

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/133734 A1

(43) Fecha de publicación internacional
25 de noviembre de 2010 (25.11.2010)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C02F 1/56 (2006.01) C08L 5/08 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 103/30 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2010/000226

(22) Fecha de presentación internacional:

24 de mayo de 2010 (24.05.2010)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200901314 22 de mayo de 2009 (22.05.2009) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA** [ES/ES]; C/ Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **SASTRE REQUENA, Ana Maria** [ES/ES]; C/ Jordi Girona, 29, Edificio Nexus II, planta baja, E-08034 Barcelona (ES).

RUIZ PLANAS, Montserrat [ES/ES]; C/ Jordi Girona, 29, Edificio Nexus II, planta baja, E-08034 Barcelona (ES). **GUIBAL, Eric** [FR/ES]; C/ Jordi Girona, 29, Edificio Nexus II, planta baja, E-08034 Barcelona (ES). **SZYGULA, Agata** [PL/ES]; C/ Jordi Girona, 29, Edificio Nexus II, planta baja, E-08034 Barcelona (ES).

(74) Mandatario: **OFICINA DE PATENTS I LICÈNCIES - UPC**; C/ Jordi Girona, 29, Edificio Nexus II, planta baja, E-08034 Barcelona (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: USE OF BIOPOLYMER CHITOSAN FOR THE REMOVAL OF COLOUR FROM WASTEWATER USING A COMBINED COAGULATION-FLOCCULATION AND ADSORPTION PROCESS

(54) Título : APLICACIÓN DEL BIOPOLÍMERO QUITOSAN EN LA ELIMINACIÓN DEL COLOR DE LAS AGUAS RESIDUALES MEDIANTE EL PROCESO COMBINADO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y ADSORCIÓN

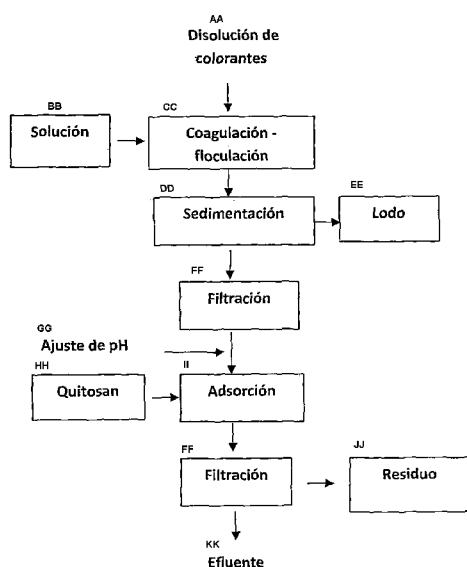


Figura 1

AA...Dissolution de colorants
BB...Solution
CC...Coagulation-flocculation
DD...Sédimentation
EE...Boue
FF...Filtration
GG...Réglage de pH
HH...Chitosane
II...Adsorption
JJ...Filtration
KK...Effluent
JJ...Résidu

(57) Abstract: The invention relates to the combined treatment to be followed (coagulation-flocculation and adsorption) for complete elimination of azo dyes present in a solution of said dyes, using chitosan as a biocoagulant and bioadsorbent. Azo dyes in wastewater from the textile industry are found in concentrations of approximately 250 mg/l.

(57) Resumen: La presente invención hace referencia al tratamiento combinado a seguir (coagulación-floculación y adsorción) para la total eliminación de los colorantes azoicos presentes en una disolución de dichos colorantes, utilizando el quitosán como biocoagulante y bioadsorbente. Los colorantes azoicos de las aguas residuales procedentes de la industria textil están presentes en concentraciones de aproximadamente 250 mg/L.

WO 2010/133734 A1

**(84) Estados designados** *(a menos que se indique otra cosa,**para toda clase de protección regional admisible):*

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

APLICACIÓN DEL BIOPOLÍMERO QUITOSAN EN LA ELIMINACIÓN DEL COLOR DE LAS AGUAS RESIDUALES MEDIANTE EL PROCESO COMBINADO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y ADSORCIÓN

5 Campos de invención

La presente invención hace referencia al tratamiento combinado a seguir: coagulación-floculación; filtración y adsorción, para la total eliminación de los colorantes azoicos presentes en una disolución de dichos colorantes, utilizando el quitosan como biocoagulante y bioadsorbente.

10

Antecedentes de la invención

Las regulaciones concernientes a la descarga de las aguas residuales en la industria textil son cada vez más estrictas. Para la eliminación de los colorantes de las aguas residuales los tratamientos más utilizados son procesos físico-químicos tales como la electro-coagulación, ozonización, fotocátalisis, filtración por membrana, coagulación-floculación y adsorción.

Entre ellos el tratamiento de coagulación-floculación puede ser aplicado como pretratamiento seguido de filtración o postratamiento. Coagulantes inorgánicos como las sales de aluminio combinados con cal han sido convencionalmente utilizados para la eliminación de colorantes. Actualmente, sin embargo, la utilización de las sales de aluminio presenta una serie de inconvenientes, unos ya conocidos, como es la producción de grandes cantidades de sedimentos residuales, pero el que más ha llamado la atención en los últimos años es que la presencia de altos niveles de aluminio en las aguas residuales que han sido tratadas para la eliminación de colorantes, ponen en riesgo la salud pública. Se ha demostrado que el consumo de aguas con altos niveles de aluminio puede ser el causante del síndrome de Alzheimer. Debido al descubrimiento de esta relación entre el aluminio y el síndrome de Alzheimer, las investigaciones se han encaminado en este campo hacia la búsqueda de nuevos coagulantes que permitan la eliminación total de los colorantes y a la vez sean respetuosos

con el medio ambiente, no encontrándose en la literatura alternativas que proporcionen ventajas frente a las sales inorgánicas utilizadas hasta el momento.

Otra de las tecnologías más prometedoras es el proceso de adsorción, el cual
5 implica la transferencia de las moléculas de colorante dentro del adsorbente, dejando el agua libre de colorantes.

Numerosos estudios han sido realizados con la finalidad de encontrar adsorbentes de bajo coste, entre ellos, turba, bentonita, cenizas, virutas de madera y sílice. Sin embargo, estos adsorbentes de bajo coste presentan una
10 baja adsorción del colorante, lo cual hace que sean necesarias grandes cantidades de adsorbentes para su eliminación.

En este trabajo innovador el coagulante y adsorbente elegido para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil es el quitosan. El quitosan es un polímero natural de alto peso molecular obtenido por
15 deacetilación de la quitina. La quitina es después de la celulosa el polisacárido más abundante en la naturaleza. Las principales fuentes de la quitina son los crustáceos y los insectos. La principal ventaja del quitosan frente a los otros adsorbentes mencionados anteriormente, es que en medio ácido se comporta como un polielectrolito catiónico, pudiendo interaccionar con todas las
20 sustancias que presenten densidades de cargas negativas, entre ellas los colorantes.

En la última década, numerosos estudios sobre quitosan y sus derivados han mostrado que son adsorbentes eficientes y que presentan una gran afinidad para una amplia gama de colorantes de diferente naturaleza, entre ellos los
25 colorantes ácidos, reactivos y directos.

Referencias

1. Gibbs, G., Tobin, J.M., and Guibal, E., *Influence of chitosan preprotonation on Reactive Black 5 sorption isotherms and kinetics*. Ind Eng. Chem. Res., 2004, 43, 1-11.

2. Roussy, J., Van Vooren, M., Guibal, E., 2004, Chitosan for the coagulation and flocculation of mineral colloids, *J. Disp. Sci. Technol.* 25, 663-677.
3. Roussy, J., Van Vooren, M., Dempsey, B.A., Guibal, E., 2005a, Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions, *Water Res.* 39, 3247-3258.
4. Roussy, J., Chastellan, P., Van Vooren, M., Guibal, E., 2005b, Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers, *Water SA* 31, 369-376.
5. Szygula, A., Guibal, E., Ruiz, M., Sastre, A. M., *Competitive sorption of anionic dyes on chitosan in acidic solutions*, *International Journal of Chemical Engineering*, 2008, 1(2-3): 267-286.
6. Szygula, A., Guibal, E., Ruiz, M., Sastre, A. M., *The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 330(2-3), 219-226.
7. Szygula, A., Guibal, E., Ariño, M. Ruiz, M., Sastre, A.M., *Removal of acid blue 92 by coagulation-flocculation using chitosan*. *Journal of Environmental Management*, 2009, in press.

Descripción resumida de la invención

- La presente invención hace referencia al tratamiento combinado a seguir (coagulación-floculación y adsorción) para la total eliminación de los colorantes azoicos presentes en una disolución de dichos colorantes, utilizando el quitosan como biocoagulante y bioadsorbente.

- Los colorantes azoicos de las aguas residuales procedentes de la industria textil están presentes en concentraciones de aproximadamente 250 mg/L.

Descripción de la invención

La presente invención hace referencia al tratamiento combinado a seguir: coagulación-floculación; filtración y adsorción para la total eliminación de los colorantes azoicos presentes en una disolución de dichos colorantes, utilizando
5 el quitosan como biocoagulante y bioadsorbente.

El proceso que tiene lugar es el siguiente:

- Interacción entre el adsorbente y los colorantes.

El quitosan en medio ácido está positivamente cargado, debido a que los grupos amina se protonan.

10 Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de grupos sulfónicos pudiendo presentar alternativamente grupos sulfato-etil-sulfona y vinilsulfona, los cuales en disolución acuosa tienen carga negativa.

El mecanismo de interacción consiste en la atracción entre los grupos sulfónicos negativos de los colorantes con los grupos amina protonados del
15 quitosan.

En el caso de la coagulación floculación en la que se utiliza una disolución de quitosan, la eliminación del colorante es máxima cuando las cargas positivas del quitosan neutralizan las cargas aniónicas del colorante. Si añadimos un exceso de coagulante tiene lugar una reestabilización de la suspensión y
20 decrece la eficacia del proceso.

La aplicación de la técnica de coagulación floculación nos permite la eliminación de los colorantes entre un 95 y 97%. Al aplicar la técnica de adsorción utilizando el quitosan en estado sólido a la solución proveniente de la coagulación floculación se consigue la total eliminación de los colorantes.

Condiciones experimentales

Materiales:

Colorantes utilizados:

Acid Black 1 (AB1), es un colorante diazoico caracterizado por presentar en su estructura dos grupos sulfónicos, adquiriendo carga negativa en disolución acuosa. Acid Black 1, $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$, fue suministrado por Acros Organics (C.I. número 20470), siendo su peso molecular $616.50 \text{ g mol}^{-1}$. El colorante comercial presenta una pureza mayor del 96%, teniéndose en cuenta esta cantidad para el cálculo de las diferentes concentraciones del colorante.

Reactive Black 5 (RB5) es un colorante diazoico caracterizado por presentar en su estructura dos grupos sulfónicos y dos grupos sulfato-etil-sulfona, presentando carga negativa en disolución acuosa. Reactive Black 5, $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, fue suministrado por Sigma Aldrich, (C.I. número: 20505), siendo su peso molecular de $991.82 \text{ g mol}^{-1}$. El colorante comercial se presenta como una mezcla del colorante y un producto inerte, estando el colorante presente en una pureza del 55%. Este porcentaje de pureza se ha tenido en cuenta al realizar todos los cálculos en la evaluación de la concentración del colorante en las diferentes disoluciones preparadas.

Acid Violet 5 (AV5) es un colorante monoazoico caracterizado por presentar en su estructura dos grupos sulfónicos, presentando carga negativa en disolución acuosa. Acid Violet 5, $C_{25}H_{20}N_4Na_2O_{10}S_3$, fue suministrado por Sigma-Aldrich (C.I. número 18125), siendo su peso molecular de $678.63 \text{ g mol}^{-1}$. El colorante comercial se presenta como una mezcla del colorante y un producto inerte, estando el colorante presente en una pureza del 50%. Este porcentaje de pureza se ha tenido en cuenta al realizar todos los cálculos en la evaluación de la concentración del colorante en las diferentes disoluciones preparadas.

Las características de estos tres colorantes empleados como modelo para la eliminación de los colorantes de las aguas residuales, se presenta en la siguiente tabla:

Nombre	Color Index	Grupo	Formula	M _w (g·mol ⁻¹)	Pureza (%)	λ _{max} (nm)
Acid Black 1	20470	Acido diazo	C ₂₂ H ₁₄ N ₆ Na ₂ O ₉ S ₂	616.50	>96	618
Acid Violet 5	18125	Anionico monoazo	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ Na ₂ O ₁₀ S ₃	678.63	50	527
Reactive Black 5	20505	Reactivo diazo	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	991.82	55	597

- 5 A partir de estos tres colorantes se preparo una disolución sintética disolviendo Acid Black 1, Acid Violet 5 y reactive Black 5, en agua del grifo a una concentración final de la mezcla de 0.3 mM (~ 230 mg L⁻¹).

Quitosan

- 10 El quitosan fue suministrado por Aber Technologies (Francia) en forma de hojuelas. El porcentaje de deacetilación determinado por espectroscopia FTIR siendo este del 87%. El peso molecular se determino por cromatografía SEC, acoplada a un refractómetro diferencial y un fotómetro dispersador de rayos

laser multi-ángulo, dando un valor de 125000 g mol⁻¹. Las partículas de quitosan se molieron y se tamizaron reservándose para su utilización.

Para el proceso de coagulación floculación se agito 1 gramo de quitosan con 98 mL de agua destilada durante 24 horas. Después se añadió 1 g de ácido acético concentrado (80 %) y se agito durante 3 horas.

Para el estudio de la adsorción se aplico el quitosan en la forma de hojuelas sin ningún otro tratamiento. El tamaño de las partículas es < 125 µm.

Todos los experimentos fueron llevados a cabo con corriente. El pH de las disoluciones se ajustó con disoluciones de HCl, H₂SO₄ y NaOH (0.01 -1 M):

10 Dispositivos:

El tratamiento de coagulación floculación se realizo en un Jar-Test (10409 Floculador) Fisher-Bioblock Scientific, equipado con 6 palas rectangulares (75x25 mm).

La concentración de los colorantes es medida mediante espectrofotometría visible, siendo las longitudes de onda para los diferentes colorantes: 514 nm (para Acid Violet 5), 617 nm (Acid Black 1) y 597 nm (Reactive Black 5).

Cono Imhoff para la determinación del volumen de lodo sedimentado después del proceso de coagulación-floculación.

20 Optimización del procedimiento

Para poder llevar a cabo la optimización del procedimiento mostrado en la figura 1 se estudio la influencia de diferentes parámetros tales como el efecto del pH, la dosis de quitosan y la concentración inicial de colorante en los dos procesos utilizados: coagulación floculación y adsorción.

Proceso de coagulación-floculación

- Influencia de la velocidad de agitación

Trabajando a diferentes velocidades de agitación se puede observar que la eficacia del proceso no depende de la velocidad de agitación.

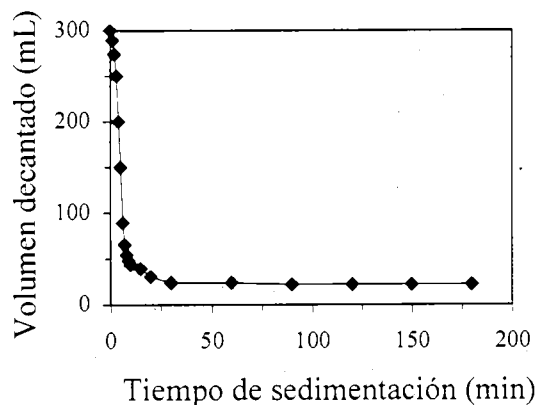
- 5 • Influencia del pH

La concentración de la mezcla de colorantes utilizada fue de 0.3 mM (0.1mM AV5+0.1mM AB1+ 0.1mM RB5) que corresponde a unos 250 mg/L. La coagulación-floculación de los tres colorantes, Acid Violet, Acid Black 1 y Reactive Black 5 se llevo a cabo a dos valores diferentes de pH (7.81 y 3). El
10 pH de 7.81, es el pH de la disolución de los tres colorantes en la mezcla. También se estudio la variación de la concentración inicial de quitosan, con la finalidad de poder determinar la mejor dosis de colorante para cada pH. Se pudo observar que las concentraciones residuales del colorante en las soluciones en las cuales ya había tenido lugar la sedimentación de los flóculos
15 disminuía al aumentar la dosis de quitosan hasta llegar a un límite de la concentración a partir de la cual la concentración del colorante residual en la disolución volvía a aumentar. Este comportamiento es típico en los procesos de coagulación floculación en los cuales el mecanismo es controlado por la neutralización de las cargas. Los grupos aniónicos de los colorantes son
20 atraídos electrostáticamente por los grupos amina protonados del quitosan, cuando estos grupos interactúan se neutralizan las cargas y tiene lugar la floculación. Cuando los grupos amina protonados consiguen la completa neutralización de las cargas aniónicas del colorante la cantidad de colorante eliminado es máxima. A partir de este momento un exceso de quitosan produce
25 la reestabilización de la suspensión y la eficiencia del proceso decrece.

Aumentando la concentración inicial de colorante, la cantidad de adsorbente necesaria es mayor. Aumentando la concentración inicial se observa una disminución en la concentración residual de los colorantes, siendo mayor la eficacia del proceso.

- Influencia del tiempo de sedimentación

El ensayo de la influencia del tiempo de sedimentación se realizó en un cono de Imhoff midiendo el volumen del lodo depositado cada cierto tiempo. Tal como se puede observar en la gráfica a partir de los 30 minutos de sedimentación el volumen del lodo es constante. Por este motivo en el proceso de coagulación –floculación es necesario aplicar como mínimo este tiempo.



Proceso de filtración

Las muestras fueron analizadas después de realizar la filtración con membranas Whatman de 1.2 μm .

Proceso de adsorción

- Efecto del pH

Para poder optimizar el pH en el proceso de adsorción en la eliminación de los colorantes en primer lugar se prepararon disoluciones de los colorantes de 100 mg/L y se procedió a la adsorción en un rango de pH de 2 a 7. La máxima adsorción de los colorantes se produjo a pH 3. Las correspondientes capacidades de adsorción para RB5, AB1 y AV5 fueron 295, 298 y 305 mg·g⁻¹ respectivamente. Debido a que al trabajar a pH inicial 3 el pH varía significativamente, se decidió trabajar a pH 2. Las experimentaciones realizadas a pH 2 demuestran que a este pH el pH de la disolución permanece constante. Por todo lo expuesto se puede observar que en el caso de la adsorción el pH óptimo de trabajo para la aplicación del proceso es entre 2 y 3.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la eliminación de una mezcla de colorantes azoicos de las aguas residuales procedentes de la industria textil, caracterizado por comprender las etapas siguientes:
 - a. Etapa de aplicación de la tecnología de coagulación-floculación que comprende añadir una disolución de quitosan en medio ácido en una concentración suficiente para neutralizar las cargas negativas provenientes de los colorantes azoicos
 - b. Agitación de la disolución a una velocidad de agitación entre 100 y 600 rpm durante un periodo de 1 a 10 minutos
 - c. Una etapa de sedimentación
 - d. Filtración de la disolución
 - e. Sobre la disolución filtrada se aplica un tratamiento de adsorción que comprende añadir a pH ácido quitosan sólido granulado, de un tamaño inferior o igual a 125 micrómetros
2. Procedimiento para la eliminación de una mezcla de colorantes azoicos de las aguas residuales procedentes de la industria textil, según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la concentración de quitosan para la etapa de aplicación de la tecnología coagulación-floculación es de 115 mg/L.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento de coagulación-floculación se lleva a cabo a un pH entre 1 y 3, preferiblemente a pH 3.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento de adsorción se lleva a cabo a un pH entre 1 y 3, preferiblemente a pH 2.5.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad de agitación en la etapa de coagulación es de aproximadamente 200rpm y el tiempo aproximado de 3 minutos.
- 5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que a continuación se disminuye la velocidad de agitación preferiblemente a 40 rpm durante un tiempo aproximado de 15 minutos.
- 10 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de sedimentación preferiblemente debe durar al menos 25 minutos.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de sedimentación preferiblemente debe durar al menos 30 minutos.
- 15 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de adsorción se realiza a temperatura ambiente y se agita durante aproximadamente 15 minutos a una velocidad preferiblemente comprendida entre 100 y 300 rpm.

1/1

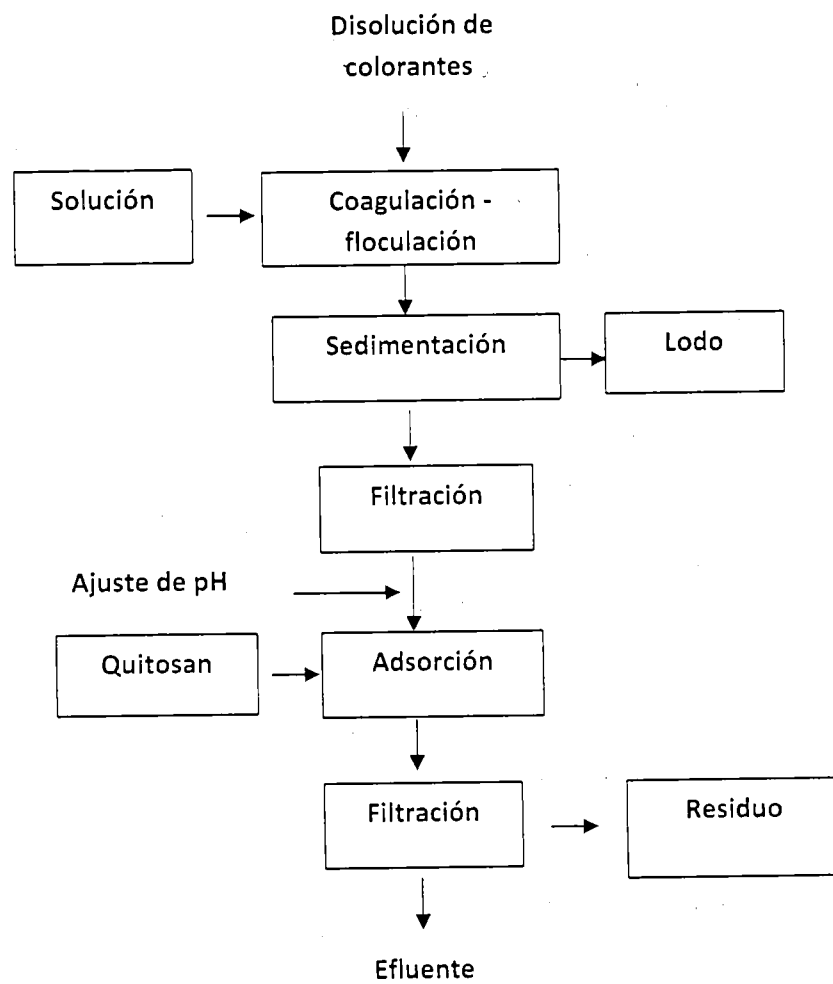


Figura 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2010/000226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F,C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI,TXT,XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 19544455 A1 (HENKEL KGAA), 05.06.1997; page 2, line 43 - page 3, line 65.	1-9
Y	UZUN, I. "Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan", Dyes and Pigments, 2006, Vol. 70, N°. 2, pages 76-83; paragraphs 1, 2 and 3.	1-9
Y	SAKKAYAWONG, N. et al. "Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan", Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol.286, N°. 1, pages 36-42; paragraphs 1, 2 and 3.	1-9
A	US 2003101521 A1 (CHIOU MING-SHEN; LI HSING-YA), 05.06.2003; paragraphs [12-21].	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05.October.2010 (05.10.2010)

Date of mailing of the international search report

(08/10/2010)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. Garcia González

Telephone No. +34 91 349 53 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/000226

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SZYGULA , N. et al. "Removal of an anionic reactive dye by chitosan and its regeneration". En: Proceedings of the 2nd International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate (WWAI'08). Edited por WSEAS Press. Athens, Greece, 2008; abstract [online], retrieved from [INSPEC/IEE].	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2010/000226

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19544455 A	05.06.1997	NONE	-----
-----	-----	-----	-----
US 2003101521 A	05.06.2003	TW 227703 B	11.02.2005
			11.02.2005
			11.02.2005
-----	-----	-----	-----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/56 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C02F 103/30 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2010/000226

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C02F,C08L

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

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

INVENES,EPODOC,WPI,TXT,XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	DE 19544455 A1 (HENKEL KGAA), 05.06.1997; página 2, línea 43 - página 3, línea 65.	1-9
Y	UZUN, I. "Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan", Dyes and Pigments, 2006, Vol.70, N°. 2, páginas 76-83; apartados 1, 2 y 3.	1-9
Y	SAKKAYAWONG, N. et al. "Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan", Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol.286, N°. 1, páginas 36-42; apartados 1, 2 y 3.	1-9
A	US 2003101521 A1 (CHIOU MING-SHEN; LI HSING-YA), 05.06.2003; párrafos [12-21].	1-9

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

05.Octubre.2010 (05.10.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

08 Octubre de 2010 (08/10/2010)

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

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. García González

Nº de teléfono +34 91 349 53 15

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/000226

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	SZYGULA , N. et al. "Removal of an anionic reactive dye by chitosan and its regeneration". En: Proceedings of the 2nd International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate (WWAI'08). Editado por WSEAS Press. Athens, Greece, 2008; resumen [en línea], recuperado de [INSPEC/IEE].	1-9

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/000226

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
DE 19544455 A	05.06.1997	NINGUNO	-----
-----	-----	-----	-----
US 2003101521 A	05.06.2003	TW 227703 B	11.02.2005
			11.02.2005
			11.02.2005
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F 1/56 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C02F 103/30 (2006.01)