cónica (para favorecer la recogida de los materiales), más preferentemente reactores fabricados en un material económico que, además, debe ser inerte en las condiciones químicas en las que se van a llevar a cabo las diferentes reacciones y debe permitir, de forma directa, el escalado en función de la cantidad de material que se deba sintetizar.

Una vez introducida la suspensión de monoláminas 2:1 de arcillas, particularmente esmectitas, en el reactor, se añade exactamente la cantidad de reactivo equivalente a la capacidad de cambio catiónico del material de partida. En el siguiente apartado se describe como se generan las soluciones reactivas para la obtención de los diferentes materiales adsorbentes.

La suspensión acuosa resultante se mantiene en agitación en los reactores, preferentemente durante 24 horas, más preferentemente con la ayuda de agitador de 0.5 CV con un reductor de velocidad de salida de 600 rpm y con una varilla y una hélice fabricadas en un material resistente a las condiciones físico-químicas en las que tiene lugar la impregnación.

Etapa 3.- Decantación y lavado

Tras la impregnación de las monoláminas 2:1 con las soluciones reactivas, se detiene la agitación y se deja decantar el sólido obtenido hasta el fondo del reactor. A continuación se retira el líquido que queda sobre el sólido depositado en el fondo, por ejemplo mediante una bomba de succión, y se añade un volumen de agua destilada determinado en función de la cantidad en peso del mineral de arcilla de partida, particularmente 30 L de agua destilada por Kg del mineral de arcilla de partida para el caso de las bentonitas referidas anteriormente, Mont y y Sap.

Para el proceso de lavado se puede utilizar el mismo agitador a un número de revoluciones adecuado, particularmente a 125 rpm en la realización preferida que se describe en este apartado. Tras un período de agitación, 4 h en la realización preferida que se describe en este apartado, se deja decantar durante un tiempo adecuando, preferentemente durante 20 h, se retira el líquido que queda sobre el sólido depositado y se repite este proceso hasta que el agua de lavado tenga una conductividad adecuada, preferentemente inferior a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Etapas 4.- Secado y calcinación

10 El material obtenido de las anteriores etapas es una suspensión mezcla de las monoláminas 2:1 impregnadas del material reactivo y una gran cantidad de agua. Esta suspensión debe ser secada en su totalidad, por ejemplo con la ayuda de un secadero mediante transmisión térmica por convección (a 70 °C en una realización preferida; estacionarios o continuos, según la cantidad a fabricar) y que permita secar las muestras homogéneamente en la entrada de un
15 horno en el que se calcinarán las láminas impregnadas para anclar los reactivos en la superficie y transformarlos en nuevos centros activos adsorbentes. Para ello se utilizarán hornos

Etapas 5.- Molienda

20 Tras la etapa de secado y calcinación, los materiales son molidos, por ejemplo en molinos de bolas industriales, preferentemente en el interior de cilindros (de tamaños dependientes de la cantidad de material a molturar) con esferas de acero (preferentemente >10 mm de diámetro) que giran a velocidad constante, por ejemplo con la ayuda de rodillos, hasta obtener las
25 partículas dispersas. Es importante llevar un control del proceso de molienda dado que una molienda excesiva conduce a la amorfización del material y a la formación de agregados duros que anularían las propiedades adsorbentes de los materiales sintetizados. El tamaño de este molino de bolas será, en su caso, directamente escalable a la cantidad de material a fabricar.

30

Preparación de las soluciones reactivas para la fabricación de los materiales adsorbentes

- 1.- Materiales FeSML-Mont, FeSML-Sap: Las soluciones reactivas consisten en soluciones acuosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la cantidad de equivalentes que marcan las capacidades de cambio catiónico de las esmectitas que se utilizan como materia prima.
- 5 2.- Materiales FeOSML-Mont, FeOSML-Sap: Para preparar la solución precursora se requiere preparar dos soluciones que contengan las cantidades de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por un lado (disolución A), y de NaOH, por otro (disolución B), equivalentes a las capacidades de cambio catiónico de las esmectitas de partida (Mont y Sap). Seguidamente se vierte, a temperatura ambiente y muy lentamente ($Q=1/12 \text{ L/h}$), la disolución B sobre la disolución de A. Para este proceso de
 10 mezcla se requiere un control de pH continuo y dinámico mediante una bomba y un sensor de pH inmerso en la disolución A, de forma que el pH de la misma nunca sea superior a 1.75. Para conseguir que el pH nunca supere ese valor, la bomba de pH controla el flujo de una solución de HCl en agua destilada (500 ml de H_2O dest y 100 ml de HCl al 37%).
- 15 3.- Materiales AIOSML-Mont, AIOSML-Sap: En este caso se utilizará como reactivo Policloruro de Aluminio (17% Al_2O_3) diluido en agua destilada en una relación 1:30 en volumen.
- 4.- (Óxidos mixtos Fe-Al soportados en monoláminas de esmectita) Materiales Fe-Al-OSML-
 20 Mont, Fe-Al-OSML-Sap: En este caso las soluciones reactivas serán mezclas de proporciones adecuadas de las soluciones descritas en los casos 2 y 3.

MATERIALES ADSORBENTES

- 25 Con el objeto de poder seleccionar el mejor material adsorbente para la eliminación de contaminantes de las aguas destinadas a consumo, se determinaron isotermas de adsorción para los distintos materiales adsorbentes sintetizados, así como de los materiales de partida (Mont y Sap) y un carbón activo comercial. Estas isotermas que describen el rendimiento de estos materiales en la adsorción de contaminantes. Aunque a continuación se presentan como
 30 ejemplo las isotermas obtenidas para el caso de la eliminación de Ni (II), As (III) y Cd (II), se han determinado isotermas de adsorción a 25°C para un gran número de contaminantes.

Las isotermas (figuras 2, 3 y 4) representan, una vez que se alcanza el equilibrio, la cantidad en mg de contaminante adsorbido por g de material adsorbente (q_e), frente a la concentración de contaminante que permanece sin retener expresado en mg/L (C_e). En estas gráficas una mayor pendiente implica un mayor rendimiento de los materiales en la adsorción de los contaminantes.

Para el caso de los ejemplos seleccionados, los materiales sintetizados presentan propiedades adsorbentes notablemente superiores a las que tiene el carbón activo. Además se puede comprobar en primer lugar, que el rendimiento de los materiales adsorbentes depende del tipo de contaminante, y en segundo lugar, que para cada tipo de contaminante existe un adsorbente idóneo.

Estas isotermas de adsorción, junto al coste económico de la síntesis de dichos materiales, son variables importantes para la selección del material adsorbente óptimo y adecuado para la depuración de un agua contaminada.

Se han realizado numerosos experimentos de eliminación de contaminantes en aguas haciéndolas pasar por columnas filtrantes con lechos porosos formados por diferentes mezclas de un material inerte (arena de sílice) y los materiales adsorbentes objeto de la invención. Estos análisis permiten determinar las capacidades máximas de adsorción, para cada contaminante, de las columnas fabricadas con estos materiales, y a su vez, ajustar las características de la columna filtrante al volumen total de agua contaminada y a la concentración final de contaminantes que se desee en el agua purificada. Las curvas de ruptura representan la evolución de la concentración de contaminantes en el agua purificada respecto a su concentración inicial (C/C_0) respecto al volumen eluido (L). En la Figura 5, se muestra a modo de ejemplo las curvas de ruptura del material FeSML-Mont en la adsorción de Cu (II) y Pb(II). Esta figura presenta notables diferencias en la capacidad adsorbente de este material en el lecho poroso frente a estos contaminantes.

SELECCIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES

En una realización tipo, preferente, la selección de materiales adsorbentes comprende las siguientes etapas:

1. Elección del sistema de adsorción.

2. Identificación del problema (tipo de contaminante, concentración inicial, concentración final deseada, tipo de agua y volumen/caudal a tratar).
3. Modelización mediante el uso de distintos modelos matemáticos y procesamiento de datos para la elección de aquel que presente un mejor ajuste.
- 5 4. Evaluación y decisión a nivel de los distintos materiales adsorbentes disponibles, proporcionando información de la eficiencia y, en su caso, de la concentración y/o cantidad que se emplearía de cada uno de ellos, particularmente indicando cuál sería el material adsorbente más eficiente y la cantidad o concentración del mismo que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente y, en su caso, 10 conllevarse el menor coste económico posible.

En una realización preferida, y para el caso de los sistemas estacionarios, la selección de materiales adsorbentes se basa en el modelado matemático por isotermas de adsorción que relacionan la cantidad de contaminante absorbido por el material frente a la cantidad de 15 contaminante que permanece sin retener una vez alcanzado el equilibrio, particularmente la cantidad en mg de contaminante absorbido por g de material adsorbente (q_e) frente a la de contaminante que permanece sin retener expresado en mg/L (C_e) una vez alcanzado el equilibrio. Para ello se emplean ecuaciones biparamétricas tipo Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brunauer-Emmet-Teller, Sips y Toth. Esto permite, 20 seleccionar el material adsorbente, con mayor rendimiento en relación al coste económico de fabricación. Asimismo, permite determinar la cantidad necesaria del adsorbente seleccionado para depurar completamente las aguas o sólo limitar su concentración hasta el valor que marque la normativa de los países en donde se vayan a realizar estas depuraciones.

En una realización preferida, y para el caso de los sistemas de filtros en columna, la 25 selección de materiales adsorbentes gestiona información sobre algunas de las variables que controlan el diseño de las columnas de filtrado, como por ejemplo selección del material con mayor rendimiento, cantidad de adsorbente y relación adsorbente/arena del lecho poroso en función de la concentración de contaminante, el caudal y el volumen total de agua a depurar, y por último diámetro y altura de la columna. Para la modelización matemática de los 30 sistemas de depuración de filtros en columna se utilizan modelos de adsorción en columna tipo Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart (BDST), Wang y Wolborska-Pustelnik.

Para poder realizar todas las funciones descritas, la selección de materiales adsorbentes comprende el acceso mediante medios informáticos a una base de datos actualizable relativa al tipo de arcilla, de contaminante y de agua, equilibrio de adsorción y coste económico de síntesis de los distintos adsorbentes. El esquema del funcionamiento del programa informático se describe en la figura 6.

De forma más detallada:

- La etapa de elección del sistema de adsorción permite al usuario del método implementado en computador de selección de materiales adsorbentes elegir el sistema de adsorción oportuno, particularmente elegir entre sistema de filtros en columna y sistema estacionario.
- La etapa de identificación del problema permite al usuario definir o identificar el tipo de contaminante, su concentración inicial o de entrada, su concentración final o de salida deseada, el tipo de agua a depurar o tratar, y el volumen y caudal de dicha agua a depurar o tratar.
- En el caso de que el agua a depurar o tratar contenga más de un contaminante para el que se desee aplicar el método implementado en computador de selección de materiales adsorbentes, dicha etapa de identificación del problema, así como las subsiguientes etapas, deberá ser repetida o realizada para cada uno de dichos contaminantes.
- Para el caso de que el sistema de adsorción seleccionado sea el sistema de filtros en columna:
 - Una vez realizada la etapa de identificación del problema, a realizar para cada contaminante para el que se desee aplicar el método implementado en computador de selección de materiales adsorbentes, se procede a modelizar el resultado esperado, en función de los parámetros y variables definidos en la etapa de identificación del problema, de la utilización de cada material adsorbente disponible en base a los datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, disponibles en relación tanto a cada material adsorbente disponible como a cada contaminante, dichos datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, almacenados en una base de datos. Los modelos matemáticos implementados son modelos de adsorción en columna tales como tipo

Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart (BDST), Wang y Wolborska-Pustelnik.

- 5

 - o Una vez realizada la etapa de identificación del problema, a realizar para cada contaminante para el que se desee aplicar la selección de materiales adsorbentes, se procede a modelizar el resultado esperado, en función de los parámetros y variables definidos en la etapa de identificación del problema, de la utilización de cada material adsorbente disponible en base a los datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, disponibles en relación tanto a cada material adsorbente disponible como a cada contaminante, dichos datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, almacenados en una base de datos. La modelización se basa en el modelado matemático por isothermas de adsorción que relacionan la cantidad de contaminante absorbido por el material frente a la cantidad de contaminante que permanece sin retener una vez alcanzado el equilibrio, empleándose para ello ecuaciones biparamétricas tales como tipo Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brunauer-Emmet-Teller, Sips y Toth.
- 10

 - o El resultado de las diferentes modelizaciones y ajustes gráficos es analizado estadísticamente, particularmente mediante la prueba estadística χ^2 , generándose un listado de los distintos materiales adsorbentes disponibles indicativo de la eficiencia de cada material adsorbente en relación al problema identificado y al sistema de adsorción elegido. Dicho listado puede contener también indicación de la concentración, o particularmente de la cantidad (en función de los parámetros definidos en la etapa de identificación del problema), de material adsorbente a emplear para depurar o tratar el agua definida en la etapa de identificación del problema y obtener, en función del resto de parámetros y variables definidos en dicha etapa de identificación del problema, la concentración final o de salida deseada del contaminante para el que se desee aplicar la selección de materiales adsorbentes. Adicionalmente, el listado de materiales adsorbentes puede contener a su vez indicación del coste económico asociado a la cantidad de cada material

adsorbente disponible, de forma que el listado puede ser indicativo de la razón eficiencia / coste de los materiales adsorbentes disponibles. La selección de materiales adsorbentes puede permitir, en relación a la información referida a costes económicos, la definición y/o actualización de los parámetros y variables determinantes de dichos costes económicos, tales como precio de adquisición o de obtención del material adsorbente (incluyendo material base o de partida y, en su caso, reactivos), coste económico asociado a su transporte, coste de la electricidad asociada a su obtención y/o utilización, etc. En base a lo anterior, la etapa de evaluación y decisión proporciona indicación de la eficiencia en relación a todos los materiales adsorbentes disponibles, particularmente del material adsorbente más eficiente y, en su caso, indicación de la concentración o cantidad necesaria de dicho material adsorbente, y, en su caso, de la altura del lecho a emplear (en función de la cantidad de material adsorbente), así como, en su caso, indicación de la relación eficiencia / coste.

Las etapas de selección de materiales adsorbentes comprendidas en los métodos objeto de la invención pueden ser implementadas en un sistema informático, dicho sistema informático comprendiendo para dicha implementación (a) un módulo de configuración, (b) un módulo de procesamiento, (c) un módulo de almacenamiento, y (d) un módulo decisor.

Particularmente dicho sistema informático se caracteriza por que:

- (a) el módulo de configuración es responsable de la ejecución de las etapas de elección del sistema de adsorción y de identificación del problema así como, en su caso, de permitir la definición y/o actualización de los parámetros y variables determinantes los costes económicos asociados a las cantidades a emplear de los distintos materiales adsorbentes disponibles, particularmente de los costes económicos asociados a la cantidad a emplear del material adsorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente;
- (b) el módulo de procesamiento es responsable de la ejecución de la etapa de modelización y procesamiento de datos;
- (c) el módulo de almacenamiento comprende una base de datos a la que se accede mediante medios informáticos y comprende datos experimentales, y/o, en su caso,

teóricos, disponibles en relación tanto a cada material adsorbente disponible como a cada contaminante; y

(d) el módulo decisor es responsable de la ejecución de la etapa de evaluación y decisión.

5

A continuación se describen algunos ejemplos de selección de materiales adsorbentes.

Para un sistema estacionario

10 Caso 1: Dada una concentración inicial de As (III) de 30 ppb, se desea una concentración de salida de 10 ppb (límite máximo establecido por la normativa estatal) en un sistema estacionario.

La selección de materiales adsorbentes comprende el ajuste de los datos implementados previamente en la base de datos a las distintas isothermas y determina cuál de ellas presenta menor chi² para cada arcilla estudiada y la cantidad necesaria de éstas:

15

Tipo de arcilla	Cantidad (g/l)
Mont	7.969
Sap	1.281
FeSML-Mont	0.066
FeSML-Sap	0.400
FeOSML-Mont	0.114
FeOSML-Sap	0.675
AIOSML-Mont	0.178
AIOSML-Sap	0.596

Incorporando el coste económico de los distintos adsorbentes, el software selecciona el que resulta más eficiente, en este caso FeSML-Mont, y la cantidad necesaria sería de 0.066 g/l. Experimentalmente puede comprobarse que para una cantidad de arcilla de 0.06 g/l y partiendo de 30 ppb de contaminante, la concentración final obtenida mediante un sistema estacionario resulta ser de 10.146 ppb, quedando así validado el software.

20

Caso 2: Para reducir una contaminación de Ni(II) de 100 ppb a 20 ppb, se necesitarían 0.028 g/l de arcilla FeOSML-Mont.

5 Caso 3: Para una contaminación de Pb(II), de 100 ppb a 10 ppb, se necesitarían 0.0166 g/l de arcilla FeSML-Mont.

Caso 4: Para una contaminación de Cd(II), de 65 ppb a 5 ppb, se necesitarían 0.0302 g/l de arcilla FeSML-Mont.

10 Caso 5: Para una contaminación de Cr(III), de 80 ppb a 50 ppb, se necesitarían 0.0018 g/l de Saponita.

Para un sistema de filtro en columna

15 Caso 6: Para tratar un caudal de 30 L/min de 50 ppb de Cu(II) y obtener un volumen tratado de 2000 L con 2 ppb de Cu(II), se requerirá un lecho con una proporción 1000:1 de arena: arcilla FeSML-Mont, íntimamente mezcladas, con una altura total de 1.75 m, correspondiente a una o a varias columnas de 22 cm de diámetro.

20 Caso 7: Se requerirá un lecho con una proporción 1000:1 de arena: arcilla FeSML-Sap de 1.7 m de altura total y 21 cm de diámetro para tratar 15 L/min de 100 ppb de Cu(II) y obtener un volumen tratado de 10000 L con 10 ppb de Cu(II).

Referencias

- 25
- Carmody, O., Frost, R., Kokot, Y. Xi, S. (2007) Adsorption of hydrocarbons on organoclays-implications for oil spill remediation, J. Colloid Clay Sci. 30, 17–24.
 - Nishijima, W., Akama, T., Shoto, E., Okada, M., (1997). Effects of adsorbed substances on bioactivity of attached bacteria on granular activated carbon. Water Sci. Technol. 35, 203–208.
- 30

- Oliveira Pereira, K.R., Hanna, O.A., Vianna, M.M.G.R., Pinto, C.A., Rorigues, M.G.F., Valenzuela-Diaz, F.R. (2005) Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons, *Mater. Res.* 8 77–80.
- Pelekani, C.; Snoeyink, V.L. (1999) Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. *Water Res.* 33, 1209-1219.
- 5 • Sayed, S.A. EL Sayed, A.S. EL Kareish, S.M., Zayed, A.M., (2003) Treatment of liquid oil spill by untreated and treated aswanly clay from Egypt, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 7, 25–35.
- Scholz, M., Martin, R., (1997). Ecological equilibrium on biological active carbon. *Water Res.* 31, 2959–2968.
- 10 • Simson, D.R. (2008) Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Review Water Res.* 42, 2839-2848
- Sumner, M.E., Miller, W.P., (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3—Chemical Methods.* SSSA, Madison, WI, pp. 1201–1229.
- 15 • Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38: 2221-2295.
- Freundlich, H. (1906). Über die adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57: 385-470.
- Dubinin, M., Radushkevich, L. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1:875.
- 20 • Tempkin, M.I., Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* 12: 327-356.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in ultimolecular layers. *J Am Chem Soc*, 60:309-319.
- 25 • Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J Chem Phys*, 16: 490-495.
- Toth, J. (1971). State equations of the solid-gas interface layers. *Acta Chim Hung*, 69: 311-328.
- Thomas, H.C. (1944). Heterogeneous ion Exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66: 1664-1666.
- 30

- Yoon, Y.H., Nelson, J.H. (1984). Application of gas adsorption kinetics. Part I: A theoretical model for respirator cartridge service time. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45: 509-516.
- Bohart, G.S., Adams, E.Q. (1920). Behavior of charcoal towards chlorine. *J. Chem. Soc.* 42: 523-529.
- Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S. (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *J Hazard Mater*, 102: 291-302.
- Wolborska, A. (1989). Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Res*, 23: 85-91.
- 10 • Wolborska, A. (1989). Determination of mass transfer coefficient adsorption in a fixed bed. *Inz Chem Procesowa*, 4: 545-556.
- Wolborska, A., Pustelnik, P. (1996). A simplified method for determination of the break-through time of an adsorbent layer. *Water Res*, 30: 2643-2650.

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración o tratamiento de aguas que comprende:

5 I. De una parte, la obtención de dichos materiales adsorbentes, dicha obtención comprendiendo:

10 1) una etapa de dispersión y deslaminación del material base o de partida, dicho material base o de partida comprendiendo minerales de arcilla, dicha etapa de deslaminación generando monoláminas 2:1 de dicho material base o de partida mediante un proceso de cavitación ultrasónica;

15 2) una etapa de impregnación con una solución reactiva de dichas monocapas de dicho material base o de partida, dicha solución reactiva comprendiendo óxidos metálicos, dicha etapa de impregnación comprendiendo la adición de una cantidad de dicha solución reactiva igual a los equivalentes correspondientes a la capacidad de cambio catiónico calculada para dicho material base o de partida;

20 3) una etapa de decantación y lavado de los materiales originados tras las etapas anteriores;

4) una etapa de secado y calcinación de los materiales originados tras las etapas anteriores; y

25 5) una etapa de molienda que permite la obtención de partículas dispersas a partir de los materiales originados tras las etapas anteriores de forma controlada tanto para evitar la amorfización del material como la formación de agregados duros;

II. así como, de otra parte, la selección de materiales adsorbentes entre dichos materiales adsorbentes obtenidos conforme a (I), dicha selección comprendiendo

30 1) una etapa de elección del sistema de adsorción;

2) una etapa de identificación del problema en la que se definen parámetros y variables caracterizadores del problema;

- 5 dichas etapas (II.1) y (II.2) realizadas mediante un módulo de configuración que permite elegir entre sistemas de filtros en columna y sistemas estacionarios, así como definir y/o actualizar los parámetros y variables determinantes de los costes económicos asociados a las cantidades a emplear de los distintos materiales adsorbentes disponibles, particularmente de los costes económicos asociados a la cantidad a emplear del material adsorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente, dichos parámetros y variables comprendiendo el tipo de contaminante, su concentración inicial o de entrada, su concentración final o de salida deseada, el tipo de agua a depurar o tratar, y el volumen o caudal de dicha agua a depurar o tratar;
- 10
- 3) una etapa de modelización y procesamiento de datos en función tanto de los parámetros y variables definidos en la etapa de identificación del problema, como de los datos experimentales, y/o, en su caso, teóricos, disponibles en relación tanto a cada material adsorbente disponible como a cada contaminante, dicha etapa realizada mediante un módulo de procesamiento que permite la modelización del resultado esperado en base a dichos parámetros, variables y datos experimentales y/o teóricos, almacenados en una base de datos comprendida en un módulo de almacenamiento y a la que se accede mediante medios informáticos; y
- 15
- 4) una etapa de evaluación y decisión que proporciona información de la eficiencia de cada uno de ellos, particularmente indicando cuál sería el material adsorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente, dicha etapa realizada mediante un módulo decisor que realiza el análisis estadístico de los resultados de la etapa (3).
- 20
- 25
- 30 2. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que los modelos matemáticos implementados durante la etapa (II.3) de modelización y procesamiento de datos son

modelos de adsorción en columna tales como tipo Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart (BDST), Wang y Wolborska-Pustelnik.

- 5
3. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que la etapa (II.3) de modelización y procesamiento de datos comprende el modelado matemático por isothermas de adsorción que relacionan la cantidad de contaminante absorbido por el material frente a la cantidad de contaminante que permanece sin retener una vez alcanzado el equilibrio, empleándose para ello ecuaciones biparamétricas tales como tipo Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brunauer-Emmet-Teller, Sips y Toth.
- 10
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la etapa (II.4) de evaluación y decisión a nivel de los distintos materiales adsorbentes disponibles proporciona, además, información de la concentración y/o cantidad que se emplearía de cada uno de ellos, particularmente indicando cuál sería la cantidad y/o concentración a emplear del material adsorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente.
- 15
5. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que la etapa (II.4) de evaluación y decisión a nivel de los distintos materiales adsorbentes disponibles proporciona, además, información del coste económico asociado a la cantidad que se emplearía de cada uno de ellos, particularmente indicando cuál sería el coste económico asociado a la cantidad a emplear del material adsorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente.
- 20
6. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que, para proporcionar información del coste económico asociado a la cantidad que se emplearía de cada uno de ellos, particularmente del coste económico asociado a la cantidad a emplear del material adsorbente que permitiría que el proceso de adsorción fuese el más eficiente, durante la etapa (II.4) de evaluación y decisión a nivel de los distintos materiales adsorbentes disponibles, el método comprende la definición y/o actualización de los parámetros y variables determinantes de dichos costes económicos, tales como precio de adquisición o
- 25
- 30

de obtención del material adsorbente, coste económico asociado a su transporte, o coste de la electricidad asociada a su obtención y/o utilización.

- 5
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4 a 6 caracterizado por que la etapa (II.4) de evaluación y decisión a nivel de los distintos materiales adsorbentes disponibles proporciona, además, información de la altura del lecho a emplear.
- 10
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que, en el caso de que el agua a depurar o tratar contenga más de un contaminante para el que se desee aplicar el método de obtención y selección de materiales adsorbentes, la etapa (II.2) de identificación del problema, así como las subsiguientes etapas (II.3) y (II.4), deben ser repetidas o realizadas para cada uno de dichos contaminantes.

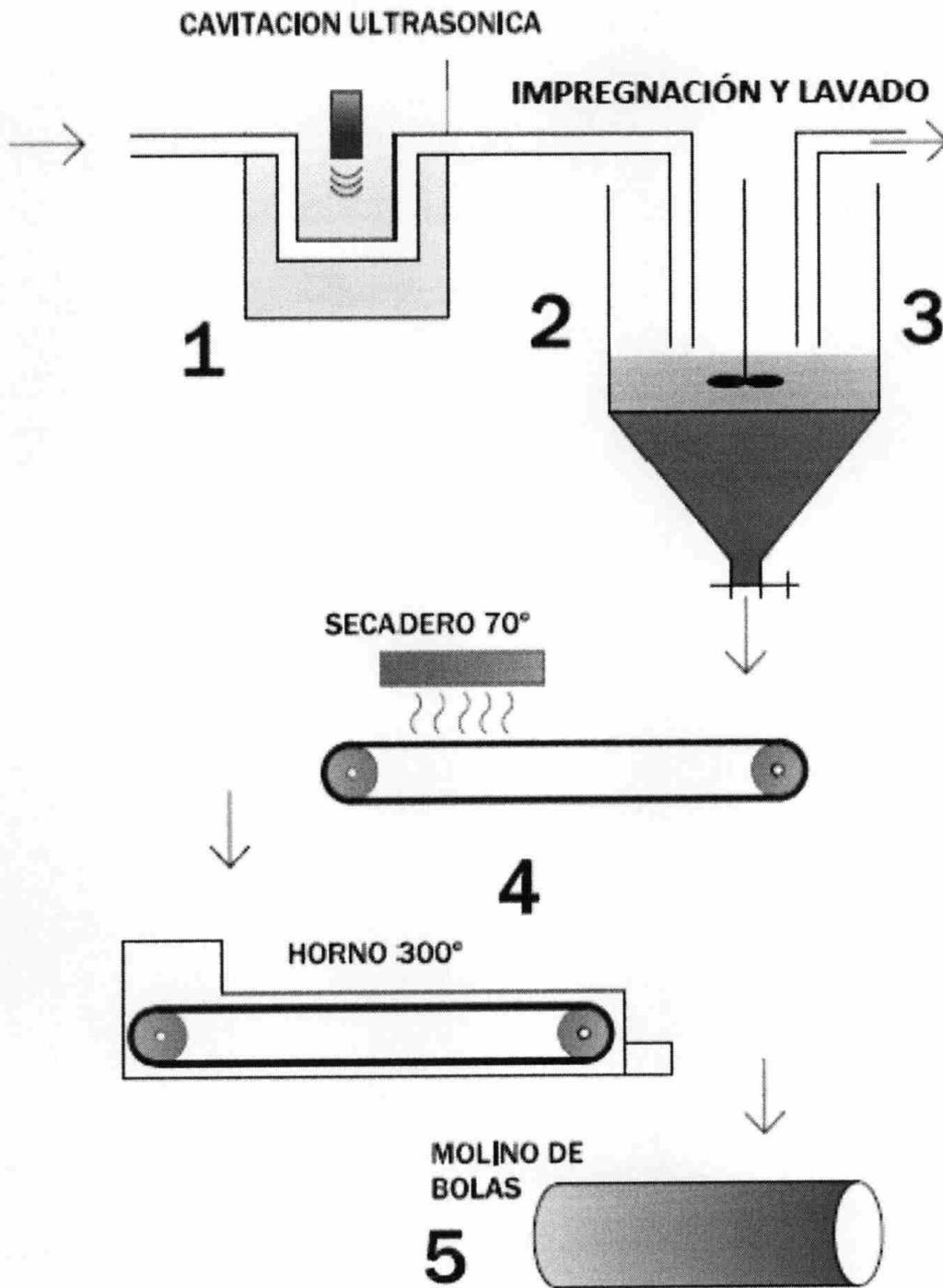


FIGURA 1

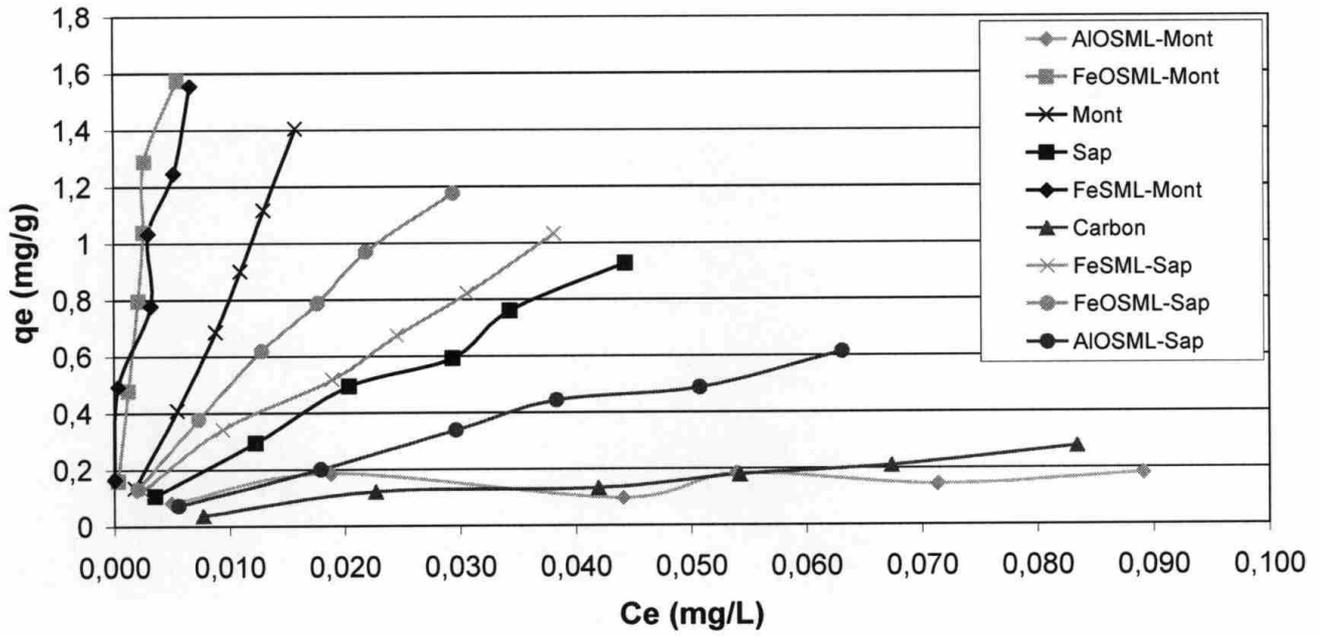


FIGURA 2

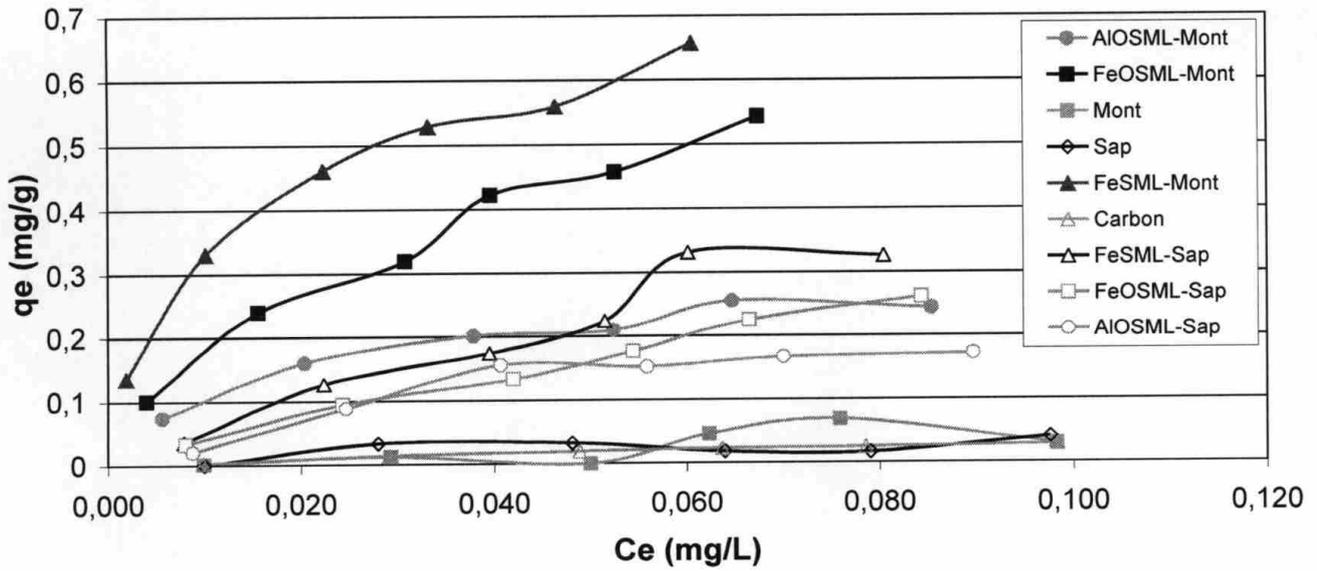


FIGURA 3

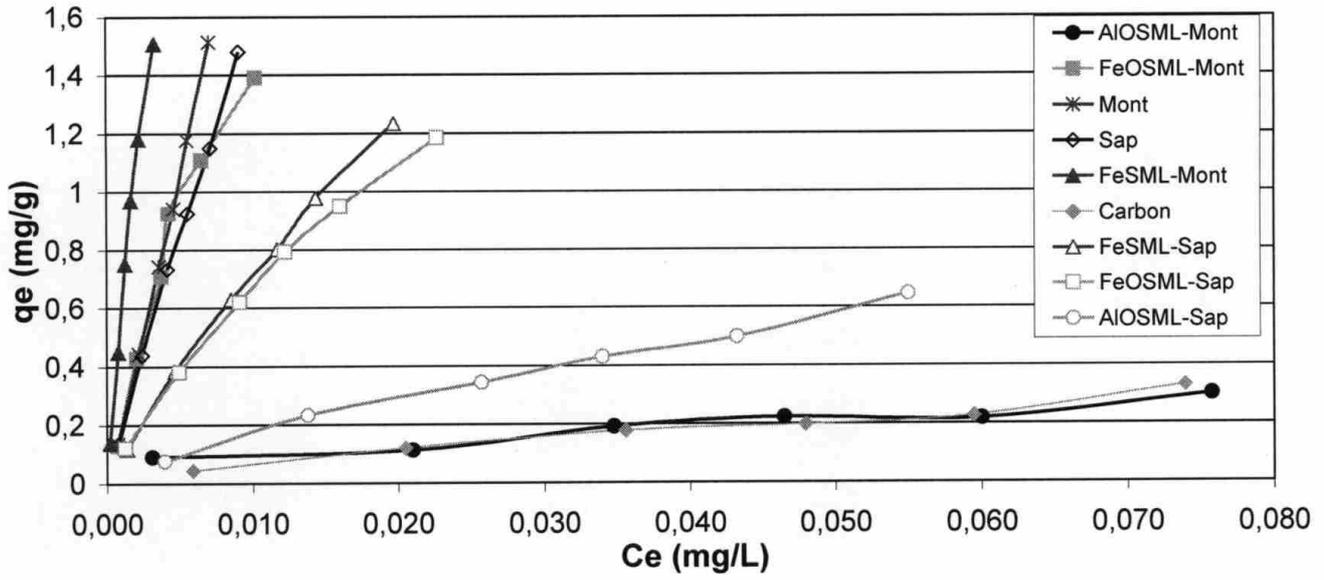


FIGURA 4

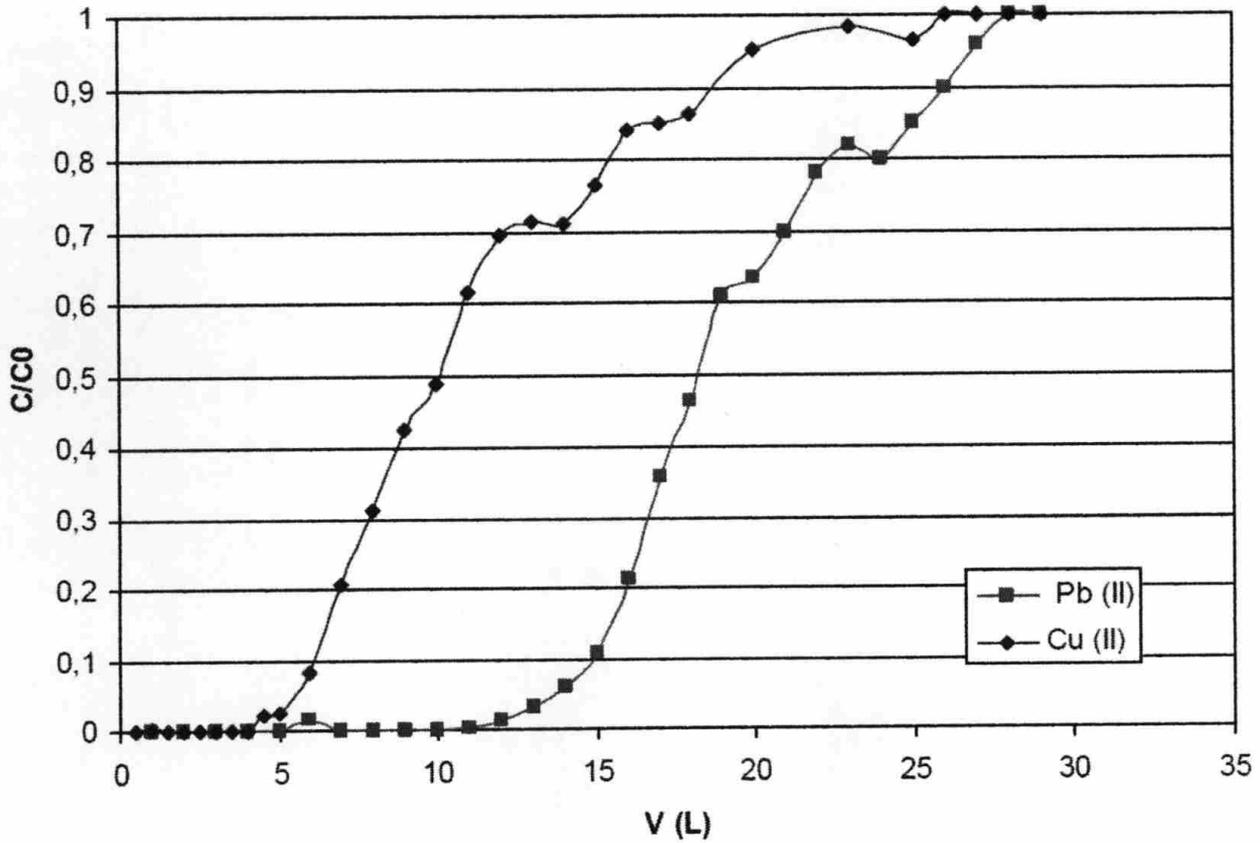


FIGURA 5

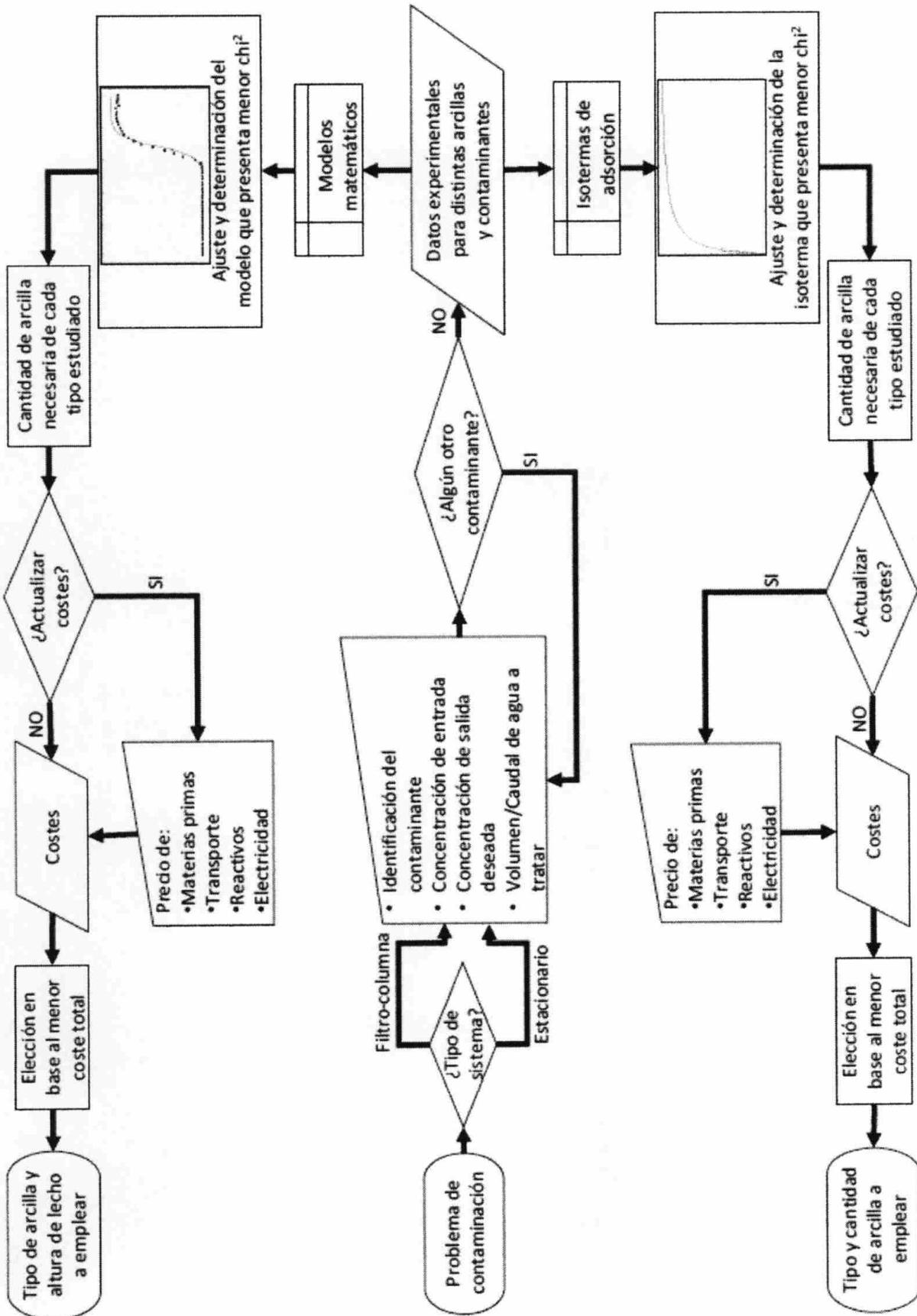


FIGURA 6



- ②① N.º solicitud: 201401004
②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.12.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F3/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KEHAL, M. et al. Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H ₂ O ₂ and or/sonication. Applied Clay Science. Marzo 2010. Vol.48 páginas 561-568 (apartados 2-3).	1-8
X	GUERRA, Denis L., et al. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. Journal of hazardous materials, 2008, vol. 155, no 1, p. 230-242; apartado 1.	1-8
X	CA 2706086 A1 (ECOVU ANALYTICS) 301-11-2011, páginas 6 - 7; reivindicación 1.	1-8
X	SAADI, Zahra; SAADI, Reyhane; FAZAELI, Reza. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured gamma-alumina. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013, vol. 3, no 1, p. 1-8; (páginas 2-4).	1-3
X	OZDES, Duygu; DURAN, Celal; SENTURK, Hasan Basri. Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. Journal of environmental management, 2011, vol. 92, no 12, p. 3082-3090; (páginas 3088-3087).	1-3

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 nº:

Fecha de realización del informe
04.12.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/5

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

C02F

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.12.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	KEHAL, M. et al. Applied Clay Science. Vol.48 páginas 561-.	Marzo2010
D02	GUERRA, Denis L., et al. Journal of hazardous materials, vol. 155, no 1, p. 230-242.	2008
D03	CA 2706086 A1 (ECOVU ANALYTICS)	30-11-2011
D04	SAADI, Zahra; SAADI, Reyhane; FAZAELI, Reza. Journal of Nanostructure in Chemistry, vol. 3, nº1, p. 1-8.	2013
D05	OZDES, Duygu; DURAN, Celal; SENTURK, Hasan Basri. Journal of environmental management, vol.92, no 12, p. 3082-3090.	2011

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 la presente invención es un método de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración o tratamiento de agua.

El documento D01 describe un método de preparación de la vermiculita modificada como material adsorbente de boro para la eliminación del mismo en aguas residuales. En concreto, se estudia la deslaminación de la misma mediante choque térmico, tratamiento con H₂O₂ o tratamiento con radiación ultrasonidos.

Para la deslaminación con radiación ultrasonidos se suspende la vermiculita en agua o H₂O₂ y se somete a ultrasonidos durante 10h en agua 1h en H₂O₂, la muestra resultante se seca a 150° y se somete a una etapa de molienda para evitar la formación de aglomerados.

Así mismo se estudia la adsorción de las vermiculitas resultantes obteniendo sus isotermas de adsorción y aplicando la ecuación de Freundlich (apartados 2-3).

En el documento D02 se estudia el rendimiento adsorptivo, termodinámico y cinético de arcillas pilareadas modificadas con Al/Ti y Al/Zr en el tratamientos de aguas, en concreto para la eliminación de Zn.

Dichas arcillas se obtienen a partir de esmectitas, las cuales se muelen, se criba y se secan. Posteriormente, se impregnan con una suspensión reactiva de Al/Ti y Al/Zr, de manera independiente, se filtran, se secan y se calcinan.

Para el estudio de la adsorción de los materiales adsorbentes resultantes se obtienen las isotermas de adsorción y se le aplican las ecuaciones biparamétricas de Langmuir y Freundlich que relacionan la cantidad de contaminante absorbido por él, material frente a la cantidad de contaminante que permanece sin retener una vez alcanzado el equilibrio (apartado 2).

El documento D03 describe un sistema para la purificación de un fluido basado en la adsorción de los contaminantes. Dicho sistema comprende:

- Un analizador input para medir la concentración de contaminantes coloidales en agua que comprende un medio de atrapamiento hecho del mismo material que el agente purificante cuyas propiedades se procesan matemáticamente.
- Un aparato para la mezcla del agente purificante con el agua contaminada.
- Un procesador y un soporte informático que establece y compara la concentración del contaminante en agua y la cantidad de agente purificante necesario para eliminarlo así como regula la dosificación de dicho agente purificante en las concentraciones necesarias para la eliminación del contaminante en función de los datos procesados
- Un separador que elimina el agente purificante unido al contaminante del fluido acuoso contaminado.

En particular, para el procesador y el soporte informático se contempla una etapa de elección del sistema de adsorción, una etapa de identificación del problema en la que se definen parámetros y variables caracterizadores del problema, una etapa de modelización y procesamiento de datos en función de los parámetros y variables definidos en la etapa de identificación del problema y una etapa de evaluación y decisión.

El documento D04 se estudia la eliminación de plomo utilizando gamma-alúmina nanoestructurada en una columna de lecho fijo. Así mismo se hace una comparación de los modelos de adsorción de Thomas, Yoon-Nelson y Adams-Bohart con los resultados cinéticos experimentales (páginas 2-4).

En el documento D05 se estudian la adsorción de los iones Cd(II) y Pb(II) en soluciones acuosas sobre arcilla illita turca. Los resultados experimentales se analizan aplicando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich ((páginas 3088-3087).

NOVEDAD

Ninguno de los documentos citados divulga un método de obtención y selección de materiales adsorbentes para depuración o tratamiento de aguas que comprenda todas las etapas recogidas en las reivindicación 1. Así por tanto, se considera que el objeto de la reivindicación 1-8 es nuevo conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P.

ACTIVIDAD INVENTIVA

Si bien se considera que el objeto de la reivindicación 1 es nuevo no se puede reconocer la actividad inventiva del mismo, dado que consiste en una mera yuxtaposición de etapas conocidas de los documentos D01-D03.

Sería obvio para un experto en la materia optimizar un proceso de depuración o tratamiento de aguas a partir de la obtención de un material adsorbente siguiendo las etapas conocidas de los documentos D01-D02 y un procesamiento de la información como el conocido en el documento D03.

En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicación 1 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)

El objeto de las reivindicaciones 2-4, 7 y 8 no produce un efecto técnico distinto del conocido de los documentos D01-D05. La aplicación de un modelo adsorción u otro se considera dentro de la práctica habitual seguida por el experto en la materia. De hecho, ambas reivindicaciones únicamente describen modelos matemáticos, o ecuaciones biparamétricas para el estudio de la adsorción conocidos en el estado de la técnica (ver partes citadas documentos D04-D05) y no se indica un efecto técnico particular por el hecho de emplear uno u otro. Es decir, aplicar fórmulas matemáticas conocidas por un experto en la materia no dota de actividad inventiva a estas reivindicaciones.

Las reivindicaciones 4 y 7 se reducen a realizar una evaluación en base a datos introducidos manualmente por el usuario y a aplicar fórmulas conocidas anteriormente, sin ningún efecto técnico asociado.

Por otro lado, el resultado de la aplicación de los mismos o la repetición de las etapas en función de los contaminantes, reivindicaciones 8, es un proceso iterativo que no contribuye al resultado técnico de la invención. En consecuencia, no puede considerarse que las reivindicaciones 2-4, 7 y 8 impliquen actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)

En cuanto a las reivindicaciones 5 y 6, el hecho de proporcionar información con respecto a los costes económicos así como la definición de los parámetros en función de estos costes no se consideran características técnicas que definan un método de obtención y selección de un material adsorbente sino más bien una definición del resultado que se quiere obtener y, por tanto, una declaración del problema subyacente. Un parámetro, tal y como, el coste económico no es un parámetro de carácter técnico.

Así por tanto, se considera que dichas reivindicaciones no tienen características técnicas.