

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 693**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2013.01)
C02F 1/467 (2013.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
C02F 1/461 (2013.01)
C02F 101/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2022** **E 22154591 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024** **EP 4039655**

54 Título: **Reactor que permite el filtrado continuo de un fluido que fluye a través de un filtro y con una regeneración electroquímica in situ del filtro**

30 Prioridad:

05.02.2021 FR 2101151

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2024

73 Titular/es:

UNIVERSITÉ GUSTAVE EIFFEL (100.0%)
5 Boulevard Descartes
77420 Champs-Sur-Marne, FR

72 Inventor/es:

TRELLU, CLÉMENT;
OTURAN, NIHAL;
PECHAUD, YOAN y
OTURAN, MEHMET A.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 991 693 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reactor que permite el filtrado continuo de un fluido que fluye a través de un filtro y con una regeneración electroquímica *in situ* del filtro

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un reactor que permite la filtración frontal continua de un fluido que fluye para la adsorción de contaminantes en un filtro y la electrólisis para la regeneración electroquímica *in situ* del filtro y la eliminación de contaminantes orgánicos.

Estado de la técnica

El desarrollo de sistemas de tratamiento de agua sostenibles que logren altas tasas de eliminación de microcontaminantes es un desafío significativo para la ingeniería ambiental. El carbón activado (CA) se usa ampliamente en la actualidad en las plantas de tratamiento de agua, ya que ha demostrado ser un adsorbente eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos del agua. Esto se debe a su gran área de superficie específica, a su microporosidad interna, así como la presencia de grandes cantidades de diversos grupos funcionales superficiales. Este material también se usa ampliamente en el tratamiento del aire.

Sin embargo, el carbón activado solo permite la separación de contaminantes mediante la adsorción de contaminantes sobre su superficie; no permite su degradación.

El carbón activado se carga/satura con contaminantes orgánicos y se convierte en un producto de desecho que debe tratarse. Idealmente, el tratamiento debería conducir tanto a la regeneración/reutilización del carbón activado granular (para mejorar la durabilidad y la rentabilidad del procedimiento) como a la degradación de los contaminantes orgánicos (para evitar la contaminación ambiental).

Si bien la eficiencia y los mecanismos de adsorción de una amplia gama de compuestos orgánicos en diversos materiales de carbón activado (granos, polvos, fibras) ya se han descrito ampliamente en la bibliografía, todavía existe la necesidad de desarrollar procedimientos innovadores y eficientes para la regeneración del carbón activado gastado/saturado/cargado de contaminantes.

La regeneración térmica es el procedimiento más utilizado. La eficiencia depende estrechamente de la naturaleza de los compuestos adsorbidos y de la naturaleza de las interacciones con la superficie del carbón activado. La regeneración térmica con una atmósfera inerte a menudo conduce a una disminución de la capacidad de adsorción, debido a la eliminación insuficiente de los compuestos quimisorbidos. Además, normalmente se requiere un tratamiento adicional para la degradación de los contaminantes desorbidos. Se logran tasas de eliminación más altas durante el tratamiento térmico en condiciones oxidantes, pero la estructura microporosa del carbón activado se ve fuertemente afectada. Además, los procedimientos térmicos son caros. Requieren la instalación de unidades de regeneración centralizadas, lo que requiere que el carbón activado se transporte desde las unidades de control de la contaminación a las unidades de regeneración de materiales.

Por otro lado, los procedimientos de electrooxidación (oxidación anódica, electro-Fenton) permiten la degradación completa de los contaminantes orgánicos, hasta su completa mineralización. Sin embargo, su desventaja radica en su baja eficiencia energética cuando se utilizan para el tratamiento de efluentes de baja concentración, como es el caso de las plantas de tratamiento de aguas residuales y las plantas de agua potable.

La regeneración química por oxidación, utilizando, por ejemplo, ozono o la reacción de Fenton, también puede afectar fuertemente a las características químicas y texturales del carbón activado. Además, a menudo se observa una eficiencia de regeneración deficiente para los carbones activados microporosos y, por tanto, la regeneración química a menudo se aplica solo a materiales mesoporosos o no porosos.

Entre las diversas formas de carbón activado, las fibras porosas tienen características únicas en comparación con el carbón activado granular o en polvo. La forma de fibra fina y la porosidad abierta asociada reducen la resistencia a la difusión entre partículas y confieren a este material características mecánicas y geométricas adaptadas al diseño de reactores electroquímicos.

El carbón activado es un material eficaz para la adsorción de compuestos orgánicos y puede polarizarse como cátodo, especialmente para la generación electroquímica de H₂O₂ durante el tratamiento del agua. En comparación con los lechos de carbón activado granular, las fibras porosas de carbón activado proporcionan un mejor nivel de interconexión en cuanto a microestructura y, por tanto, reducen las caídas óhmicas y las zonas muertas (áreas no electroactivas) cuando se usan como electrodos. Su porosidad abierta también permite mejorar la cinética de adsorción. Por tanto, es posible implementar lechos de carbón activado con un grosor menor y/o usar una velocidad de filtración más alta.

El procedimiento de regeneración es un procedimiento de electrólisis, más precisamente un procedimiento de electrooxidación, para el que las aplicaciones de reactores discontinuos son ampliamente conocidas. La posibilidad de hacer pasar la disolución que va a tratarse a través de los materiales del ánodo y el cátodo en modo de filtración frontal, durante el procedimiento de electrooxidación, no se describe en la bibliografía. En cuanto a los estudios de regeneración electroquímica, pocos estudios se centran en el uso de fibras de carbón activado. Muchos estudios tampoco utilizan electrodos de carbón activado. El carbón activado a menudo solo se coloca en la disolución de electrolito. Además, muchos estudios sobre regeneración electroquímica solo describen escenarios que no implican la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos adsorbidos por el filtro (solo se describe el fenómeno de desorción). Como ya se ha mencionado, los estudios no describen sistemas que permitan que la disolución de electrolito pase sucesivamente a través del filtro (utilizado como cátodo) y el contraelectrodo (el ánodo), durante la regeneración electroquímica. Las publicaciones más especializadas relacionadas con la regeneración por electrooxidación de fibras de carbón activado solo informan sobre los resultados en reactores discontinuos.

Por ejemplo, el artículo de J.A. Bañuelos, F. J. Rodríguez y *col.* [Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon, Environmental Science & Technology, 47 (2013) 7927-7933] presenta un método basado en electro-Fenton utilizado para promover la regeneración del carbón activado granular (CAG) previamente adsorbido con tolueno. El artículo presenta experimentos de regeneración electroquímica llevados a cabo utilizando un dispositivo electro-Fenton de tipo discontinuo para la adsorción y la regeneración. Se usó una celda electroquímica de laboratorio convencional de tres electrodos, con electrodos de pasta de carbón (cátodo) y platino (ánodo).

Para superar las desventajas del estado de la técnica, se desarrolló un procedimiento de regeneración de carbón activado para eliminar los contaminantes acumulados en el carbón activado saturado, mediante un procedimiento de electrólisis a menudo denominado electrooxidación u oxidación anódica, utilizando fibras de carbón activado saturado como cátodo y un ánodo de óxido de titanio subestequiométrico o de diamante dopado con boro, descrito para un dispositivo discontinuo, en la solicitud de patente WO 2019/175038 A1. El dispositivo permite llevar a cabo dos etapas en el mismo reactor: adsorción y regeneración/eliminación de contaminantes. El dispositivo permite que la disolución de electrolito pase sucesivamente a través del filtro utilizado como cátodo, así como a través del material de ánodo, durante la etapa de regeneración electroquímica.

Descripción de la invención

El principal desafío en este campo es ir más allá de los reactores discontinuos y desarrollar un procedimiento que pueda implementarse de manera continua en un reactor en donde puedan producirse tanto la filtración como, de manera específica, la regeneración, a través de la electrooxidación del filtro utilizado y la eliminación de los contaminantes desorbidos. Los desafíos incluyen la implementación del procedimiento de regeneración dentro de un reactor que debe estar cerrado y dentro del cual se requiere el flujo a través del filtro y los materiales de electrodo utilizados para la regeneración/eliminación de contaminantes.

Un objeto de la invención es proporcionar un reactor que permita que tanto la etapa de adsorción (filtración continua) como la etapa de regeneración/eliminación de los contaminantes desorbidos se realicen *in situ*, minimizando la intervención del operador y eliminando la necesidad de transportar el filtro fuera del reactor para su regeneración. El objetivo de un reactor de este tipo es permitir no solo la separación de los contaminantes durante la etapa de adsorción, sino también la eliminación (degradación y mineralización) de los contaminantes orgánicos durante la etapa de regeneración.

La invención incluye un reactor para la filtración frontal continua de un fluido que fluye para la adsorción de contaminantes en un filtro y la electrólisis para la regeneración del filtro y la eliminación de contaminantes orgánicos, comprendiendo el reactor:

- una cámara, con al menos una entrada que suministra un fluido a la cámara y al menos una salida para descargar el fluido de la cámara;
- medios para suministrar corriente eléctrica;
- un circuito para hacer circular un fluido que va a tratarse mediante la adsorción de contaminantes en el filtro, lo que permite el paso del fluido que va a tratarse a través de la cámara;
- un circuito para recircular una disolución de electrolito para la electrólisis, que conecta la salida a la entrada y que pasa por un volumen de almacenamiento intermedio abierto que permite la evacuación de las burbujas de gas generadas durante la electrólisis;
- un sistema de transporte de fluido;

todo el fluido que va a tratarse, así como la disolución de electrolito, pasan sucesivamente a través de todos los elementos de la cámara, que comprende al menos:

- un filtro poroso que tiene al menos una capa de carbón activado que permite la adsorción de contaminantes orgánicos durante el flujo del fluido que va a tratarse,

estando la(s) capa(s) conectada(s) eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarlas solo durante la electrólisis, siendo el filtro el cátodo durante la electrólisis y permitiendo el paso de la disolución de electrolito la regeneración del filtro y la eliminación de los contaminantes orgánicos;

- un ánodo, aguas arriba o aguas abajo del filtro, que comprende al menos una capa de material de ánodo y aberturas que permiten el flujo de fluido durante la filtración y el flujo de disolución de electrolito durante la electrólisis, y estando el material conectado eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarlo como ánodo durante la electrólisis y eliminar los contaminantes orgánicos desorbidos del filtro,

el ánodo y el filtro están colocados horizontalmente dentro de la cámara colocada verticalmente, garantizando el circuito de recirculación un flujo ascendente de la disolución de electrolito dentro de la cámara, para facilitar la evacuación de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis;

funcionando el reactor en dos modos:

- en modo de filtración continua de un fluido a través del circuito de circulación para la adsorción de contaminantes en el filtro, sin suministro de energía eléctrica, sin recirculación de agua,

- en modo de electrólisis, para la regeneración del filtro y la eliminación de contaminantes orgánicos, mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el filtro utilizado como cátodo y el ánodo, con recirculación continua de la disolución de electrolito a través del circuito de recirculación.

En diversas realizaciones, pueden proporcionarse una o todas las siguientes características, tomadas solas o en combinación.

Ventajosamente, el ánodo comprende un material perforado o una pantalla de malla sobre la que se deposita el material de ánodo.

Ventajosamente, cuando un electrodo colocado aguas abajo de otro electrodo con respecto a la dirección del flujo de fluido durante la regeneración es:

- el ánodo, que comprende así un material perforado o una pantalla de malla con aberturas/malla superiores a 0,15 cm² que permiten el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis; o

- el filtro utilizado como cátodo, el sistema de transporte de fluido está configurado así para ejercer presión sobre este electrodo aguas abajo, permitiendo de ese modo el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis, a través de este electrodo aguas abajo.

Ventajosamente, el reactor comprende un material de ánodo hecho de diamante dopado con boro u óxido de titanio subestequiométrico que permite la eliminación de compuestos orgánicos.

Ventajosamente, al menos una capa de carbón activado está formada por fibras de carbón activado.

Ventajosamente, al menos una capa de carbón activado está formada por carbón activado granular.

Ventajosamente, la cámara comprende varios pares de ánodo/filtro, conectados en serie, siendo polarizables las dos caras de un electrodo durante la electrólisis.

Ventajosamente, al menos un ánodo, al menos un cátodo y la fuente de alimentación eléctrica están incluidos en el volumen de almacenamiento intermedio abierto, para facilitar la eliminación de contaminantes durante la electrólisis, tal como un ánodo que comprende al menos una capa de diamante dopado con boro u óxido de titanio subestequiométrico.

Ventajosamente, el pH de la disolución de electrolito se ajusta a un pH superior a 9, para promover la desorción de contaminantes durante la electrólisis.

Ventajosamente, el reactor comprende una unidad de control conectada a las válvulas solenoides de los circuitos de circulación y recirculación, al sistema de transporte de fluido y a la fuente de alimentación eléctrica, para poder activar el modo de funcionamiento de filtración o electrólisis, mediante la acción de la

unidad de control en los circuitos de circulación y recirculación, así como en el sistema de transporte de fluido y la fuente de alimentación eléctrica.

Ventajosamente, el sistema de transporte de fluido está configurado para permitir que el circuito de recirculación alcance una velocidad de filtración de fluido a través del filtro superior a 2 m/h.

5 Ventajosamente, la unidad de control puede invertir la dirección del flujo de circulación en el reactor entre el paso del fluido en el reactor en el modo de filtración y el paso de la disolución de electrolito en el modo de electrólisis.

10 Ventajosamente, la unidad de control está conectada a un sensor para medir la concentración de contaminantes en la salida, activándose el modo de electrólisis cuando la concentración de contaminantes supera un valor dado, y activándose el modo de filtración cuando la concentración de contaminantes cae por debajo de un valor dado.

Ventajosamente, el fluido es un gas o un líquido tal como un líquido acuoso.

La invención también incluye un sistema descrito anteriormente que comprende múltiples reactores.

15 En diversas realizaciones, pueden proporcionarse una o todas las siguientes características, tomadas solas o en combinación.

20 Ventajosamente, los circuitos de recirculación de fluido en los reactores están conectados para proporcionar un volumen de almacenamiento intermedio abierto compartido.

Ventajosamente, los reactores se colocan en serie o en paralelo con respecto al flujo del fluido que va a tratarse.

Descripción de los dibujos

25 Otros objetivos, características y ventajas se desprenderán de la siguiente descripción detallada, con referencia a los dibujos que no son limitativos y se proporcionan a modo de ilustración, entre los que:

- la Figura 1a muestra un diagrama en sección transversal de un reactor usado en modo de adsorción;
- 30 - la Figura 1b muestra un diagrama en sección transversal de un reactor usado en modo de regeneración;
- la Figura 2 muestra un conjunto experimental del reactor, visto desde arriba;
- la Figura 3 muestra un conjunto experimental del reactor, visto desde un lateral;
- 35 - la Figura 4 muestra el reactor en partes separadas, visto desde arriba;
- la Figura 5 es un diagrama de un sistema que comprende varios reactores en paralelo, que funcionan en modo de adsorción o regeneración, de manera que el flujo de agua es continuo;
- 40 - la Figura 6 es un diagrama de un sistema que comprende varios reactores en serie, que funcionan en modo de adsorción o regeneración, de manera que el flujo de agua es continuo y está regulado por una unidad de control que usa sensores;
- 45 - la Figura 7 muestra la velocidad de adsorción de un filtro sin usar y de filtros no regenerados, a lo largo del tiempo;
- la Figura 8 muestra la velocidad de adsorción de un filtro sin usar y de filtros regenerados, a lo largo del tiempo;
- 50 - la Figura 9 muestra un diagrama de la desorción de contaminantes orgánicos y su degradación;
- la Figura 10 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido del material textil de carbón activado inicial (A, E) y después de 10 ciclos de regeneración (B, F). Las imágenes C y D se centran en el área de rotura de fibras porosas observada en el material después de 10 ciclos de regeneración;
- 55 - la Figura 11 muestra una curva de ruptura del filtro de fibra de carbón activado para la eliminación de 50 mg/l de ácido clofibrílico por una capa de fibra (los resultados se muestran como un triángulo), 100 mg/l de fenol por 8 capas de fibra (los resultados se muestran como un círculo), 100 mg/l de fenol por 10 capas de fibra (los resultados se muestran como un cuadrado). La razón C/C0 muestra la razón entre la concentración en la salida del filtro (C) y la
- 60 - la concentración inicial de la disolución (C0);
- la Figura 12 muestra la evolución de la concentración de carbono orgánico total (COT) en la disolución, durante los ciclos de regeneración entre cada ciclo de adsorción;
- 65 - la Figura 13 muestra la evolución de la velocidad de adsorción del fenol (contaminante de la muestra) en las fibras de carbón activado (en g de fenol por g de fibras de carbón activado), en relación con el tiempo de filtración

durante dos ciclos de adsorción de 290 min. (prueba de adsorción acelerada). Se lleva a cabo una etapa de regeneración electroquímica *in situ* entre los 2 ciclos;

- la Figura 14 muestra la evolución de la concentración de carbono orgánico total (COT) en la disolución, durante el ciclo de regeneración;

- la Figura 15 muestra un diagrama explicativo del problema de la retención de gas entre los electrodos durante la electrólisis;

- la Figura 16 muestra la evolución de la diferencia de potencial de la celda (PD), en una configuración de lecho de fibras de carbón activado (cátodo)/pantalla de BDD de malla tupida (ánodo). El flujo de la disolución de electrolito a través de los electrodos es de 1000 l/m²/h² (es decir, una velocidad de filtración de 1 m/h⁻¹);

- la Figura 17 muestra la evolución de la diferencia de potencial de la celda (PD), en una configuración de lecho de fibras de carbón activado (cátodo)/pantalla de BDD de malla tupida (ánodo). El flujo de la disolución de electrolito a través de los electrodos es de 5000 l/m²/h² (es decir, una velocidad de filtración de 5 m/h⁻¹);

- la Figura 18 muestra la evolución de la diferencia de potencial de la celda (PD), en una configuración de lecho de fibras de carbón activado (cátodo)/pantalla de BDD de malla tupida o grande (ánodo). El flujo de la disolución de electrolito a través de los electrodos es de 1000 l/m²/h² (es decir, una velocidad de filtración de 1 m/h⁻¹);

- la Figura 19 muestra la evolución de la diferencia de potencial de la celda (PD), en una configuración de pantalla de BDD de malla tupida (ánodo)/lecho de fibras de carbón activado (cátodo). El flujo de la disolución de electrolito a través de los electrodos es de 1000 l/m²/h² (es decir, una velocidad de filtración de 1 m/h⁻¹) o de 5000 l/m²/h² (es decir, una velocidad de filtración de 5 m/h⁻¹);

- la Figura 20 muestra la evolución de la concentración de fenol durante la regeneración de un filtro de carbón activado saturado de 10 fibras (área de superficie de 19,6 cm²), mediante la filtración de una disolución de fenol de 10 mg/l a 2 l/h. Un ánodo de tipo pantalla de BDD de malla (tamaño de malla grande) se coloca aguas abajo del filtro y otro aguas arriba. Se colocan un ánodo de BDD y un cátodo de acero inoxidable en el volumen de almacenamiento intermedio para la recirculación. La intensidad de corriente es de 300 mA en el volumen de almacenamiento intermedio y de 300 mA en la cámara. La velocidad de filtración de la disolución de electrolito es de 5 m/h. La disolución de electrolito contiene Na₂SO₄ 50 mM y el pH se ajusta a 13 con NaOH;

- la Figura 21 muestra la evolución de la concentración de carbono orgánico total (COT) durante la regeneración de un filtro de carbón activado saturado de 10 fibras (área de superficie de 19,6 cm²), mediante la filtración de una disolución de fenol de 10 mg/l a 2 l/h. Un ánodo de tipo pantalla de BDD de malla (tamaño de malla grande) se coloca aguas abajo del filtro y otro aguas arriba. Se colocan un ánodo de BDD y un cátodo de acero inoxidable en el volumen de almacenamiento intermedio para la recirculación. La intensidad de corriente es de 300 mA en el volumen de almacenamiento intermedio y de 300 mA en la cámara. La velocidad de filtración de la disolución de electrolito es de 5 m/h. La disolución de electrolito contiene Na₂SO₄ 50 mM y el pH se ajusta a 13 con NaOH;

- la Figura 22 muestra la evolución de la curva de ruptura para la adsorción de fenol 10 mg/l a una velocidad de flujo de 2 l/h en un filtro de 10 fibras de carbón activado (área de superficie de 19,6 cm²), en el nuevo filtro y después de la regeneración. Las condiciones de funcionamiento para la regeneración son las indicadas en las Figuras 20 y 21.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona una primera realización, un reactor 1 que permite la filtración frontal continua de un fluido que fluye para la adsorción de contaminantes en un filtro 2 y la electrólisis para la regeneración del filtro 2 y la eliminación de contaminantes orgánicos,

comprendiendo el reactor 1:

- una cámara 3, con al menos una entrada 4 que suministra un fluido a la cámara 3 y al menos una salida 5 para evacuar el fluido de la cámara 3;

- medios para suministrar corriente eléctrica;

- un circuito de circulación 8 de un fluido que va a tratarse mediante la adsorción de contaminantes en el filtro 2, lo que permite el paso del fluido que va a tratarse a través de la cámara 3;

- un circuito 9 de recirculación de una disolución de electrolito para la electrólisis, que conecta la salida 5 a la entrada 4 y que pasa por un volumen 9a de almacenamiento intermedio abierto que permite la evacuación de las burbujas de gas generadas durante la electrólisis;

- un sistema de transporte de fluido;

todo el fluido que va a tratarse y la disolución de electrolito, pasan sucesivamente a través de todos los elementos de la cámara 3, que comprende al menos:

- un filtro poroso 2, que tiene al menos una capa de carbón activado que permite la adsorción de contaminantes orgánicos durante el flujo del fluido que va a tratarse,

estando la(s) capa(s) conectada(s) eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarlas solo durante la electrólisis, siendo el filtro 2 el cátodo durante la electrólisis y permitiendo el paso de la disolución de electrolito la regeneración del filtro y la eliminación de los contaminantes orgánicos;

- un ánodo 6, aguas arriba o aguas abajo del filtro 2, que comprende al menos una capa de material de ánodo y aberturas que permiten el flujo de fluido durante la filtración y el flujo de disolución de electrolito durante la electrólisis,

estando el material conectado eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarlo como un ánodo durante la electrólisis para eliminar los contaminantes orgánicos desorbidos del filtro 2,

el ánodo 6 y el filtro 2 están colocados horizontalmente dentro de la cámara 3 colocada verticalmente, garantizando el circuito 9 de recirculación un flujo ascendente de la disolución de electrolito dentro de la cámara 3, para facilitar la evacuación de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis;

funcionando el reactor 1 en dos modos:

- en modo de filtración continua de un fluido a través del circuito de circulación 8 para la adsorción de contaminantes en el filtro 2, sin suministro de energía eléctrica, sin recirculación de agua,

- en modo de electrólisis, para la regeneración del filtro 2 y la eliminación de contaminantes orgánicos, mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el filtro 2 utilizado como cátodo y el ánodo 6, con recirculación continua de la disolución de electrolito a través del circuito 9 de recirculación.

La invención proporciona una segunda realización, un reactor 1 que permite la filtración continua de un fluido que fluye para la adsorción de contaminantes en un filtro 2 y la implementación de electrólisis para la regeneración del filtro 2 y la eliminación de contaminantes orgánicos,

comprendiendo el reactor 1:

- una cámara 3, con al menos una entrada 4 que suministra un fluido a la cámara 3 y al menos una salida 5 para evacuar el fluido de la cámara 3;

- medios para suministrar corriente eléctrica a al menos un ánodo 6 y al menos un filtro 2 utilizado como cátodo;

- un circuito de circulación 8 de un fluido que va a tratarse mediante la adsorción de contaminantes en el filtro 2, lo que permite el paso del fluido que va a tratarse a través de la cámara 3;

- un circuito 9 de recirculación de una disolución de electrolito para la electrólisis, que conecta la salida 5 a la entrada 4 y que pasa por un volumen 9a de almacenamiento intermedio abierto que permite la evacuación de las burbujas de generadas durante la electrólisis,

en donde todo el fluido que va a tratarse y/o la disolución de electrolito, pasan sucesivamente a través de todos los elementos de la cámara 3, que comprende al menos:

- un filtro 2 que comprende al menos una capa de carbón activado, permitir que un fluido líquido fluya a través de él, la adsorción de contaminantes, el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis, estando la(s) capa(s) conectada(s) eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarla, siendo el filtro 2 el cátodo durante la electrólisis, lo que permite la regeneración del filtro y la eliminación de los contaminantes orgánicos.

- un ánodo 6 que permite que un fluido líquido fluya a través de él, el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis si se coloca por encima del filtro 2, comprendiendo al menos una capa de material de ánodo que hace posible la electrólisis del agua, estando el material conectado eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarlo como un ánodo durante la electrólisis para eliminar los contaminantes orgánicos desorbidos del filtro 2,

- un elemento separador 11, ubicado entre el ánodo 6 y el filtro 2, que permite que el filtro 2 utilizado como cátodo y el ánodo 6 se conecten eléctricamente solo mediante la disolución de electrolito durante la electrólisis,

funcionando la cámara 3 en dos modos:

- en modo de filtración continua de un fluido a través del circuito de circulación 8 para la adsorción de contaminantes en el filtro 2, sin suministro de energía eléctrica, sin recirculación de agua, no desempeñando así el ánodo 6 ningún papel,

- en modo de electrólisis, para la regeneración del filtro 2 y la eliminación de contaminantes orgánicos, mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el filtro 2 utilizado como cátodo y el ánodo 6, con recirculación continua de la disolución de electrolito a través del circuito 9 de recirculación.

La invención proporciona una tercera realización, un reactor 1 que permite la filtración continua de un agua que fluye mediante la adsorción de contaminantes orgánicos en un filtro 2, y la regeneración *in situ* del filtro 2, que comprende:

- una cámara de filtración y regeneración 3, con al menos una entrada 4 que suministra el agua que va a tratarse que contiene contaminantes orgánicos o una disolución de electrolito a la cámara de filtración y regeneración 3, y al menos una salida 5 para evacuar el agua filtrada de la cámara de filtración y regeneración 3,

- medios para suministrar corriente eléctrica a al menos un ánodo 6 y al menos un cátodo 7.

El reactor 1 también comprende un circuito de circulación de agua 8 para la filtración del agua que va a tratarse, y un circuito 9 de recirculación de una disolución de electrolito para la regeneración del filtro, conectado a un volumen 9a de almacenamiento intermedio abierto, utilizado para la evacuación de las burbujas generadas durante la regeneración, que conecta la salida 5 a la entrada 4.

La cámara de filtración y regeneración 3 consiste en:

- un filtro 2 que comprende al menos una capa de fibras de carbón activado porosas que permiten la filtración del agua y la adsorción de contaminantes orgánicos en su superficie, que están conectados eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizar dicha(s) capa(s), siendo el filtro 2 el cátodo 7 para la regeneración,

- comprendiendo el ánodo 6 al menos una capa de material de ánodo no activo para llevar a cabo la oxidación anódica de contaminantes orgánicos, un material de ánodo no activo definido por tener una sobretensión de generación de oxígeno superior a 0,4 V en comparación con el potencial termodinámico de evolución de oxígeno, estando el material conectado eléctricamente a la fuente de alimentación eléctrica, para polarizarlo como un ánodo 6, para su regeneración, estando configurado el material de ánodo no activo para permitir que el agua fluya a través del mismo,

- al menos un elemento separador 11 ubicado entre el ánodo 6 y el cátodo 7, que permite que el cátodo 7 y el ánodo 6 se conecten eléctricamente solo mediante la disolución de electrolito

La cámara de filtración y regeneración 3 funciona en dos modos:

- en modo de filtración continua del agua que va a tratarse para la adsorción de contaminantes orgánicos del agua, sin corriente eléctrica, sin recirculación del agua,

- en modo de regeneración, aplicando una corriente eléctrica entre el cátodo 7 y el ánodo 6, con recirculación continua de la disolución de electrolito,

para desorber los contaminantes orgánicos de la superficie de la capa de fibras de carbón activado y eliminarlos mediante especies oxidantes generadas electroquímicamente, que mineralizan los contaminantes orgánicos, para regenerar la capa de fibras de carbón activado.

La invención muestra por primera vez un reactor continuo 1 capaz de lograr ambas cosas:

- una adsorción continua y eficiente de los contaminantes contenidos en el agua mediante el uso de un lecho fijo de fibras de carbón activado,

- la regeneración *in situ* de estas fibras en el mismo reactor de forma selectiva,

- la eliminación (degradación/mineralización) de los contaminantes orgánicos acumulados en la superficie de las fibras de carbón activado, durante las etapas de regeneración,

tal como se muestra en las Figuras 1, 7, 8, 11, 13 y 14.

Reactor 1

Ventajosamente, el fluido es un gas o un líquido tal como un líquido acuoso.

Más ventajosamente, el fluido es un líquido acuoso.

El reactor 1 puede tener un único ánodo 6 aguas abajo del cátodo 7 o tener dos ánodos 6: un primer ánodo 6 ubicado aguas arriba del cátodo 7 y un segundo ánodo 6 ubicado aguas abajo del cátodo 7.

5 El reactor 1 tiene paredes de extremo para el flujo, ventajosamente suficientemente distanciadas del ánodo 6 y del cátodo 7, y/o conformadas en forma de cono truncado (cono truncado o embudo): para mejorar la hidrodinámica y facilitar la evacuación de gases, limitando de ese modo la presencia de burbujas en el reactor.

10 Las paredes de extremo pueden tener un canal para la evacuación de los gases generados durante la oxidación anódica.

Un reactor con paredes de extremo para el flujo, suficientemente distanciadas del ánodo y el cátodo, y/o conformadas en forma de cono truncado: para mejorar la hidrodinámica y la evacuación de gases.

15 Ventajosamente, el reactor 1 tiene un material de ánodo 6, un circuito 9 de recirculación e hidrodinámica para evitar la retención de las burbujas de gas generadas durante la electrólisis.

Ventajosamente, el reactor 1 comprende:

- 20 - el filtro 2 con carbón activado granular y/o fibras de carbón activado;
- el ánodo 6 comprende un material perforado o una pantalla de malla sobre la que se deposita el material de ánodo.

25 Ventajosamente, el reactor 1 comprende un material de ánodo 6, un filtro 2 fabricado de fibras de carbón activado y una disolución de electrolito formulada para mejorar la desorción de contaminantes y su eliminación durante la electrólisis.

Ventajosamente, cuando un electrodo colocado aguas abajo de otro electrodo con respecto a la dirección del flujo de fluido durante la regeneración es:

- 30 - el ánodo 6, que comprende así un material perforado o una pantalla de malla con aberturas/malla superiores a 0,15 cm² que permiten el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis; o
- el filtro 2 utilizado como cátodo, el sistema de transporte de fluido está configurado así para ejercer presión sobre este electrodo aguas abajo, permitiendo de ese modo el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis, a través de este electrodo aguas abajo.

35 Ventajosamente, la pantalla de malla tiene aberturas/malla de más de 0,20 cm²; 0,25 cm²; 0,30 cm²; 0,35 cm²; 0,40 cm²; 0,45 cm²; o 0,50 cm².

40 En otra realización, el reactor 1 es un reactor de columna 1 que puede incluir elementos separadores 11 entre el ánodo 6 y el cátodo 7, y cuyo flujo es ascendente. Estos elementos separadores deben permitir que el ánodo y el cátodo se conecten eléctricamente solo mediante la disolución de electrolito. La fuente de alimentación eléctrica no debe afectar al sellado del reactor cerrado 1.

45 Ventajosamente, la cámara 3 comprende varios pares de ánodo 6/filtro 2, conectados en serie, pudiendo polarizarse las dos caras de un electrodo durante la electrólisis.

50 Ventajosamente, al menos un ánodo, al menos un cátodo y medios para el suministro de corriente eléctrica están incluidos en el volumen 9a de almacenamiento intermedio abierto, para promover la eliminación de contaminantes durante la electrólisis, tal como un ánodo que comprende al menos una capa de diamante dopado con boro u óxido de titanio subestequiométrico.

55 Ventajosamente, se usan separadores de PMMA (poli(metacrilato de metilo)) o PTFE (politetrafluoroetileno) y se usan cables y/o láminas de titanio y/o platino para el suministro de energía eléctrica.

Ventajosamente, las juntas se utilizan de manera que todos los elementos presentes en el reactor 1 permitan el flujo a través de los materiales del ánodo y el cátodo, sin zonas de cortocircuito (ejemplo: efectos de superposición).

60 La capa de ánodo del reactor 1 se deposita ventajosamente sobre un soporte con aberturas, en donde el tamaño de las aberturas permite el flujo de agua y la evacuación de las burbujas de gas generadas durante la electrólisis.

La capa de ánodo no activa es un material capaz de permitir el flujo de agua y la evacuación de las burbujas de gas generadas durante la electrólisis.

65 Ventajosamente, la capa de ánodo no activa y/o el soporte son porosos; el ánodo 6 puede ser un material 100 % no activo o un depósito sobre un soporte.

En una posible realización, la capa de ánodo no activa y/o el soporte tienen una rejilla, tal como una pantalla de malla, y/o están perforados.

- 5 En una posible realización, el reactor 1 tiene un marco 12 que puede contener todas las capas, el reactor 1 puede desmontarse y las capas interiores pueden cambiarse para reemplazar las capas.

Ventajosamente, se eligen pantallas de malla en lugar de ánodos perforados para mejorar la hidrodinámica dentro de la celda.

- 10 Ventajosamente, la capa de ánodo no activa y/o el soporte tienen una separación entre sus aberturas configurada para limitar la presencia de burbujas entre el ánodo 6 y el cátodo 7, y para permitir, en particular, la evacuación de los gases (H₂, O₂) formados durante la oxidación anódica.

- 15 Por ejemplo, la superficie del soporte (de una pantalla de malla) es de 20 cm².

Ventajosamente, la superficie de los orificios está entre 20 y 100 mm², más precisamente entre 30 y 60 mm².

- 20 Ventajosamente, el soporte tiene entre 60 y 100 orificios, más precisamente entre 70 y 90.

En una posible realización, la capa de ánodo es un material poroso, que puede ser una espuma de TiO_x o una membrana de TiO_x. La espuma puede tener un tamaño de poro de entre 60 y 300 µm. La membrana puede tener un tamaño de poro de entre 0,1 y 5 µm.

- 25 Ventajosamente, cuando la capa de ánodo es una espuma de TiO_x o una membrana de TiO_x, el electrodo colocado aguas abajo de otro electrodo en relación con la dirección del flujo de fluido durante la regeneración, el sistema de transporte de fluido está configurado así para ejercer presión sobre este electrodo aguas abajo, permitiendo de ese modo el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis, a través de este electrodo aguas abajo.

- 30 En un posible conjunto, el reactor 1 tiene en un cuerpo 12, conectados en serie:

- una entrada de agua,
- una capa de ánodo no activa inicial que se apoya sobre un soporte inicial,
- 35 • un primer elemento 11 separador no conductor, con una junta, en contacto con al menos un cátodo 7,
- el cátodo tiene varias capas de fibras de carbón activado porosas,
- 40 • un segundo elemento 11 separador no conductor, con una junta en contacto con al menos el cátodo 7,
- una segunda capa de ánodo no activa que se apoya sobre un segundo soporte,
- una salida de agua.

- 45 Ventajosamente, el reactor incluye una unidad de control 14 conectada a válvulas solenoides en los circuitos de circulación 8 y los circuitos de recirculación 9, al sistema de transporte de fluido y a la fuente de alimentación eléctrica, de modo que pueda configurarse el modo de funcionamiento de filtración o electrólisis, mediante la acción de la unidad de control 14 en los circuitos de circulación 8 y los circuitos de recirculación 9, así como en el sistema de transporte de fluido y la fuente de alimentación eléctrica.

Ventajosamente, la unidad de control puede invertir la dirección del flujo de circulación en el reactor entre el paso del fluido en el reactor en el modo de filtración y el paso de la disolución de electrolito en el modo de electrólisis.

- 55 Ventajosamente, la unidad de control está conectada a un sensor para medir la concentración de contaminantes en la salida 5, activándose el modo de electrólisis cuando la concentración de contaminantes supera un valor dado, activándose el modo de filtración cuando la concentración de contaminantes cae por debajo de un valor dado.

- 60 Ventajosamente, el sistema de transporte de fluido está configurado para permitir que el circuito 9 de recirculación alcance una velocidad de filtración de fluido a través del filtro 2 superior a 2 m/h.

Ventajosamente, la velocidad de filtración del fluido es superior a 3 m/h; 4 m/h; 5 m/h; 6 m/h; 7 m/h; 8 m/h; 9 m/h; o 10 m/h.

El reactor 1 tiene dos modos de uso; ventajosamente, su uso más común es el modo de filtración.

- 65 Modo de filtración/adsorción

En comparación con una solución técnica convencional para la electrooxidación (tratamiento continuo de un efluente), la invención proporciona las siguientes ventajas:

- 5 - preconcentración de contaminantes en las fibras de carbón activado antes de la aplicación específica de la electrooxidación; esta etapa permite mejorar la eficiencia energética del procedimiento y, por tanto, reducir el consumo de energía;
- 10 - posibilidad de controlar la formulación de la disolución de electrolito para reducir la producción de subproductos tóxicos (por ejemplo: subproductos clorados cuando se utiliza una solución convencional para la electrooxidación de un efluente que contiene iones cloruro);
- posibilidad de reducir el consumo del electrolito necesario para el paso de la corriente, debido a la implementación de la electrooxidación únicamente de manera específica

15 El uso de un lecho de fibras de carbón activado garantiza una filtración eficiente del agua, al tiempo que mantiene un grosor reducido del lecho de filtración.

20 En la Figura 11 se muestran ejemplos de resultados, incluyendo el impacto del grosor del filtro 2 (que depende del número de capas de fibras de carbón activado). En este estudio, se utilizaron ácido clorhídrico y fenol como contaminante de muestra. Este estudio se llevó a cabo con una alta concentración de contaminante, con el fin de reducir el tiempo de ruptura del filtro 2 y poder realizar observaciones experimentales en una escala de 2-3 días como máximo. Hay una eliminación completa de los contaminantes con estas altas concentraciones, gracias al uso de solo 8 capas de fibras, es decir, un grosor de lecho de filtro de solo 4 mm.

25 La capa de fibras/filtro 2

En una posible realización, al menos una capa de carbón activado está formada por fibras de carbón activado.

30 En otra posible realización, al menos una capa de carbón activado está formada por carbón activado granular.

En comparación con una solución tecnológica convencional para la adsorción de carbón activado, la invención tiene las siguientes ventajas:

- 35 - posibilidad de aprovechar las características de las fibras de carbón activado (para superar las limitaciones del CA granular y en polvo) e implementar reactores compactos (grosor reducido de los lechos de filtración);
- posibilidad de reducir la cantidad de material adsorbente utilizado (debido a la regeneración).

40 El reactor 1 puede tener varias capas superpuestas de fibras de carbón activado.

Ventajosamente, las fibras porosas están fabricadas de fieltro o material textil.

45 Ventajosamente, al menos una capa de carbón activado tiene un área de superficie específica superior a 600 m².g⁻¹ y las fibras porosas tienen una porosidad tal que más del 30 % del volumen de poro de cada una de las fibras porosas consiste en poros de menos de 2 nm.

La capa de fibras de carbón activado tiene un grosor de entre 0,3 y 20 cm (el grosor de esta capa depende del número de subcapas de fibras de carbón utilizadas).

50 Tabla 1 - Características principales de las fibras de carbón activado utilizadas

55	Peso (g m ⁻²)	Grosor (mm)	Tamaño de poro promedio (mm)	Superficie BET (m ² g ⁻¹)	Volumen poroso (cm ³ g ⁻¹) - distribución de tamaño de poro				
					Microporoso (<1 nm)	Microporoso (1-2 nm)	Mesoporoso (2-20 nm)	Macroporoso (>20 nm)	Total
60	90	0,5	0,82	1306	65 %	33 %	1,7 %	0,2 %	0,54

Entrada 4/salida 5 de agua

65 Ventajosamente, la velocidad de filtración (razón entre la velocidad de flujo de agua y la superficie del filtro 2) está entre 0,2 m/h y 5 m/h, en el modo de filtración, y entre 2 y 20 m/h en el modo de regeneración.

En una posible realización, la salida 5 tiene una forma cónica (punto aguas abajo del flujo), para facilitar la evacuación del gas.

5 En una posible realización, la entrada 4 tiene una forma cónica (punto aguas arriba del flujo), para distribuir el agua sobre la superficie de la(s) capa(s) de fibras de carbón activado.

10 En otra realización, el reactor 1 tiene una nueva salida 5 ubicada entre el ánodo 6 y el cátodo 7, utilizada ventajosamente durante la regeneración. En esta realización, la disolución de electrolito fluye desde la entrada 4 a la nueva salida 5, y desde la antigua salida 5 (que se convierte en una nueva entrada 4) a la nueva salida 5.

10 En otra realización, se añade un sensor 13 para permitir medir la cantidad de contaminantes orgánicos en la entrada 4 y la salida 5, para calcular un porcentaje de eficiencia de filtración.

15 Ventajosamente, el reactor 1 cambia al modo de regeneración cuando el porcentaje de eficiencia de filtración alcanza preferiblemente menos del 95 %.

Ventajosamente, el umbral es ajustable, lo que hace posible un cambio automático en el modo de funcionamiento.

20 Modo de regeneración

En este modo de funcionamiento, se corta la circulación del agua entrante (que va a filtrarse) para utilizar una disolución de electrolito de recirculación continua. La disolución de electrolito se origina a partir de un volumen de almacenamiento intermedio abierto.

25 Para regenerar el filtro 2 (capas de carbón activado), se hace pasar una corriente eléctrica a través de al menos una capa de carbón activado y a través de la capa de material de ánodo, formando un cátodo 7 y un ánodo 6, respectivamente.

30 Con este modo de regeneración y la invención:

- posibilidad de regenerar fibras de carbón activado varias veces *in situ*, para obtener la capacidad de adsorción inicial, tal como se muestra en la Figura 8;

35 - minimización de la manipulación y eliminación de la necesidad de transportar material adsorbente usado;

- posibilidad de eliminación completa de los contaminantes (mineralización);

40 - aplicación específica del procedimiento de electrooxidación (después de la adsorción); esto permite una reducción significativa del consumo de electrolitos (pueden añadirse sales para aumentar la conductividad del agua y reducir el consumo energético), en comparación con la aplicación continua del procedimiento de electrooxidación. La alta concentración de contaminantes en las fibras de carbón activado también mejora la eficiencia energética del procedimiento de electrooxidación, en comparación con la aplicación continua convencional en el agua menos concentrada que va a tratarse. La formulación de electrolito puede elegirse para seleccionar las especies oxidantes que van a generarse y evitar la formación de compuestos tóxicos.

45 La regeneración funciona mediante diferentes mecanismos:

- desorción de contaminantes del cátodo 7; esta desorción se acelera por la polarización como cátodo 7 del material y el alto pH local en el cátodo 7 (interacciones electrostáticas);

50 - formación de especies oxidantes, principalmente en el ánodo 6 (principalmente radicales hidroxilos, persulfatos, radicales sulfato), pero también en el cátodo (peróxido de hidrógeno, radicales sulfato), para la degradación y mineralización de los contaminantes desorbidos, tal como se muestra en la Figura 9;

55 - degradación y mineralización de los contaminantes desorbidos en la disolución, lo que permite un desplazamiento continuo en el equilibrio de sorción y, por tanto, la desorción continua de los compuestos adsorbidos;

- oxidación directa de los compuestos adsorbidos por las especies oxidantes formadas electroquímicamente.

60 Para realizar la regeneración, se hace circular una disolución de electrolito en la cámara de filtración 3. La disolución de electrolito circula en el circuito 9 de recirculación, la disolución no se desecha, se reutiliza y circula en un bucle en el circuito 9 de recirculación y en la cámara 3, hasta que al filtro 2 solo le quede una cantidad limitada de contaminantes orgánicos.

65 En una posible realización, el circuito 9 de recirculación tiene un depósito que comprende un volumen 9a de almacenamiento intermedio abierto de disolución de electrolito. Durante la regeneración del filtro, el depósito suministra disolución de electrolito desde el volumen de almacenamiento intermedio 9a que fluye desde la entrada 4

de la cámara de filtración 3, y el depósito recoge la disolución de electrolito a través de la salida 5 de la cámara de filtración 3. Las burbujas formadas durante la regeneración son transportadas por la disolución de electrolito a medida que fluye a través del circuito 9 de recirculación. Las burbujas se evacúan al volumen de almacenamiento intermedio 9a, con un sistema de intercambio de aire o por contacto directo con el aire.

En una posible realización, el volumen de almacenamiento intermedio 9a tiene un ánodo 6 y un cátodo 7, que participan en la eliminación de los compuestos desorbidos (contaminantes orgánicos) mediante electrooxidación durante la regeneración, lo que permite reducir el tiempo de regeneración. Pueden usarse diferentes materiales de electrodos, dependiendo de la naturaleza de los compuestos desorbidos que van a eliminarse.

En un ejemplo de uso, un sensor 13 permite rastrear la mineralización de los contaminantes desorbidos, durante los ciclos de regeneración, la Figura 12 muestra los resultados. En primer lugar, se observa un aumento en la concentración de COT, como resultado de la rápida desorción inicial de los contaminantes. La concentración de COT luego disminuye, dando como resultado la mineralización de los contaminantes en la disolución, debido a las especies oxidantes que se generan principalmente en el ánodo 6 (oxidación anódica).

Ventajosamente, el sensor 13 mide la absorbancia UV en el agua en la entrada 4 y la salida 5.

En otra posible realización, el sensor 13 mide la concentración de carbono orgánico total (COT) en el agua.

La disolución de electrolito

Ventajosamente, la disolución de electrolito es una disolución de sulfato de sodio 50 mM. Esta disolución evita la formación de subproductos tóxicos, como es el caso en presencia de cloruros.

Ventajosamente, la disolución de electrolito contiene solo sulfato de sodio.

Más ventajosamente, la disolución de electrolito está libre de hierro y/o libre de oxígeno.

Ventajosamente, el pH de la disolución de electrolito se ajusta para mejorar la desorción de contaminantes.

Ventajosamente, el pH de la disolución de electrolito se ajusta para mejorar la desorción de contaminantes a un pH superior a 8; 9; 10; 11; 12; 13.

Ventajosamente, los iones peroximonosulfato y/o peroxodisulfato se producen en el ánodo, mediante la oxidación de los iones sulfato, para promover la regeneración del filtro y/o la eliminación de contaminantes orgánicos.

Ventajosamente, los iones peroximonosulfato y/o peroxodisulfato se activan en el filtro de carbón activado usado como cátodo, para formar especies oxidantes que faciliten la regeneración del filtro y/o la eliminación de contaminantes orgánicos.

Ventajosamente, se añaden iones peroximonosulfato y/o peroxodisulfato a la disolución de electrolito, para facilitar la regeneración del filtro y/o la eliminación de contaminantes orgánicos.

En otra realización, la disolución de electrolito contiene una fuente de hierro y aire burbujeado para promover, además de la oxidación anódica, el procedimiento de electro-Fenton (formación de H_2O_2 y Fe^{2+} en el cátodo que permite la formación de radicales hidroxilo mediante la reacción de Fenton).

Ejemplos/usos del reactor 1

La invención tiene ventajas, incluyendo una alta eficiencia del procedimiento atribuida a

- (i) la oxidación directa del fenol (PH) adsorbido por los radicales hidroxilo generados,
- (ii) el desplazamiento continuo en el equilibrio de adsorción debido a la oxidación de los compuestos orgánicos en la disolución y la reacción en el ánodo y
- (iii) el aumento local del pH en el cátodo 7 que conduce a interacciones electrostáticas repulsivas.

Un ejemplo de una posible configuración del reactor 1 es un apilamiento formado por un ánodo 6, tal como se muestra en la Figura 4, que está compuesto por una capa de niobio perforado (Nb) cubierta con diamante dopado con boro, luego el separador 11 que consiste en una capa de Teflon no conductora, el filtro 2 que consiste en capas de fibras de carbón activado, otro separador 11 que consiste en una capa de Teflon no conductora y, finalmente, otro ánodo compuesto por una capa de niobio perforado cubierta con diamante dopado con boro, todo ello rodeado por un alojamiento de poli(metacrilato de metilo).

Un ejemplo de una posible configuración comprende un elemento de poli(metacrilato de metilo) no conductor, una pantalla de malla de Nb recubierto con diamante dopado con boro, luego una capa de Teflon no conductora, una capa de fibras de carbón activado, una capa de Teflon no conductora, una pantalla de malla de Nb recubierto con diamante dopado con boro y, finalmente, un elemento de poli(metacrilato de metilo) no conductor, todo rodeado por un alojamiento de poli(metacrilato de metilo).

Un ejemplo de las condiciones de funcionamiento del reactor 1 durante la regeneración:

- uso de una configuración de tipo “sándwich”, con dos electrodos planos perforados de diamante dopado con boro en cada lado del material textil de carbón activado que va a regenerarse;

- condiciones de funcionamiento: $I = 750$ mA; velocidad de flujo = 0,9 l/h; volumen de disolución utilizada y recirculada de manera continua = 150 ml; pH = 3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}] = 0,15$ mM; burbujeo continuo de aire en la disolución; tiempo de tratamiento 3 horas.

Condiciones de funcionamiento durante la filtración: 1 capa única de fibras de carbón activado (diámetro = 5,5 cm); velocidad de flujo = 0,9 l/h; concentración de ácido clofibrico = 55 mg/l.

Otro ejemplo de condiciones de funcionamiento durante la regeneración:

- uso de una configuración de tipo “sándwich”, con dos electrodos de malla de diamante dopado con boro en cada lado del lecho de fibras de carbón activado que van a regenerarse (10 capas), separadas por capas de Teflon no conductoras;

- condiciones de funcionamiento: $I = 600$ mA; velocidad de flujo = 4,0 l/h; volumen de disolución utilizada y recirculada de manera continua = 400 ml; pH natural; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}] = 0$ mM; sin burbujeo; tiempo de tratamiento 36 horas.

Condiciones de funcionamiento durante la filtración: 10 capas de fibras de carbón activado (diámetro = 5,5 cm); velocidad de flujo = 2,0 l/h; concentración de fenol = 100 mg/l.

Otro ejemplo de condiciones de funcionamiento durante la regeneración:

- uso de una configuración de tipo “sándwich”, con dos electrodos de malla de diamante dopado con boro (malla grande de BDD de 5 cm de diámetro) en cada lado del lecho de fibras de carbón activado que va a regenerarse (10 capas, 5 cm de diámetro), separados por capas de poli(metacrilato de metilo) no conductor;

- se colocan un ánodo de diamante dopado con boro y un cátodo de acero inoxidable en el volumen de almacenamiento intermedio para la recirculación. La intensidad de corriente es de 300 mA en el volumen de almacenamiento intermedio y de 300 mA en la cámara. La velocidad de filtración de la disolución de electrolito es de 5 m/h. La disolución de electrolito contiene Na_2SO_4 50 mM y el pH se ajusta a 13 con NaOH.

- condiciones de funcionamiento: $I = 300$ mA en la cámara e $I = 300$ mA en el volumen de almacenamiento intermedio para la recirculación; velocidad de flujo = 10,0 l/h; volumen de disolución utilizada y recirculada de manera continua = 2 l; pH 13; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}] = 0$ mM; sin burbujeo.

- Condiciones de funcionamiento durante la filtración: 10 capas de fibras de carbón activado (diámetro = 5 cm); velocidad de flujo = 2,0 l/h; concentración de fenol = 10 mg/l.

En estudios sobre las posibles condiciones de funcionamiento de la invención, los resultados mostrados en la Figura 13 demuestran que una etapa de regeneración mediante oxidación anódica (sin el uso de electro-Fenton) puede obtener una parte significativa de la capacidad de adsorción inicial del filtro 2. Los resultados mostrados en la Figura 14 y la disminución del COT en la disolución durante la regeneración muestran que también es posible mineralizar los compuestos desorbidos. Los resultados de las Figuras 20, 21 y 22 también muestran que la etapa de regeneración permite obtener la capacidad de adsorción del filtro y degradar y mineralizar completamente los contaminantes desorbidos.

Sistema 10 que usa el reactor 1

El reactor 1 descrito en la invención puede usarse en un sistema de filtración de agua 10 que comprende al menos un reactor 1 y un sistema de flujo de agua conectado a la entrada 4 y la salida 5.

Ventajosamente, los circuitos de recirculación de fluido 9 de los reactores 1 están conectados para estar presente un volumen 9a de almacenamiento intermedio abierto compartido.

Ventajosamente, los reactores 1 se colocan en serie o en paralelo con respecto al flujo del fluido que va a tratarse.

El sistema de flujo de agua puede configurarse y/o el reactor 1 puede girarse 180 grados, de modo que el flujo se invierta entre el modo de adsorción y el modo de regeneración.

5 Ventajosamente, el sistema de flujo de agua está configurada de manera que la velocidad de filtración (razón entre la velocidad de flujo de agua y la superficie del filtro 2) está entre 0,2 m/h y 5 m/h, en el modo de filtración, y entre 0,2 y 20 m/h en el modo de regeneración.

10 En una posible realización, varios reactores de columna 1 están dispuestos de manera que puedan estar en modo de regeneración en al menos un reactor 1, mientras que los otros reactores 1 están en modo de adsorción.

Los reactores 1 pueden estar dispuestos en paralelo (figura 5) y/o en serie (figura 6), y siempre con un sistema de flujo de agua que permita la filtración continua del agua, incluso cuando un reactor 1 está en modo de regeneración.

15 Ventajosamente, lo que se mide es la calidad global del agua en la salida, para poder medir la cantidad de contaminantes orgánicos en la salida. Ventajosamente, cuando la calidad del agua en la salida disminuye, se reactiva un filtro limpio/regenerado (que anteriormente se usaba más para la adsorción) y se regenera un filtro sucio.

20 Ventajosamente, el sistema 10 incluye varios sensores 13. El sistema 10 puede tener un sensor 13 en la entrada 4 del sistema 10 y un segundo sensor 13 en la salida 5 del sistema 10.

En otra realización, el sistema 10 tiene un sensor 13 en cada entrada 4 y cada salida 5 de los reactores 1 presentes en el sistema 10.

25 Ventajosamente, todas las entradas 4 y todas las salidas 5 de los reactores 1 presentes en el sistema 10 están conectadas al volumen intermedio 9a, formando así el circuito de recirculación.

30 Ventajosamente, todos los sensores 13 del sistema 10 están conectados a una unidad de control 14, lo que permite modificar la circulación del agua que va a filtrarse en el sistema 10, por medio de válvulas, para permitir que algunos reactores estén en modo de regeneración, dependiendo de la cantidad de contaminantes orgánicos salientes. La unidad de control 14 regula el circuito de agua, garantizando que la disolución de electrolito contenida en el volumen de almacenamiento intermedio 9a no se mezcle con el agua que va a filtrarse. La unidad de control 14 controla los medios para suministrar corriente eléctrica a los ánodos 6 y los cátodos 7.

35 Ventajosamente, la unidad de control 14 recoge la siguiente información: la calidad del agua que va a tratarse, la calidad del agua tratada, la calidad del electrolito (por ejemplo, con los sensores de absorbancia UV 13), y la unidad de control 14 activa las válvulas (circuito hidráulico), regula la intensidad de la corriente para la regeneración y controla el suministro de energía eléctrica.

40 Los reactores de columna 1 pueden entrar en modo de regeneración cuando los filtros 2 permiten el paso de al menos el 5 % de los contaminantes orgánicos.

Ventajosamente, el sistema de filtración/regeneración 10 es capaz de tratar al menos diez litros por hora.

45 Resultados

I - En el material de ánodo 6, el circuito 9 de recirculación y la hidrodinámica evitan la retención de las burbujas de gas generadas durante la electrólisis

50 El problema de la retención de gas en el espacio entre electrodos durante la electrólisis surge de la generación de burbujas de O₂ y burbujas de H₂ durante la oxidación del agua en el ánodo y su reducción en el cátodo, respectivamente. Dependiendo de las condiciones hidrodinámicas y de la naturaleza de los materiales de los electrodos utilizados, es posible que las burbujas de gas formadas en los electrodos no puedan atravesar el electrodo situado por encima de donde se producen. Esto puede provocar una acumulación de gas en el electrodo superior.

55 Dado que un gas es un aislante eléctrico, estas burbujas constituyen una alta resistencia al flujo de corriente. Esta acumulación de gas reducirá la superficie electroactiva del electrodo (solo permanecerá activa la parte de la superficie del electrodo en la que no haya acumulación de gas) y aumentará considerablemente la diferencia de potencial (PD) entre los dos electrodos. Este problema se representa esquemáticamente en la Figura 15.

60 Una serie inicial de pruebas consistió en monitorizar la diferencia de potencial en el reactor, durante el procedimiento de electrólisis. La primera configuración sometida a prueba consistió en un apilamiento compuesto por un lecho de fibras de carbón activado (abajo) y una pantalla de BDD de malla con malla tupida (arriba), como en la Figura 15. La malla tupida de esta pantalla de malla tiene forma de diamante con las siguientes dimensiones: diagonal grande: 6 mm, diagonal pequeña: 3,7 mm. Esto representa un área de 0,11 cm².

65

La Figura 16 muestra los resultados obtenidos en tres pruebas diferentes realizadas con un flujo de $1000 \text{ l/m}^2/\text{h}^{-1}$, es decir, una velocidad de filtración de 1 m/h^{-1} . La Figura 17 muestra los resultados obtenidos en tres pruebas diferentes realizadas con un flujo de $5000 \text{ l/m}^2/\text{h}^{-1}$, es decir, una velocidad de filtración de 5 m/h^{-1} . Se observa un rápido aumento de la PD, debido a la retención de gas en el espacio entre electrodos, en particular por la retención en pantalla de BDD de malla tupida de las burbujas de gas formadas en el cátodo. Se observa entonces una fluctuación, debido a la liberación periódica de algunas burbujas de gas cuando se han acumulado demasiadas. Sin embargo, la PD se mantiene en general en un nivel muy alto. Tal como se observa en la Figura 17, el aumento de la velocidad de filtración no resuelve significativamente este problema. Cabe señalar que estos resultados no eran los esperados. De hecho, el tamaño de esta malla tupida sigue siendo mucho mayor que el tamaño de las (micro)burbujas generadas en los electrodos. Sin embargo, la interacción de las burbujas con la superficie del material y los fenómenos de coalescencia de las burbujas dan como resultado este efecto perjudicial para el procedimiento.

Para resolver este problema, se sometió a prueba el uso de una pantalla de BDD de malla con una malla más grande, en la Figura 18. La malla más grande de esta pantalla de malla tiene forma de diamante con las siguientes dimensiones: diagonal grande: 12,5 mm, diagonal pequeña: 7,3 mm. Esto representa una superficie libre de $0,46 \text{ cm}^2$. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 18. El uso de esta pantalla de BDD de malla con un tamaño de malla más grande evita la acumulación de burbujas en la pantalla de BDD de malla. Las burbujas de gas pueden atravesar este material sin acumularse. Por tanto, el uso de esta pantalla de malla resuelve el problema de la retención de gas cuando el material de ánodo se coloca por encima del filtro de carbón activado.

Otra serie de pruebas se refieren a otra configuración, que consiste en un apilamiento compuesto por una pantalla de BDD de malla tupida (abajo) y un lecho de fibras de carbón activado (arriba). En este caso, el principal problema es la acumulación de burbujas (formadas en la pantalla de BDD de malla) en el lecho de fibras de carbón activado. En este caso, no es posible alterar significativamente la naturaleza del lecho de fibras de carbón activado, y en particular su porosidad, porque este es el elemento clave en la etapa de adsorción. En este caso, en el que no puede modificarse la naturaleza del material, se buscó una solución en las condiciones de funcionamiento del procedimiento. Se descubrió que al aumentar el flujo de disolución de electrolito a través del filtro, era posible evitar una acumulación excesiva de burbujas en las fibras y, por tanto, un aumento demasiado grande de PD. Estos resultados se muestran en la Figura 19. Una velocidad de filtración de 1 m/h^{-1} provoca un aumento brusco de la PD y, a continuación, una fluctuación, debido a la liberación periódica de algunas burbujas de gas cuando se han acumulado demasiadas. Este funcionamiento no es viable para la aplicación del procedimiento. Sin embargo, al aumentar la velocidad de filtración hasta 5 m/h^{-1} , es posible estabilizar el aumento a un valor viable de aproximadamente 10 V. La velocidad de filtración (es decir, el flujo) de la disolución de electrolito es, por tanto, un parámetro de funcionamiento clave, que permite evitar la retención de gas en el lecho de fibras de carbón activado cuando está ubicado por encima de un contraelectrodo. Esto se explica por un aumento de la presión en el filtro, que permite el paso de burbujas de gas a través de él. Otros parámetros podrían afectar a esta presión en el filtro, tales como el grosor del lecho de carbón activado o la naturaleza (especialmente la estructura porosa) del propio lecho. La estructura porosa del lecho de carbón activado también podría alterar la presión requerida para facilitar el paso de burbujas a través del mismo.

II - Sobre la composición de la disolución de electrolito (especialmente el ajuste del pH)

Las pruebas han demostrado que el ajuste del pH de la disolución podría mejorar considerablemente la eficiencia del procedimiento.

La idea es mejorar la desorción de los compuestos adsorbidos en el cátodo, mediante repulsión electrostática durante la electrólisis. De hecho, a un pH básico, los contaminantes estarán en forma desprotonada (con carga negativa), lo que promoverá los fenómenos de repulsión electrostática cuando el filtro de carbón activado se polarice como un cátodo (potencial negativo). Al facilitar la desorción, también se mejora la eliminación de los compuestos, porque el procedimiento de electrooxidación es más eficiente desde el punto de vista energético cuando se alcanzan concentraciones más altas de compuestos orgánicos en la disolución (menos limitación por el transporte de materia).

Los resultados de las Figuras 20 y 21 muestran la evolución de la concentración de fenol y carbono orgánico total, respectivamente, durante la regeneración. Se usó un filtro de fibras de carbón activado de 10 capas. Un ánodo de tipo pantalla de BDD de malla (tamaño de malla grande) se coloca aguas abajo del filtro y otro aguas arriba. El área de la superficie de filtración fue de $19,6 \text{ cm}^2$. Se colocan un ánodo de BDD y un cátodo de acero inoxidable en el volumen de almacenamiento intermedio para la recirculación. La intensidad de corriente es de 300 mA en el volumen de almacenamiento intermedio y de 300 mA en la cámara. La velocidad de filtración de la disolución de electrolito es de 5 m/h . La disolución de electrolito contiene Na_2SO_4 50 mM y el pH se ajusta a 13 con NaOH. La etapa de adsorción se realizó con una concentración de fenol de 10 mg/l y una velocidad de flujo de 2 l/h .

Se observó un aumento en las concentraciones de fenol y carbono orgánico, cuando predominaron los fenómenos de desorción, seguido de una disminución debida a la degradación y mineralización en la disolución de los compuestos desorbidos. Los resultados de la Figura 20 muestran que la capacidad de adsorción del filtro para el fenol se restableció por completo a través de esta etapa de regeneración.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor (1) para filtrar frontalmente de manera continua un fluido que fluye mediante la adsorción de contaminantes en un filtro (2), luego la electrólisis para la regeneración del filtro (2) y la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos, incluyendo el reactor (1):

-una cámara (3), con al menos una entrada (4) que suministra un fluido a la cámara (3) y al menos una salida (5) para descargar el fluido de la cámara (3);

-medios de suministro de corriente eléctrica;

-un circuito (8) para hacer circular un fluido que va a tratarse mediante la adsorción de contaminantes en el filtro (2), para hacer pasar el fluido que va a tratarse a través de la cámara (3);

-un circuito (9) para recircular una disolución de electrolito para la electrólisis, que conecta la salida (5) a la entrada (4) y que hace pasar a través de un volumen (9a) de almacenamiento intermedio abierto para descargar las burbujas de gas generadas durante la electrólisis;

-medios de accionamiento de fluidos;

-en donde todo el fluido que va a tratarse durante la filtración, y la disolución de electrolito y los contaminantes orgánicos desorbidos durante la electrólisis, pasan sucesivamente a través de todos los elementos de la cámara (3), que incluye al menos:

-un filtro poroso (2) que tiene al menos una capa de carbón activado para adsorber contaminantes orgánicos cuando el fluido que va a tratarse fluye,

estando la(s) capa(s) conectada(s) eléctricamente a los medios de suministro de corriente eléctrica, para polarizar la(s) capa(s) solo durante la electrólisis, siendo el filtro (2) el cátodo durante la electrólisis y el paso de la disolución de electrolito y los contaminantes orgánicos desorbidos para regenerar el filtro y eliminar los contaminantes orgánicos;

-un ánodo (6), aguas arriba o aguas abajo del filtro (2), que comprende al menos una capa de material de ánodo y aberturas para hacer fluir el fluido durante la filtración y la disolución de electrolito durante la electrólisis,

estando el material conectado eléctricamente a los medios de suministro de corriente eléctrica, para polarizarlo como ánodo durante la electrólisis para la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos desorbidos del filtro (2), el ánodo (6) y el filtro (2) están colocados horizontalmente dentro de la cámara (3) colocada verticalmente del reactor, en donde el circuito (9) de recirculación asegura el flujo ascendente de la disolución de electrolito y los contaminantes orgánicos desorbidos dentro de la cámara (3) que comprende el ánodo (6) y el filtro (2), para promover la descarga de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis en el volumen de volumen intermedio (9a) del circuito (9) de recirculación; comprendiendo el reactor (1) una unidad de regulación (14) conectada a las válvulas solenoides de los circuitos de circulación (8) y recirculación (9), los medios de accionamiento de fluido y los medios de suministro de corriente eléctrica para poder establecer un modo de funcionamiento de filtración o electrólisis, mediante la acción de la unidad de regulación (14) en los circuitos de circulación (8) y recirculación (9), así como en los medios de accionamiento de fluido y en los medios de suministro de corriente eléctrica, para funcionar según dos modos:

-en modo de filtración continua del fluido que se desplaza en el circuito de circulación (8) para la adsorción de contaminantes orgánicos en el filtro (2), sin suministro de energía eléctrica, sin recirculación del fluido, o

-en modo de electrólisis, para la regeneración del filtro (2) y la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos, mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el filtro (2) utilizado como cátodo y el ánodo (6), con recirculación de manera continua de la disolución de electrolito y los contaminantes orgánicos desorbidos a través del filtro (2) y el ánodo (6) de la cámara y luego al circuito (9) de recirculación.

2. El reactor (1) según la reivindicación 1, en donde el ánodo (6) tiene un material perforado o una rejilla sobre la que se deposita el material de ánodo.

3. El reactor (1) según la reivindicación 1 ó 2, en donde cuando un electrodo colocado aguas abajo de otro con respecto a la dirección del flujo del fluido durante la regeneración es:

-el ánodo (6), entonces el ánodo (6) incluye un material perforado o una rejilla con aperturas/mallas superiores a $0,15 \text{ cm}^2$ para hacer pasar las burbujas de gas formadas durante la electrólisis; o

-el filtro (2) se usa como cátodo, luego los medios de accionamiento de fluido están configurados para permitir ejercer una presión sobre este electrodo aguas abajo para lograr el paso de las burbujas de gas formadas durante la electrólisis, a través de este electrodo aguas abajo.

4. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el reactor tiene un material de ánodo de óxido de titanio o diamante dopado con boro subestequiométrico para degradar y mineralizar compuestos orgánicos.
5. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos una capa de carbón activado está formada por fibras de carbón activado.
6. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la al menos una capa de carbón activado está formada por granos de carbón activado.
7. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cámara (3) comprende varios pares de ánodo (6)/filtro (2), montados en serie, pudiendo polarizarse las dos caras de un electrodo durante la electrólisis.
8. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde al menos un ánodo, al menos un cátodo y medios de suministro de corriente eléctrica están incluidos en el volumen (9a) de almacenamiento intermedio abierto para promover la degradación y la mineralización de los contaminantes durante la electrólisis, tal como un ánodo que comprende al menos una capa de óxido de titanio o diamante dopado con boro subestequiométrico.
9. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde los medios de accionamiento de fluido están configurados para permitir que el circuito (9) de recirculación alcance una velocidad de filtración de la disolución de electrolito a través del filtro (2) superior a 2 m/h durante la electrólisis.
10. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la unidad de regulación es capaz de invertir la dirección de circulación del flujo en el reactor entre desplazar el fluido del reactor al modo de filtración y desplazar la disolución de electrolito al modo de electrólisis.
11. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la unidad de regulación está conectada a un sensor de medición de concentración de contaminantes en la salida (5), configurándose el modo de electrólisis cuando la concentración de contaminantes supera un valor dado y configurándose el modo de filtración cuando la concentración de contaminantes desciende por debajo de un valor dado.
12. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el fluido es un gas o un líquido tal como un líquido acuoso.
13. El reactor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el reactor (1) tiene un cuerpo (12), estando montados en serie:
 - un elemento de entrada de agua,
 - una primera capa de ánodo no activa que se apoya en un primer soporte,
 - un primer elemento (11) separador no conductor, con un sello en contacto al menos en un cátodo (7), teniendo el cátodo varias capas de fibras de carbón activado porosas, un segundo elemento (11) separador no conductor, con un sello en contacto al menos en el cátodo (7),
 - una segunda capa de ánodo no activa que se apoya sobre un segundo soporte,
 - un elemento de salida de agua.
14. Un sistema (10) que comprende una pluralidad de reactores (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. El sistema (10) según la reivindicación 14, en donde los circuitos (9) para recircular el fluido de los reactores (1) están conectados para tener un volumen (9a) de almacenamiento intermedio abierto común.
16. El sistema (10) según una de las reivindicaciones 14 ó 15, en donde los reactores (1) se colocan en serie o en paralelo con respecto al flujo del fluido que va a tratarse.

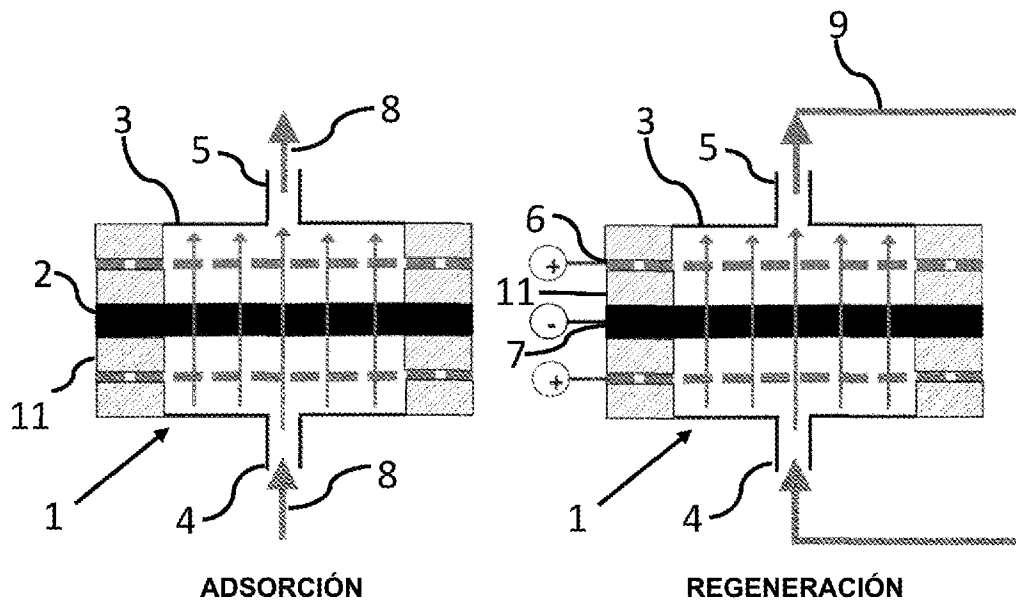


Figura 1a

Figura 1b

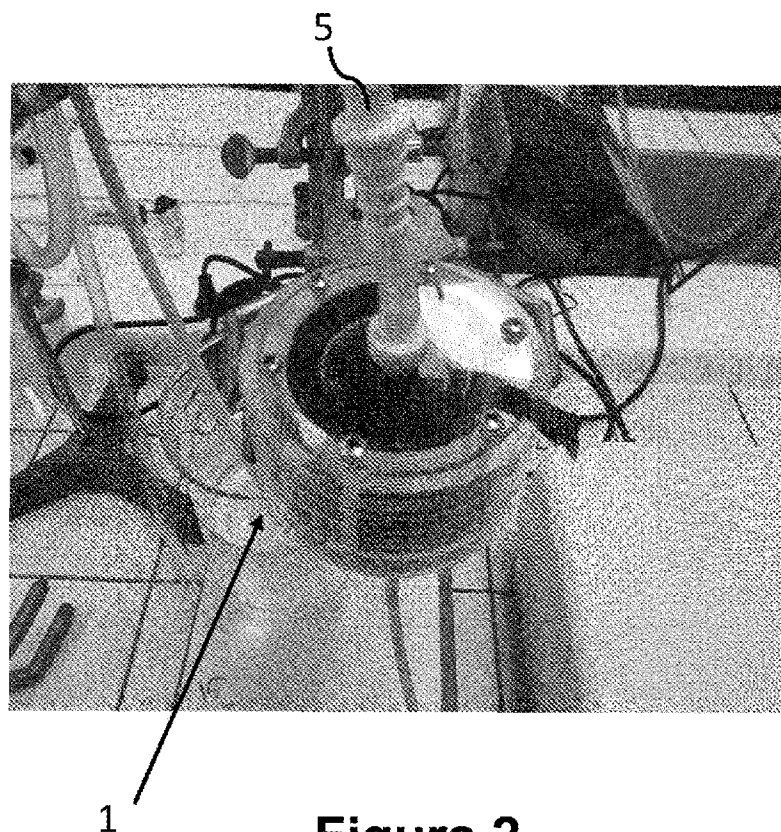
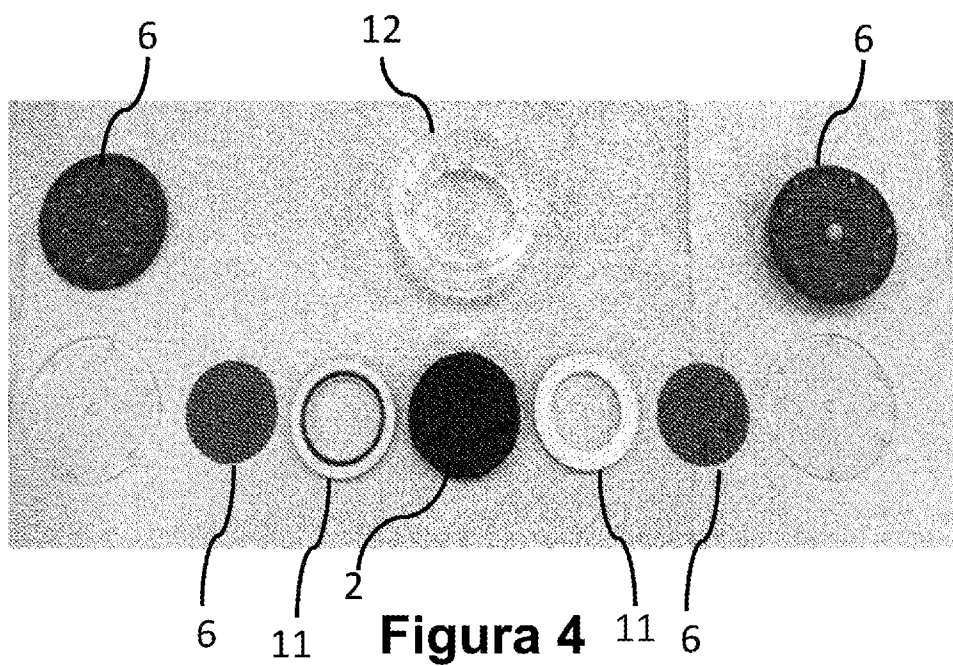
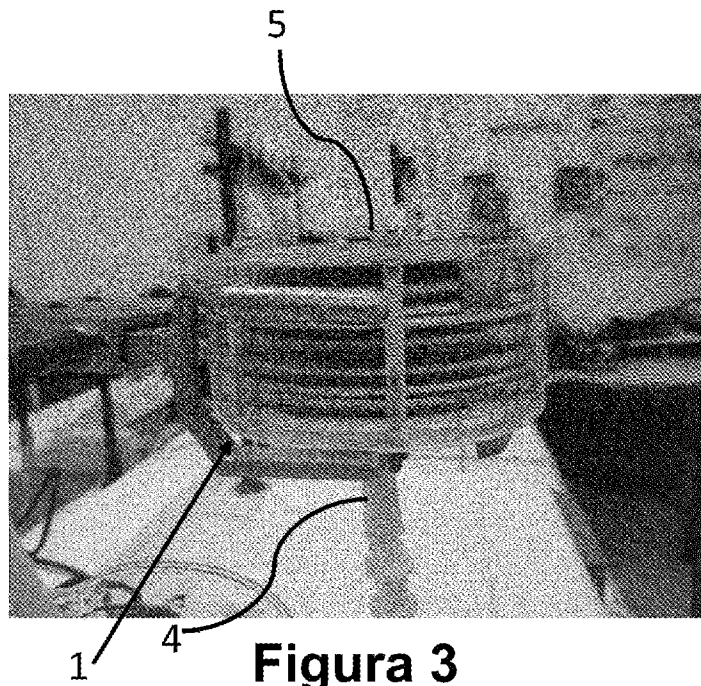


Figura 2



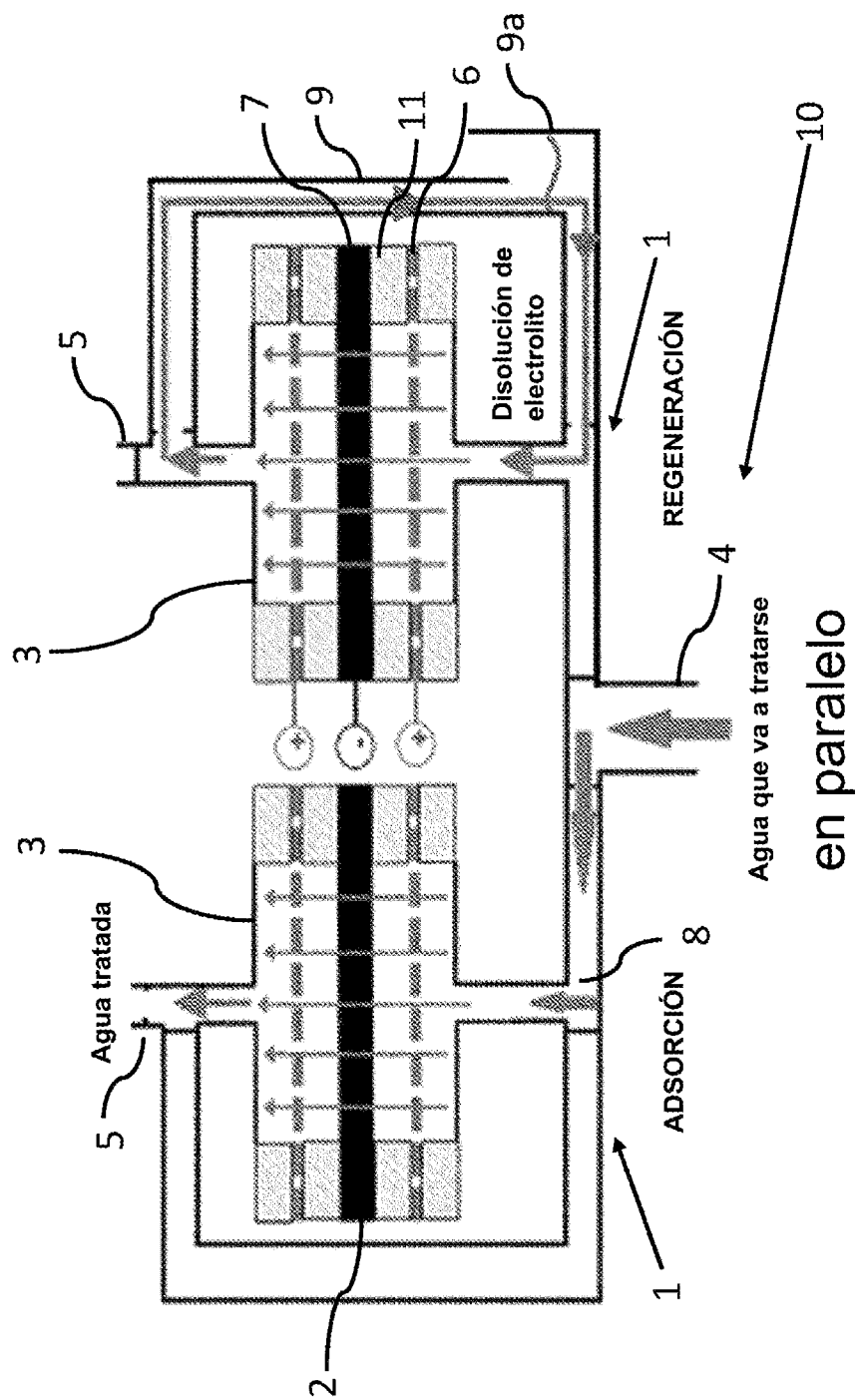


Figura 5

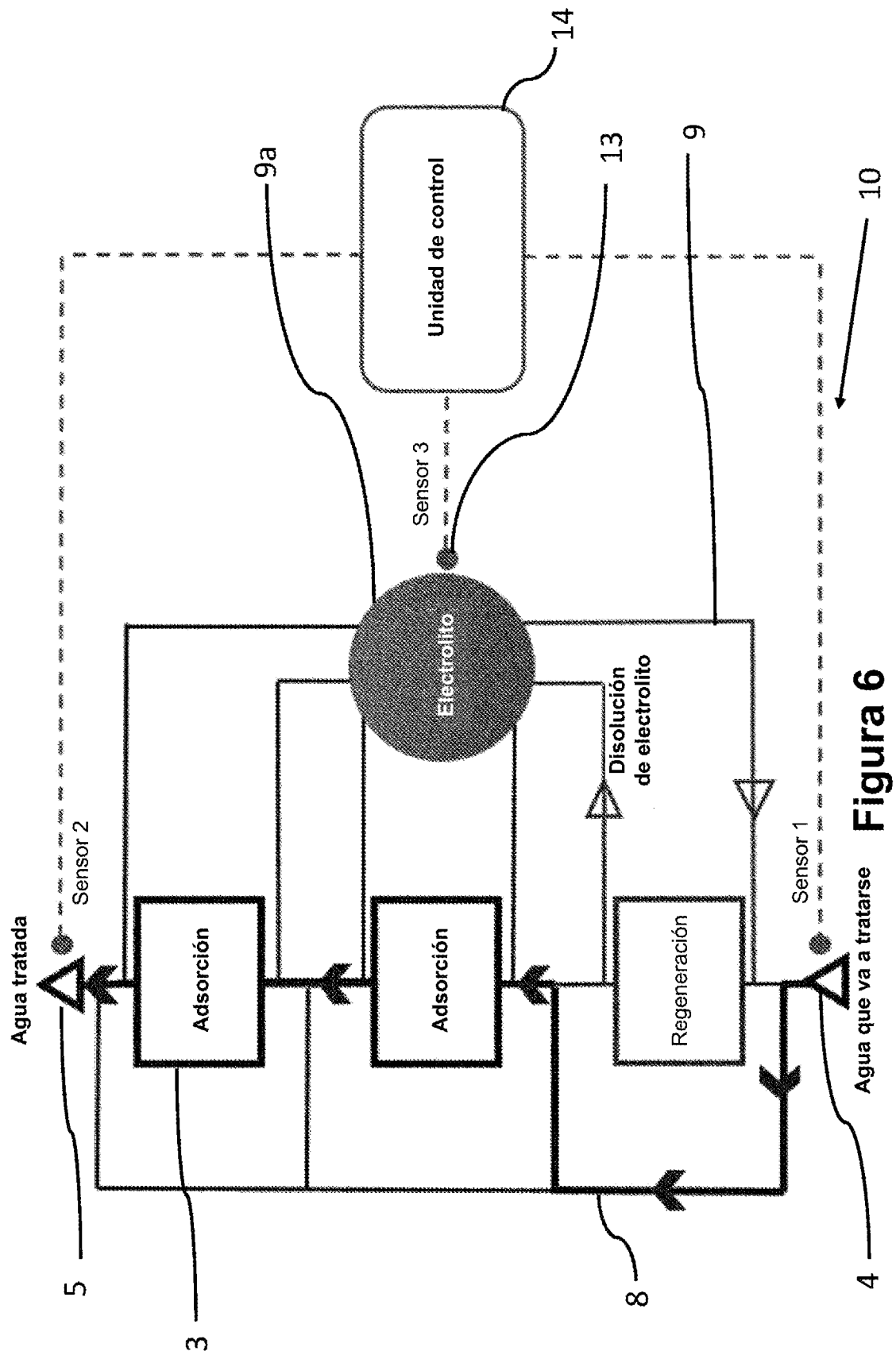


Figura 6

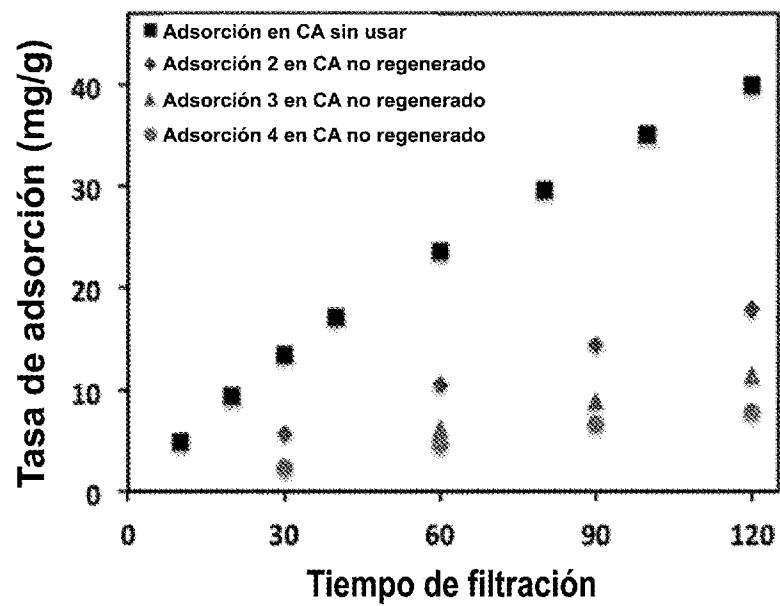


Figura 7

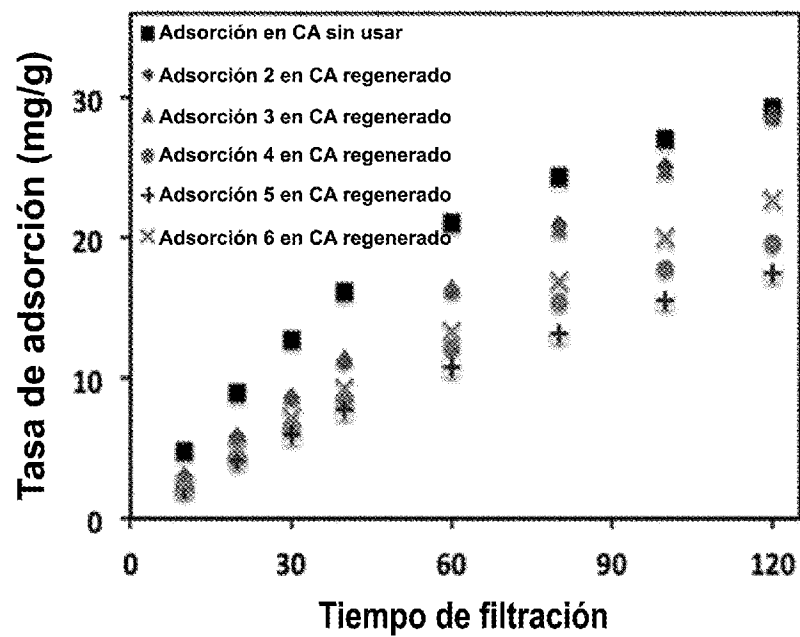


Figura 8

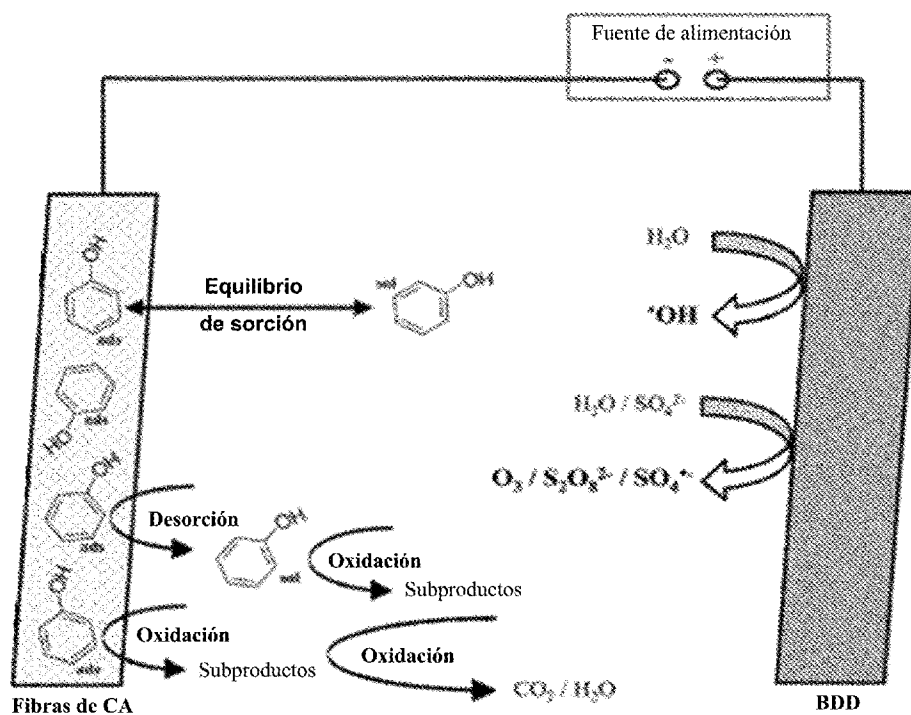


Figura 9

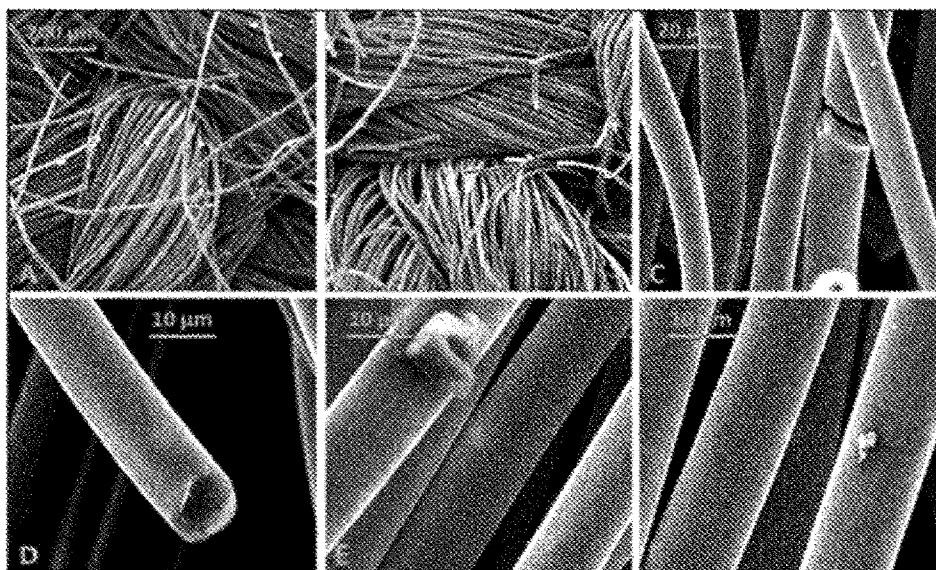
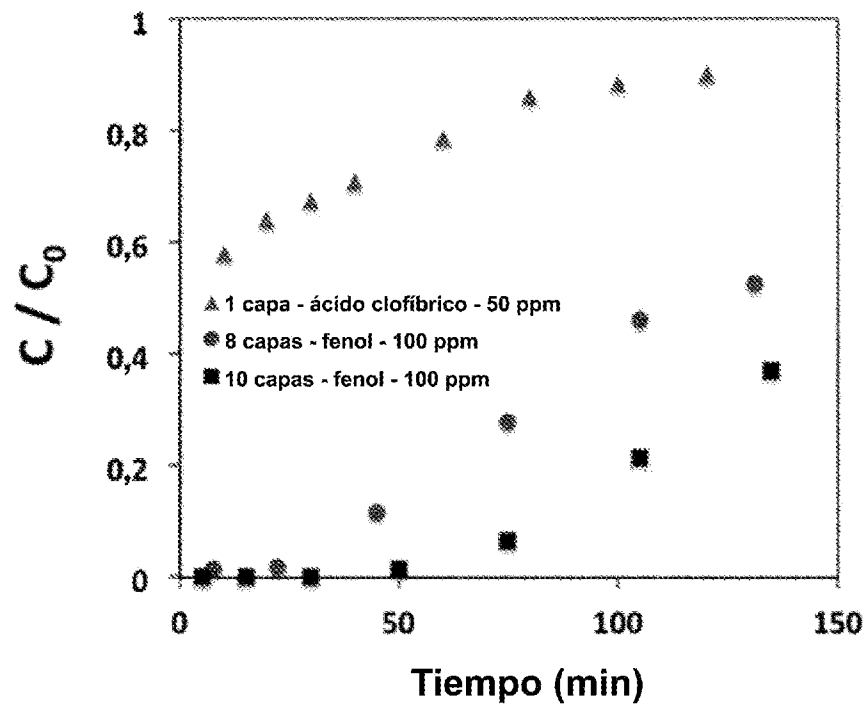
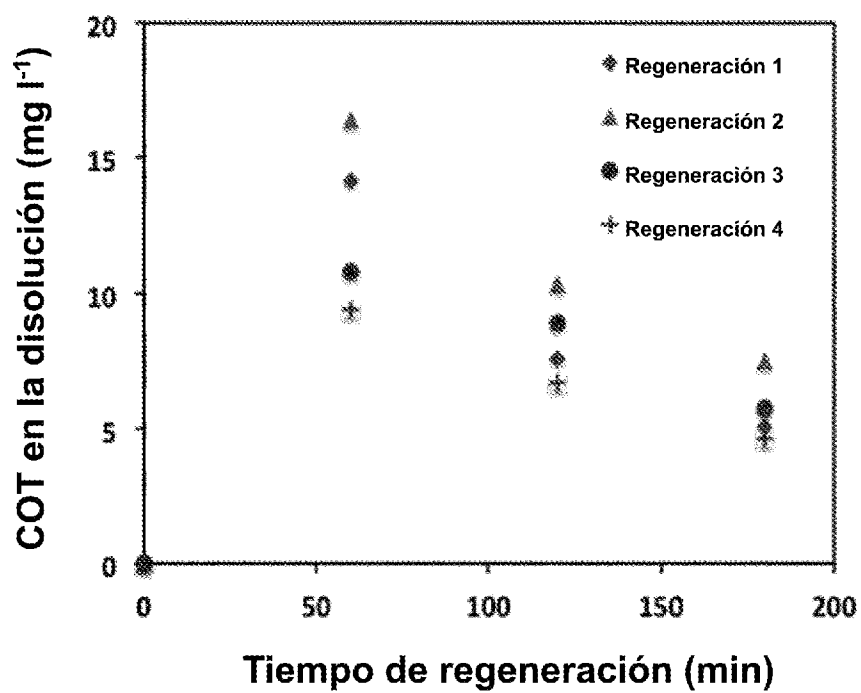


Figura 10

**Figura 11****Figura 12**

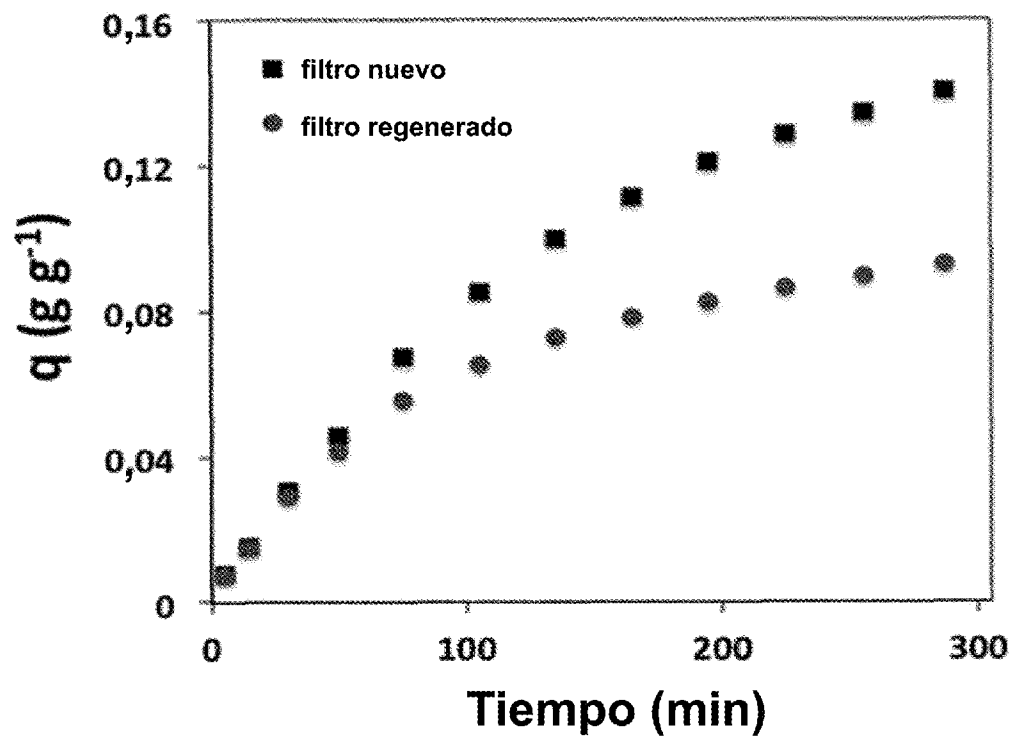


Figura 13

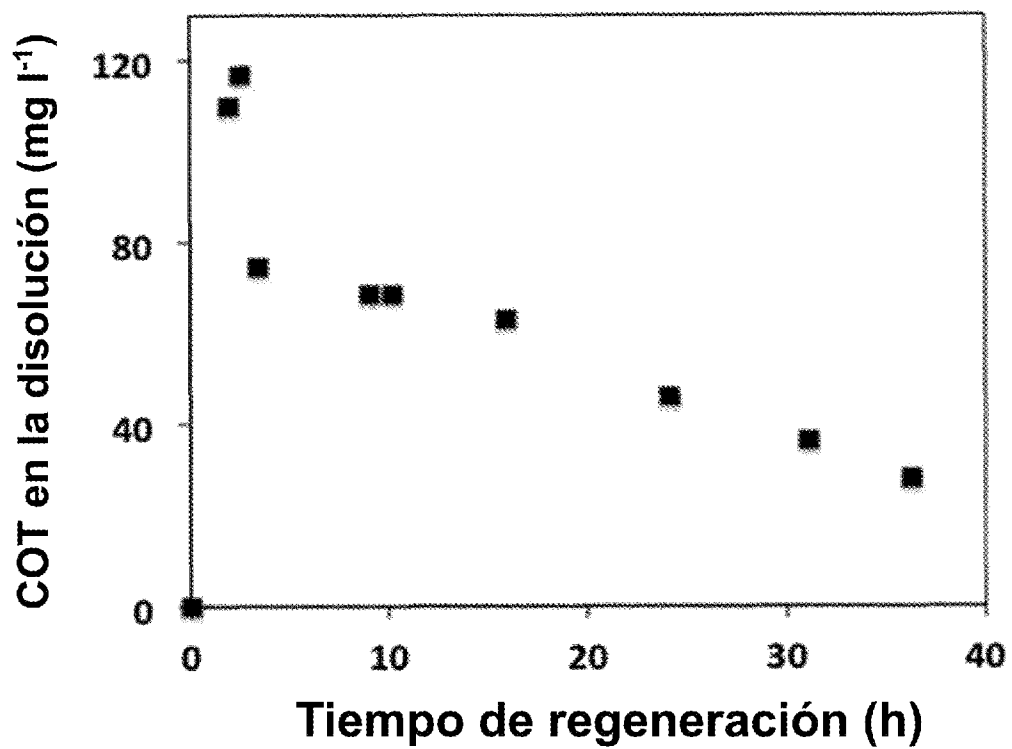


Figura 14

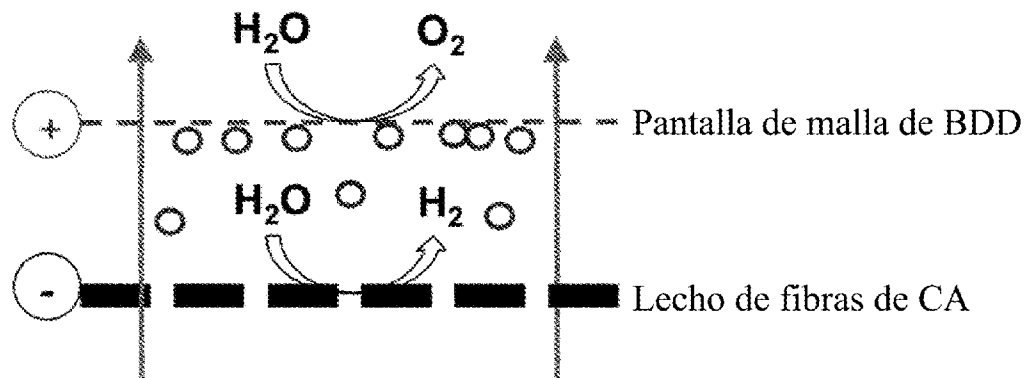


Figura 15

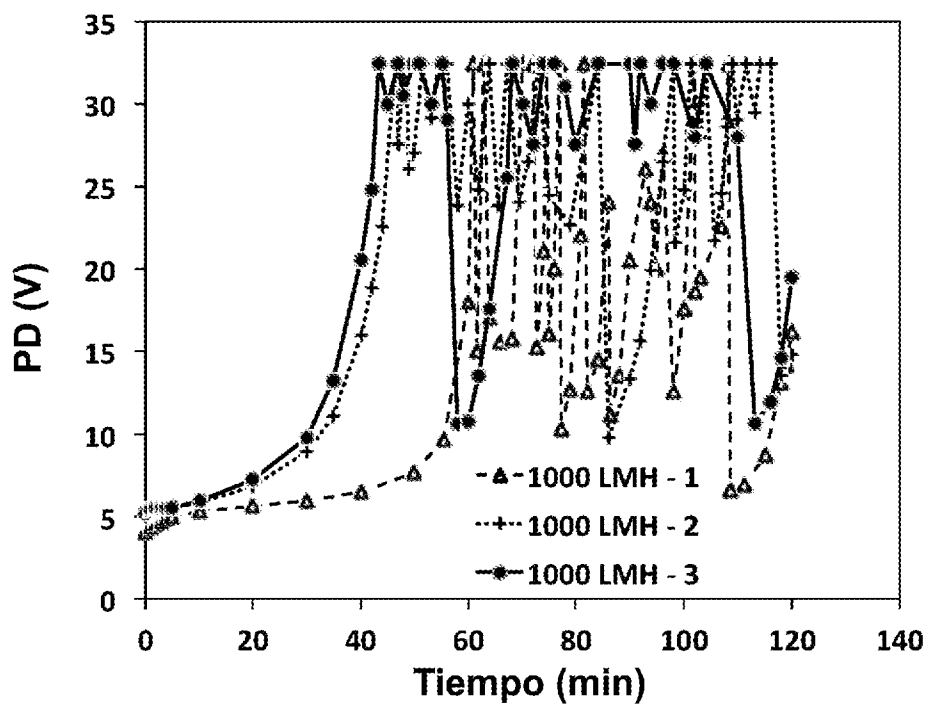


Figura 16

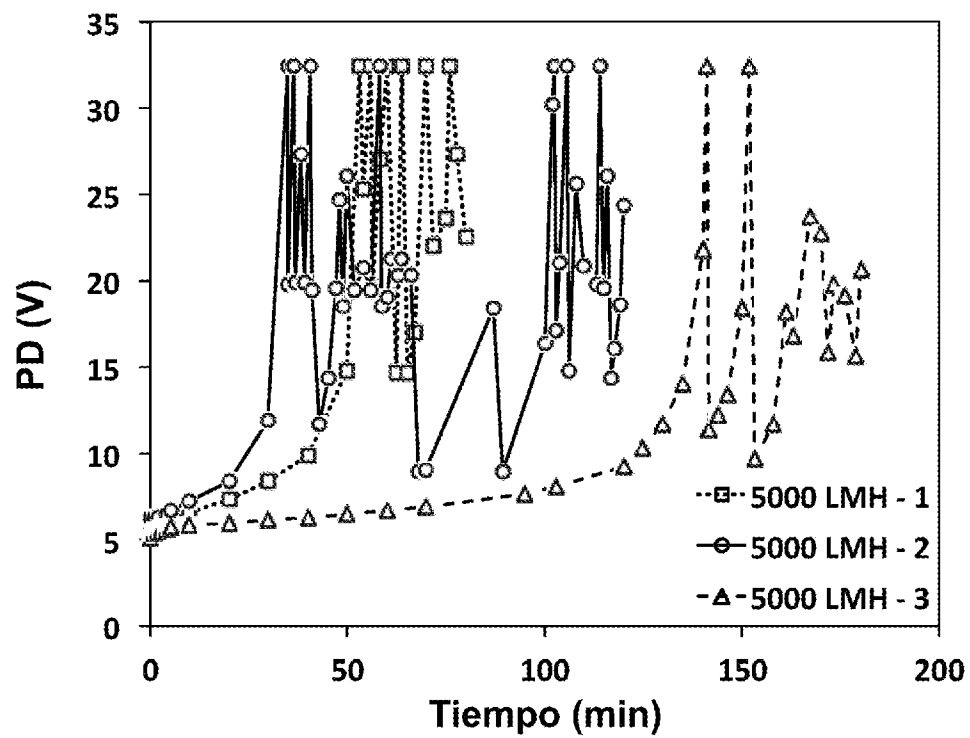


Figura 17

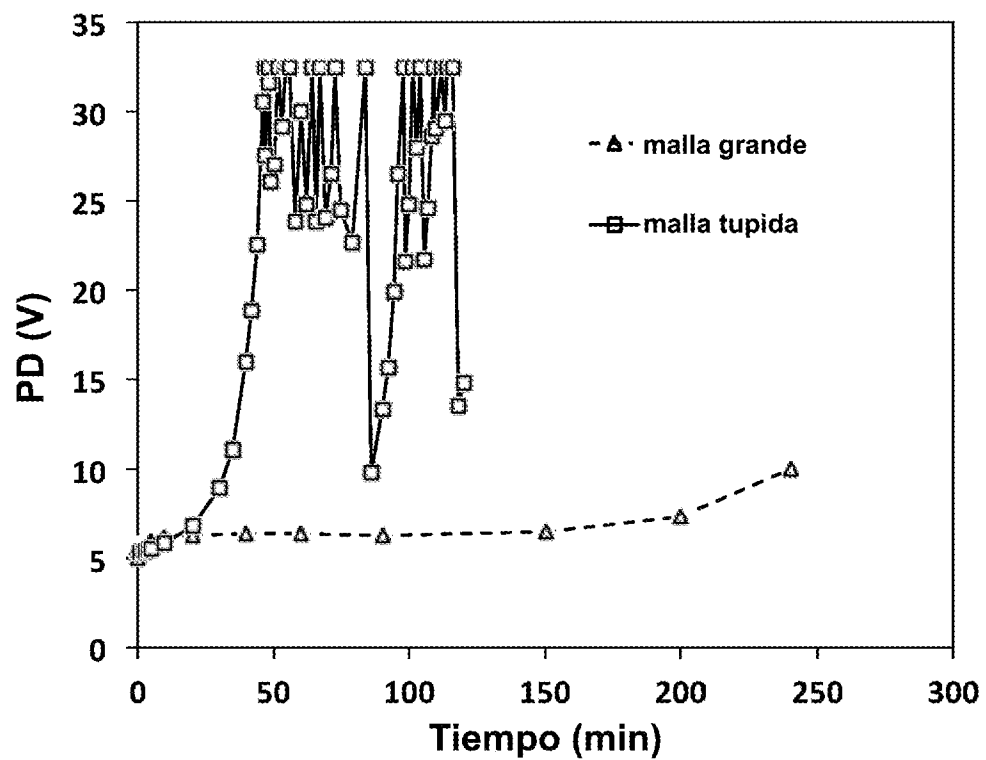
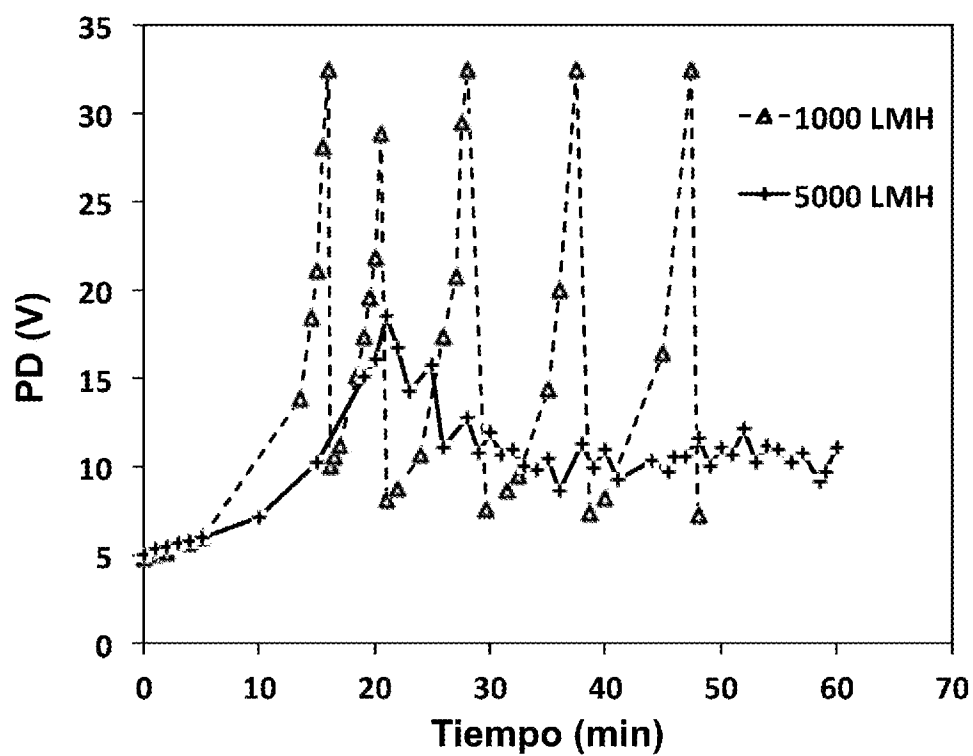
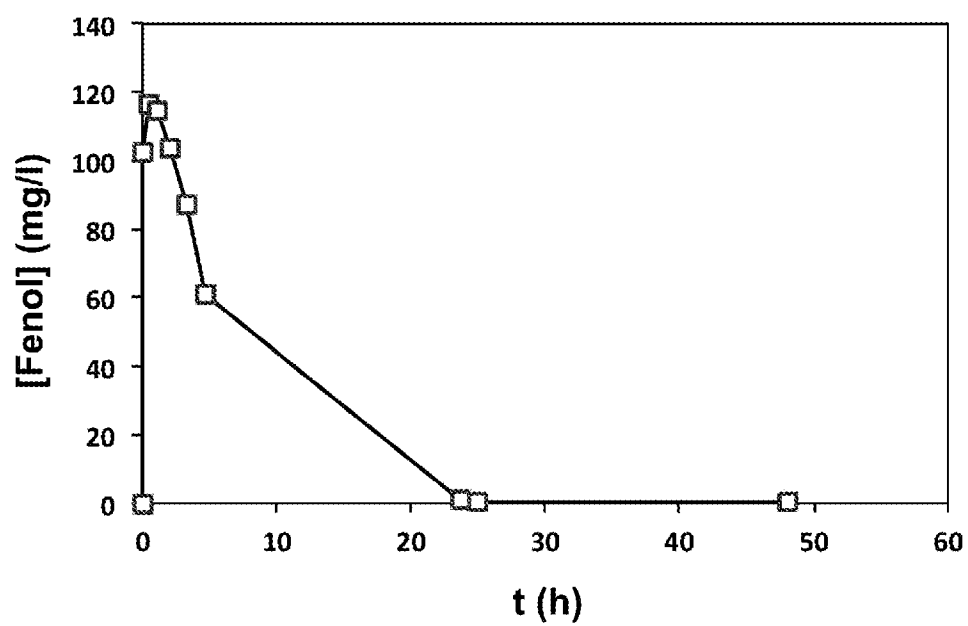


Figura 18

**Figura 19****Figura 20**

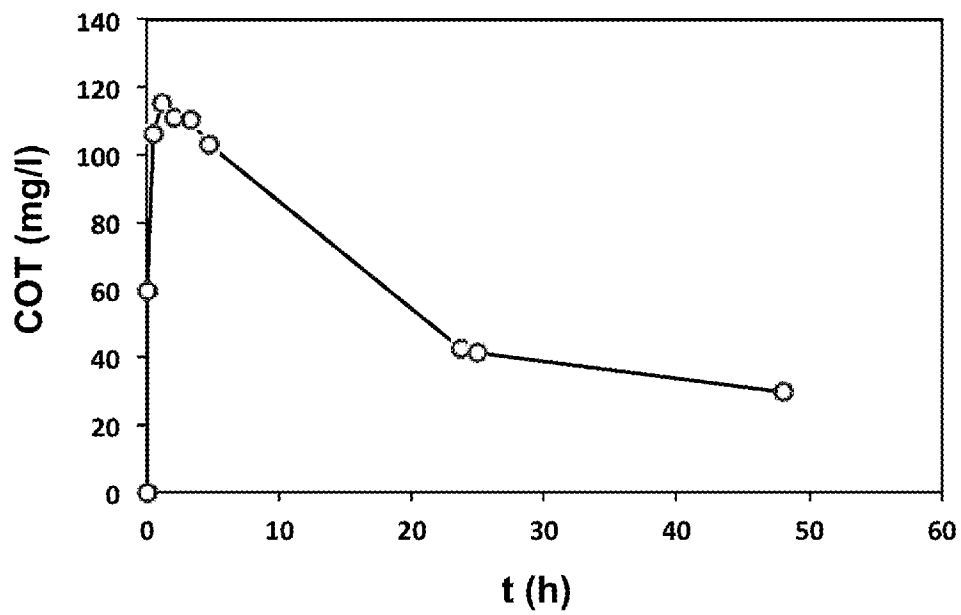


Figura 21

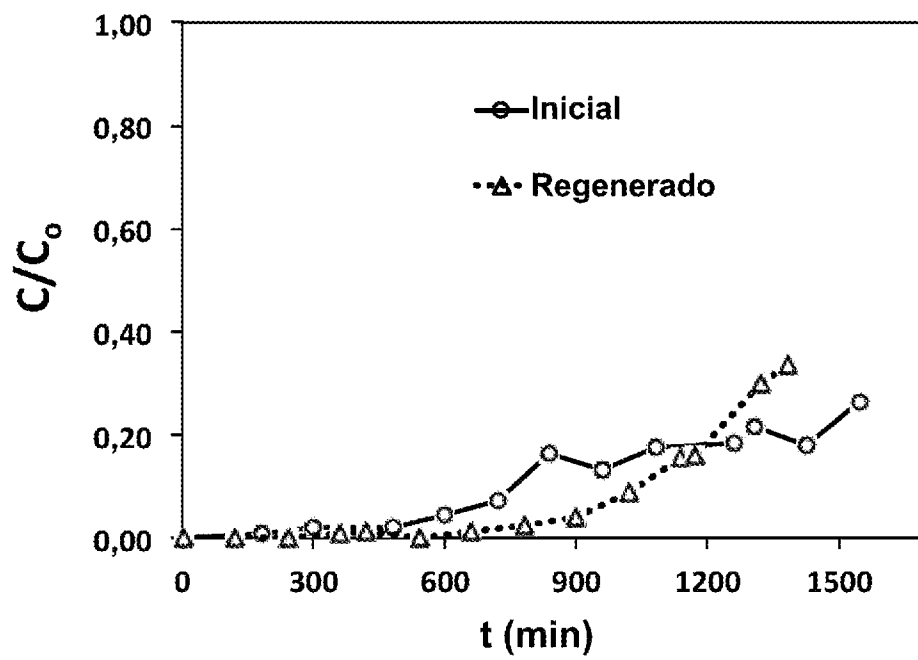


Figura 22