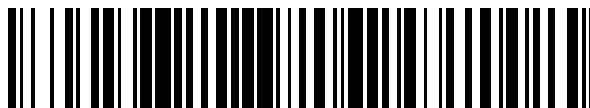


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 183**

21 Número de solicitud: 201001645

51 Int. Cl.:

C02F 9/12 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

21.12.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.08.2012

Fecha de la concesión:

03.10.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.10.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)
Hospital Real, Cuesta del Hospicio s/n
18071 Granada (Granada) ES**

72 Inventor/es:

**RIVERA UTRILLA , Jose ;
SANCHEZ POLO , Manuel y
OCAMPO PEREZ , Raul**

54 Título: **METODO Y SISTEMA DE ELIMINACION DE MICROCONTAMINANTES ORGANICOS DE LAS AGUAS MEDIANTE RADIACION ULTRAVIOLETA Y CARBON ACTIVADO OZONIZADO**

57 Resumen:

Método y sistema de eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas mediante radiación ultravioleta y carbón activado ozonizado. Se propone un método de tratamiento basado en el uso simultáneo de carbón activado ozonizado en polvo y radiación UV combinada con la presencia de TiO₂ que permite reducir la energía o la dosis de TiO₂ necesarias para eliminar los microcontaminantes presentes en aguas.

ES 2 386 183 B2

MÉTODO Y SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS DE LAS AGUAS MEDIANTE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA Y CARBÓN ACTIVADO OZONIZADO

5 DESCRIPCIÓN

La presente invención propone un método y un sistema de tratamiento basado en el uso simultáneo de radiación ultravioleta, dióxido de titanio y carbón activado ozonizado para la eliminación de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas

10 CAMPO DE LA TÉCNICA

El nuevo sistema de tratamiento propuesto está destinado principalmente a la depuración de aguas destinadas a consumo humano y efluentes industriales.

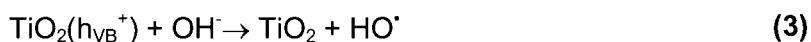
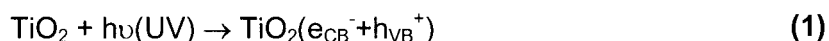
ESTADO DE LA TÉCNICA

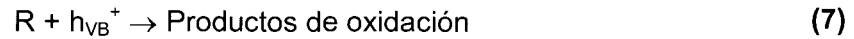
15 Debido a las restricciones ambientales y a la baja eficacia de los sistemas convencionales, basados en el uso de microorganismos, se han llevado a cabo numerosas investigaciones con el fin de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento de aguas de gran efectividad en la eliminación de contaminantes orgánicos de baja biodegradabilidad y gran toxicidad. De esta forma, debido a su elevado potencial
20 oxidante, surgió el uso del ozono como una alternativa bastante atractiva a los sistemas de tratamiento convencionales. Sin embargo, debido al elevado coste económico del mismo, su aplicación a gran escala no está, aún, muy extendida. Por ello, con el fin de reducir la dosis de ozono necesaria para alcanzar el nivel de depuración exigido por la legislación ambiental y, con ello, el coste del tratamiento, se
25 han desarrollado nuevos sistemas de tratamiento de aguas conocidos como Procesos de Oxidación Avanzada basados en el uso simultáneo de ozono y peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta, reactivo Fenton, o FotoFenton (O_3/H_2O_2 ,

O₃/UV, O₃/Fe(II)/UV, radiólisis, Fenton, Foto-Fenton). La base de todos estos procesos es la generación de radicales hidroxilo, especies de gran reactividad y elevado poder oxidante.

Las investigaciones más recientes se han centrado en el estudio del sistema que combina el uso de radiación ultravioleta con Dióxido de Titanio (UV/TiO₂), intentado mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. El TiO₂, en su forma cristalina de anatasa, es el semiconductor más utilizado como fotocatalizador para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tanto en fase líquida como en fase gas, debido a su alta disponibilidad, bajo costo, alta estabilidad química y nula toxicidad. La activación del TiO₂ se logra cuando un fotón de luz con una energía mayor o igual a la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del TiO₂ (E_g = 3.2 eV) se absorbe sobre la superficie del TiO₂ generando un par (e_{CB}⁻+h_{VB}⁺). Los electrones fotogenerados pueden reducir compuestos orgánicos (R), o reaccionar con O₂ adsorbido para generar el radical superóxido O₂^{•-}. Por otro lado, los huecos fotogenerados pueden oxidar compuestos orgánicos o reaccionar con OH⁻ o H₂O para formar el radical HO[•], el cual es una especie altamente oxidante (E = 2.8 V) para degradar compuestos orgánicos.

Las reacciones (1)-(8) presentan el mecanismo simplificado de la activación del TiO₂ mediante el uso de luz ultravioleta (UV) *I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, Applied Catalysis B: Environmental. 49 (2004)]*





Se han realizado varios estudios para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO₂. Estos estudios se basan en: i) la modificación del método de impregnación del TiO₂ sobre un soporte [T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template*, *Int J Hydrogen Energy*. 31 (2006) 786-796; 7. H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, *Synthesis, characterization of TiO₂ nanotubes-supported MS (TiO₂NTs@MS, M=Cd, Zn) and their photocatalytic activity*, *Journal of Solid State Chemistry*. 180 (2007) 2136-2142] , ii) la utilización de fotosensibilizadores tales como: complejos de rutenio, vanadio, cobalto, cobre, hierro, platino y colorantes [Y. Xie, C. Yuan, X. Li, *Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Lnn⁺-TiO₂ sol in aqueous solution under visible light irradiation*, *Materials Science and Engineering B*. 117 (2005) 325-333; A.A. Nada, H.A. Hamed, M.H. Barakat, N.R. Mohamed, T.N. Veziroglu, *Enhancement of photocatalytic hydrogen production rate using photosensitized TiO₂/RuO₂-MV²⁺*, *Int J Hydrogen Energy*. 33 (2008) 3264-3269] y iii) la impregnación de la superficie del TiO₂ mediante metales de transición, lantánidos y metales alcalinos. Investigaciones recientes muestran que la impregnación de la superficie del TiO₂ con nanopartículas de metales nobles tales como Au y Ag minimiza la recombinación de los electrones en el proceso fotocatalítico e incrementa la transferencia de electrones en la interfase. Los principales problemas de estos métodos son las limitaciones de transporte de masa

que existen para que el contaminante alcance los sitios activos dentro del soporte y pueda degradarse. Además, el coste económico de estos materiales hace completamente inviable su aplicación en el tratamiento de aguas a gran escala.

El carbón activado también se ha utilizado exitosamente para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Este incremento se ha atribuido a un efecto sinérgico entre la interfase de las partículas de TiO_2 y carbón activado. Así, Matos et al. [J. Matos, J. Laine, J.-. Herrmann, *Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania, Journal of Catalysis*. 200 (2001) 10-20] estudiaron la degradación fotocatalítica de fenol, 4-clorofenol y el herbicida 2,4-D (2, 4- diclorofenoxiacético), en presencia de TiO_2 y dos carbones activados comerciales. Los resultados mostraron que la presencia de carbón activado tipo H mejoró la degradación fotocatalítica de los contaminantes y se obtuvieron factores sinérgicos de 2.5, 2.4 y 1.3 para el fenol, 4-clorofenol y 2, 4 D, respectivamente. Cordero et al. [T. Cordero, C. Duchamp, J. Chovelon, C. Ferronato, J. Matos, *Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO_2 in 4-chlorophenol photodegradation, J. Photochem. Photobiol. A*. 191 (2007) 122-131] estudiaron el efecto sinérgico en la fotodegradación de 4-clorofenol utilizando un carbón activado preparado a partir de madera *Tabebuia pentaphyla*. El carbón fue activado usando N_2 o CO_2 en un intervalo de temperaturas de 450 °C a 1000°C. Los resultados mostraron que el carbón activado produce un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica del TiO_2 mejorando la degradación de 4-clorofenol.

El mecanismo por el cual el carbón activado mejora la actividad fotocatalítica de TiO_2 no es conocido y se atribuye principalmente a un efecto sinérgico entre las partículas de carbón activado y el TiO_2 .

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Gráfica que representa la evolución de la concentración de de citarabina (CA/CA_0) en función del tiempo de tratamiento, en minutos, mediante el sistema (UV/TiO₂) en presencia de los distintos carbones activados. T = 25 °C, pH = 7, [Citarabina]₀ = 50 mg/L, masa de carbón = 5 mg, masa de TiO₂ = 5 mg, V = 30 mL. Las líneas representan la predicción del modelo de primer orden.

Figura 2. Gráfica que representa la evolución de la concentración de de citarabina (CA/CA_0) en función del tiempo de tratamiento mediante el sistema (UV/Carbón) en presencia de los distintos carbones activados. T = 25 °C, pH = 7, [Citarabina]₀ = 50 mg/L, masa de carbón = 5 mg, V = 30 mL. Las líneas representan la predicción del modelo de primer orden.

Figura 3. Gráfica que representa la evolución de la concentración de citarabina (CA/CA_0) en función del tiempo de tratamiento sin la contribución adsorptiva, mediante el sistema UV/TiO₂ en presencia de los carbones activados. T = 25°C y pH = 7. C₀ =50 mg/L masa de carbón = 5 mg, masa de TiO₂ = 5 mg, V = 30 mL. Las líneas representan la predicción de la ecuación (3).

Figura 4. Gráfica que representa la evolución de la concentración de citarabina (CA/CA_0) en función del tiempo de tratamiento, sin la contribución adsorptiva ni fotocatalítica (UV/TiO₂), mediante el sistema UV/TiO₂ en presencia de los carbones activados oxidados. T = 25°C y pH = 7. C₀ = 50 mg/L, masa de carbón = 5 mg, masa de TiO₂ = 5 mg, V = 30 mL. Las líneas representan la predicción representan la ecuación (4).

OBJETO DE LA INVENCION

El primer objeto de esta invención es un método de tratamiento basado en el uso simultáneo de carbón activado ozonizado en polvo y radiación UV combinada con la presencia de TiO_2 (UV/ TiO_2). Este método surge con el fin de reducir la energía, o la
5 dosis de TiO_2 , necesaria para eliminar los microcontaminantes presentes en aguas destinadas a consumo humano, o bien en efluentes industriales, así como para aumentar la efectividad en la depuración de aguas. El método basado en el uso de radiación UV combinada con la presencia de TiO_2 es un método de tratamiento
10 utilizado en la depuración de distintos tipos de aguas por lo que el nuevo método depurativo propuesto, basado en el uso simultáneo de radiación UV/ TiO_2 y carbón activado ozonizado, es de muy fácil aplicación y bajo coste de implementación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 El método planteado consiste en adicionar bajas concentraciones de carbón activado ozonizado durante el proceso de radiación de las aguas destinadas a consumo humano o efluentes industriales. Posteriormente, el carbón activado ozonizado adicionado será eliminado de las aguas tratadas en la etapa de floculación o precipitación, o bien mediante las membranas correspondientes. La presencia del
20 carbón activado ozonizado en este método provoca la generación de una mayor concentración de especies radicalarias de gran poder oxidante, potenciando, de este modo, la eliminación de los microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas. Los resultados obtenidos muestran que, además del papel catalizador desempeñado por el carbón activado potenciando la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ y, con ello, la
25 mineralización de la materia orgánica a CO_2 , éste también presenta un papel

adsorbente, reduciendo considerablemente la concentración de materia orgánica disuelta y la alcalinidad de las aguas tratadas.

Al comparar estos métodos basados en el uso simultáneo de radiación y carbón
5 activado (UV/TiO₂/carbón activado ozonizado) con los métodos de oxidación avanzada
tradicionales, basados en el uso conjunto de UV/H₂O₂ o O₃/H₂O₂, se ha observado que
los métodos propuestos presentan una eficacia muy superior en el proceso de
generación de radicales altamente oxidantes, responsables directos del incremento en
la velocidad de eliminación de los microcontaminantes orgánicos. Además, a
10 diferencia del proceso basado en el uso de O₃/H₂O₂, el método propuesto reduce la
concentración de materia orgánica disuelta y la alcalinidad (CO₃²⁻ y HCO₃⁻) de las
aguas tratadas, incrementando, con ello, la aplicabilidad del método.

La presencia de carbón activado ozonizado durante el tratamiento de eliminación de
15 contaminantes orgánicos del medio mediante el proceso UV/TiO₂, a diferencia de lo
que se podía prever, mejora, considerablemente, la eficiencia de los mismos,
potenciando la velocidad de eliminación de los microcontaminantes y favoreciendo la
transformación de los subproductos de oxidación generados en dióxido de carbono,
incrementando, con ello, la eficiencia depurativa del método

20

MODOS DE REALIZACIÓN

Para ilustrar los modos de realización de la invención, se describe a continuación su
aplicación para eliminar un citarabina (Cyt), un compuesto habitualmente utilizado
como modelo para comprobar la efectividad de los métodos de tratamiento de aguas.

25 La utilización de tratamientos convencionales (tratamiento biológico, ozono) en la
eliminación de este contaminante ha resultado no ser muy efectiva, provocando, en

algunas ocasiones, la generación de subproductos de oxidación más tóxicos que el producto de partida.

Ejemplo.- Eliminación de microcontaminantes orgánicos mediante un método de tratamiento el método basado en el uso simultáneo de carbón activado ozonizado, radiación ultravioleta y dióxido de titanio.

Los experimentos de fotodegradación de citarabina en presencia de carbón activado ozonizado o TiO_2 o ambos, se realizaron en un fotoreactor de tubos concéntricos. El tubo exterior está fabricado de acero inoxidable y tiene 13 cm de diámetro interno y 30 cm de altura. El tubo interior está fabricado de cuarzo y tiene 5.5 cm de diámetro interior y 45 cm de altura. Dentro del tubo interior se encuentra una lámpara de mercurio de media presión TQ 718 de 700 Watts. En el espacio anular entre la lámpara y la pared interior del tubo se encuentra un portamuestras con capacidad para 6 tubos de reacción. Los tubos de reacción tienen 1.5 cm de diámetro interior y 20 cm de altura y están fabricados de material de cuarzo. Para mantener la temperatura constante en las disoluciones dentro de los tubos de reacción, se utilizó un ultratermostato marca Frigiterm. La suspensión en el interior de los tubos de reacción se mantuvo en agitación por medio de un sistema de agitación magnética.

20

Para llevar a cabo este ejemplo se utilizaron tres carbones activados comerciales en forma de polvo; Sorbo (S), Merck (M) y Witco (W). El tamaño de partícula de estos carbones estaba comprendido entre 0.05 y 0.08 mm. Además, el carbón activado W fue sometido a un proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno ($\text{W}_{\text{H}_2\text{O}_2}$), ácido nítrico (W_{HNO_3}) y ozono (W_{O_3}). El proceso de oxidación mediante H_2O_2 y HNO_3 se llevó a cabo poniendo en contacto 0.5 g del carbón activado W con 100 mL de disoluciones 5M de H_2O_2 y HNO_3 durante 24 horas. Después de este tiempo, el carbón

activado se separó de las disoluciones, se filtró y se lavó varias veces con agua ultrapura, hasta que el pH de la disolución de filtrado no cambió.

La oxidación del carbón activado W mediante O_3 se llevó a cabo utilizando un
5 ozonizador OZOKAV, con un flujo de 2 L/min de oxígeno y una producción de O_2 a O_3
del 50%. Una masa de 0.3 g de carbón activado W se colocó en una columna, por la
cual se hizo fluir O_3 en forma ascendente. En estas condiciones, todo el carbón
activado se mantuvo suspendido, con lo cual se garantizó que la oxidación del carbón
activado fuese homogénea. A partir de este método se obtuvieron dos muestras de
10 carbón a diferentes tiempos de exposición con ozono, una a 30 min (W_{O_3-30}) y otra a
120 min (W_{O_3-120}).

Los datos experimentales de fotodegradación de citarabina se obtuvieron por el
procedimiento siguiente: Se preparó una disolución concentrada de citarabina de 1000
15 mg/L, agregando 0.1 g de citarabina a un matraz de 100 mL con agua ultrapura. Un
volumen de agua ultrapura de 28.5 mL se colocó en los tubos de reacción junto con 5
mg de carbón activado y 5 mg de TiO_2 . La suspensión se agitó manualmente para
homogenizarla y se colocó dentro del fotoreactor donde continuó agitándose. Un
volumen de 1.5 mL de la disolución de citarabina fue agregado a los tubos de
20 reacción, para obtener una concentración inicial de citarabina de 50 mg/L, al mismo
tiempo que se agregó la alícuota se encendió la lámpara del fotoreactor. La
degradación fotocatalítica de citarabina se monitoreó, tomando muestras de 1 mL a
intervalos regulares de tiempo para evaluar la concentración de citarabina. Una vez
retiradas la muestras, éstas se filtraron inmediatamente para eliminar el carbón
25 activado y el TiO_2 , utilizando filtros de disco Millipore (0.20 μm).

En la Figura 1 se presentan los datos experimentales de la degradación fotocatalítica de citarabina en presencia de TiO₂ y los diferentes carbones activados. Además, también se presentan los datos experimentales obtenidos con el método UV/TiO₂. En esta figura se muestra que la fotodegradación de la citarabina con el método UV/TiO₂ es menor que la obtenida con los métodos UV/TiO₂/Carbón activado. Así, el método UV/TiO₂ sólo es capaz de degradar el 52% de la citarabina inicial, lo cual se logra en los primeros 30 min de irradiación, después de este periodo no existe degradación adicional de la citarabina, indicando que el TiO₂ está siendo desactivado, lo cual puede atribuirse a la adsorción de los subproductos de degradación de la citarabina en la superficie del TiO₂. La adición de carbón activado al método incrementó de manera considerable la eliminación fotocatalítica de citarabina, obteniéndose el mayor porcentaje de eliminación con el método UV/TiO₂/W_{O3-120} y disminuyó en el orden siguiente: UV/TiO₂/W_{O3-120} > UV/TiO₂/W_{O3-30} > UV/TiO₂/S > UV/TiO₂/M > UV/TiO₂/W > UV/TiO₂/W_{H2O2} > UV/TiO₂/W_{HNO3} > UV/TiO₂. Es interesante destacar que en ausencia de TiO₂ la eliminación de citarabina del medio se debe únicamente a la capacidad de adsorción de los diferentes carbones activados utilizados. La evolución de la concentración de la citarabina en función del tiempo de contacto mediante los métodos UV/carbón se presenta en la Figura 2.

Los datos experimentales del método UV/TiO₂ se interpretaron usando la ecuación (1), mientras que los datos experimentales del método UV/TiO₂/Carbón activado se ajustaron por medio de la ecuación (2):

$$\frac{d\phi_{A,B}}{dt} = k_F (\phi_{e,F} - \phi_{A,B}) \quad (1)$$

$$\frac{d\phi_{A,C}}{dt} = k_{ap} (\phi_{e,Fcat} - \phi_{A,C}) \quad (2)$$

Donde el lado izquierdo de la ecuación (1) y (2) representa la disminución de la concentración de citarabina debido al proceso fotocatalítico ($\phi_{A,B}$) y al proceso fotocatalítico en presencia de carbón activado ($\phi_{A,C}$), respectivamente, k_F es la constante de velocidad debido al proceso fotocatalítico en min^{-1} , k_{ap} es la constante de velocidad aparente debido a los procesos de adsorción y fotocatalisis en min^{-1} , $\phi_{e,F}$ y $\phi_{e,Fcat}$ son constantes de ajuste. Los valores de las constantes de ajuste, el porcentaje de eliminación (%E), y el porcentaje de desviación (%D) con el método UV/TiO₂ fueron, $k_F = 0.29 \text{ min}^{-1}$, $\phi_{e,F} = 0.48$, %E = 52 y %D = 6.6. La Tabla 1 presenta los valores de las constantes de ajuste, el porcentaje de eliminación, y el porcentaje de desviación con el método UV/TiO₂/carbón activado.

Tabla 1. Constantes de ajuste del modelo de primer orden y porcentajes de eliminación de citarabina por degradación fotocatalítica en presencia de TiO₂ y carbón activado.

| Carbón activado | k_{ap} min^{-1} | $\phi_{e,Fcat}$ | %D | %E |
|---------------------------|---|-----------------------------------|-----------|-----------|
| Sorbo | 0.21 | 0.10 | 8.4 | 90 |
| Merck | 0.21 | 0.14 | 10.1 | 86 |
| Witco | 0.21 | 0.18 | 9.3 | 82 |
| W_{H2O2} | 0.17 | 0.25 | 8.9 | 75 |
| W_{HNO3} | 0.18 | 0.32 | 9.5 | 68 |
| W_{O3-30} | 0.29 | 0.11 | 4.5 | 89 |
| W_{O3-120} | 0.33 | 0.09 | 5.2 | 91 |

La degradación fotocatalítica de citarabina en presencia de carbón activado es un proceso complejo en el cual la adsorción y la fotocatálisis se llevan a cabo paralelamente. Para analizar la contribución fotocatalítica al proceso global se estudiaron dos casos límites:

i) En el primero de ellos se considera que la capacidad de adsorción de la citarabina sobre los carbones activados no varía durante el proceso fotocatalítico, con lo cual la contribución fotocatalítica en la degradación de citarabina está dada por la expresión siguiente:

$$\phi_A = 1 - \left(\frac{d\phi_{A,A}}{dt} - \frac{d\phi_{A,C}}{dt} \right) \quad (3)$$

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (3) a los resultados experimentales, pudiéndose observar lo siguiente: a) La menor actividad fotocatalítica se obtuvo con los carbones activados S y M, lo cual demuestra que el incremento en la eliminación de citarabina en presencia de estos carbones es debido principalmente a su capacidad de adsorción; b) la actividad fotocatalítica del sistema en presencia de los carbones W, W_{HNO_3} o $W_{H_2O_2}$ fue mayor a la obtenida con los carbones activados S y M, lo cual puede ser atribuido a la presencia de un mayor número de grupos superficiales ácidos o a su mayor contenido de O, respectivamente; c) la mayor actividad fotocatalítica se obtuvo en presencia de los carbones activados W_{O_3-30} y W_{O_3-120} , donde aun, sin la contribución adsortiva, se obtuvieron porcentajes de eliminación promedio del 75%, cabe indicar que estos carbones activados poseen el mayor número de grupos funcionales ácidos y el mayor contenido de O, lo que avalaría la hipótesis que estas propiedades de los carbones activados son las responsables del incremento en la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

ii) En este segundo caso, se considera que la capacidad de adsorción de la citarabina sobre los carbones activados y la actividad fotocatalítica debida solamente al método UV/TiO₂ no cambian, con lo cual, si se restan estas dos contribuciones individuales al proceso fotocatalítico en presencia de carbón activado, se obtiene el efecto catalítico adicional que se logra con la presencia del carbón activado, esto último se puede describir mediante la ecuación (4):

$$\phi_A = 2 + \frac{d\phi_{A,C}}{dt} - \frac{d\phi_{A,A}}{dt} - \frac{d\phi_{A,B}}{dt} \quad (4)$$

La Figura 4 presenta el resultado obtenido al aplicar la ecuación (4) a los datos obtenidos con los distintos carbones activados. Como se muestra en esta figura, aun cuando se eliminó la contribución individual del proceso de adsorción y la fotocatalisis (UV/TiO₂), los carbones activados W_{O3-30} y W_{O3-120}, presentan entre un 20% y un 32% de degradación adicional de citarabina, mientras que los carbones activados S, M, W, W_{HNO3} y W_{H2O2}, no presentaron degradación adicional de citarabina, lo cual indica que éstos carbones no potencian la actividad fotocatalítica del TiO₂. Los carbones activados W_{O3-30} y W_{O3-120} presentan el mayor contenido de grupos superficiales ácidos lo que corrobora que estos grupos son los responsables del incremento de la actividad fotocatalítica del sistema para degradar citarabina (Tablas 2 y 3).

| Carbón activado | S _{BET} (m ² /g) | pH _P zC | Grupos básicos (meq/g) | Grupos carboxílicos (meq/g) | Grupos fenólicos (meq/g) | Grupos lactónicos (meq/g) | Grupos ácidos totales (meq/g) |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Sorbo | 1225 | 10 | 1.08 | 0 | 0.24 | 0.060 | 0.30 |
| Merck | 1301 | 7.7 | 0.44 | 0.04 | 0.16 | 0.120 | 0.32 |
| Witco | 1110 | 6.5 | 0.76 | 0.32 | 0.42 | 0.035 | 0.78 |
| W/H ₂ O ₂ | 704 | 4.1 | 0.167 | 0.52 | 0.09 | 0.25 | 0.86 |
| W/HNO ₃ | 730 | 4.5 | 0.145 | 0.71 | 0.06 | 0.30 | 1.07 |
| W/O ₃₋₃₀ | 670 | 3.3 | 0.053 | 1.42 | 0.15 | 0.99 | 2.56 |
| W/O ₃₋₁₂₀ | 655 | 2.9 | 0.026 | 1.55 | 0.11 | 1.86 | 3.52 |

Tabla 2. Características texturales y químicas de los carbones activados

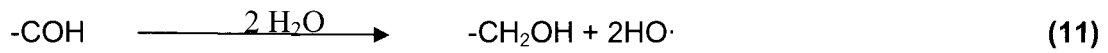
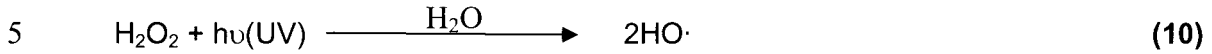
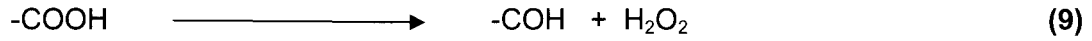
| Carbón activado | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | O (%) |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sorbo | 89.7 | 0.3 | 0.2 | 0.0 | 9.8 |
| Merck | 90.5 | 0.5 | 0.7 | 1.0 | 7.3 |
| Witco | 91.3 | 0 | 0.2 | 1.7 | 6.8 |
| W/H ₂ O ₂ | 88.2 | 0.3 | 0 | 1.9 | 9.6 |
| W/HNO ₃ | 82.3 | 0.7 | 0 | 1.9 | 15.1 |
| W/O ₃₋₃₀ | 68.8 | 0.2 | 1.3 | 1.7 | 28.0 |
| W/O ₃₋₁₂₀ | 65.2 | 0.3 | 1.3 | 1.7 | 31.5 |

5

Tabla 3. Análisis elemental de los carbones activados

A la vista de todos los resultados obtenidos, nosotros proponemos que el mecanismo a través del cual los carbones activados ozonizados potencian la fotodegradación de la citarabina pasa por la reducción de los grupos carboxílicos de estos carbones

mediante los electrones generados en la fotosensibilización del TiO_2 y la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ de acuerdo con las reacciones 9, 10, 11.

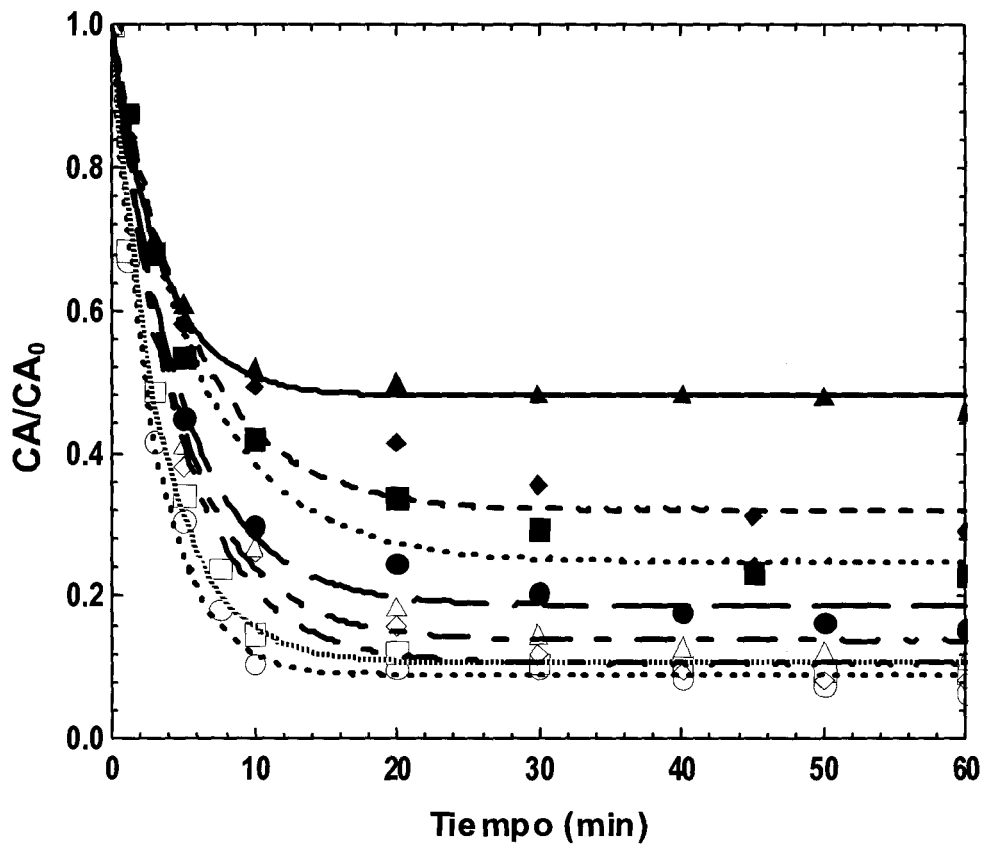


Los resultados obtenidos indican que la presencia de materiales carbonosos ozonizados, con elevadas concentraciones de grupos superficiales carboxílicos, durante el proceso de fotodegradación catalítica de contaminantes mediante el uso del método basado en radiación UV/TiO_2 potencia la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ en el sistema considerablemente, al contrario de lo que se podría prever, potenciando la eficacia depuradora de estos procesos.

15

REIVINDICACIONES

1. Método de tratamiento de aguas caracterizado por utilizar radiación UV en presencia de TiO_2 y carbón activado ozonizado simultáneamente.
- 5 2. Método para el tratamiento de aguas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dosis de carbón activado ozonizado introducida está comprendida entre 1 y 250 mg/L.
- 10 3. Método para el tratamiento de aguas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de grano del carbón activado utilizado está entre 0.05 y 0.08 mm.
4. Método de tratamiento de aguas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una etapa de precipitación o floculación posterior.
- 15 5. Método de tratamiento de aguas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un tratamiento de separación posterior basado en el uso de membranas.



▲ UV/TiO₂; ● UV/TiO₂/W; △ UV/TiO₂/M; ◇ UV/TiO₂/S; ◆ UV/TiO₂/W_{HNO3}; ■ UV/TiO₂/W_{H2O2}; □ UV/TiO₂/W_{O3-30}; ○ UV/TiO₂/W_{O3-120}

Fig. 1

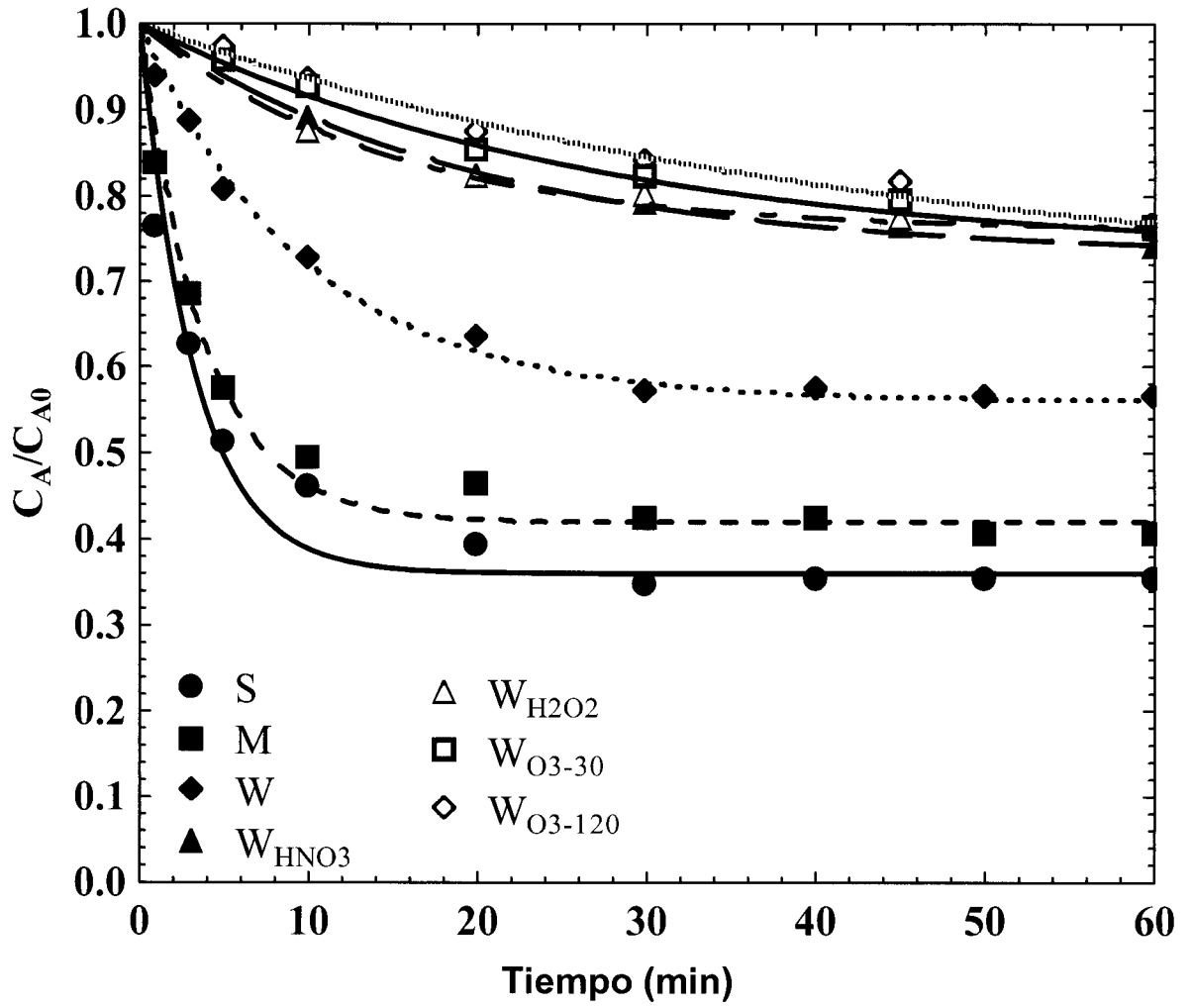


Fig. 2.

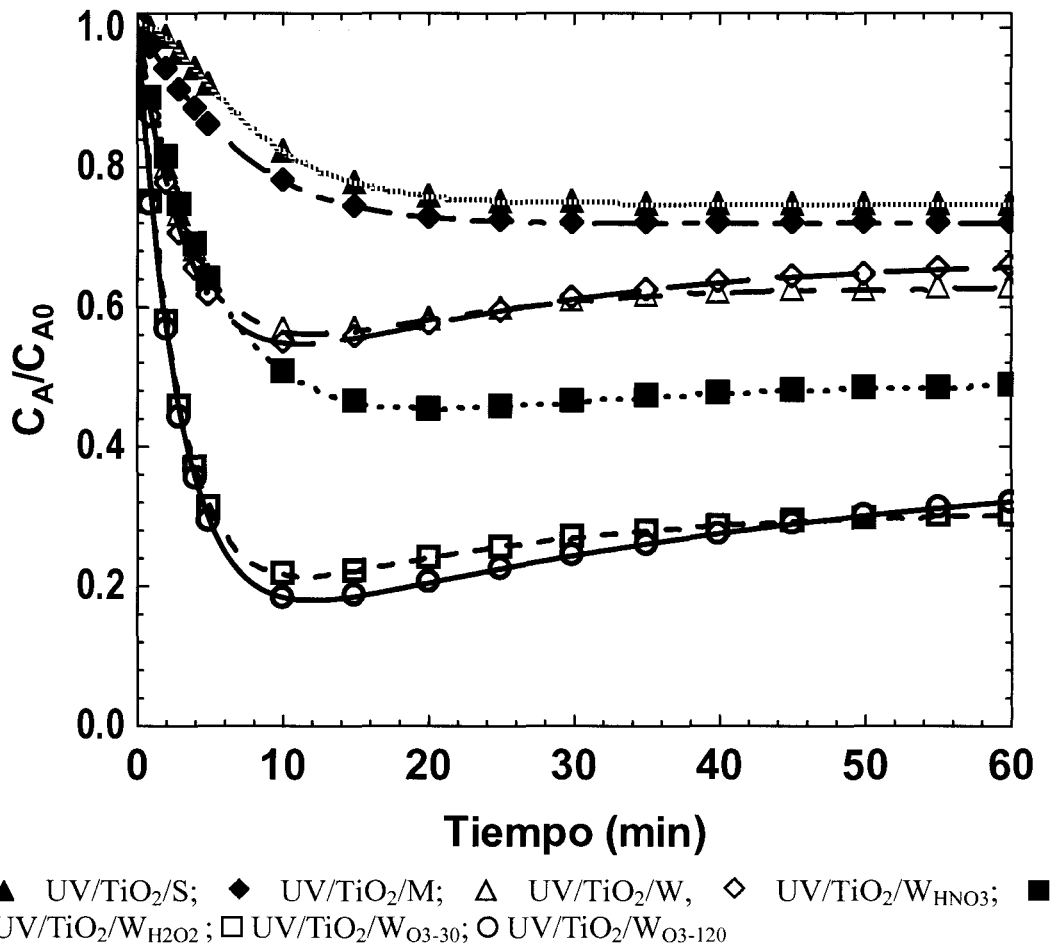


Fig. 3

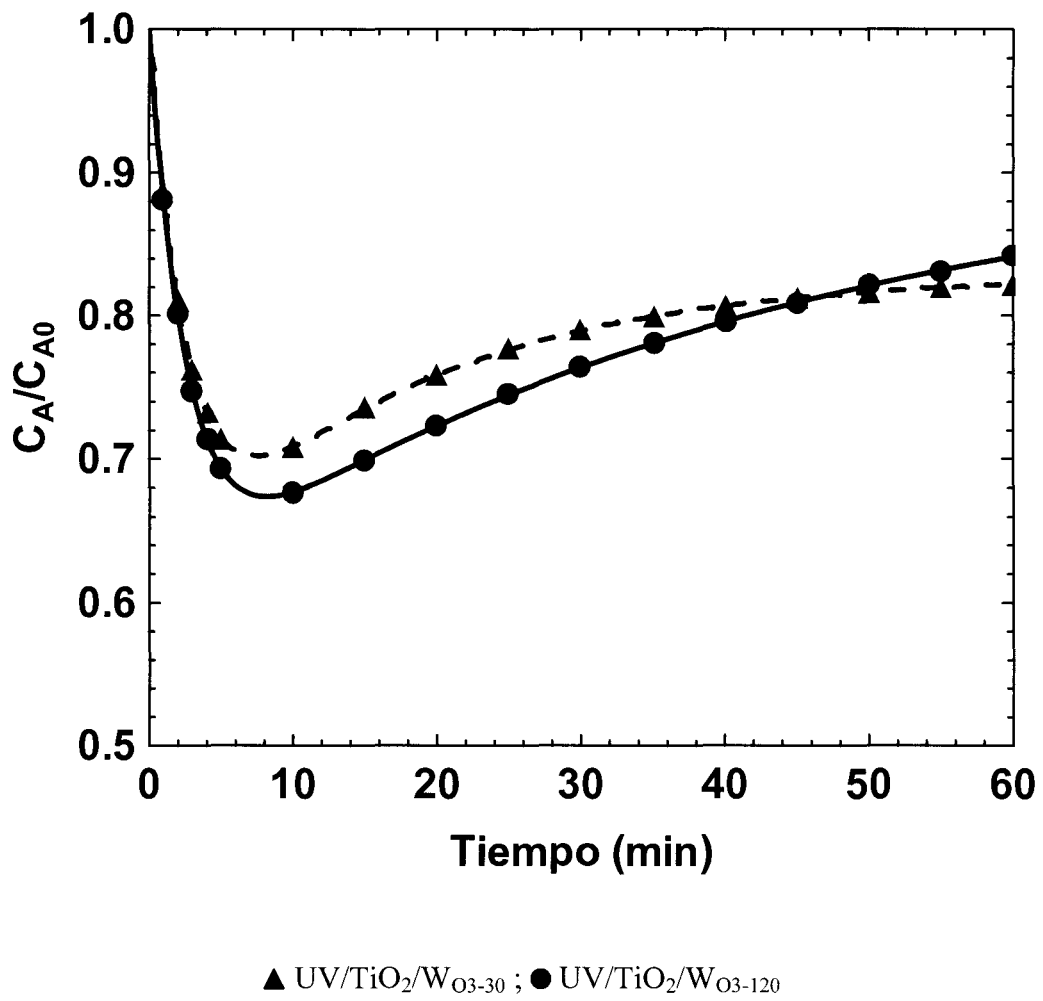


Fig. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201001645

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F9/12** (2006.01)
C02F101/30 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | MATOS, J., LAINE, J., HERRMANN, J-M, Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania. Journal of catalysis, 15.05.2001. Vol 200, Nº 1, páginas 10-20. ISSN 0021-9517. | 1-5 |
| A | ZHANG, J., LEE, K-H, CUI, L. et al. Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2009. Vol 15, páginas 185-189. ISSN 1226-086X. | 1-5 |
| A | MENDEZ, J.D., SANCHEZ, M., RIVERA, J., et al. Eliminación de dodecilsulfonato sódico de las aguas mediante adsorción en carbones activados, ozonización catalizada y fotooxidación. Boletín del Grupo Español del Carbón. 12.2008. Nº 10. Páginas 2-5. | 1-5 |
| A | CHAICHANAWONG, J., YAMAMOTO, T., OHMORI, T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. Journal of Hazardous Materials. 15.03.2010. Vol 175, Nº 1-3, páginas 673-679. ISSN 0304-3894 | 1-5 |

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
27.07.2012

Examinador
A. Barrios de la Fuente

Página
1/4

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, TXTUS, TXTGB1, TXTEP1, TXTCA1, TXTAU1, XPESP, XPESP2, BIOSIS, COMPDX, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.07.2012

Declaración

| | | |
|---|----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-5 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-5 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01 | MATOS, J., LAINE, J., HERRMANN, J-M, Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania. Journal of catalysis, 15.05.2001. Vol 200, Nº 1, páginas 10-20. ISSN 0021-9517. | 15.05.2001 |
| D02 | ZHANG, J., LEE, K-H, CUI, L. et al. Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2009. Vol 15, páginas 185-189. ISSN 1226-086X. | 2009 |
| D03 | MENDEZ, J.D., SANCHEZ, M., RIVERA, J., et al. Eliminación de dodecilsulfonato sódico de las aguas mediante adsorción en carbones activados, ozonización catalizada y fotoxidación. Boletín del Grupo Español del Carbón. 12.2008. Nº 10. Páginas 2-5. | 12.2008 |
| D04 | CHAICHANAWONG, J., YAMAMOTO, T., OHMORI, T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. Journal of Hazardous Materials. 15.03.2010. Vol 175, Nº 1-3, páginas 673-679. ISSN 0304-3894 | 15.03.2010 |

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

La presente solicitud tiene por objeto un método de tratamiento de aguas caracterizado por utilizar radiación ultravioleta en presencia de TiO_2 y carbón activado ozonizado simultáneamente. (Reivindicación 1). La dosis de carbón activado ozonizado está comprendida entre 1 y 250 mg/ml (Reivindicación 2) y su tamaño de grano está entre 0.05 y 0.08 mm (Reivindicación 3). Este método puede comprender una etapa de precipitación o floculación (Reivindicación 4) o un tratamiento posterior de separación basado en el uso de membranas (Reivindicación 5).

El documento D01 divulga un estudio en el que se analiza el efecto de diferentes tipos de carbones activados (no ozonizados) en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos acuosos mediante la aplicación de radiación UV en presencia de TiO_2 .

El documento D02 analiza diferentes métodos de tratamiento de aguas para la degradación de azul de metileno. Los métodos de tratamiento analizados son métodos que aplican bien solamente ozono (O_3), o ozono y carbón activado (O_3/AC), o bien ozono, dióxido de titanio y carbón activado ($O_3/TiO_2/AC$). El estudio concluye que en lo que respecta a la eliminación de la coloración y la demanda química de oxígeno el sistema más eficiente resulta ser $O_3/TiO_2/AC$.

El documento D03 analiza diferentes métodos de tratamiento de aguas para la eliminación de dodecilsulfonato sódico, entre los que se encuentran métodos de tratamientos de aguas basados en la ozonización en presencia y ausencia de carbón activo. Se concluye que los sistemas que implican la utilización de ozono y carbón activo simultáneamente resultan más eficientes y se atribuye su efecto a la descomposición del ozono en radicales OH.

El documento D04 tiene por objeto un estudio sobre el uso simultáneo de ozono y carbones activados que poseen diferentes porosidades y propiedades superficiales para la eliminación de fenol de aguas residuales. Se concluye que la eliminación de fenol es mayor cuando se usan ozono y carbón activado simultáneamente en comparación con el uso solamente de ozono, y que la eliminación del fenol es mayor cuando se utilizan carbonos activados macroporosos.

NOVEDAD y ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 6.1 y 8.1 de la Ley 11/86)

Ninguno de los documentos citados anticipa un método de tratamiento de aguas como el que es objeto de las reivindicaciones 1-5. De la misma forma, ninguno de los documentos citados solo o en combinación, evidencian un método de tratamiento de aguas que utilice simultáneamente radiación ultravioleta en presencia de TiO_2 y carbón activado ozonizado, por lo que se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-5 es nuevo e implica en actividad inventiva para un experto en la materia en el sentido de los artículos 6.1 y 8.1 respectivamente, de la Ley de patentes 11/86.