

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 466**

21 Número de solicitud: 201201256

51 Int. Cl.:

B01J 20/34 (2006.01)

C01B 31/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

19.12.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.08.2014

Fecha de la concesión:

17.06.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

24.06.2015

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

Ctra S. Vicente del Raspeig s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72 Inventor/es:

MORALLÓN NÚÑEZ, Emilia;

CAZORLA AMORÓS, Diego;

MARCO LOZAR, Juan Pablo ;

BERENGUER BETRIÁN, Raúl y

QUIJADA TOMÁS, César

54 Título: **Métodos electroquímicos de adsorción de contaminantes y regeneración en materiales porosos**

57 Resumen:

Métodos electroquímicos de adsorción de contaminantes y regeneración de materiales porosos. La presente invención se refiere a un procedimiento de regeneración electroquímica en un solo paso de materiales porosos carbonosos saturados con contaminantes y, una vez desorbido el contaminante, su transformación electroquímica en disolución. Este procedimiento electroquímico además puede utilizarse "in situ", es decir, en el mismo sitio donde se produce la saturación del material poroso y presenta una doble función, por un lado regenera el material poroso para poder usarlo nuevamente y, por otro, trata al contaminante para minimizar el impacto ambiental. Además, la presente invención puede utilizarse para aumentar la capacidad de adsorción de los materiales porosos o la velocidad de adsorción de los contaminantes, aplicando el fenómeno denominado "electroadsorción".

ES 2 482 466 B1

DESCRIPCIÓN

MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES Y REGENERACIÓN EN MATERIALES POROSOS

La presente invención se refiere a un procedimiento de regeneración electroquímica en un solo paso de materiales porosos carbonosos saturados con contaminantes y, una vez desorbido el contaminante, su transformación electroquímica en disolución. Este procedimiento electroquímico además puede utilizarse "in situ", es decir, en el mismo sitio donde se produce la saturación del material poroso y presenta una doble función, por un lado regenera el material poroso para poder usarlo nuevamente y, por otro, trata al contaminante para minimizar el impacto ambiental. Además, la presente invención puede utilizarse para aumentar la capacidad de adsorción de los materiales porosos o la velocidad de adsorción de los contaminantes, aplicando el fenómeno denominado "electroadsorción".

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

El acelerado crecimiento demográfico, junto con el importante desarrollo tecnológico alcanzado en las últimas décadas, han sido las principales causas del aumento de la contaminación y de la alteración del medio ambiente. En este sentido, la escasez y menor disponibilidad de agua se han acentuado en los últimos años. Para intentar paliar este problema, se han construido un gran número de plantas potabilizadoras, desalinizadoras, así como empresas encargadas de su explotación y gestión que han implantado nuevas tecnologías en el tratamiento de la contaminación. Dentro de los sistemas de depuración de aguas, la tecnología de adsorción mediante carbón activado (CA) está catalogada como una de las mejores, según la *US Environmental Protection Agency*. Esta tecnología permite eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos de efluentes acuosos, tanto en fase líquida como en fase gaseosa.

30

Las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado son dos: (i) elevada capacidad de adsorción debida a su alta superficie interna y (ii) baja selectividad de retención. El carbón activado muestra una escasa especificidad ante un proceso de adsorción por lo que se puede considerar como un adsorbente universal. Sin embargo, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas que intervienen en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares de elevado volumen molecular. El carbón activado es, además, un adsorbente muy versátil, ya que tanto el tamaño y la distribución de los poros como la química superficial pueden ser controlados para satisfacer un amplio abanico de necesidades.

La excepcional capacidad de adsorción del carbón activado lo hace indispensable en multitud de procesos que se llevan a cabo diariamente. Por esta razón, la producción y consumo de carbón activado ha experimentado un gran aumento en los últimos años. Por consiguiente, la viabilidad real de la tecnología de adsorción con carbón activado depende en gran medida de la reactivación y reutilización del carbón activado utilizado.

Actualmente existen diversos métodos para regenerar un material poroso como es el carbón activado (Doniat et al. US 4,217,191). La regeneración de carbón activado (parcial o totalmente saturado con contaminantes), como material que ha sido previamente utilizado y/o agotado y que, por tanto, no puede continuar proporcionando las prestaciones deseadas, es el proceso a través del cual se favorece la desorción y/o eliminación de las especies retenidas para devolverle sus propiedades, normalmente su capacidad de adsorción, y/o funcionalidad en una aplicación dada. En el caso de los carbones activados empleados para la adsorción de contaminantes, el objetivo de la regeneración es devolver al material adsorbente saturado su capacidad de adsorción original pero con la mínima alteración posible de sus propiedades químicas, físicas o texturales.

Los métodos de regeneración del carbón activado se caracterizan porque son caros y/o poco efectivos. Entre ellos, el más utilizado es la regeneración térmica, en atmósfera inerte o en condiciones oxidantes. Se trata de un método que consigue una elevada eficiencia (85-90%) de regeneración, pero que posee los siguientes inconvenientes:

5

- El proceso de regeneración térmica del carbón activado no se lleva a cabo "in situ", sino que éste ha de ser transportado hasta el equipo donde se lleva a cabo su regeneración térmica.

10

- El coste energético del proceso de regeneración térmica es elevado, ya que precisa de altas temperaturas (600-1000 °C).

15

- Durante el proceso de regeneración térmica se producen pérdidas de entre un 5 y un 20% de carbón activado, liberación de gases contaminantes y cambios en las propiedades del carbón activado.

Este proceso de regeneración térmica supone unas consecuencias medioambientales inconcebibles en la actualidad, por lo que sería necesario disponer de un procedimiento rápido y sencillo para regenerar el carbón activado empleado para la adsorción de contaminantes que no presentara estas desventajas de los procedimientos actuales.

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

25

Con el objetivo de superar las limitaciones anteriormente descritas, se presenta a continuación un nuevo procedimiento para la regeneración de materiales porosos saturados con contaminantes, basado en la electroquímica.

30

Se entiende como "material poroso saturado con contaminantes" como cualquier material poroso que se utilice en el tratamiento de contaminantes.

Así, podemos considerar los carbones activados en todas sus disposiciones (granulares, en tela, fieltros, etc.) así como zeolitas y arcillas.

De modo general, en la regeneración electroquímica se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos mediante una fuente de corriente continua, lo que provoca una polarización del material poroso. Esta polarización afecta a las interacciones entre las especies retenidas y el material poroso, modificando el equilibrio de adsorción de estas especies. Según la naturaleza de las especies retenidas, el pH del medio, entre otros factores, se puede favorecer la desorción de las especies, con la consiguiente regeneración completa del material poroso usado saturado con contaminantes, de un modo suave, sencillo y económico. Además, una vez desorbido el contaminante en disolución, éste puede ser eliminado o transformado mediante oxidación ó reducción electroquímica, transformándolo en otros compuestos menos tóxicos o incluso eliminándolo de la disolución por la formación de CO₂ y H₂O si se trata de un compuesto orgánico.

Además, otra de las posibilidades de los tratamientos electroquímicos es aplicar una diferencia de potencial y así favorecer el proceso de adsorción, mejorando la cantidad adsorbida del contaminante en disolución o bien mejorando la cinética del proceso de adsorción.

Por tanto, los métodos electroquímicos son muy versátiles y permiten tanto la regeneración del carbón activado al término de su vida útil como la transformación del contaminante en un solo paso. O bien, también se puede producir el aumento del rendimiento en el proceso de adsorción mediante la aplicación de una diferencia de potencial.

Este nuevo procedimiento en un solo paso de regeneración electroquímica y tratamiento electroquímico presenta destacables ventajas económicas, tecnológicas y medioambientales frente a la regeneración térmica anteriormente descrita, tales como:

- 1) El procedimiento de regeneración electroquímica permite la regeneración del carbón activado en el mismo punto donde se está utilizando (regeneración in-situ), sin necesidad de transportarlo a otro dispositivo. El
5 equipo que se utiliza es sencillo y barato, proporciona un control del proceso en todo momento (su respuesta está en el rango de los segundos) y permite obtener elevadas eficiencias de regeneración, similares a las de la regeneración térmica.
- 10 2) Esta tecnología electroquímica permite regenerar carbones activados o materiales porosos con diferente configuración (telas de carbón activado, filtros de carbón activado, carbones activados granulares, etc.)
- 15 3) En este procedimiento de regeneración electroquímica se trabaja a temperatura ambiente y presión atmosférica. Durante el proceso no se generan gases contaminantes, no hay pérdidas de carbono activado y no se modifican las propiedades texturales del carbón activado original.
- 20 4) La fuente energética de la tecnología de la regeneración electroquímica es únicamente la electricidad, no se emplean reactivos por lo que no genera residuos contaminantes. Se puede acoplar con otras energías renovables (fotovoltaica, eólica, etc.), de este modo, el proceso de reciclaje se configuraría como modélico, tanto por el uso de tecnologías limpias como por su sostenibilidad.
- 25 5) El proceso electroquímico es más selectivo; permite destruir totalmente el contaminante una vez desorbido, transformar el contaminante en otra especie menos contaminante o con valor añadido y/o recuperar la sustancia adsorbida si esta posee un valor añadido. Además, este proceso de
30 regeneración electroquímico permite ampliar la vida útil del carbón activado.

6) Por otro lado, el método de adsorción de contaminantes en presencia de un campo eléctrico (aplicación de una diferencia de potencial) permite mejorar el comportamiento de los materiales porosos siendo más efectivo el proceso de adsorción o bien aumentando la capacidad de adsorción del material poroso o mejorando la cinética del proceso (siendo más rápida la adsorción).

Estas ventajas suponen una reducción de la contaminación, una gran simplificación del proceso de regeneración de carbono activo y una mejora de la capacidad de adsorción de los materiales porosos ampliando su capacidad de adsorción y por tanto de eliminación del contaminante.

Por lo tanto, la presente invención describe un procedimiento de regeneración electroquímica y tratamiento del contaminante desorbido en un solo paso utilizando materiales porosos que comprende las siguientes etapas:

- a. introducir los materiales porosos saturados de contaminante en una celda electrolítica;
- b. bombear un electrolito; y
- c. aplicar una intensidad de corriente constante entre los electrodos de la celda electrolítica. Preferiblemente, la intensidad de la corriente tiene un valor de entre 0 a 2 A, y más preferiblemente un valor seleccionado de los siguientes valores: 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; y 2 A.

Preferiblemente, el material poroso es carbón activado.

Preferiblemente, el procedimiento se realiza a temperatura ambiente, que se considera aproximadamente $25^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Preferiblemente, el ánodo empleado comprende al menos un metal que se selecciona de la siguiente lista: Sn, Sb, Pt, Ru, Co o combinaciones de los mismos, así como derivados tales como óxidos.

- 5 Según una realización preferida, los materiales porosos están saturados por al menos uno de los contaminantes del siguiente grupo: fenol, herbicidas quinolínicos (ácido 8-quinolinocarboxílico), etc.

- 10 Según otra realización preferida, los materiales porosos se han puesto en contacto con una disolución de al menos uno de los contaminantes del siguiente grupo: arsénico, plomo, etc. El proceso de electroadsorción comprende las mismas etapas que el proceso anteriormente descrito pero en la etapa c) se aplica una diferencia de potencial constante entre 0 y 3V.

- 15 Según otra realización preferida, la celda electrolítica es de tipo filtro prensa y comprende 1 ó 2 compartimentos. Cuando comprende 1 compartimento se tratará de una celda sin dividir y cuando comprenda 2 se tratará de una celda dividida y se utiliza membrana catiónica o aniónica. En celdas con dos compartimentos, la separación entre los mismos se realiza mediante una
20 membrana catiónica o aniónica.

- Según otra realización preferida la regeneración del material poroso es de tipo catódica o anódica, pudiendo utilizarse como ánodos titanio platinizado (Ti/Pt), dióxido de estaño dopado con antimonio y platino (Ti/SnO₂-Sb-Pt,) o
25 bien titanio recubierto con óxidos metálicos como Ti/RuO₂, y como cátodo acero inoxidable o grafito. Como electrolito se puede utilizar NaOH, H₂SO₄ o NaCl.

- 30 En otra realización preferida, la electroadsorción se ha utilizado sin electrolito, es decir, directamente el agua a tratar.

Según otra realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo a 25°C, y para ello se hace uso de un sistema de refrigeración externa.

5 Según otra realización preferida la duración del proceso es de 2 a 7 horas, preferiblemente de 3 a 7 horas y más preferiblemente de 3 horas.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

10 FIG.1. Efecto del tiempo de regeneración (a) y del volumen de electrolito (b) (NaOH 0,5M) en la desorción de fenolato para la regeneración catódica de CA ($t = 3h$, $I = 0,2A$).

15 FIG.2. Efecto de la corriente aplicada en la evolución de la concentración de fenol para los diferentes tratamientos y configuraciones de regeneración electroquímica de CA en NaCl al 2%. Célula dividida, tratamiento anódico y diferentes intensidades de corriente (a); célula no dividida, tratamiento anódico y diferentes intensidades de corriente (b); célula dividida, tratamiento catódico y diferentes intensidades de corriente (c); célula no dividida, tratamiento catódico y diferentes intensidades de corriente (d).

20

FIG.3. Efecto de la corriente aplicada en la evolución de DQO para dos de los tratamientos de regeneración electroquímica de CA en NaCl al 2%. Célula dividida, tratamiento catódico (a); célula no dividida, tratamiento anódico (b). Diferentes intensidades de corriente.

25

FIG. 4. Variación de la concentración de arsénico en un agua en diferentes tratamientos en presencia de un carbón activado CA. (Triángulo) en ausencia de potencial y a continuación se realiza el proceso de electroadsorción: (cuadrado) aplicando una diferencia de potencial de 1,5V, (rombo) aplicando una diferencia de potencial de 2,5V y (línea horizontal) aplicando 3V.

30

EJEMPLOS

REGENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN CARBÓN ACTIVADO SATURADO CON FENOL Y TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UN SOLO PASO

- 5 La comparación de los métodos empleados en la regeneración del carbón activado se realizó utilizando el mismo carbón activado comercial, en adelante CA, seleccionado para este experimento y en el texto es referido como W, saturado con fenol.
- 10 Con objeto de saturar las muestras de CA, éstas se depositaron en matraces relativamente pequeños (100 ml) y se pusieron en contacto con disoluciones acuosas de fenol de concentración elevada (20 g/l). Esta concentración, necesaria para la saturación, se dedujo a partir de la isoterma de adsorción de fenol. La saturación alcanzada para este carbón activado CA comercial
- 15 es de 2,7 mmol fenol/ g CA (0,254 g fenol / g CA).

Los experimentos de regeneración electroquímica del carbón activado CA saturado con fenol se han llevado a cabo, empleando diferentes electrolitos, en una celda electrolítica tipo filtro-prensa de 20 cm² de área electródica plana.

20

En el estudio del efecto de la polaridad del electrodo sobre la regeneración electroquímica, se opera de dos maneras distintas: durante el tratamiento catódico, el CA se sitúa en el compartimento catódico, confinado junto al electrodo y sin compactar; en el tratamiento anódico, el CA se dispone de

25 igual manera que en el caso anterior pero en el compartimento anódico.

Los electrolitos empleados han sido NaOH 0,5M, H₂SO₄ 0,5M y NaCl al 2%.

- 30 La regeneración electroquímica de CA es llevada a cabo a intensidad de corriente constante. El rango de intensidades estudiado es: 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 A.

El porcentaje de eficiencia de regeneración (ER) se define como el cociente entre las capacidades de adsorción de la muestra regenerada y la muestra original de acuerdo a la siguiente expresión (1):

5

$$ER = \frac{\text{capacidad de adsorción CA regenerado}}{\text{capacidad de adsorción CA inicial}} \times 100 \quad (1)$$

donde las capacidades de adsorción se miden en gramos de fenol adsorbidos por gramos de CA.

10

La textura porosa de todas las muestras de CA fue analizada mediante adsorción física de gases (N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C), empleando un sistema de adsorción automática (Autosorb-6, Quantachrome Corporation), tras desgasificación de las muestras a vacío a 110 °C durante 4 h. La adsorción de N₂ a -196 °C se empleó para determinar el volumen total de microporos (V_{DR}(N₂)) (poros de tamaño inferior a 2 nm) aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) (el intervalo de presiones utilizado para el análisis DR fue: 0,005 < P/P₀ < 0,17) y para determinar el área superficial específica aparente (S_{BET}) a través de la ecuación BET; mientras que la adsorción de CO₂ a 0 °C se empleó para evaluar los microporos más estrechos (V_{DR}(CO₂)) (poros de tamaño inferior a 0,7 nm), también empleando la ecuación de Dubinin-Radushkevich para presiones relativas inferiores a 0,025.

15

20

25

Para comparar la eficiencia de regeneración de los diferentes tratamientos electroquímicos o en ausencia de corriente, se llevó a cabo un proceso de readsorción de fenol, en las mismas condiciones experimentales que anteriormente.

30

Ejemplo 1:

Regeneración catódica de CA llevada a cabo en NaOH 0,5M.

2 g de CA saturado con fenol se someten a un tratamiento catódico en una celda filtro-prensa de un solo compartimento, empleando un ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt y un cátodo de acero inoxidable. Por la celda se recircula un volumen determinado de disolución de NaOH 0,5M y se aplica una corriente constante de 0,2 A. Durante las tres primeras horas de tratamiento, la concentración de fenolato en el electrolito aumenta rápidamente hasta estabilizarse, como consecuencia de su desorción de la superficie del CA (Fig. 1.a). Al aumentar el volumen de electrolito entre 100 y 800 ml, las concentraciones de fenolato en el electrolito disminuyen pero aumenta la cantidad de fenolato extraída del CA (Fig. 1.b).

Tanto la corriente aplicada como el tipo de ánodo influyen en las ER obtenidas (Tablas 1 y 2). En estas tablas se muestran los valores obtenidos cambiando los ánodos por (Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt-Ru (3,25%Ru), Ti/RuO₂ ó Ti/Co₃O₄).

TABLA 1

Efecto del ánodo en la ER catódica de CA en NaOH 0,5M, a diferentes intensidades de corriente (t = 3 h).

Electrodo	ER (%)		
	0,2 A	0,5 A	1,0 A
SnO ₂ -Sb-Pt	73	76	81
3,25% Ru	72	73	74
RuO ₂	82	84	85
Co ₃ O ₄	67	69	70

Independientemente del ánodo empleado (Tabla 1), los valores de ER son del orden del 70 %, los cuales son al menos un 10 % mayores que los obtenidos en ausencia de corriente (ver blanco en Tabla 2). El incremento de la intensidad de la corriente entre 0,2-1,0 A aumenta los valores de ER, obteniendo en el mejor de los casos para el ánodo de RuO₂ un 80-85 %.

TABLA 2

Efecto del ánodo en la ER catódica de CA en NaOH 0,5M, a diferentes tiempos de regeneración ($I = 0,5$ A).

Tiempo (h)	ER (%)					
	Blanco	SnO ₂ -Sb	SnO ₂ -Sb-Pt	3,25% Ru	RuO ₂	Co ₃ O ₄
0	0	0	0	0	0	0
0,25	45	67	57	61	58	--
0,5	52	75	63	66	65	--
1,5	--	80	73	72	75	--
3	58	90	81	74	86	70
5	59	92	82	77	84	--
7	60	95	81	78	83	--
24	60	93	80	75	82	--
48	--	--	78	76	81	--
72	--	--	--	75	--	--

5

Durante los experimentos de regeneración, aumenta la demanda química de oxígeno (DQO) y las concentraciones de fenolato y benzoquinona (BQ), como principal producto de oxidación del fenol desorbido. La DQO determinada experimentalmente es superior a la que cabría obtener a partir de los valores del fenolato (o el fenolato más benzoquinona (BQ)) en disolución (Tabla 3), lo cual pone de manifiesto que el fenolato y la benzoquinona se transforman en otros productos de oxidación (oligómeros o ácidos carboxílicos). El ánodo SnO₂-Sb-Pt es más eficiente y más rápido en la eliminación de fenol, de la BQ y de la DQO que el ánodo RuO₂.

10

15

TABLA 3

Evolución de las concentraciones de fenol (PhOH) y benzoquinona (BQ), y la DQO durante experimentos con diferentes ánodos ($I = 0,5$ A).

SnO ₂ -Sb-Pt				RuO ₂				3,25 %Ru			
t (h)	PhOH	DQO	BQ	t(h)	PhOH	DQO	BQ	t (h)	PhOH	DQO	BQ
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3	871	2264	28	0,2	585	1557	--	0,2	771	1857	--
3	961	2618	41,5	1,05	812	2090	20,2	0,5	1004	2488	--
7,4	986	2589	62,2	4,4	894	2312	35,4	1,1	1073	2612	5,9
16,7	699	2070	130	7,9	908	2334	51,7	4,3	1126	2855	15,4
24,8	369	1557	170,2	24,3	521	1829	144,8	8,5	1120	2888	24,9
27,8	247	1306	158,5	33,0	191	1562	157,1	20,2	972	2773	53,3
31,6	103	1013	89,5	48	0	1026	50,2	24	955	2697	66,7
37,2	9	732	35,1					29,1	861	2620	76,3
48,2	0	494	23,0					40,4	594	2224	112,1
								49,7	509	1968	121,1
								56,6	303	1677	125,1
								69,8	15	1151	29,5
								76,3	0	1002	5,5

5

Tanto la ER (Tabla 2) como la recuperación de la porosidad (Tabla 4) con los diferentes ánodos es óptima entre 3-7 h, cuando se ha desorbido la mayor parte del fenol y todavía no existe una gran cantidad de productos de oxidación (Tabla 3). El ánodo de SnO₂-Sb-Pt consigue las mayores recuperaciones de la porosidad. Para tiempos de tratamiento más prolongados, ambos parámetros disminuyen como consecuencia de la readsorción de los productos de oxidación de fenol (Tabla 4). No obstante, al prolongar suficientemente el tiempo de regeneración con el ánodo adecuado entre 24-72 h en las condiciones óptimas, se puede recuperar parte de la porosidad bloqueada por los productos de oxidación y reducir la carga

10

15

contaminantes y/o eliminar la elevada cantidad de compuestos retenidos sobre el CA saturado (Tabla 3).

TABLA 4

- 5 Caracterización textural de las muestras de CA tratadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente, con diferentes ánodos, en NaOH 0,5 M (t = 3 h, excepto cuando se indica otro).

Muestra	S _{BET}		V _{DR} (N ₂)		V _{DR} (CO ₂)	
	m ² /g	% ^a	cm ³ /g	% ^b	cm ³ /g	% ^c
SnO ₂ 0,2OH ⁻	579	65	0,25	70	0,15	50
SnO ₂ 0,5OH ⁻	656	75	0,29	80	0,19	65
SnO ₂ 1,0OH ⁻	734	85	0,32	85	0,19	65
SnO ₂ 0,5OH ⁻ (48 h)	460	53	0,16	43	0,15	42
3,25Ru 0,2OH ⁻	374	43	0,16	43	0,15	52
3,25Ru 0,5OH ⁻	391	45	0,16	43	0,15	52
3,25Ru 1,0OH ⁻	410	47	0,17	46	0,16	55
3,25Ru 0,5OH ⁻ (72 h)	504	58	0,22	59	0,17	59
RuO ₂ 0,2OH ⁻	505	58	0,22	59	0,19	66
RuO ₂ 0,5OH ⁻	510	58	0,22	59	0,19	66
RuO ₂ 1,0OH ⁻	570	65	0,24	65	0,19	66
RuO ₂ 0,5OH ⁻ (48 h)	470	54	0,20	54	0,18	62
Co ₃ O ₄ 0,2OH ⁻	482	55	0,19	51	0,18	62
Co ₃ O ₄ 0,5OH ⁻	496	57	0,21	57	0,18	62
Co ₃ O ₄ 1,0OH ⁻	453	52	0,16	43	0,16	55

10

^a Porcentaje de área S_{BET} disponible relativa al CA original (W)

^b Porcentaje del volumen total de microporos disponible relativo al CA original (W)

^c Porcentaje del volumen de microporos más estrechos disponible relativo al CA original (W)

Ejemplo 2:**Regeneración electroquímica de CA llevada a cabo en NaCl 2%.**

El procedimiento experimental es similar al del ejemplo 2, pero en este caso se recircula NaCl 2%. Los tratamientos se llevaron a cabo empleando un ánodo de SnO₂-Sb-Pt. La aplicación de diferentes corrientes catódicas (0,2-1,0A) en celda de dos compartimentos no produce un efecto significativo en la evolución de la concentración de fenol y DQO (Fig. 3 y 4) y se obtienen valores de ER del 60-70 % (Tabla 5). Por el contrario, en celda de un solo compartimento la corriente aplicada produce un efecto considerable en la evolución de fenol (Fig. 3) y las ERs son del orden del 55 %. En ambos casos las recuperaciones de la porosidad son moderadas (40-50%) (Tabla 6).

Los tratamientos de regeneración anódica muestran una notable influencia de la intensidad de corriente, tanto en la evolución de fenol (Fig. 3) como en las ERs, que alcanzan valores del orden del 30-50% (Tabla 5). Sin embargo, las recuperaciones de la porosidad no se ven alteradas con la corriente y no superan el 10-24% (Tabla 6).

20

TABLA 5

Efecto de la corriente, la polaridad del electrodo y la separación de compartimentos en la ER (NaCl al 2 %)

Intensidad	ER (%)			
	Catódica		Anódica	
	No div.	Div.	No div.	Div.
0,2 A	55	63	53	33
0,5 A	57	71	38	34
1,0 A	55	68	38	31

25

TABLA 6

Caracterización textural de las muestras de CA tratadas electroquímicamente a diferentes intensidades de corriente en NaCl al 2 %

Muestra	S_{BET} (m^2/g)				$V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$ (cm^3/g)				$V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$ (cm^3/g)			
	Div.		Sin div.		Div.		Sin div.		Div.		Sin div.	
	m^2/g	% ^a	m^2/g	% ^a	cm^3/g	% ^b	cm^3/g	% ^b	cm^3/g	% ^c	cm^3/g	% ^c
Wpa0,2Cl ⁻	95	11	170	19	0,04	11	0,06	16	0,07	24	0,06	21
Wpa0,5Cl ⁻	117	13	139	16	0,04	11	0,05	14	0,07	24	0,05	17
Wpa1,0Cl ⁻	98	11	142	16	0,04	11	0,06	16	0,06	21	0,05	17
Wpc0,2Cl ⁻	412	47	382	44	0,18	49	0,16	43	0,12	41	0,12	41
Wpc0,5Cl ⁻	346	40	447	51	0,14	38	0,19	51	0,18	62	0,14	48
Wpc1,0Cl ⁻	397	45	445	51	0,18	49	0,18	49	0,15	52	0,10	34
Wpc1,5Cl ⁻	---	---	494	56	---	---	0,20	54	---	---	0,17	59
Wpc2,0Cl ⁻	---	---	252	29	---	---	0,11	30	---	---	0,11	38

La influencia de la corriente en la evolución de fenol se observa claramente en todos los casos en que el fenol desorbido entra en contacto con el ánodo (Fig. 3). Al aumentar la corriente se reduce considerablemente la concentración de fenol para un tiempo de tratamiento determinado (Fig. 3), de forma que se aumenta la velocidad de oxidación del fenol. Esto se debe a que en NaCl se puede electrogenerar cloro (Cl_2) y otras especies oxidantes (Cl^\cdot , HClO , etc.), a través de la oxidación anódica de los iones cloruro, capaces de oxidar el fenol y cuya concentración aumenta con la corriente

Ejemplo 3:

Adsorción de arsénico sobre un CA en presencia de un campo eléctrico.

Se ha partido de un agua con un contenido en arsénico de $60 \mu\text{g}/\text{L}$, se ha puesto en contacto con un carbón activado CA en una célula electroquímica filtro-prensa con ánodo de Ti/Pt y cátodo de grafito. Inicialmente no se aplica diferencia de potencial con el fin de determinar la cantidad adsorbida, para ello se hace circular a través de la célula electroquímica durante 24h, tiempo

necesario para que el sistema alcance el equilibrio. Al final del proceso la cantidad adsorbida en el carbón activado CA es 2,48 $\mu\text{g/g}$ y la concentración en disolución disminuye un 39%.

- 5 Posteriormente se aplica una diferencia de potencial de 1,5V, tras 24h se aumenta la diferencia de potencial a 2,5V y se deja otras 24h, tras las cuales se aumenta a 3V y se deja otras 24h. Este tiempo a cada potencial es suficiente para que se alcance el equilibrio.
- 10 Durante el tiempo total de tratamiento se recoge muestra y se analiza mediante ICP obteniéndose la fig. 4, en la que se observa la disminución de la concentración de arsénico en la disolución a medida que se aplica diversas diferencias de potencial. Al final del proceso se ha conseguido disminuir la concentración en un 67% aumentando la capacidad de adsorción del carbón activado en un 72%.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de regeneración electroquímica de materiales porosos saturados con contaminantes y tratamiento del contaminante en un solo paso que comprende las siguientes etapas:
- 5
- a. introducir los materiales porosos saturados de contaminante en una celda electrolítica;
 - b. bombear un electrolito; y
 - c. aplicar una corriente constante entre los electrodos de la celda
- 10 electrolítica.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el material poroso es carbón activado.
- 15
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los materiales porosos están saturados por fenoles o herbicidas quinolínicos.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los ánodos comprende al menos un metal que se selecciona de entre
- 20 Sn, Sb, Pt, Ru, Co.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la celda electrolítica es de tipo filtro prensa y comprende 1 ó 2 compartimentos y la regeneración es de tipo catódica, con ánodos que se seleccionan de
- 25 entre Ti/Pt, Ti/SnO₂-Sb-Pt o Ti/RuO₂ y el cátodo es un electrodo que se selecciona de entre acero inoxidable o grafito
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la celda electrolítica es de tipo filtro prensa y comprende 1 ó 2 compartimentos,
- 30 y la regeneración es de tipo anódica, el ánodo es un electrodo que se selecciona de entre Ti/Pt, Ti/SnO₂-Sb-Pt o Ti/RuO₂, y el cátodo es un electrodo que se selecciona de entre acero inoxidable o grafito.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde los electrolitos se seleccionan del grupo formado por H_2SO_4 , NaOH o NaCl.
- 5 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde en la etapa c) se aplica una intensidad de corriente de entre 0,0 a 2,0 A.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, donde en la etapa c) se aplica una intensidad de corriente con un valor seleccionado de entre 0,2; 0,5; 1,0; 10 1,5; y 2 A .
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la duración del proceso es de 2 a 7 horas.
- 15 11. Procedimiento de adsorción de contaminantes sobre materiales porosos saturados y que comprende las siguientes etapas:
- a. introducir los materiales porosos saturados de contaminante en una celda electrolítica;
 - b. bombear la disolución con el contaminante; y
 - 20 c. aplicar una diferencia de potencial constante entre los electrodos de la celda electrolítica a temperatura ambiente.
12. El procedimiento según las reivindicación 11, donde la duración del proceso es de 24 horas.

Figura 1

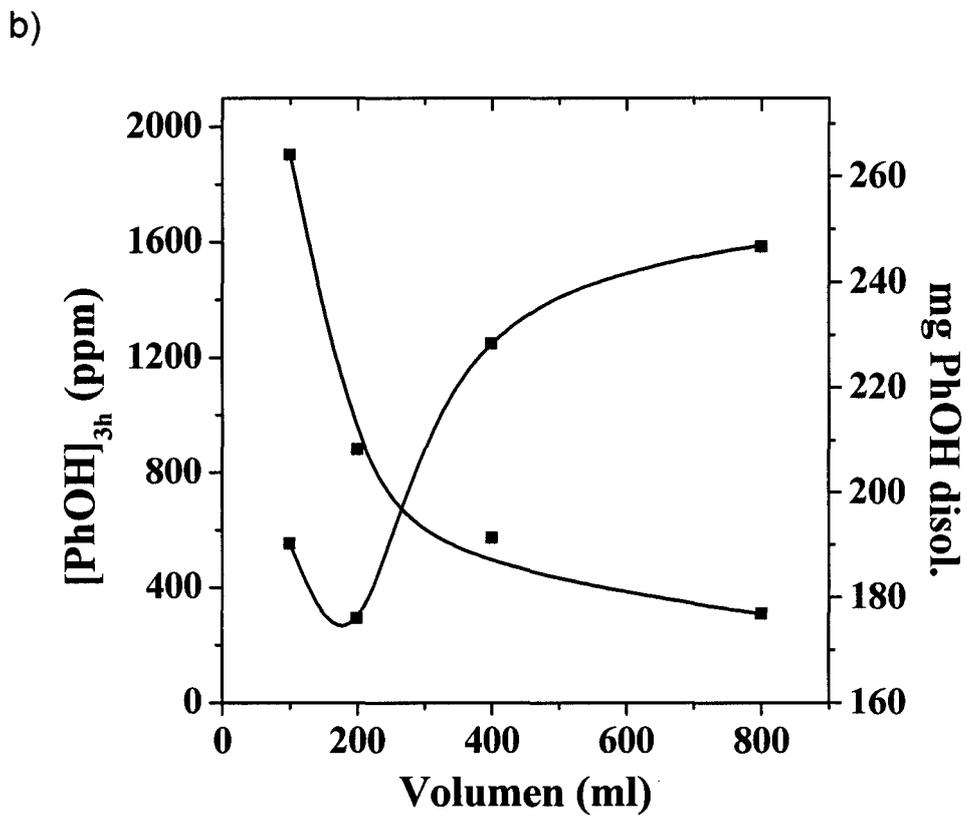
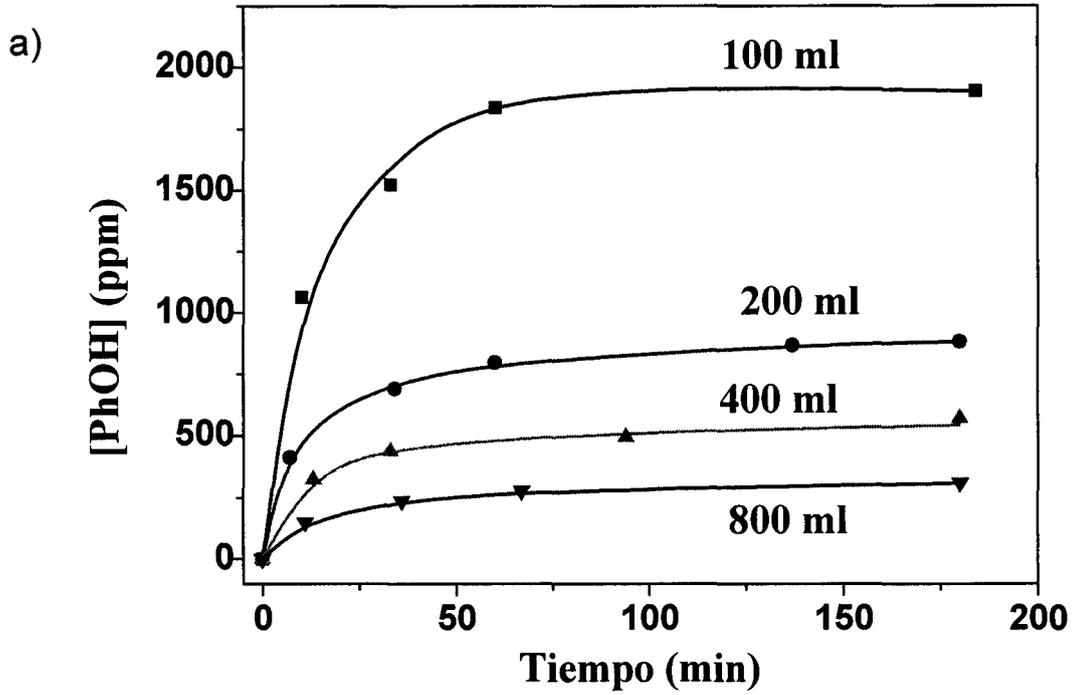


Figura 2

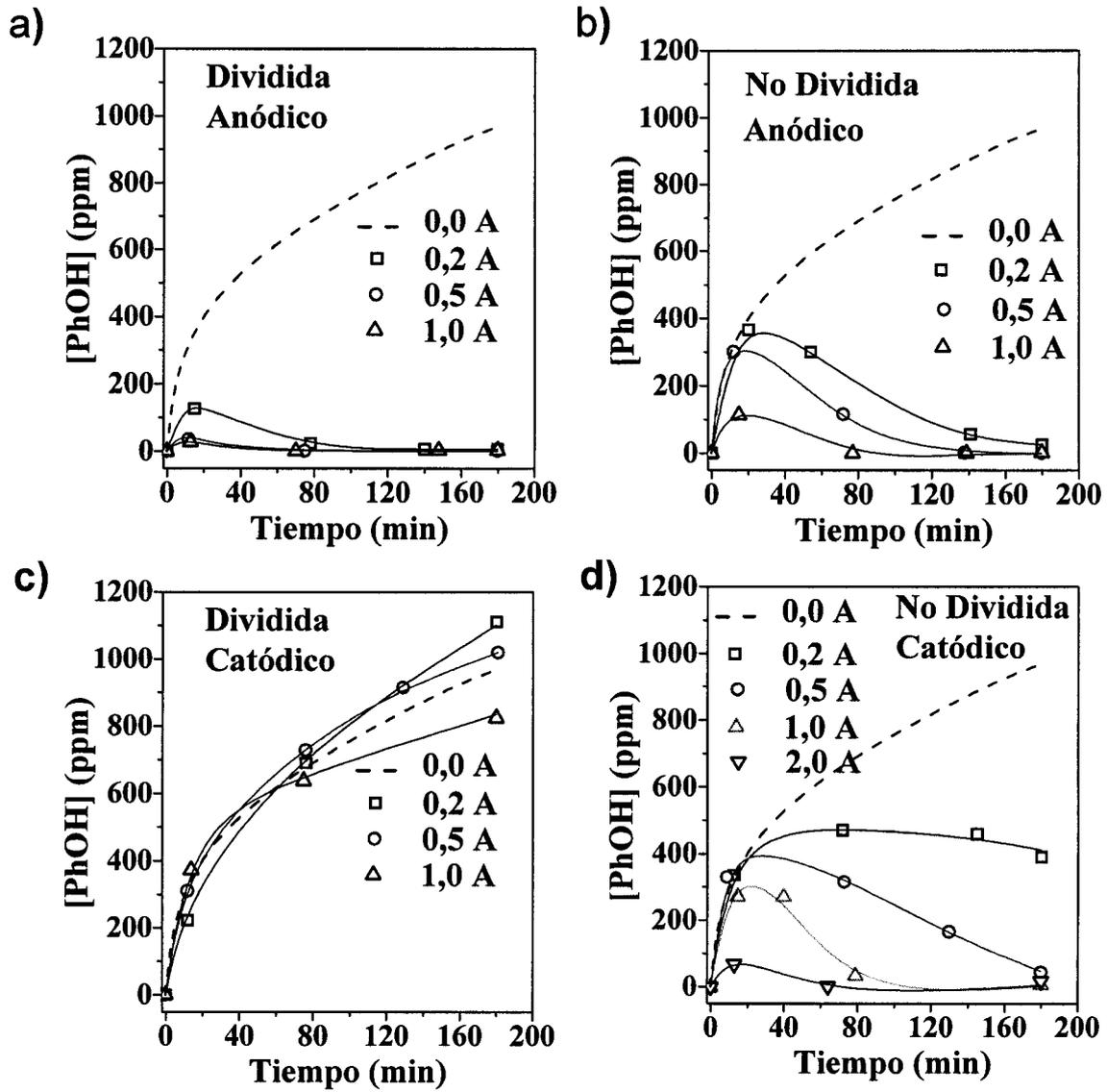


Figura 3

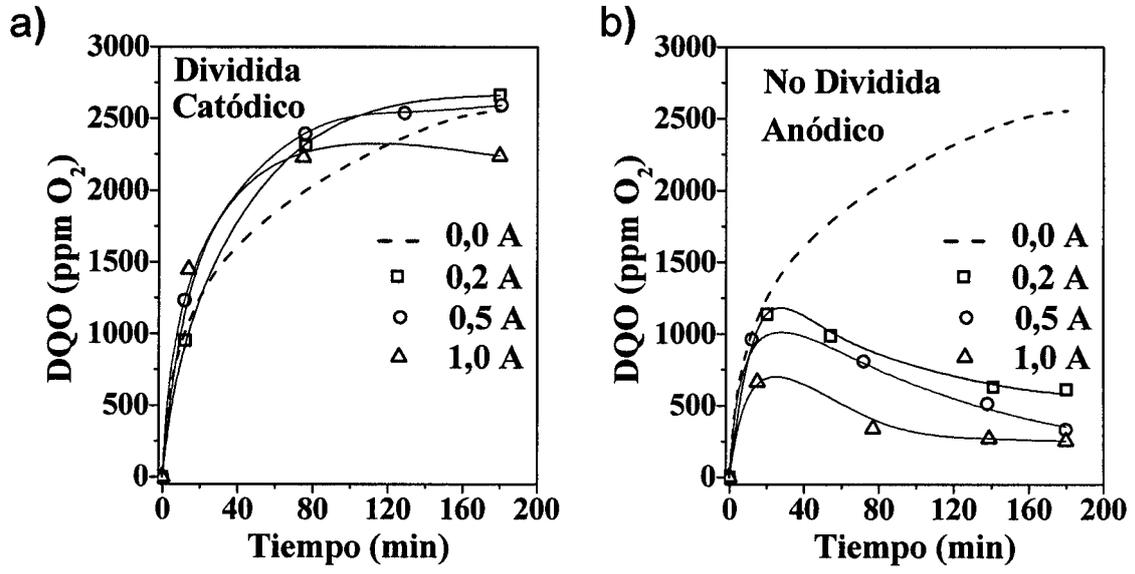
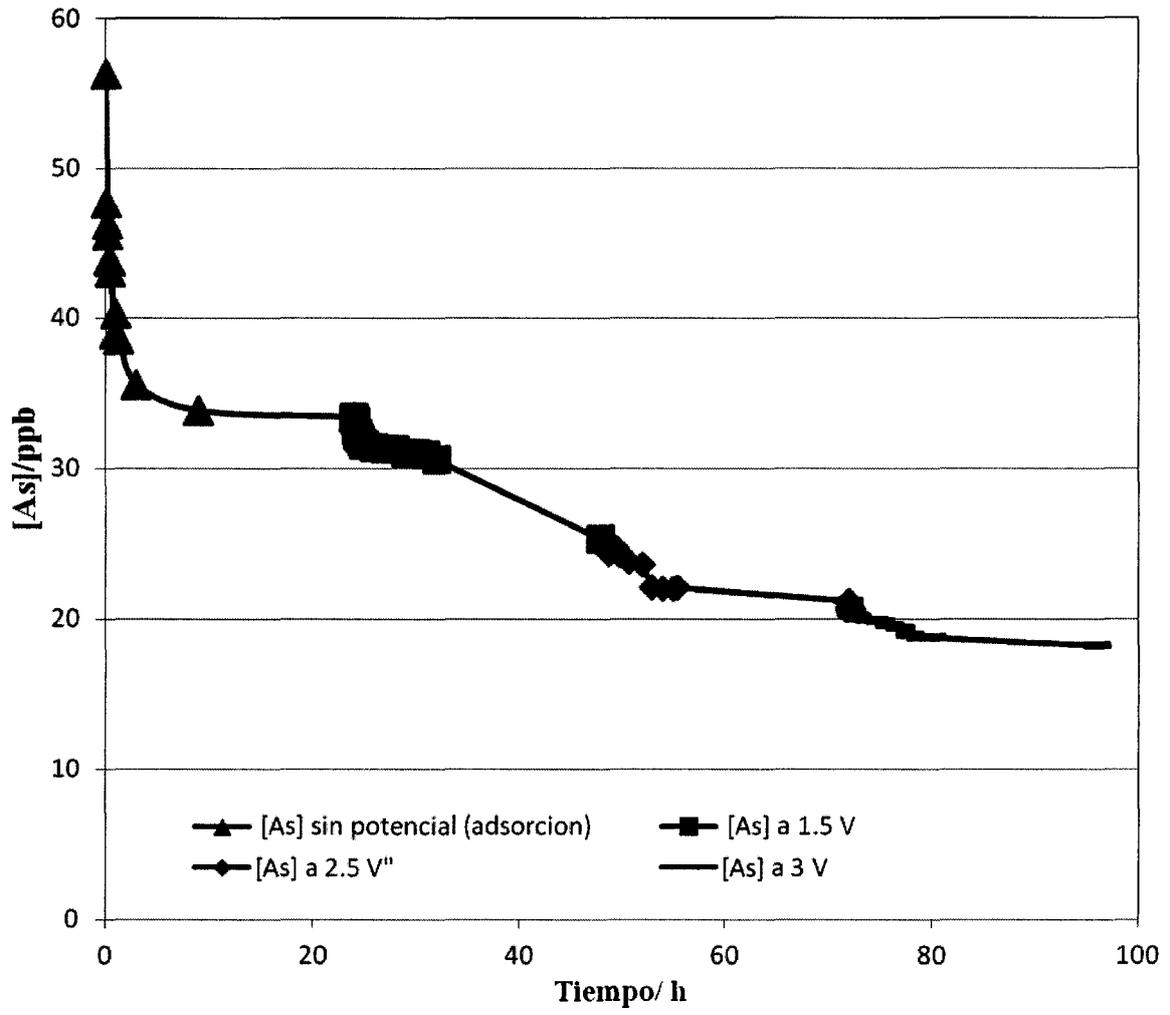


Figura 4





- ②① N.º solicitud: 201201256
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.12.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J20/34** (2006.01)
C01B31/08 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BERENGUER R et al. Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium. Carbon. Agosto 2010, Vol. 48, N°: 10, páginas: 2734-2745. Resumen, 2.1 Materials, 2.2 Phenol saturation of the activated carbon y 2.3 Electrochemical regeneration of activated carbon.	1-10
X	NARBAITZ R M et al. Electrochemical regeneration of granular activated carbon. Water research. 01/08/1994, Vol. 28, N°: 8, páginas: 1771-1778. Resumen, Materials and Methods, Electrochemical regeneration.	1-4,7-10
X	ZHANG H et al. Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 01/11/2002, Vol. 77, N°: 11, páginas: 1246-1250. 2. Materials and methods y 3.2 Regeneration of spent activated carbon in electrochemical reactor.	1-4,7-10
X	MORALLON E et al. Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance. Electrochimica acta, 30/06/2009, Vol. 54, N° 16, páginas: 3996-4004. Resumen.	11-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe
26.06.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

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

B01J, C01B

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

INVENES,EPODOC, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	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	BERENGUER R et al. Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium.	31.07.2010
D02	NARBAITZ R M et al. Electrochemical regeneration of granular activated carbon.	01.08.1994
D03	ZHANG H et al. Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor.	01.11.2002
D04	MORALLON E et al. Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance.	30.06.2009

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 invención es un procedimiento de regeneración electroquímica de materiales porosos (i.e carbón activado) saturados con contaminantes mediante la aplicación de una corriente constante entre los electrodos de una celda electrolítica. Asimismo es objeto de la invención un procedimiento de adsorción de contaminantes en materiales porosos mediante la aplicación de una diferencia de potencial constante en una celda electrolítica.

El documento D01 es el más próximo del estado de la técnica al objeto de la invención y divulga un procedimiento para la regeneración electroquímica de carbón activado saturado con fenol, donde se introduce el carbón activado saturado de contaminante en una celda electrolítica y se bombea un electrolito (NaOH, H₂SO₄ ó NaCl) aplicando durante 3 horas una corriente constante entre los electrodos con valores de intensidad 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 o 2.0 A, y donde la célula electroquímica es tipo filtro prensa con uno o dos compartimentos y consta de un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de Pt/Ti ó SnO₂-Sb-Pt en función de si el experimento es de regeneración catódica o anódica (Ver Resumen, 2.1 Materials, 2.2 Phenol saturation of the activated carbon y 2.3 Electrochemical regeneration of activated carbon).

Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-10 ha sido divulgado idénticamente en el documento D01 y carece de novedad (Art. 6.1 LP).

Por un razonamiento análogo los documentos D02 y D03, que divulgan sendos procedimientos para la regeneración de carbón activado saturado con fenol en celdas electroquímicas con electrodos de platino y utilizando cloruro de sodio como electrolito, afectan a la novedad de las reivindicaciones 1-4 y 7-10 de la solicitud (Art. 6.1 LP) (Ver D02: Resumen, Materials and Methods, Electrochemical regeneration; D03: 2. Materials and methods y 3.2 Regeneration of spent activated carbon in electrochemical reactor).

Por otro lado, el objeto de las reivindicaciones 11 y 12 es un procedimiento de adsorción de contaminantes sobre materiales porosos en una celda electrolítica. El documento D04 divulga un procedimiento de adsorción de arsénico sobre un material poroso mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos de una célula electroquímica (Ver Resumen).

De este modo, las características de las reivindicaciones 11 y 12 ya son conocidas del documento D04 y por lo tanto no son nuevas a la vista del estado de la técnica conocido (Art. 6.1 LP).