



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 258 909**

② Número de solicitud: 200402783

⑤ Int. Cl.:
C02F 1/78 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **03.11.2004**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2006**

Fecha de la concesión: **22.10.2007**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2007**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

⑰ Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real, Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES**

⑱ Inventor/es: **Rivera Utrilla, José y
Sánchez Polo, Manuel**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Sistema de tratamiento de aguas basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos.**

㉒ Resumen:

Sistema de tratamiento de aguas basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos consistente en adicionar bajas dosis de aerogel orgánico durante el proceso de ozonización de las aguas y que consta de un ozonizador, un contactor para favorecer la transferencia del ozono desde la fase gaseosa hasta la fase acuosa, un sensor de ozono en fase acuosa con el fin de evaluar de forma continua la concentración de ozono en el reactor, una bomba peristáltica para bombear el agua a través del reactor en columna, un depósito de aerogel orgánico con una válvula para controlar la dosis de aerogel adicionada al sistema y, finalmente, un sistema de separación de fases, que permita la completa eliminación del aerogel orgánico adicionado.

ES 2 258 909 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Sistema de tratamiento de aguas basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos.

5 Sector de la técnica

El sistema de tratamiento que se propone está destinado principalmente a la depuración de aguas destinadas a consumo humano y efluentes industriales. En el caso de los efluentes industriales, el sistema basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos se podría usar como etapa previa al tratamiento biológico secundario, potenciando así la transformación de los microcontaminantes de elevada toxicidad en compuestos orgánicos de gran biodegradabilidad y facilitando, de este modo, la acción depurativa de los microorganismos. Igualmente, en otras ocasiones, dependiendo de las características químicas del efluente industrial, el sistema depurativo planteado también se podría usar, con el mismo fin, al final del proceso depurativo (tratamiento terciario).

En el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano, el sistema basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos se podría usar como tratamiento previo, con el fin de eliminar Fe, Mn, y microcontaminantes orgánicos. Además, con este tratamiento se facilita el proceso posterior de coagulación/sedimentación. De forma similar, el sistema propuesto se puede usar en una etapa intermedia para eliminar la materia orgánica natural del agua y potenciar la transformación de microcontaminantes orgánicos en compuestos de menor peso molecular y mayor biodegradabilidad. Este hecho también incrementa la eficiencia de los filtros de carbón activado y evita la formación de compuestos organoclorados de gran toxicidad durante la etapa final de cloración.

Otra de las posibles aplicaciones de este novedoso sistema de tratamiento es en la depuración de aguas de las piscinas. La recirculación de estas aguas a través de un reactor diseñado correctamente reduciría el consumo de ozono necesario para alcanzar el nivel de depuración legalmente exigido en las mismas.

Estado de la técnica

La gran sensibilidad despertada últimamente por la calidad del agua, ha conseguido que se inviertan gran cantidad de recursos humanos y monetarios en el desarrollo de nuevos procesos de tratamiento de aguas que presenten una gran efectividad en la eliminación de microcontaminantes altamente nocivos para la salud humana.

En el caso de los microcontaminantes orgánicos se ha sugerido el uso del ozono (von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467, 2003), debido a su elevada capacidad oxidante, como alternativa depurativa para su degradación. Sin embargo, este proceso se encuentra limitado por la cinética química, así como por la posible generación de subproductos de oxidación de mayor toxicidad que el compuesto de partida. Por ello, con el fin de incrementar la eficacia depurativa del ozono, así como reducir el consumo del mismo para alcanzar un nivel de depuración determinado, surgieron los procesos de oxidación avanzada (POAs) (Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, 9, 335-342, 1987; Bermond A. Camel V. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, 32, 3208-3222, 1998). En la actualidad, y debido a la mayor facilidad para su implementación, el único de los sistemas de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas a escala real es el basado en el uso conjunto de O_3/H_2O_2 .

Recientemente, se están investigando nuevas alternativas a los procesos de oxidación avanzada tradicionales. Estas alternativas se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente metales pesados (Mn, Co, Zn, Fe...), que potencian la transformación del ozono en radicales $\cdot OH$ (Abdo M.S.E., Shaban H., Bader M.S.H. Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts, *J. Env. As. Health*, A23, 697-708, 1988; Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'amore M.G. The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, *Wat. Res.*, 26, 917-925, 1992; Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Ozonation of 1,3,6-naphthalenesulphonic acid in presence of heavy metals, *J. Chem. Tech. and Biotech.*, 79, 902-909, 2004). Esta metodología ha demostrado ser altamente efectiva en la eliminación de compuestos orgánicos de baja biodegradabilidad, sin embargo, el desconocimiento de las reacciones implicadas en este proceso, así como la necesidad de añadir estos metales al sistema, incrementando con ello la toxicidad del mismo, ha dificultado considerablemente su aplicación práctica.

Para evitar estos problemas, en la actualidad se están investigando el uso de materiales sólidos que incrementen la velocidad de transformación del ozono en radicales $\cdot OH$. La utilización combinada de ozono y carbón activado en un mismo proceso de tratamiento (Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenesulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catalysis B: Environ.*, 39, 319-329, 2002; Beltrán F.J., Rivas J., Alvarez P., Montero de Espinosa R. Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water with activated carbon, *Ozone Science and Engineering*, 24, 227-237, 2002; Ma J., Sui M.H., Chen Z.L., Wang L.N., Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation. Activated carbon and Mn loaded activated carbon as catalyst. *Ozone Science and Engineering*, 26, 3-10, 2004), ha sido identificada en los últimos años como una opción atractiva para destruir microcontaminantes orgánicos de gran toxicidad. Junto con el carbón activado, han surgido nuevos procesos de oxidación catalítica heterogénea que involucran diferentes óxidos metálicos (TiO_2 , MnO_2) y catalizadores metálicos soportados (Mn, Cu) (Andreozzi R., Insola A., Caprio V., Marotta R., Tuffano V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution. *Appl. Catal. A: General*, 138, 75-81, 1996; Karpel vel Leitner N., Delouane B., Legube B., Luck F. Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid,

peptides and humic substances in aqueous solution. *Ozone Science and Engineering*, 21, 261-276, **1999**; Qui J., Li H., Liu H., He H. Ozonation ofalachlor catalyzed by Cu/Al₂O₃ in water. *Catalysis Today*, 90, 291-296, **2004**; Einaga H., Futamura S., Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, *J. of Catalysis*, Aceptado para publicación (en prensa), **2004**), si bien, esta metodología no ha sido aplicada, hasta la actualidad, a escala real.

Recientemente han surgido unos nuevos materiales (Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., Hulsey S.S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *J. of Non-Cryst. Solids*, 145, 90-98, **1992**) denominados aerogeles orgánicos que, debido a su fácil preparación y a sus propiedades químicas y texturales superficiales, se han convertido en la base de una gran variedad de aplicaciones industriales. Estos materiales se caracterizan por presentar i) una elevada área superficial, ii) una elevada porosidad y además iii) es posible incluir, durante el proceso de preparación, metales pesados (Ti, Mn, Co, Cu...) en su estructura polimérica. Estas propiedades convierten a los aerogeles orgánicos en unos materiales muy interesantes para potenciar el proceso de transformación del ozono en radicales ·OH.

15 Descripción de la invención

Objeto de la invención

El sistema de tratamiento basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos pretende disminuir la dosis de ozono necesaria para eliminar los microcontaminantes orgánicos de gran toxicidad presentes, principalmente, en las aguas destinadas a consumo humano reduciendo, de esta forma, el coste económico del tratamiento depurativo.

El objeto de la presente invención es aprovechar las propiedades de los aerogeles orgánicos, materiales sólidos que combinan las propiedades adsorbtivas del carbón activado y la elevada capacidad de algunos metales para potenciar el proceso de transformación del ozono en radicales ·OH para acelerar, de este modo, el proceso de ozonización de los microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas y reducir la concentración de materia orgánica disuelta de las mismas.

Descripción de la invención

El sistema de tratamiento consiste en adicionar bajas dosis de aerogel orgánico durante el proceso de ozonización de las aguas. Posteriormente, el aerogel adicionado será eliminado de las aguas tratadas mediante el uso de alguno de los diferentes sistemas de separación de fases existentes en la actualidad (floculación/precipitación, centrifugación, separación por membranas...).

Este sistema consta, por tanto, de un ozonizador, un contactor para favorecer la transferencia del ozono desde la fase gaseosa hasta la fase acuosa, un sensor de ozono en fase acuosa con el fin de evaluar de forma continua la concentración de ozono en el reactor, una bomba peristáltica para bombear el agua a través del reactor en columna, un depósito de aerogel orgánico con una válvula para controlar la dosis de aerogel adicionada al sistema y, finalmente, un sistema de separación de fases, que permita la completa eliminación del aerogel orgánico adicionado.

Modo de realización preferido

Ejemplo

Eliminación de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas destinadas a consumo humano usando, como compuesto modelo, el para-clorobenzoato de sodio (pCBA).

El sistema de tratamiento propuesto (O₃/Aerogel orgánico) se ha utilizado para la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas. Para ello se ha usado, como compuesto modelo, el para-clorobenzoato de sodio (pCBA), así como aguas procedentes del lago de Zurich (Zurich, Suiza).

El aerogel utilizado para llevar a cabo estas experiencias, fue el aerogel orgánico de Mn(II). La muestra preparada, que denominaremos A-Mn(II), se obtuvo mezclando las proporciones adecuadas de acetato de manganeso, resorcinol, formaldehído y agua. Posteriormente esta mezcla fue introducida en tubos de vidrio de 25 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro y sometida a un proceso de curación. Finalmente, el sólido obtenido fue cortado en forma de pequeñas pastillas y sometido a un proceso de secado supercrítico con dióxido de carbono.

La activación del aerogel de Mn(II), muestra que denominaremos A-Mn(II)-C se realizó sometiendo la muestra de A-Mn(II) durante 5 horas a 900°C en un flujo de N₂ de 100 cm³/min. Posteriormente esta muestra fue sometida durante una hora a 900°C, en presencia de un flujo de CO₂ de 100 cm³/min. Un breve resumen de los resultados derivados de la caracterización química y textural de las muestras objeto de estudio se presenta en la Tabla siguiente.

TABLA 1

Caracterización textural y química de las muestras de aerogel estudiadas

Muestra	S_{N_2} (m^2/g)	V_2 (cm^3/g)	V_3 (cm^3/g)	pH_{PZC}	$Mn(II)_{superficial}^a)$ (%)
A-Mn(II)	554	0.41	0.95	4.2	16
A-Mn(II)-C	880	0.43	0.86	7.5	17

S_{N_2} : Valor de superficie obtenido aplicando la ecuación de BET a las isotermas de adsorción de N_2 a 77K.

V_2 : Volumen de poros obtenido para poros de diámetro comprendido entre 6.6 y 50 nm.

V_3 : Volumen de poros obtenido para poros de diámetro superior a 50 nm.

pH_{PZC} : pH del punto cero de carga.

^{a)} Concentración de Mn(II) superficial determinado mediante espectrofotometría de rayos X (XPS).

Los resultados presentados en la Tabla 1 indican que el proceso de activación de la muestra de aerogel provocó un incremento en el área (S_{N_2}) y la basicidad superficial (pH_{PZC}) de la misma, si bien los valores de mesoporos (V_2) y macroporos (V_3) no se vieron notablemente modificados por el tratamiento aplicado. Además, es interesante destacar que el porcentaje superficial de Mn(II) no se modificó en el proceso de activación aplicado.

El sistema experimental usado para llevar a cabo este estudio, consistió en un generador de ozono cuya capacidad máxima es de 76 mg O_3 /min, un reactor con agitación de 1 litro (260 r.p.m.), y un espectrofotómetro como se muestra en la Figura 1, donde se indican los detalles de este sistema.

Para llevar a cabo estas experiencias, el reactor se llena con un 1 L de aguas del Lago de Zurich. Estas aguas se caracterizan por presentar una baja alcalinidad ([Alcalinidad] = 2.6 mM) y una baja concentración de materia orgánica disuelta ([TOC] = 1.4 mg/L). Posteriormente, la corriente mezcla ozono-oxígeno es dirigida hacia el espectrofotómetro donde se analiza la presión parcial de ozono antes de introducirla en el reactor. Una vez ajustadas la presión parcial de ozono y la temperatura deseada en el reactor, la corriente gaseosa se introduce en el mismo, durante un periodo determinado, hasta conseguir la concentración de ozono deseada. Posteriormente, y sin dejar de suministrar ozono al reactor, se adiciona una alícuota de la disolución stock de pCBA y la dosis adecuada de H_2O_2 , aerogel de Mn(II) o aerogel de Mn(II) activado al mismo. A intervalos regulares de tiempo, son retiradas varias muestras del reactor para evaluar la concentración de pCBA, la concentración de ozono y carbono orgánico disuelto (TOC) en función del tiempo del tratamiento. El ozono residual fue eliminado mediante el uso de nitrito sódico.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la oxidación del pCBA con los sistemas comúnmente aplicados en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano (O_3 y O_3/H_2O_2) y con los nuevos sistemas depurativos propuestos en esta memoria ($O_3/A-Mn(II)$ y $O_3/A-Mn(II)-C$). En esta Figura se puede observar que la presencia de H_2O_2 , A-Mn(II), o bien A-Mn(II)-C, durante el proceso de ozonización del pCBA incrementa considerablemente la velocidad de eliminación del mismo del medio aunque, sin embargo, únicamente el sistema basado en $O_3/A-Mn(II)-C$ provoca la completa eliminación de este contaminante en los primeros minutos de tratamiento.

Debido a la baja reactividad del pCBA frente al ozono, así como la lenta cinética de adsorción del mismo sobre las muestras A-Mn(II) y A-Mn(II)-C (Figura 2), el incremento en la velocidad de eliminación de este contaminante al llevar a cabo su ozonización en presencia de las muestras A-Mn(II) y A-Mn(II)-C se debe principalmente a la generación de radicales $\cdot OH$ en el sistema. Por tanto, los resultados obtenidos en la Figura 2 nos indicarían que los sistemas $O_3/A-Mn(II)$ y $O_3/A-Mn(II)-C$ son los más eficientes en el proceso de transformación del ozono en radicales $\cdot OH$. Es interesante destacar la gran efectividad observada para la muestra A-Mn(II)-C en el proceso de descomposición del ozono, lo cual es debido a la mayor basicidad superficial de la misma (Tabla 1). El proceso de activación de la muestra A-Mn(II) eliminó gran parte de los grupos oxigenados superficiales provocando, con ello, un incremento de la densidad electrónica superficial del plano basal del aerogel activado, y potenciando, de este modo, la extensión del proceso de transformación del ozono en radicales $\cdot OH$ (Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenesulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catalysis 8: Environ*, 39, 319-329, 2002).

En la Figura 3 se observa la evolución de la concentración de materia orgánica disuelta (TOC) en función del tiempo de tratamiento para cada uno de los sistemas estudiados (O_3 , O_3/H_2O_2 , $O_3/A-Mn(II)$ y $O_3/A-Mn(II)-C$). Los resultados obtenidos indican que el tratamiento de las aguas con los sistemas basados en el uso de O_3 y O_3/H_2O_2 no reduce la concentración de materia orgánica disuelta al aumentar el tiempo de tratamiento. Estos resultados indican que estos sistemas no presentan el potencial oxidante suficiente para provocar la transformación de la materia orgánica disuelta en CO_2 . Sin embargo, en el caso del sistema basado en el uso conjunto de $O_3/A-Mn(II)$ y especialmente en el caso del sistema $O_3/A-Mn(II)-C$ se puede observar que la concentración de TOC se ve reducida considerablemente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Este hecho es debido principalmente a la adsorción de la materia orgánica disuelta sobre las superficie de las muestras A-Mn(II) y A-Mn(II)-C.

ES 2 258 909 B1

Los resultados obtenidos (Figura 2 y 3) indican que, además del papel iniciador/promotor desempeñado por el aerogel orgánico en el proceso de ozonización, favoreciendo la transformación del ozono disuelto en radicales $\cdot\text{OH}$ y, por tanto, potenciando la degradación de microcontaminantes orgánicos resistentes al ozono, éste también presenta un papel adsorbente, retirando materia orgánica de las aguas incrementando, de esta forma, la eficacia depurativa del sistema.

Descripción de las figuras

Figura 1. Sistema experimental utilizado. 1, Oxígeno; 2, Ozonizador; 3, Reactor; 4, Espectrofotómetro; 5, Medidor de Flujo; 6, Trampa de carbón activado.

Figura 2. Eliminación del pCBA mediante los distintos sistemas estudiados. pH 7, $[\text{pCBA}]_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Aerogel}] = 2.5 \text{ mg/L}$. (x), O_3 ; (Δ), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; (\diamond), $\text{O}_3/\text{A-Mn(II)}$; (\square), $\text{O}_3/\text{A-Mn(II)-C}$; (\blacklozenge), A-Mn(II); (\blacksquare), A-Mn(II)-C. En el eje de abcisas (Eje X) se representa el tiempo en minutos, mientras que en el eje de ordenadas (Eje Y) se representa la relación entre la concentración de pCBA observada para cada tiempo y la concentración inicial de pCBA presente en el sistema ($[\text{pCBA}]_t/[\text{pCBA}]_0$). O indica Ozonización y A indica Adsorción.

Figura 3. Evolución de la concentración de TOC en función del tiempo de tratamiento para los distintos sistemas estudiados. pH 7, $[\text{pCBA}]_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Aerogel}] = 2.5 \text{ mg/L}$. (x), O_3 ; (Δ), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; (\diamond), $\text{O}_3/\text{A-Mn(II)}$; (\square), $\text{O}_3/\text{A-Mn(II)-C}$. En el eje de abcisas (Eje X) se representa el tiempo en minutos, mientras que en el eje de ordenadas (Eje Y) se representa la relación entre la concentración de TOC observada para cada tiempo y la concentración inicial de TOC presente en el sistema ($[\text{TOC}]_t/[\text{TOC}]_0$).

REIVINDICACIONES

1. Sistema de tratamiento de aguas **caracterizado** por utilizar ozono y aerogeles orgánicos de forma simultánea.

5 2. Sistema de tratamiento de aguas **caracterizado** por usar ozono y aerogeles orgánicos activados de forma simultánea.

10 3. Sistema de tratamiento de aguas, según reivindicación 1, **caracterizado** por usar aerogeles orgánicos como iniciador/promotor del proceso de transformación del ozono en radicales ·OH.

4. Sistema de tratamiento de aguas, según reivindicación 2, **caracterizado** por usar aerogeles orgánicos activados como iniciador/promotor del proceso de transformación del ozono en radicales ·OH.

15 5. Sistema de tratamiento de aguas, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los aerogeles y aerogeles activados usados están dopados con Mn(II).

20 6. Sistema integrado para el tratamiento de aguas según las reivindicaciones anteriores que comprende: un ozonizador, un contactor para favorecer la transferencia del ozono desde la fase gaseosa hasta la fase acuosa, un sensor de ozono en fase acuosa con el fin de valorar de forma continua la concentración de ozono en el reactor, una bomba peristáltica para bombear el agua a través del reactor en columna, un depósito con una válvula para controlar la dosis de aerogel o aerogel activado adicionada al sistema y un sistema de separación de fases, que permita la completa eliminación del aerogel o aerogel activado adicionado.

25 7. Sistema de tratamiento de aguas, según reivindicación 6, que comprende una etapa de precipitación/floculación posterior.

8. Sistema de tratamiento de aguas, según reivindicaciones 6 ó 7 que comprende una etapa de centrifugación posterior.

30 9. Sistema, según las reivindicaciones según reivindicaciones 6, 7 ú 8 que comprende un tratamiento de separación posterior basado en el uso de membranas.

35 10. Sistema de tratamiento de aguas, según reivindicaciones 6, 7, 8 ó 9 que comprende un sistema de tratamiento biológico posterior.

40

45

50

55

60

65

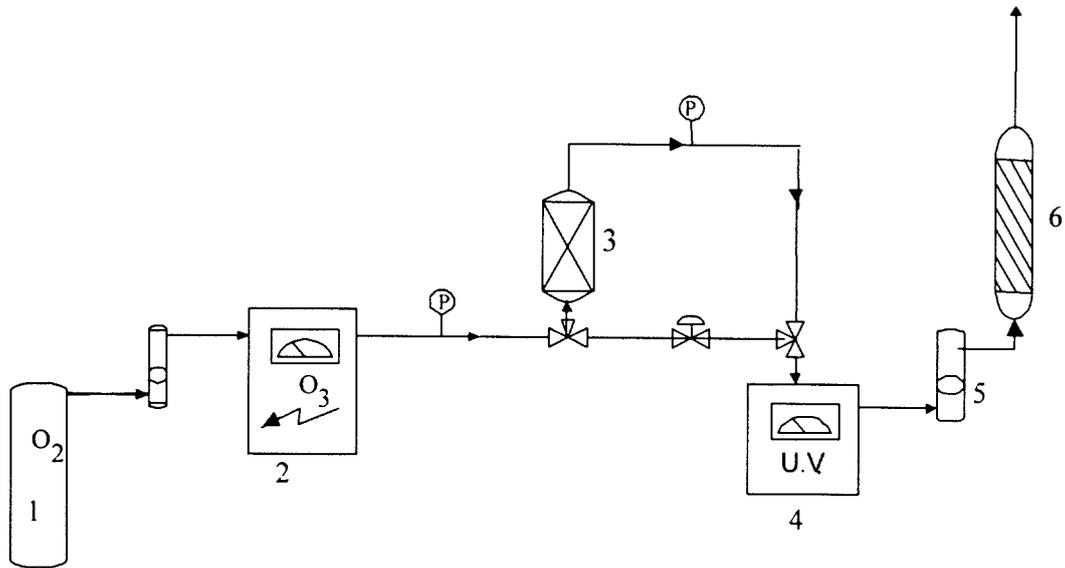


Fig 1.

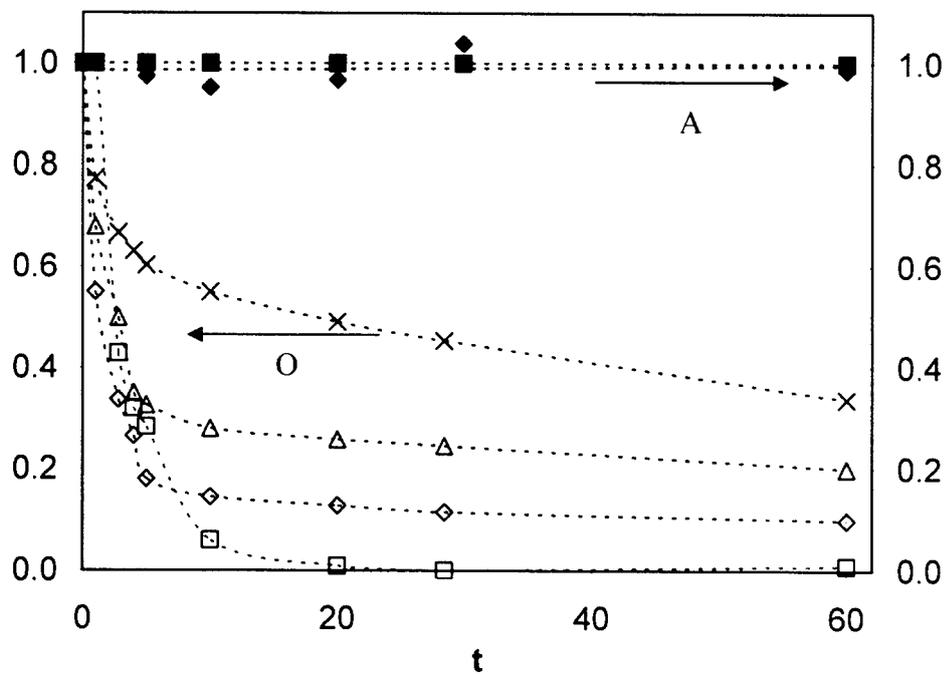


Fig 2.

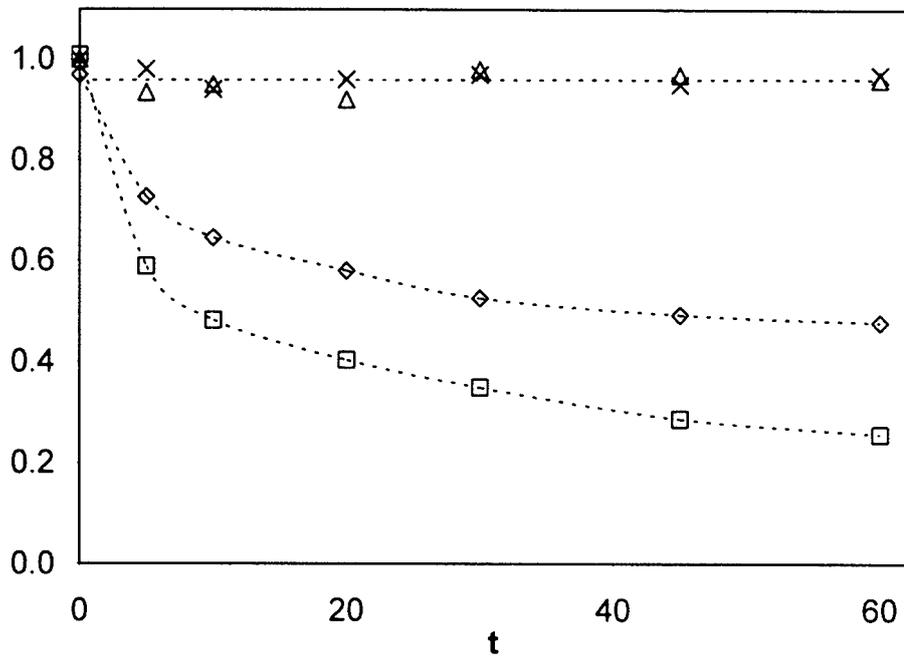


Fig 3.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 258 909

② Nº de solicitud: 200402783

③ Fecha de presentación de la solicitud: 03.11.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C02F 1/78 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4751005 A (MITSUI et al.) 14.06.1988	1-10
A	EINAGA, H. et al. "Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides". Journal of Catalysis. 25.10.2004. Vol. 227. Páginas 304-312, todo el documento.	1-5
A	MALDONADO-HÓDAR, F.J. et al. "Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives" Microporous and Mesoporous Materials. Abril 2004. Vol. 69. Páginas 119-125, todo el documento.	1-5
A	SHUTING ZHANG et al. "Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels" Carbon. 2004 [disponible en línea 17.09.2004] Vol.42. Páginas 3209-3216, todo el documento.	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

04.08.2006

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1