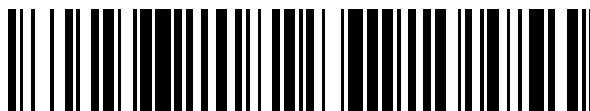


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 698**

51 Int. Cl.:

C02F 9/12	(2006.01) <i>B01J 20/20</i>	(2006.01)
C02F 1/32	(2006.01) <i>B01J 21/06</i>	(2006.01)
C02F 1/72	(2006.01) <i>B01D 63/08</i>	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01) <i>C02F 101/30</i>	(2006.01)
B01J 8/10	(2006.01) <i>C02F 101/34</i>	(2006.01)
B01D 65/02	(2006.01) <i>C02F 1/66</i>	(2006.01)
C02F 1/28	(2006.01) <i>C02F 1/70</i>	(2006.01)
C02F 1/44	(2006.01) <i>C02F 103/34</i>	(2006.01)
B01J 20/10	(2006.01)	
B01J 20/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2015 PCT/IL2015/050944**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042558**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2015 E 15842324 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3194342**

54 Título: **Un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados**

30 Prioridad:

18.09.2014 GB 201416495

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2021

73 Titular/es:

**GAVISH-GALILEE BIO APPLICATIONS LTD
(100.0%)
P.O. Box 831
11016 Kiryat Shmona, IL**

72 Inventor/es:

**RYTWO, GIORA y
DASKAL, GONEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 844 698 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

Un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general al tratamiento del efluente contaminado, en particular, a un sistema que comprende una cámara exterior, una membrana y una unidad de limpieza de membranas para la eliminación de contaminantes prioritarios en el agua.

Antecedentes de la invención

10 Los contaminantes en el agua son un problema conocido. Especialmente cuando se trata de productos químicos peligrosos, también conocidos como "contaminantes prioritarios", que son perjudiciales para la salud humana y/o el medio ambiente. Las técnicas habituales que se utilizan para eliminar dichos contaminantes del agua a menudo dan como resultado la creación de un lodo contaminado, que debe eliminarse como residuo peligroso.

15 Por otro lado, el procedimiento de degradación fotocatalítica podría permitir la mineralización completa del contaminante con una descarga nula de residuos peligrosos. Sin embargo, los dispositivos actuales que realizan dichos procedimientos de degradación fotocatalítica suelen tener una baja eficiencia debido a problemas técnicos que dificultan el contacto eficiente entre: (i) el contaminante, (ii) la luz y (iii) el catalizador. El sistema de la presente invención tiene como objetivo optimizar dicho contacto y permitir la fotodegradación mientras el efluente contaminado fluye continuamente a través del sistema.

20 Los procedimientos de oxidación avanzados (POA) han demostrado ser uno de los procedimientos más eficaces para el tratamiento del agua (He, 2008). En general, los POA se basan en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas (es decir, H_2O_2 , $OH\cdot$, $O_2\cdot^-$, O_3 , etc.) para realizar la mineralización de compuestos orgánicos refractarios y otros contaminantes. Entre los POA, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado su eficiencia para degradar un amplio intervalo de compuestos orgánicos refractarios en compuestos biodegradables y, en algunos casos, incluso produce una mineralización completa en dióxido de carbono y agua.

25 El fotocatalizador más ampliamente aplicado en el tratamiento de aguas es Degussa P-25 TiO_2 , que consiste en un 80% de anatasa y un 20% de rutilo con una superficie de $50\text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, se pueden utilizar muchos otros óxidos metálicos, semiconductores o minerales, tales como ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP y ZnS , minerales arcillosos, zeolitas, arcillas con pilares e incluso arcillas con pilares a base de pilares de TiO_2 .

30 La eficacia de la fotocatalisis se debe a una serie de reacciones oxidativas/reductoras en cadena que se producen en la superficie activada por fotones. Por ejemplo, la energía del fotón ($h\nu$) para TiO_2 debe ser mayor o igual que la energía de banda prohibida de TiO_2 (generalmente 3,2 eV para anatasa o 3,0 eV para rutilo), lo que hace que el electrón solitario se fotoexcite a la banda de conducción vacía en femtosegundos. La excitación fotónica deja atrás una banda de valencia vacía sin llenar, creando así el par electrón-hueco. Se postula que la siguiente serie de reacciones oxidativas/reductoras en cadena incluye varias etapas (según Chong y col., 2010): (1) fotoexcitación, (2) atrapamiento del portador de carga de un electrón, (3) atrapamiento del portador de carga de un "hueco", (4) recombinación de huecos de electrones que incluye la liberación de calor, (5) captación de electrones fotoexcitados que forman superóxido, (6) oxidación de hidroxilos que forman radicales hidroxilo ($OH\cdot$), que se considera un potente agente degradante, (7) fotodegradación por $OH\cdot$, (8) ataques directos de fotóforos que forman productos intermedios o de degradación final, (9) protonación de superóxidos que forman radicales hidroperoxilo ($HO_2\cdot$), (10) combinaciones de radicales hidroperoxilo con electrones que forman $HOO\cdot^-$, y (11) reacción $HOO\cdot^-$ con protones que forman peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

35 Por lo tanto, los procedimientos de fotodegradación forman especies químicas muy activas, que son capaces de realizar la oxidación rápida y eficazmente sobre otras moléculas, tales como los contaminantes orgánicos. La capacidad para inducir la serie de reacciones reductoras/oxidativas descritas anteriormente para realizar la fotocatalisis de manera eficiente depende de la presencia de captadores de electrones que impiden la etapa (4) y la recombinación de electrones y huecos. Por lo tanto, la presencia de oxígeno disuelto en el agua es esencial para permitir la etapa (5) y las posteriores etapas de oxidación/reducción.

45 Cuando se preparan dispositivos operativos basados en POA, se debe considerar el procedimiento de fotocatalisis heterogéneo general. Este procedimiento general se puede dividir en cinco etapas independientes (según Hermann, 1999): (1) transferencia de los reactivos en la fase fluida a la superficie; (2) adsorción de al menos uno de los reactivos a dicha superficie; (3) reacción en la fase adsorbida; (4) desorción del producto o productos; y (5) eliminación de los productos resultantes de la región de la interfaz. Dado que las etapas de transferencia de masa (1) y (5) se pueden controlar fácilmente, mejorar el contacto entre los compuestos y los catalizadores (es decir, las etapas 2-4) es esencial para inducir un procedimiento más rápido. Esto se puede hacer dispersando el catalizador en un gran volumen de efluente contaminado. Sin embargo, la absorción de los fotones simultáneamente con la absorción del contaminante en el catalizador es crucial para el procedimiento, y, por lo tanto, debe suministrarse luz al efluente que contiene catalizador para aumentar la velocidad del procedimiento.

Los reactores fotocatalíticos para el tratamiento de agua se clasifican en dos configuraciones principales: (1) reactores con partículas de fotocatalizador en suspensión; y (2) reactores con fotocatalizador inmovilizado sobre un portador inerte. La segunda configuración permite una operación continua relativamente más simple, mientras que la primera configuración requiere una unidad de separación adicional para la recuperación de las partículas de fotocatalizador. Dado que el factor limitante para ambos tipos de reactores es el contacto entre (i) el efluente; (ii) el catalizador; y (iii) la luz, un reactor fotocatalítico de tipo suspensión de la primera configuración podría producir velocidades más altas. Sin embargo, como se indicó anteriormente, dicho reactor fotocatalítico de tipo suspensión también requiere una etapa adicional de separación de las partículas de fotocatalizador. Aunque este problema puede superarse mediante el uso de tanques de sedimentación, el dispositivo/sistema también requiere el uso de coagulantes y floculantes para precipitar las partículas de fotocatalizador (Pozzo y col., 2000).

Otra solución conocida es la aplicación de procedimientos híbridos de fotocatalisis/membrana, conocidos como "reactores de membrana fotocatalítica" (RMF) (Meng y col., 2005). Los RMF pueden estar basados en catalizadores inmovilizados, de modo que la fotocatalisis se produzca en la superficie de las membranas o en sus poros. Sin embargo, en funcionamiento continuo, debe usarse un retrolavado intermitente para retardar el ensuciamiento de la membrana, donde uno de los principales ensuciamientos de la superficie de la membrana es el catalizador mismo. Por consiguiente, se requiere un enjuague secuencial con agua e hipoclorito de sodio para recuperar parcialmente la permeabilidad de la membrana.

Una configuración adicional sugerida para obtener las ventajas de la suspensión fotocatalítica por un lado mientras permite una separación eficiente de la suspensión por otro lado, es el uso de "destilación por membrana" (DM), que es un procedimiento de evaporación de los componentes volátiles de alimentación a través de una membrana hidrófoba porosa (Mozia y col., 2005).

El sistema Photo-Cat™ (fabricado por Purifies Inc., Ontario, Londres, y cubierto por las patentes estadounidenses n.º 5,462,674, 5,554,300, 5,589,078, 6,136,203 y 6,215,126) es un ejemplo de un reactor de fotocatalisis de tipo suspensión. En este sistema, la corriente de agua pasa a través de una bolsa de prefiltro y un filtro de cartucho antes de mezclarse con una corriente de suspensión de nanopartículas de TiO₂. A continuación, la corriente mixta pasa a través de un reactor con 32 lámparas UV alineadas en serie, que se pueden controlar individualmente para la calidad variable del agua. Una unidad de recuperación de TiO₂ de membrana cerámica de flujo cruzado se hibrida aguas abajo del reactor para eliminar el catalizador de la corriente de flujo, permitiendo que salga el agua tratada. La corriente de TiO₂ se recicla y se vuelve a mezclar con una corriente de suspensión de TiO₂ fresca que entra en la corriente del reactor (Chong y col., 2010). Para evitar incrustaciones, cada 60 segundos la unidad de recuperación de TiO₂ se somete a pulsos de aire de retorno durante 0,5 segundos. Una pequeña cantidad del flujo, que contiene todo el TiO₂ rechazado, se devuelve al agua sin tratar en la suspensión de TiO₂. Sin embargo, cuando se probó, el sistema Photo-Cat™ mostró eficiencias similares tanto para el modo de membrana del reactor fotocatalítico como para el modo fotocatalítico regular (Benotti y col., 2009). Otros sistemas que implican un reactor de fotocatalisis de tipo suspensión se conocen de Sun D. D. y col. "Photocatalytic degradation of E. coliform in water" (Water Research, vol. 37, n.º 14, 2003), el documento WO 2012/059746, el documento JP 2003 265936 o el documento US 8343359 B1.

En vista de lo anterior, el principal objeto de la presente invención es desarrollar un dispositivo para la degradación fotocatalítica eficaz de contaminantes, permitiendo un amplio contacto entre el catalizador, el contaminante y los fotones (luz). Este objeto de la invención, así como otros objetos, resultarán evidentes para los expertos en la materia cuando se lea la siguiente descripción detallada de la invención junto con los dibujos y reivindicaciones adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La invención se entenderá mejor al leer la siguiente descripción no limitativa de determinadas realizaciones de la invención, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

Las figuras 1A-B ilustran una estructura general de un sistema de tratamiento de efluentes contaminados según la invención: **(A)** vista posterior y **(B)** vista frontal.

Las figuras 2A-B ilustran una posibilidad del sistema de limpieza de membranas del sistema de tratamiento de efluentes contaminados de la invención: **(A)** una vista en sección transversal tridimensional; y **(B)** una vista en sección lateral.

Las figuras 3A-C son gráficos que muestran los resultados de una reacción de fotodegradación de colorante verde rápido en función del tiempo, mientras se aplica luz UV en presencia o ausencia del catalizador TiO₂ ("cat" o "no", respectivamente). Las líneas de puntos representan una regresión lineal para cada curva: **(A)** es una reacción de 0° orden; **(B)** es una reacción de 1° orden; y **(C)** es una reacción de 2° orden.

Las figuras 4A-C son gráficos que muestran los resultados de la reacción de fotodegradación del ácido pícrico en función del tiempo, mientras se aplica luz UV en presencia o ausencia del catalizador TiO₂ ("cat" o "no", respectivamente). Las líneas de puntos representan la regresión lineal para cada curva: **(A)** es una reacción de 0° orden; **(B)** es una reacción de 1° orden; y **(C)** es una reacción de 2° orden.

Las figuras 5A-C son gráficos que muestran los resultados de la reacción de fotodegradación de acetaminofén

(paracetamol): las líneas cuadradas representan la reacción en presencia del catalizador (TiO_2) cuando se burbujea aire al líquido ("cat"); las líneas de triángulos representan la reacción sin la adición de aire ("sin aire"); y las líneas de diamantes representan la reacción sin el catalizador "no". **(A)** es una reacción de 0° orden; **(B)** es una reacción de 1° orden; y **(C)** es una reacción de 2° orden.

5 **La figura 6** es un gráfico que muestra los resultados de la reacción de fotodegradación de acetaminofén sin catalizador ("no") o en presencia del catalizador TiO_2 ("cat") o el catalizador hectorita ("hectorita"). Las líneas de puntos representan la regresión lineal para cada curva ajustada a una reacción de 0° orden.

10 **Las figuras 7A-C** son gráficos que muestran los resultados de la reacción de fotodegradación de cloranfenicol en función del tiempo, mientras se aplica luz UV en presencia o ausencia del catalizador TiO_2 ("cat" o "no", respectivamente). Las líneas de puntos representan la regresión lineal para cada curva: **(A)** es una reacción de 0° orden; **(B)** es una reacción de 1° orden; y **(C)** es una reacción de 2° orden.

15 **La figura 8** es un gráfico que muestra los resultados de la medición por cromatografía líquida-espectrometría de masas (LCMS, por sus siglas en inglés) de una reacción de fotodegradación de acetaminofén en presencia del catalizador TiO_2 con burbujeo de aire en el líquido. La línea recta representa la regresión lineal ajustada a una reacción de 0° orden.

La figura 9 es un gráfico que muestra los resultados de la medición por LCMS de una reacción de fotodegradación de ácido pícrico en presencia del catalizador TiO_2 con burbujeo de aire en el líquido. La línea recta representa la regresión lineal ajustada a una reacción de 2° orden.

20 **La figura 10** es un gráfico que muestra los resultados de una medición de carbono orgánico total (COT) de la reacción de fotodegradación de cloranfenicol en presencia o ausencia del catalizador TiO_2 ("cat" o "no", respectivamente). *LDD* significa límite de detección.

Las figuras 11A-C son gráficos que muestran la concentración relativa de acetaminofén **(A)**, ácido pícrico **(B)** y cloranfenicol **(C)** en el efluente tratado a lo largo del tiempo.

25 **La figura 12** es un esquema que ilustra el procedimiento de fotodegradación del agua contaminada utilizando el sistema de la invención.

La figura 13 es un gráfico que muestra la relación de la concentración de EB (C_{EB}) respecto a su concentración inicial ($C_{EB,0}$) función del tiempo. La concentración Inicial de sorbente es $0,02 \text{ g l}^{-1}$ y $C_{EB,0} = 1 \text{ } \mu\text{M}$: ■ - AC filtrado; □ - AC in situ; línea discontinua - AC calculado; ◆ - M100 filtrado; ◇ - M100 in situ; línea llena - M100 calculado. Lo siguiente indica una concentración inicial de sorbente de 1 g l^{-1} , y $C_{EB,0} = 100 \text{ } \mu\text{M}$: * - AC filtrado, X - M100 filtrado.

30 **La figura 14** es un gráfico que muestra la relación de la concentración de TCP (C_{TCP}) respecto a la concentración inicial ($C_{TCP,0}$) en función del tiempo. La concentración Inicial de sorbente es $0,25 \text{ g l}^{-1}$ y $C_{TCP,0} = 20 \text{ } \mu\text{M}$: ■ - AC filtrado; ◆ - M100 filtrado; línea discontinua - AC calculado; línea llena - M100 calculado.

35 **La figura 15** es un gráfico que muestra las isothermas de adsorción de 2,4,5-triclorofenol (cuadrados llenos), 2-clorofenol (rombo), ácido pícrico (círculos), 4-nitrofenol (cuadrados transparentes), fenol (triángulos llenos) y naftaleno (triángulos transparentes) sobre montmorillonita previamente adsorbida con CV hasta el 100% de la CIC.

La figura 16 es un gráfico que muestra las isothermas de adsorción de 2,4,5-triclorofenol en carbón activado Sigma C4386 (cuadrados llenos), carbón activado Chemviron 9107 (rombo), carbón activado en polvo Lyrad (triángulos), carbón activado Lyrad HL820 (asteriscos) y montmorillonita previamente adsorbida con CV hasta el 100% de la CIC (cuadrados transparentes). Todos los sorbentes se añadieron al 0,05%, excepto Lyrad HL820 al 0,1%.

40 **La figura 17** es un gráfico que muestra los resultados de los experimentos en columna: curva de ruptura de la solución PA $0,1 \text{ mM}$, en función de la cantidad de volúmenes de poros. Las columnas de control (cuadrados) contienen arena y 2% de arcilla bruta. Las columnas de arcilla orgánica (rombo) contienen arena y 2% de arcilla orgánica CV como función.

45 **La figura 18** es un gráfico que muestra los resultados de las isothermas de adsorción de 2,4,5-triclorofenol (cuadrados llenos), 2-clorofenol (rombo), 4-nitrofenol (cuadrados transparentes), fenol (triángulos llenos) y naftaleno (triángulos transparentes) sobre montmorillonita previamente adsorbida con TPP hasta el 80% de la CIC.

La figura 19 es un esquema general de experimentos por lotes secuenciales, (a) ciclo de purificación básico, (b) eliminación de adsorbente saturado e introducción de suspensión de adsorbente "fresca".

Descripción detallada de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar un sistema y procedimiento de purificación de un efluente contaminado, tal como agua contaminada, como se define en la reivindicación 1.

Según el sistema de la invención, el efluente contaminado se hace pasar a través de una cámara de flujo **10** mientras

se mezcla con una suspensión de purificación.

El sistema de tratamiento de efluentes contaminados de la invención comprende entre otras características:

a. una cámara exterior **10** para tratar el efluente contaminado en mezcla con una suspensión de purificación que comprende partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas, o una mezcla de los mismos, comprendiendo dicha cámara exterior **10**:

(i) una unidad de agitación que consiste en un motor **11** y medios de agitación **16**, para mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación para evitar que dichas partículas se hundan sin causar turbulencia;

(ii) una membrana **22** ubicada en la parte superior de la cámara exterior **10** a través de la cual pasa el efluente tratado, mientras que evita que dichas partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas salgan de la cámara exterior **10** junto con el efluente tratado;

(iii) un sistema de limpieza de membranas **14** para retirar y recoger dichas partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas acumuladas en la membrana **22**, y volver a introducir dichas partículas de regreso al fondo de la cámara exterior **10**, dicho sistema de limpieza de membranas **14** comprende:

(1) medios de succión **24** para eliminar las partículas acumuladas en la membrana **22** mediante la creación de un vacío que succiona las partículas de catalizador y/o arcillas orgánicas que se acumulan en la membrana;

(2) un motor para hacer girar dichos medios de succión **24** a través de dicha membrana **22**; y

(3) medios de recogida **23** para recoger las partículas extraídas, que están conectados de forma fluida a (a) dichos medios de succión **24**; y (b) un tubo para transferir las partículas recogidas;

(iv) al menos una entrada **18, 20** ubicada en el fondo de la cámara exterior **10**, desde la cual el efluente contaminado y/o la suspensión de purificación entran en la cámara exterior **10**;

(v) entrada o entradas opcionales **21** para añadir compuestos auxiliares en la cámara exterior **10**;

(vi) abertura opcional para contener sensores que monitorean el rendimiento del sistema; y

(vii) una salida **13** en la parte superior de la cámara exterior **10** desde la cual el efluente tratado sale de la cámara exterior **10**; y

b. un sistema de control informatizado para controlar la velocidad de flujo tanto del efluente como de la suspensión de purificación, y monitorear el nivel de contaminante o contaminantes en el efluente tratado.

En una realización específica, el sistema anterior comprende además una cámara interior ubicada dentro de la cámara exterior **10** donde dicha cámara interior es transparente y está diseñada para contener una lámpara **15**.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un sistema y procedimiento para la degradación fotocatalítica del efluente contaminado, tal como agua contaminada, y para la mineralización completa de contaminantes prioritarios en dicho efluente contaminado. Según el sistema de la invención, el efluente contaminado se hace pasar a través de una cámara de flujo exterior **10** mientras se mezcla con una suspensión de catalizador o catalizadores. A continuación, la mezcla que fluye se expone de manera uniforme y continua a la luz UV emitida por una lámpara **15**, tal como una lámpara UV, ubicada en una cámara interior. La luz UV inicia los procedimientos fotocatalíticos que resultan en la producción de especies transitorias altamente reactivas que interactúan con los contaminantes en el efluente para mineralizarlos.

Como se mencionó anteriormente, el sistema y procedimiento de tratamiento de efluentes contaminados según la invención está destinado a eliminar los contaminantes prioritarios del efluente contaminado, tal como agua contaminada, mediante la degradación fotocatalítica y la mineralización de contaminantes en el efluente, tal como los contaminantes prioritarios, al permitir contacto masivo entre el contaminante o contaminantes, el catalizador o catalizadores y los fotones (es decir, la luz).

Un objeto de la presente invención es proporcionar un sistema y procedimiento eficiente, rentable y de bajo coste para la fotodegradación continua de contaminantes, tales como contaminantes orgánicos e inorgánicos.

En determinadas realizaciones, el sistema de tratamiento de fotocatalisis de efluentes contaminados de la invención comprende:

(i) una cámara exterior **10** para tratar el efluente contaminado en mezcla con una suspensión de purificación que comprende partículas de uno o más catalizadores, comprendiendo dicha cámara exterior **10**:

(a) una unidad de agitación que consiste en un motor **11** y medios de agitación **16**, tales como varillas, para mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación para evitar que las partículas se hundan sin causar

turbulencia;

(b) una membrana **22** ubicada en la parte superior de la cámara exterior **10** a través de la cual pasa el efluente tratado, mientras que evita que dichas partículas de catalizador salgan de la cámara exterior **10** junto con el efluente tratado;

5 c) un sistema de limpieza de membranas **14** para retirar, recoger y volver a introducir las partículas de catalizador acumuladas en la membrana **22** de regreso al fondo de la cámara exterior **10**, comprendiendo dicho sistema de limpieza de membranas **14**:

10 (1) medios de succión **24** para eliminar las partículas de catalizador acumuladas en la membrana **22** mediante la creación de un vacío que succiona las partículas de catalizador y/o arcillas orgánicas que se acumulan en la membrana;

(2) un motor para hacer girar dichos medios de succión **24** a través de dicha membrana **22**;

(3) medios de recogida **23** para recoger las partículas de catalizador extraídas, que están conectados de forma fluida a (a) dichos medios de succión **24**;

y (b) un tubo para transferir las partículas de catalizador recogidas;

15 (d) al menos una entrada **18, 20** ubicada en el fondo de la cámara **10**, desde la cual el efluente contaminado y/o la suspensión de catalizador entran en la cámara;

(e) al menos una entrada **21** ubicada en el fondo de la cámara **10**, a la que se pueden unir compuestos auxiliares y/o bombas de oxígeno;

(f) una abertura para contener sensores que monitorean el rendimiento del sistema; y

20 (g) una salida **13** en la parte superior de la cámara exterior **10** desde la cual el efluente tratado sale de la cámara exterior **10**;

(ii) una cámara interior transparente para contener una lámpara **15**, ubicada dentro de la cámara exterior **10** y

(iii) un sistema de control informatizado para controlar la velocidad de flujo tanto del efluente como de la suspensión de catalizador o catalizadores, y monitorear el nivel de contaminante o contaminantes en el agua tratada.

25 Cabe señalar que el término "rendimiento", como se emplea en toda la solicitud, se refiere a la capacidad del sistema de la invención para eliminar y/o reducir la cantidad de contaminantes en un efluente contaminado. Este término se mide en términos de velocidad y grado de eliminación, concentración final de contaminantes, cantidad de partículas de catalizador o catalizadores y/o arcillas orgánicas utilizadas durante el procedimiento de purificación, cantidad de partículas de catalizador o catalizadores y/o arcillas orgánicas que pueden ser reutilizados al final del procedimiento de purificación, etc.

30

En determinadas realizaciones, la presente invención proporciona un dispositivo de flujo continuo para la degradación fotocatalítica y la mineralización completa de contaminantes prioritarios en un efluente contaminado.

35 "Efluente contaminado", como se emplea en esta memoria se refiere a agua, aguas residuales o cualquier otro efluente esencialmente transparente. En determinadas realizaciones, el efluente contaminado como se emplea en esta memoria tiene turbidez inferior a 100 NTU. Cabe señalar que antes de que el efluente entre al sistema de la invención se debe filtrar para reducir al mínimo la cantidad de sólidos en suspensión y así mejorar la transmisión de luz en la cámara, y evitar obstrucciones innecesarias de la membrana **22** dentro del sistema que puedan contaminar o bloquear los diferentes tubos del sistema.

40 Los contaminantes que pueden eliminarse mediante el sistema de la invención del efluente contaminado incluyen, pero no se limitan a, colorantes aniónicos o catiónicos, diversos productos farmacéuticos, fenoles y polifenoles y pesticidas. Por consiguiente, en determinadas realizaciones de la invención, los contaminantes efluentes que pueden eliminarse mediante el sistema de la invención se seleccionan entre: colorantes aniónicos o catiónicos, productos farmacéuticos, fenoles, polifenoles, pesticidas y cualquier combinación de los mismos. Cabe señalar que el sistema de la invención puede tratar cualquier contaminante cuya degradación sea acelerada por una fotocatalisis heterogénea realizada por combinación de luz con o sin suspensión de catalizador.

45

El catalizador o catalizadores usados en el sistema de la invención se seleccionan basándose en el contaminante a tratar. Los ejemplos de catalizadores que se pueden utilizar en el sistema de la invención para tratar el efluente contaminado incluyen, pero no se limitan a, TiO₂, montmorillonita SWy-2 bruta e intercambiada con Cu, hectorita SHCa-1 y hectorita sintética de Li. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, el catalizador en la suspensión de catalizador o catalizadores usada en el sistema de la invención se selecciona entre: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP y ZnS, minerales arcillosos, zeolitas, arcillas con pilares y cualquier combinación de los mismos.

50

Para que el sistema de la invención sea eficaz, el contacto entre el contaminante, el catalizador y la luz debe ser óptimo. Para lograr este objetivo, el sistema está diseñado para mantener el efluente contaminado y la mezcla de catalizador lo más homogénea posible a medida que pasa a través de la cámara exterior **10**. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, la concentración del catalizador en la cámara exterior **10** en el sistema de la invención permanece esencialmente constante en toda la cámara. Por ejemplo, la concentración de catalizador en el efluente puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 g/l; de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 g/l; de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,35 g/l, o de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,5 g/l.

Cabe señalar que si el efluente tratado todavía contiene trazas del contaminante o contaminantes, es posible volver a introducir el efluente tratado de regreso al sistema de la invención para un tratamiento adicional. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, el efluente tratado que sale de la salida en la parte superior de la cámara exterior **10** del sistema de la invención se devuelve a la entrada en la parte inferior de la cámara para un tratamiento adicional. Este tratamiento adicional puede realizarse tantas veces como sea necesario.

En determinadas realizaciones, la presente invención proporciona un sistema en tándem para el tratamiento del efluente contaminado por fotocátalisis, comprendiendo dicho sistema al menos dos sistemas según la invención conectados en tándem.

En determinadas realizaciones, cada sistema de la invención en dicho sistema en tándem está diseñado para tratar un contaminante diferente. En determinadas realizaciones, cada sistema de la invención en dicho sistema en tándem puede comprender un catalizador y/o lámpara y/o compuestos auxiliares diferentes.

Como se presenta en los siguientes ejemplos, la mineralización completa de los contaminantes se logra cuando se usa el sistema de tratamiento de efluentes contaminados de la invención. Debe entenderse que el sistema de la invención no se limita a los ejemplos de esta invención a continuación, y que se puede usar con cualquier suspensión de catalizador o catalizadores, y se puede ajustar y optimizar para eliminar contaminantes específicos del agua.

Por consiguiente, una realización de la presente invención es un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados por fotocátalisis, que mineraliza completamente el contaminante o contaminantes en el efluente.

La membrana en el sistema de la invención se selecciona basándose en el tamaño de poro requerido para evitar el paso del catalizador que se usa. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, el sistema de la invención usa una membrana de alto caudal que tiene un tamaño de poro de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5 micrómetros. En determinadas realizaciones, la membrana es una membrana de malla. En determinadas realizaciones, el material de la membrana se adapta a las condiciones experimentales, p. ej., pH, temperatura, contaminante, efluente, etc. por ejemplo, la membrana puede estar hecha de polietersulfona (PES) o acetato de celulosa.

El tratamiento del efluente contaminado con el sistema de la invención puede mejorarse añadiendo al efluente contaminado tratado compuesto o compuestos auxiliares, basándose en el contaminante y/o el catalizador que se utiliza. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, el compuesto auxiliar añadido al sistema de la invención es peróxido de hidrógeno (H₂O₂). En determinadas realizaciones, el compuesto auxiliar añadido al sistema de la invención se selecciona de ácido o base para ajustar el pH y compuestos oxidantes/reductores.

El sistema de tratamiento de efluentes contaminados de la presente invención se ilustra esquemáticamente en las figuras 1 A-B.

Como puede verse, el sistema comprende principalmente de (i) una cámara interior que contiene una lámpara **15**, (ii) una cámara exterior **10** que contiene una mezcla de la suspensión de catalizador o catalizadores y el efluente contaminado, (iii) bombas **17**, **19**, y (iv) una membrana **22** con un sistema de limpieza de membranas **14**. El efluente contaminado se bombea a la cámara exterior **10** a través de una entrada **18** mediante una bomba de alimentación **17**. En la cámara exterior **10** el efluente contaminado se mezcla con una suspensión de catalizador o catalizadores (tales como TiO₂, arcilla, o cualquier otro catalizador adecuado) que se bombea a la cámara a través de una entrada **20** mediante otra bomba **19**. De forma alternativa, la suspensión de catalizador o catalizadores y el efluente contaminado se mezclan fuera de la cámara exterior **10** y a continuación se bombean a la cámara, donde la mezcla se mezcla continuamente para asegurar la homogeneidad de la mezcla y evitar el hundimiento de las partículas de catalizador.

Mientras fluye en la cámara exterior **10**, el efluente contaminado y la mezcla de suspensión de catalizador se mezclan suavemente agitando varillas **16** unidas a un motor **11**. La mezcla se irradia con la luz emitida por una lámpara **15**, tal como una lámpara UV, colocada dentro de una cámara interior ubicada en todo el centro de la cámara exterior **10** para una irradiación uniforme de la mezcla a través de toda la cámara exterior **10**. El motor **11** puede colocarse en la parte superior (figura 1a), en el lateral (figura 1b), o en la parte inferior de la cámara **10**, según el tipo de motor y el diseño del sistema. El motor **11** también puede ser un motor magnético externo que agita magnéticamente las varillas de agitación metálicas o magnéticas colocadas dentro de la cámara exterior **10**.

Para que la luz emitida por la lámpara **15** en la cámara interior llegue al efluente tratado, el material del que está hecha la cámara interior tiene que ser transparente a la longitud de onda de la lámpara. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, la cámara interior del sistema de la invención está hecha de material transparente, tal como vidrio de cuarzo, plástico, vidrio o cristal. Dado que diferentes contaminantes requieren diferentes condiciones para la

degradación y mineralización, tales como diferente catalizador y luz, es una realización de la invención que la lámpara dentro de la cámara interior puede elegirse basándose en el contaminante tratado. De manera similar, el material del que está hecha la cámara interior puede seleccionarse en función de la lámpara seleccionada y la longitud de onda e intensidad de luz necesarias.

5 La cámara exterior puede estar hecha del mismo material que la cámara interior o de otro material. La cámara exterior puede ser transparente o no. La cámara exterior puede comprender una capa reflectora o estar hecha de un material reflectante para devolver la luz al efluente contaminado. En determinadas realizaciones, la cámara interior puede comprender una capa reflectante unidireccional de modo que la luz emitida por la lámpara regrese desde la capa interior de la cámara exterior a la capa exterior de la cámara interior y viceversa.

10 La finalidad principal de agitar la mezcla es evitar el hundimiento de las partículas de catalizador y mantener la mezcla lo más homogénea posible, sin provocar turbulencias en el líquido, lo que podría reducir la eficacia del sistema al acortar el tiempo de retención de las moléculas contaminantes moviéndolas demasiado rápido desde el fondo de la cámara hasta la parte superior. Las varillas de agitación **16** pueden desmontarse o retirarse del sistema, p. ej., cuando se utilizan partículas de catalizador de tamaño nanométrico, ya que el flujo del efluente en sí mismo evita que las partículas de catalizador se hundan.

15 En determinadas realizaciones, el motor **11** de la unidad de agitación es también el motor del sistema de limpieza de membranas **14**.

20 La mezcla de efluente contaminado y la suspensión de catalizador o catalizadores fluye hacia arriba en la cámara exterior **10** mientras se expone a la luz UV. Antes de que la mezcla salga de la cámara exterior **10**, pasa a través de una membrana **22** a la que está unida un sistema de limpieza de membranas **14**. Como se detalla en la figura 2, la membrana **22** detiene las partículas de catalizador y evita que salgan del sistema junto con el efluente limpio. Si bien, el medio de succión del sistema de limpieza de membranas **14** barre continuamente la membrana **22** y elimina las partículas de catalizador acumuladas de la membrana **22**.

25 En determinadas realizaciones, el sistema de limpieza de membranas **14** comprende además un cepillo giratorio o limpiador conectado a los medios de succión **24** para eliminar físicamente partículas de catalizadores y/o arcillas orgánicas acumuladas en la membrana **22**. En determinadas realizaciones, dicho cepillo o limpiador es hueco y constituye los extremos de los medios de succión **24**.

30 En determinadas realizaciones, el tubo conectado de forma fluida a los medios de recogida **23** en el sistema de limpieza de membranas **14** permite transferir las partículas recogidas de catalizador o catalizadores y/o arcillas orgánicas al fondo de la cámara exterior **10** a través de la entrada de la suspensión de purificación o mediante una entrada secundaria.

35 Después de la retirada de la membrana **22**, las partículas de catalizador extraídas salen de la cámara exterior **10** a través de una salida **12** en el sistema de limpieza de membranas **14**, fluyen a través de un tubo conectado a la entrada de la suspensión de catalizador **20** en el fondo de la cámara exterior **10** a través del cual vuelven a entrar en la cámara exterior **10**. Se pueden añadir entradas/salidas auxiliares **21** adicionales a la cámara exterior **10**, en su parte inferior, central o superior (una entrada **21** ubicada en el medio de la cámara exterior se puede ver en la figura 1A), para permitir una dispersión más eficiente del catalizador, introduciendo oxígeno adicional, añadiendo otros compuestos auxiliares (p. ej., H₂O₂), monitorizando el rendimiento del sistema, etc.

40 Para mantener eficiente el sistema de la invención, puede monitorizarse constantemente, p. ej., mediante sensores ubicados dentro de aberturas dedicadas. En determinadas realizaciones, los sensores en el sistema de la invención miden uno o más de pH, temperatura y conductividad eléctrica del efluente, catalizador o catalizadores y/o concentración de arcillas orgánicas, concentración de contaminante, intensidad de luz, potencial redox, concentración de oxígeno, y concentración de CO₂, y/o cualquier otra concentración del producto de reacción.

45 El funcionamiento del sistema de la invención puede controlarse mediante un sistema de control informatizado. En determinadas realizaciones, el sistema de control informatizado controla la velocidad de flujo del efluente contaminado que entra al sistema, la cantidad de suspensión de purificación que entra al sistema, la velocidad de agitación, la cantidad de aire inyectado en la cámara exterior si es necesario, la adición de compuesto o compuestos auxiliares si es necesario, y la longitud de onda y la intensidad de la luz emitida por la lámpara **15** en la cámara interior. Por ejemplo, la lámpara puede ser una lámpara láser sintonizable.

50 En determinadas realizaciones, la cámara interior que contiene la lámpara **15** es un cilindro de aproximadamente 10-50 mm de diámetro, hecho de material transparente rígido, tal como vidrio, vidrio de cuarzo, cristal o plástico, siempre que garantice una transparencia total en la longitud de onda de la luz utilizada (tal como diferentes intervalos de UV) y no reaccione químicamente con el efluente. En determinadas realizaciones, la lámpara **15** es una lámpara UV que tiene una longitud de onda efectiva de aproximadamente 240 a aproximadamente 400 nm correspondiente a energías de fotones de aproximadamente 5 a aproximadamente 17 eV. En determinadas realizaciones, la lámpara **15** es una lámpara UV que tiene una longitud efectiva de aproximadamente 370 nm, tiene una entrada de energía de aproximadamente 20 W y tiene una salida de luz de aproximadamente 6,4 W a una longitud de onda de 254 nm (lámpara de mercurio). La longitud de la cámara interior y la lámpara **15** corresponde a la longitud de la cámara exterior

10 y está diseñada para alcanzar una exposición a UV máxima del efluente contaminado en toda la longitud de la cámara exterior **10**. En determinadas realizaciones, la lámpara **15** es una lámpara láser sintonizable.

5 En determinadas realizaciones, la cámara exterior **10** es un cilindro de al menos aproximadamente 400 mm de longitud, adaptado al tamaño de la longitud de la lámpara, y de aproximadamente 40-100 mm de diámetro. En determinadas realizaciones, el diámetro de la cámara exterior es de aproximadamente 66 mm y el diámetro de flujo de la cámara es de 21 mm, lo que produce un área de flujo de aproximadamente 3000 mm² (30 cm²). En determinadas realizaciones, la cámara exterior **10** está hecha de cualquier material rígido y puede ser transparente o no.

10 La bomba de alimentación principal **17** se controla electrónicamente y puede suministrar flujos de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 cm³/min, proporcionando así una velocidad de flujo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 7 mm/min. Al considerar la longitud efectiva de la lámpara, que produce tiempos de irradiación de 9 a 0,9 h, respectivamente, lo que permite una gran flexibilidad que podría cubrir un amplio intervalo de concentraciones de contaminantes. Para algunos contaminantes o concentraciones de contaminantes, podrían ser suficientes tiempos de irradiación cortos. Para otros, más "difíciles" de degradar o contaminantes más concentrados, podrían necesitarse tiempos de irradiación mayores. El sistema de la invención permite al usuario al menos un cambio de orden de magnitud en el tiempo de irradiación.

20 El sistema de limpieza de membranas **14** tiene como objetivo evitar la obstrucción de la membrana **22**, así como mantener la concentración de las partículas de catalizador en el efluente relativamente constante. En determinadas realizaciones, el sistema de limpieza de membranas **14** (figura 2) comprende un medio giratorio **23**, tal como un cepillo o un limpiador, conectado a un medio de succión **24**. El medio giratorio **23** puede ser girado por el mismo motor **11** que mueve las varillas de agitación **16**, o por otro motor separado (no mostrado). El medio de succión **24** puede estar conectado a la bomba de suspensión del catalizador **19** que simultáneamente bombea la suspensión de catalizador al interior de la cámara exterior **10**, mientras crea un vacío que succiona las partículas de catalizador que se acumulan en la membrana **22** y se limpian por dicho medio giratorio **23**. De forma alternativa, el medio de succión **24** puede estar conectado a otra bomba (no mostrada) que crea un vacío que succiona las partículas de catalizador que se acumulan en la membrana **22** y bombea las partículas de catalizador recogidas de regreso a la cámara exterior **10** a través de la entrada de la suspensión de catalizador **20** o por otra entrada separada (no mostrada).

30 En determinadas realizaciones, el flujo de salida limpio y filtrado es empujado fuera de la cámara exterior **10** por el flujo bombeado a la cámara exterior **10** por la bomba de alimentación principal **17**, mientras que la suspensión de catalizador recogida de la membrana **22** por el sistema de limpieza de membranas **14** se bombea y se vuelve a introducir en el fondo de la cámara exterior **10**.

35 En determinadas realizaciones, la presente invención proporciona un conjunto de sistemas de la invención como se describe en la presente memoria, para el tratamiento del efluente contaminado, dicho conjunto de sistemas comprende al menos dos sistemas conectados en tándem a través de un tubo conectado de forma fluida a (a) el medio de recogida **23** en el sistema de limpieza de membranas **14** de un primer sistema; y (b) al menos una entrada **18, 20** en el fondo de la cámara exterior **10** de un segundo sistema. En realizaciones específicas, cada sistema de dicho conjunto de sistemas está diseñado para tratar un contaminante diferente. Por consiguiente, cada sistema comprende un catalizador y/o arcilla orgánica y/o lámpara y/o compuestos auxiliares diferentes.

La presente invención proporciona además procedimientos para el tratamiento del efluente contaminado según la reivindicación 11.

40 Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de un efluente contaminado en el sistema de la invención, dicho procedimiento comprende:

- a) filtrar el efluente para eliminar partículas grandes;
- b) bombear el efluente contaminado filtrado al fondo de la cámara exterior **10**;
- c) bombear la suspensión de purificación al fondo de la cámara exterior **10**;
- 45 d) mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación en la cámara exterior **10** sin provocar turbulencias;
- e) si es que hay, encender la luz y exponer a la luz la mezcla de efluente/suspensión de purificación;
- f) monitorear la concentración de contaminante o contaminantes en el efluente en la cámara exterior **10** y en el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10**;
- g) bombear compuestos auxiliares y oxígeno a la cámara exterior **10** según sea necesario;
- 50 h) limpiar la membrana **22** retirando de la misma, partículas de catalizadores y/o arcillas orgánicas, y transferirlas al fondo de la cámara exterior **10** o a una cámara de recogida o sistema de drenaje designado; y
- i) descargar el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10** a un sistema adecuado, tal como el sistema de alcantarillado o un sistema de riego, o devolver el efluente tratado al fondo de la cámara exterior **10** para un tratamiento

adicional.

La figura 12 resume esquemáticamente el procedimiento descrito anteriormente.

En determinadas realizaciones, la invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de un efluente contaminado en el conjunto de sistemas de la invención, dicho procedimiento comprende:

- 5 a) filtrar el efluente para eliminar partículas grandes;
- b) bombear el efluente contaminado filtrado al fondo de la primera cámara exterior **10**;
- c) bombear la suspensión de purificación al fondo de la primera cámara exterior **10**;
- d) mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación en la cámara exterior **10** sin provocar turbulencias;
- e) si es que hay, encender la luz y exponer a la luz la mezcla de efluente/suspensión de purificación;
- 10 f) monitorear la concentración de contaminante o contaminantes en el efluente en la cámara exterior **10** y en el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10**;
- g) bombear compuestos auxiliares y oxígeno a la cámara exterior **10** según sea necesario;
- h) limpiar la membrana **22** retirando de la misma, partículas de catalizadores y/o arcillas orgánicas, y transferirlas al fondo de la cámara exterior **10**;
- 15 i) transferir el efluente tratado a la cámara exterior **10** del sistema posterior para un tratamiento adicional o para un tratamiento diferente con otro catalizador y/u otra arcilla orgánica y/o fuente de luz y longitud de onda diferentes;
- j) repetir la etapa (i) según sea necesario y en función del número de sistemas en el conjunto de sistemas; y
- k) descargar el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10** del último sistema a un sistema adecuado, tal como el sistema de alcantarillado o un sistema de riego.
- 20 En determinadas realizaciones, en el procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado según la invención, dichos compuestos auxiliares se seleccionan entre oxígeno, peróxido de hidrógeno, ácido o base para el ajuste del pH y compuestos oxidantes/reductores.

En determinadas realizaciones, en el procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado según la invención, los contaminantes del efluente se seleccionan entre: colorantes aniónicos o catiónicos, productos farmacéuticos, fenoles, polifenoles, pesticidas o una combinación de los mismos. Por consiguiente, en determinadas realizaciones, el catalizador de la suspensión de purificación se selecciona entre: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP y ZnS, minerales de arcilla, zeolitas, arcillas con pilares o una combinación de las mismas, y las arcillas orgánicas son partículas preparadas mediante la unión de colorantes orgánicos aromáticos catiónicos, no iónicos o aniónicos, p. ej., azul de metileno, cristal violeta, acriflavina, índigo, rojo brillante, verde rápido, fluorescina, etc., con cualquier mineral de arcilla a base de capas, p. ej., caolinita, halloysita, montmorillonita, hectorita, nontronita o acicular, p. ej., sepiolita, paligorskita o cualquier combinación de las mismas.

En determinadas realizaciones, en el procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado según la invención, la concentración del catalizador o catalizadores y/o arcilla o arcillas orgánicas en la cámara exterior **10**, de cada sistema, es esencialmente constante en toda la cámara.

35 Determinadas realizaciones de la invención se ilustrarán ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y experimentos no limitantes.

EJEMPLOS

1. Experimentos preliminares de fotodegradación

40 El objeto principal del experimento preliminar fue tamizar una serie de contaminantes, para determinar en qué casos es posible mejorar considerablemente la fotodegradación que podría producirse de todos modos, al irradiar contaminantes con luz UVC (254 nm) combinada con un catalizador. Todos los experimentos preliminares se realizaron con contaminantes orgánicos, divididos en 5 familias: (a) colorantes aniónicos, (b) colorantes catiónicos, (c) productos farmacéuticos, (d) fenoles y polifenoles, (e) pesticidas.

45 También se probaron varios catalizadores, entre ellos TiO₂, montmorillonita SWy-2 bruta e intercambiada con Cu, hectorita SHCa-1 y hectorita sintética de Li.

Los experimentos preliminares se realizaron como experimentos "por lotes", para observar la influencia de diferentes catalizadores irradiándolos con luz UV (254 nm) durante dos horas. La concentración inicial de cada contaminante se preparó para obtener una DO UV visible de 1,2-1,5, para permitir un monitoreo eficiente y preciso de la disminución

en la concentración del contaminante. Se añadieron catalizadores (cuando se añadieron) a 0,2 g/l. Se midió el espectro UV-VIS después de 2 h, se registró la DO a la longitud de onda de máxima absorción del contaminante puro y se evaluó la reducción relativa del valor inicial.

La tabla 1 a continuación concentra los resultados:

5

Tabla 1

contaminante	catalizador	Fotodegradación catalizada	fotodegradación sin catalizador
Colorantes aniónicos			
Amarillo ácido	TiO ₂	74%	67%
Verde rápido	SHCa-1	96%	70%
	TiO ₂	97%	
Fluoresceína	SHCa-1	76%	73%
Rojo Ponceau	SHCa-1	45%	24%
Colorantes catiónicos			
Rodamina B	SHCa-1	93%	77%
Cristal violeta	TiO ₂	80%	62%
Acridina	TiO ₂	98%	95%
Fenoles			
Cafeína	TiO ₂	93%	19%
Ácido pícrico	TiO ₂	98%	10%
Tres-clorofenol (TCP)	SHCa-1	95%	50%
	Hectorita de Li	94%	
	SWy-2	93%	
	TiO ₂	96%	
Productos farmacéuticos			
Acetaminofén	TiO ₂	99%	42%
Cloranfenicol	TiO ₂	72%	48%
Tetraciclina	SWy-2 con Cu	94%	70%
Pesticidas			
Metil viológeno ("Paraquat"®)	TiO ₂	93%	42%
Etoxiquina ("Decco-Scald")	TiO ₂	90%	83%

Con base en los experimentos preliminares y para centrarse en la eficiencia del dispositivo, se tomaron las siguientes consideraciones para la continuación de los experimentos:

10

(1) Dado que el TiO₂ mostró un mejor rendimiento general, la mayoría de los experimentos con el dispositivo se realizaron con DeGussa 25 TiO₂. También se probó la preparación de arcillas con pilares con átomos de Ti en la red.

(2) En el 2º conjunto de concentraciones del experimento se monitoreó mediante mediciones cinéticas en una cubeta

de flujo en una matriz de diodos UV-VIS. El análisis cinético para la adecuación a 0°, 1° o 2° orden (véase la explicación teórica detallada a continuación) se realizó en varias longitudes de onda de los espectros. Se realizaron experimentos para productos químicos seleccionados pertenecientes a los grupos "colorantes", "fenoles" y "productos farmacéuticos". No se realizaron experimentos adicionales con pesticidas, debido a problemas analíticos causados por los aditivos de formulación de los pesticidas comerciales.

3) El conjunto 3 de experimentos incluyó algunos contaminantes, y simultáneamente a las mediciones UV-VIS, se realizaron mediciones adicionales por otras técnicas (TOC, LCMS) para asegurar que de verdad se lograba la desmineralización completa (disminución en la cantidad de carbono ORGÁNICO). Se realizará una búsqueda de compuestos de degradación parcial mediante mediciones de QTOF.

(4) El 4° conjunto de experimentos monitoreó la degradación completa de concentraciones relativamente bajas (1ppm) de contaminantes prioritarios en una sola pasada a través del dispositivo (tiempo de retención de < 2 h). Estas mediciones se realizaron mediante LCMS con un LDD de 0,001 ppm. Después de 2,5 h se apagó la lámpara para monitorear el aumento en la concentración del contaminante debido a la falta de fotocatalisis.

El orden del procedimiento se define por adecuación a la ecuación:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k[C]^a$$

donde v es la velocidad de reacción (la velocidad a la que la concentración C del contaminante cambia con el tiempo), k es la constante cinética y a es el orden del procedimiento, que se encuentra empíricamente y está relacionado con el mecanismo en el que el procedimiento se produce (White, 2003).

Para simplificar los cálculos, evitar el desajuste de unidades y permitir la comparación entre parámetros en diferentes mecanismos de reacción, A , la "concentración relativa en el tiempo t " se define como C_t/C_0 (la relación entre la concentración real y la inicial). Según eso, es obvio que $A_0 = 1$.

Un procedimiento de 0° orden es aquel en el que $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k$. Por lo tanto, en un procedimiento de 0° orden, la velocidad de reacción no es función de la concentración del reactivo.

La integración de esta ecuación conduce a $[A] = [A]_0 - kt = 1 - kt$. Por lo tanto, una representación lineal de $[A]$ en función del tiempo producirá el ajuste a un procedimiento de 0° orden, y la pendiente será el coeficiente cinético. La

vida media se puede calcular como $t_{1/2} = \frac{1}{2k}$. Cabe mencionar que sin transformarla a concentración relativa, $t_{1/2}$ dependería de la concentración inicial.

Una reacción de 1° orden significa que la reacción avanza a una velocidad que depende linealmente de la concentración del reactivo (esto significa que la velocidad a la que se consume un reactivo es proporcional a su

concentración en ese momento). Un procedimiento de 1° orden es aquel en el que $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1 = -k[A]$.

La integración de esta ecuación conduce a $\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$, que se puede linealizar a $\ln[A] = -kt$. Por lo tanto, una representación lineal del logaritmo de $[A]$ en función del tiempo producirá el ajuste a un procedimiento de 1° orden, y

la pendiente será el coeficiente cinético. La vida media se puede calcular como $t_{1/2} = \frac{-\ln(1/2)}{k} = \frac{\ln 2}{k}$, y es independiente de la concentración inicial, incluso sin la transformación a concentración relativa (Rytwo, G. y Gonen, Y., 2009).

Un procedimiento de 2° orden es aquel en el que $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$. La integración de esta ecuación conduce directamente a $\frac{1}{[A]} = kt + 1$. Por lo tanto, una representación lineal del recíproco de $[A]$ en función del tiempo producirá el ajuste a un

procedimiento de 1° orden, y la pendiente será el coeficiente cinético. La vida media se puede calcular como $t_{1/2} = \frac{1}{k}$. Como en el caso de 0° orden, sin transformarla a concentración relativa, $t_{1/2}$ dependería de la concentración inicial.

Las ecuaciones presentadas en la presente se denominan generalmente "ecuaciones de pseudoorden", ya que consideran solo la concentración de un componente (en este caso, el contaminante). Esta suposición es lógica cuando los otros componentes no influyen en el procedimiento o su concentración es tan grande que no se pueden observar

cambios mensurables. En el presente caso, los productos no influyen en el procedimiento de fotodegradación.

2. Fotodegradación de verde rápido en presencia de TiO₂

La figura 3 muestra la concentración del colorante verde rápido en función del tiempo, cuando se aplica luz UV sin catalizador ("no") o con TiO₂ ("cat"). Las regresiones lineales también se muestran en la figura. La concentración del colorante se monitoreó en una cubeta de flujo en un espectrofotómetro UV visible de matriz de diodos. Puede verse que hay una fotodegradación sustancial del colorante sin catalizador, sin embargo, el TiO₂ aumenta la tasa de degradación. La figura 3A-C se presenta el ajuste a una cinética de 0^o, 1^o y 2^o orden, respectivamente.

Las figuras 3A y 3C muestran que no hay un buen ajuste para el procedimiento de 0^o y 2^o orden, con la línea lineal, lo que podría significar que tanto los procedimientos catalizados como los no catalizados siguen una ruta de pseudo 1^o orden. La figura 3B muestra que hay un muy buen ajuste para reacciones tanto catalizadas como no catalizadas (por lo tanto con y sin el catalizador TiO₂) cuando se ajusta a una reacción de 1^o orden. Sin embargo, el TiO₂ aumenta notablemente la velocidad de reacción (evidente por la pendiente de las líneas) en casi un 50% ($2,14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ en comparación con $1,44 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). El tiempo de vida media del reactivo se puede evaluar por consiguiente para que sea de aproximadamente 4170 y 2960 seg. para los procedimientos catalizado y no catalizado, respectivamente.

Por lo tanto, la fotodegradación del verde rápido es un procedimiento de 1^o orden, que se acelera considerablemente por la reacción catalizada en el sistema de la invención.

Se llevaron a cabo experimentos similares para el contaminante fenólico ácido pícrico (figuras 4A-C) y para acetaminofén (paracetamol) (figuras 5A-C) en presencia o ausencia del catalizador TiO₂ ("cat" o "no", respectivamente).

La figura 4A muestra que el ácido pícrico no catalizado se degrada con radiación UV después de una ruta de 0^o orden. Sin embargo, como es evidente a partir de las figuras 4A y 4B, la adición de TiO₂ produce resultados que no se pueden adaptar ni a una reacción de 0^o ni de 1^o orden. Por otro lado, la figura 4C muestra que el ajuste de la fotodegradación catalizada a una reacción de 2^o orden es muy buena. El tiempo de vida media del ácido pícrico se evalúa en función del orden adecuado para cada reacción para que sea de aproximadamente 10700 y 3670 seg. para los procedimientos catalizado y no catalizado, respectivamente. Así, en estos casos el procedimiento no solo es acelerado por el sistema de la invención, sino que el mecanismo de la reacción también cambia considerablemente - de no estar en absoluto influenciado por la concentración del contaminante, a ser influenciado por ella a la segunda potencia - aumentando así la concentración inicial en dos veces podría aumentar cuatro veces la tasa de fotodegradación.

Las figuras 5A (0^o orden), 5B (1^o orden) y 5C (2^o orden) muestran la degradación de acetaminofén (paracetamol) con o sin el catalizador TiO₂ ("cat" o "no", respectivamente), y con un catalizador pero sin la adición de aire ("sin aire"). Como se muestra, después de aproximadamente 12000 seg. la reacción cambia de rumbo. Las mediciones de oxígeno disuelto muestran que estos cambios de rumbo se deben a la falta de oxígeno necesario para la reacción de catálisis. Las líneas cuadradas representan una reacción con el catalizador mientras se burbujea aire en el líquido para reponer el oxígeno y evitar condiciones anóxicas.

De manera similar a la fotodegradación de ácido pícrico, la degradación de acetaminofén (sin catalizador) con radiación UV se ajusta bastante bien a un procedimiento de 0^o orden (figuras 5A), pero un mejor ajuste se puede ver para la reacción de 1^o orden (figura 5B) con un tiempo de vida media de aproximadamente 28000 seg. Como se ve en las figuras 5A y 5B, la adición de TiO₂ produce resultados que no se pueden adaptar ni a una reacción de 0^o ni de 1^o orden. Por otro lado, la figura 5C muestra que el ajuste de la fotodegradación catalizada a una reacción de 2^o orden es muy bueno, con un tiempo de vida media de acetaminofén de aproximadamente 6280 seg.

Curiosamente, como se ve en la figura 5B, cuando las reacciones se realizaron sin añadir aire al líquido, después de aproximadamente 12000 seg., se observa un procedimiento que se ajusta a una reacción de 1^o orden, con un tiempo de vida media evaluado de aproximadamente 23500 seg. Por lo tanto, en condiciones anóxicas, el procedimiento catalítico es menos eficaz y el mecanismo pasa de depender de la concentración de contaminante al cuadrado a depender de la concentración misma. Esta es una clara indicación de que la reacción catalítica cambia debido a la falta de oxígeno. La pendiente similar a la fotodegradación no catalizada podría indicar que la falta de oxígeno dificulta la catálisis, pero la reacción no catalizada continúa.

La figura 6 compara la degradación de acetaminofén en presencia de hectorita o TiO₂. Como se ve claramente en la figura 6, la hectorita cambia ligeramente la ruta de degradación sin catalizador, disminuyendo el tiempo de vida media del acetaminofén de 28000 a 18500 seg., mientras que la reacción permanece en pseudo 0^o orden. El uso de TiO₂ como catalizador cambia drásticamente la cinética a un procedimiento de 2^o orden, disminuyendo el tiempo de vida media del contaminante (como se mencionó anteriormente) a menos de 6300 seg.

Las figuras 7A-C (0^o orden, 1^o orden y 2^o orden, respectivamente) muestran la fotodegradación del antibiótico cloranfenicol con o sin el catalizador TiO₂ ("cat", o "no", respectivamente) Los resultados no catalizados se ajustan bastante bien a una reacción de 0^o orden con un tiempo de vida media de aproximadamente 15800 seg. También se puede ver un buen ajuste para los procedimientos de 1^o e incluso para los de 2^o orden (figuras 7B y 7C). Por lo tanto, debe preferirse el ajuste de 0^o orden para el procedimiento no catalizado.

Por otro lado, la degradación catalizada se ajusta mejor a una reacción de 1º orden (figura 7B), con un tiempo de vida media de aproximadamente 6870 seg. Los resultados para cloranfenicol no parecen ajustarse bien a una reacción de 0º o de 2º orden (figuras 7A y 7C).

3. Medición de la mineralización de contaminantes durante la fotodegradación en presencia de TiO₂

5 Para confirmar que las mediciones de UV-visible anteriores proporcionan una indicación apropiada de la concentración de contaminantes, y para demostrar que se puede lograr una mineralización completa, se tomaron muestras de los efluentes durante las reacciones de fotodegradación y se midieron mediante cromatografía líquida-espectrometría de masas (LCMS) para la concentración de contaminantes y por mediciones de carbono orgánico total (COT) para el análisis de mineralización.

10 La figura 8 muestra las mediciones de LCMS de la fotodegradación de acetaminofén catalizada por TiO₂. Las mediciones confirman claramente las mediciones de UV-visible mostradas en las figuras 5A-C y 6. El tiempo de vida media del acetaminofén en este caso (evaluado por una linealización de 1º orden) es de 4130 seg., un poco más bajo en comparación con los 6300 seg. que se calculó en el experimento UV-visible. La diferencia podría atribuirse a diferentes condiciones del experimento, pero, no obstante, los valores son muy cercanos y son del mismo orden de magnitud.

15 La figura 9 muestra mediciones LCMS de la fotodegradación de ácido pícrico en presencia del catalizador TiO₂ adaptado a una reacción de 2º orden: después de 7 h (aproximadamente 25000 resultados no mostrados en la figura), menos del 2% del ácido pícrico añadido (0,4 mM) se mantuvo. Estos resultados confirman los datos de UV visible presentados en las figuras 4A-C. Curiosamente, para el ácido pícrico el ajuste entre los dos procedimientos de medición es incluso más significativo que para el acetaminofén, presentando un tiempo de vida media de 3160 seg., en comparación con los 3700 seg. calculados en la medición UV-visible. Teniendo en cuenta la complejidad del experimento y las condiciones, estos valores, medidos por separado para experimentos completamente no relacionados y por procedimientos analíticos completamente diferentes, podrían considerarse idénticos.

20 Una de las cuestiones más importantes a demostrar en un dispositivo de degradación fotocatalítica es que se logra la mineralización total. Para probar eso, se realizaron mediciones de carbono orgánico total (COT). Debido a la limitación del instrumento de medición, el límite de detección (LDD) en las condiciones experimentales fue de 5 ppm.

25 La figura 10 muestra las mediciones de COT de la fotodegradación del cloranfenicol a partir de una concentración inicial de 25 ppm con o sin el catalizador TiO₂ ("cat" o "no", respectivamente). Se puede ver que mientras los valores catalizados como los no catalizados disminuyen constantemente, cuando se catalizan, la concentración de cloranfenicol después de 450 min. se sitúa por debajo del LDD del instrumento de medición. Se obtuvieron resultados similares para las mediciones de COT de la fotodegradación del ácido pícrico (no mostrado). En cuanto al acetaminofén, las mediciones de COT indican solo una mineralización del 60% (no se muestra). Los experimentos similares realizados en estudios previos también mostraron problemas para lograr la mineralización completa de acetaminofén medido por COT, incluso cuando se obtiene la degradación completa de 50 ppm de acetaminofén (Moctezuma y col., 2012). Los investigadores lo atribuyen a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

4. Fotodegradación de baja concentración de contaminantes

30 En todos los experimentos anteriores, las concentraciones iniciales de contaminantes eran relativamente altas para permitir un monitoreo en línea fácil y preciso mediante espectroscopía UV-visible. Sin embargo, esta es una técnica de medición relativamente poco sensible para dichos contaminantes. El 4º conjunto de experimentos puede considerarse el más importante, ya que se realizó con una concentración más cercana a la real, y las mediciones se realizaron mediante LCMS de muy alta sensibilidad (LDD de 0,001 ppm).

35 Se prepararon grandes volúmenes de 2 ppm de contaminante ("efluente"), y se bombearon a la cámara exterior del sistema de la invención junto con 0,1 g/l de TiO₂. La bomba de alimentación y la lámpara se encendieron al mismo tiempo. Después de 2,5 h (150 m) se apagó la lámpara, pero la bomba continuó funcionando para monitorear el aumento en la concentración del contaminante por falta de fotocatalisis. En función de las condiciones experimentales los resultados esperados son:

- a $t = 0$ debe medirse la concentración inicial, ya que los efluentes no han sido sometidos a fotocatalisis. Se espera que la concentración disminuya a medida que el efluente tiene un mayor tiempo de contacto con la luz y el catalizador;
- después de algún tiempo, si el dispositivo funciona correctamente, la concentración debería disminuir a cero;
- 50 - después de unos 150 min., cuando se apaga la lámpara, la concentración del contaminante debe comenzar a aumentar hasta que en última instancia vuelva a su valor inicial (2 ppm).

55 Como puede verse en las figuras 11A-C, el comportamiento de todos los contaminantes probados es el esperado. A la concentración de contaminante probada (2 ppm) y el caudal (20 ml/min) aplicado en los experimentos, se consigue la degradación completa del acetaminofén (figura 11A), ácido pícrico (figura 11B) y cloranfenicol (figura 11C) después de 90, 30 y 40 min., respectivamente.

En resumen, los resultados presentados en la presente demuestran claramente la capacidad del sistema de la invención para fotocatalizar el efluente contaminado hasta la mineralización completa de los contaminantes prioritarios mientras el efluente fluye a través del sistema.

5. Arcilla orgánica como sorbente rápido de contaminantes orgánicos

5.1 La montmorillonita de Wyoming elimina CV y EB

Materiales y procedimientos

La montmorillonita de Wyoming (SWy-2) se adquirió en el Source Clays Repository de The Clay Minerals Society (Columbia, MO, EE.UU.). Se informó que la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla era de $0,8 \text{ mol kg}^{-1}$, con Ca^{2+} y Na^+ como principales cationes intercambiables. El cristal violeta (CV) se obtuvo de Fluka Chemica (Fluka Chemie AG, Buchs, Suiza). La eritrosina-B (EB) se adquirió en Spectrum (Gardena, CA, EE.UU.). El 2,4,5-triclorofenol (TCP) se obtuvo de Aldrich (Alemania). El carbón activado C4386 de alta calidad se obtuvo de Sigma (Alemania). Todos los materiales se utilizaron sin más tratamiento o purificación.

Se preparó una arcilla orgánica con CV de hasta el 100% de la CIC (indicada como M100) añadiendo 1 g de arcilla seca a 200 ml de agua destilada y agitando durante varios minutos, hasta que se observó una suspensión homogénea. Se añadió lentamente polvo de CV y se continuó agitando durante 2 h. La cantidad de CV adsorbida se calculó tomando muestras y filtrando la suspensión y midiendo el colorante restante en el sobrenadante mediante espectroscopía UV-visible usando un espectrofotómetro de matriz de diodos HP 8452A, a 588 nm. Casi no quedó colorante en la solución, lo que indica una adsorción completa ($0,8 \text{ mol}$ de CV por kilogramo de arcilla bruta).

Se realizaron experimentos de adsorción de EB en suspensiones M100 o AC preparando una solución madre de EB 1 mM y añadiendo el volumen deseado de solución de EB a la suspensión de sorbente, llevando el volumen final a 100 ml . Las mediciones de la concentración de colorante en función del tiempo se realizaron mediante dos procedimientos diferentes e independientes:

(a) Filtrado: el experimento se preparó en recipientes discontinuos de 100 ml con agitación constante. En cada paso de tiempo, se tomaron muestras de 5 ml y se filtraron usando un filtro de jeringa de $0,45 \mu\text{m}$ (Minisart, Sartorius AG, Gottingen, Alemania). Los experimentos anteriores demostraron que los filtros no adsorben EB o TCP. La concentración de EB se calculó midiendo la densidad óptica del colorante restante en la solución filtrada a 526 nm , usando un espectrofotómetro HP 8452A de UV visible.

(b) Medición in situ: el experimento se realizó in situ utilizando una cubeta de 5 cm de longitud colocada directamente sobre el soporte del espectrofotómetro HP 8452A. Esto permite mediciones muy rápidas, pero solo se puede realizar a bajas concentraciones de sorbente. Se midió todo el espectro ($190\text{-}820 \text{ nm}$) y se deconvolucionó matemáticamente a los espectros del colorante, el colorante adsorbido y el sorbente, usando un programa informático de sustracción de espectros preparado usando MATLAB. Como se ve en la figura 13, ambas técnicas arrojaron resultados similares.

Se realizaron experimentos de adsorción de TCP usando el procedimiento de filtrado, y se midió la concentración de contaminante a 244 nm usando un espectrofotómetro HP 8452A.

Resultados

La figura 13 muestra los cambios de la relación entre la concentración de EB medida en función del tiempo (C_{EB}) y su concentración inicial ($C_{\text{EB},0}$). En cantidades de sorbente de $0,02 \text{ g l}^{-1}$ y $C_{\text{EB},0}=1 \mu\text{M}$ ($0,880 \text{ mg EB}$ por litro), el equilibrio se alcanza en menos de 10 min para M100, mientras que para el equilibrio AC, el tiempo fue de al menos 80 min . En ambos casos, la concentración de equilibrio es similar (aproximadamente el 30% de $C_{\text{EB},0}$), lo que indica capacidades de sorción similares para ambos sorbentes en esas condiciones. Para comparar cuantitativamente los resultados con estudios publicados anteriormente, las cantidades adsorbidas evaluadas del colorante restante en solución usando el procedimiento (a) anterior se adaptaron a un modelo de pseudo segundo orden, utilizando la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

donde t es el tiempo (en minutos), q_e es la cantidad de equilibrio sorbida (gramo por kilogramo) y k es la tasa de sorción (kilogramo por gramo por minuto). Los valores calculados para q_e para ambos sorbentes fueron relativamente similares: $62,8$ y $78,7 \text{ g kg}^{-1}$ para M100 y AC, respectivamente. Sin embargo, las tasas de sorción (k) difirieron en más de dos órdenes de magnitud, lo que produjo $7,76 \times 10^{-2} \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para M100 y $4,45 \times 10^{-4} \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para AC. Como se ve en la figura 13, el procedimiento (b) (medición directa in situ) arrojó resultados similares.

Para comparar con los valores informados previamente, se realizaron experimentos con cantidades de sorbente de 1 g l^{-1} y $C_{\text{EB},0}=100 \mu\text{M}$ (88 mg l^{-1}). En comparación con los experimentos de $0,02 \text{ g l}^{-1}$, la cinética de sorción fue considerablemente más rápida tanto para M100 como para AC (véase la figura 13), alcanzando la eliminación completa del colorante de la solución, para ambos sorbentes. En el caso de AC, $-3 -1 -1$ se alcanza el equilibrio en

aproximadamente 30 min, y k_{AC} aumenta a $3,17 \times 10 \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Se informaron valores similares para los coeficientes cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de colorantes ($0,18-0,38 \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y fenol ($2,22-3,46 \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) en carbón activado -3 -1 -1 preparado a partir de bagazos, y colorantes ($0,12-0,88 \times 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) en quitosano. Sin embargo, para M100, el equilibrio y la eliminación completa del colorante se observan después de menos de 0,5 min. Una evaluación precisa de k_{M100} en un procedimiento tan rápido es imposible. La eliminación completa en un período de tiempo tan corto implica que $k_{M100} \geq 1,0 \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, por lo tanto, al menos tres órdenes de magnitud mayor que la tasa de sorción de AC en las mismas condiciones. Esta rápida sorción se midió en todos los experimentos realizados con una concentración de M100 superior a $0,25 \text{ g l}^{-1}$.

La figura 14 muestra una tendencia similar para la adsorción de TCP en M100 y AC, con cantidades de sorbente de $0,25 \text{ g l}^{-1}$ y $C_{EB,0}=20 \text{ } \mu\text{M}$ ($16,72 \text{ mg l}^{-1}$), realizada usando el procedimiento de filtrado. Como en el caso de EB, los valores calculados para q_e para ambos sorbentes fueron relativamente similares: $15,6$ y $17,2 \text{ g kg}^{-1}$ para M100 y AC, respectivamente. Las tasas de sorción (k) se calcularon a partir de la figura 14, donde $2,45 \times 10^{-2} \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ es para AC, con adsorción completa lograda solo después de más de 20 min; mientras que para M100, el equilibrio y la eliminación casi completa se observan en menos de 0,5 min. Para obtener un procedimiento de sorción tan rápido, $k_{M100} \geq 8,2 \text{ kg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, por lo tanto, al menos dos órdenes de magnitud mayor que la tasa de sorción de AC en las mismas condiciones.

Los resultados mostrados indican que las partículas de arcilla orgánica basadas en montmorillonita saturada con CV presentaron tasas de sorción de EB y un contaminante fenólico al menos dos órdenes de magnitud más rápido que AC. Considerando que la cinética de sorción es uno de los factores limitantes en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua, un sorbente rápido tal como el compuesto de arcilla orgánica podría tener amplios usos ambientales.

La combinación del sorbente rápido presentado en esta invención y un procedimiento de fotocatalisis podría conducir a un adsorbente efectivo que se puede utilizar sin necesidad de regeneración.

5.2. Arcilla orgánica como sorbente rápido de contaminantes orgánicos

Materiales

El mineral de arcilla usado fue nabentonita de Wyoming comercial (SWy-2) obtenida del Source Clays Repository de The Clay Minerals Society de The Clay Minerals Society (Columbia, MO). La CIC de la bentonita de arcilla se informa como $0,8 \text{ moles/kg}$. Se utilizó sepiolita de Yuncillos para los experimentos por lotes secuenciales, y fue proporcionada por TOLSA SA (España), 2,4,5-TCP (99%), 2-clorofenol (99%), 4-nitrofenol (98%) y CV (90%) se adquirieron en Aldrich (Alemania), mientras que la solución de ácido pícrico (1,2%), la solución de fenol (90%) y el naftaleno se obtuvieron de Ridley (Riedel-de Haen, Alemania), el cloruro de tetrafenilfosfonio (97%) se adquirió en Fluka (Suiza).

Carbón activado: Lyrad en polvo y Lyrad HL-820 se adquirieron en Lyrad chemical LTD (Israel), Char Coal - C-4386 se adquirió en Sigma (Alemania) y Chemviron 9107 se obtuvo de Chemviron Carbon (EE.UU.). Todos los materiales se utilizaron sin más tratamiento o purificación.

Se midieron las isotermas de adsorción de cationes tetrafenilfosfonio (TPP) en SWy-2 como se describe en Rytwo y col., 1995. La influencia del TPP adsorbido en la carga de partículas electrocinéticas de la arcilla orgánica TPP con diferentes cargas se midió mediante una titulación con polielectrolitos utilizando un detector de carga de partículas (MUTEK; PCD 03).

Preparación de arcilla orgánica

Las arcillas orgánicas se prepararon mediante el siguiente procedimiento: se añadió gradualmente 1 g de arcilla SWy-2 a 200 ml de agua destilada agitada, hasta que se logró una dispersión homogénea. Se añadieron gradualmente cantidades apropiadas de polvo de CV o TPP mientras se agitaba y se dejó que el complejo alcanzara el equilibrio. La dispersión de arcilla orgánica se utilizó sin secar, ya que los experimentos preliminares demostraron que el uso de arcilla orgánica seca produce una cinética de adsorción más lenta. La cantidad de catión orgánico adsorbido se evaluó midiendo las concentraciones de CV o TPP en el sobrenadante. En todos los casos se adsorbió más del 99,5% de los cationes añadidos. Los adsorbentes se denominan arcilla orgánica CV o arcilla orgánica TPP para montmorillonita con una cantidad adsorbida de CV 100% de la CIC, o con TPP 70% de la CIC, respectivamente. Los experimentos preliminares demostraron que, a dichas cargas, ni CV ni TPP se liberaron del complejo.

Isotermas de adsorción

Se midieron las isotermas de adsorción en tubos de vidrio de 10 ml con tapones de rosca de plástico mediante la adición de una suspensión de arcilla orgánica agitada continuamente (5 g/l) y la cantidad apropiada de contaminante. La cantidad exacta de arcilla orgánica para cada isoterma de adsorción se adaptó a la solubilidad del contaminante en el caso y se mantuvo constante para cada contaminante. Se añadió agua destilada para lograr un volumen final de 10 ml . Los estudios preliminares mostraron que el equilibrio se alcanzó en menos de un minuto. No obstante, los tubos se agitaron en un agitador orbital durante 24 h para asegurar el equilibrio y a continuación se centrifugaron a 2000 RPM durante 30 min . Después de la centrifugación, se midió el sobrenadante en busca del contaminante relevante

usando un espectrofotómetro UV visible HP 8452A de matriz de diodos. La concentración del contaminante restante se determinó mediante cambios de absorbancia a 244 nm para TCP ($\epsilon=8511 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), pico de 354 nm para PA ($\epsilon=13411 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pico de 294 nm para 2-clorofenol (2CP) ($\epsilon = 4033 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), pico de 400 nm para 4-nitrofenol (4NP) ($\epsilon = 18402 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pico de 234 nm para fenol ($\epsilon = 10170 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y pico de 220 nm para naftaleno ($\epsilon = 38670 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). El TCP, 2CP, 4NP y el fenol se midieron en su forma de fenolato después de que se elevó el pH con NaOH antes de medir los espectros.

Todos los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por triplicado a temperatura ambiente y la cantidad adsorbida se calculó mediante balance de masa. La calidad del análisis se confirmó probando la recuperación de contaminantes utilizando un tubo adicional sin arcilla como patrón interno. Para confirmar que CV o TPP no se liberaron, los espectros medidos se descompusieron en componentes individuales mediante un código Matlab escrito para esa finalidad.

Se prepararon experimentos comparativos de adsorción de TCP sobre arcilla orgánica CV y varios carbonos activados siguiendo el mismo procedimiento.

Experimentos en columna

Para probar la eficacia de las arcillas orgánicas en la eliminación de contaminantes, se prepararon columnas utilizando tubos con una sección transversal de $0,454 \text{ cm}^2$ y un volumen total de 10 cm^3 . Los tubos se llenaron con mezclas de arena y arcilla. La arena se añadió para evitar obstrucciones y asegurar un flujo relativamente rápido del efluente. Las columnas de control contenían arena y 2% de SWy-2 bruta, y las columnas tratadas contenían arena y 2% de arcilla orgánica, según el CV añadido hasta el 125% de la CIC. Se prefirió el uso de dicha arcilla orgánica ya que se demostró que el PA alcanza cantidades adsorbidas ligeramente mayores que la arcilla con un CV de hasta el 100% de la CIC. El efluente era una solución de PA 0,1 mM, que fluía a una velocidad de volumen de $1,07 \pm 0,03 \text{ ml min}^{-1}$. La concentración de PA se midió en el flujo de salida como se describió anteriormente y se normalizó a la concentración inicial. Se aseguró la eliminación de las trazas restantes de CV añadiendo al fondo de la columna tratada aproximadamente 2 cm de arena mezclada con arcilla bruta.

Experimentos secuenciales por lotes

Para demostrar la eficacia de dicho dispositivo para eliminar alta concentración y grandes cantidades de contaminantes, se realizaron experimentos por "lotes secuenciales" utilizando el siguiente procedimiento: se añadieron alícuotas de 8 ml de solución de TCP 1 mM al primero de los tres tubos de ensayo que contienen 0,05 g de suspensión de arcilla orgánica CV y 0,001 g de sepiolita bruta. Se añadió sepiolita para asegurar que no se lixivia el catión orgánico de un tubo de ensayo a otro. Los experimentos preliminares determinaron que el TCP no se adsorbe en la sepiolita. La solución permaneció en cada tubo durante 2 minutos, y después de eso, el sobrenadante se separó mediante una centrifugación breve. Después de la separación, se pasaron 8 ml del sobrenadante al segundo tubo, mientras que al primero se añadieron 8 ml de solución contaminada. Dicho procedimiento en serie se siguió hasta que se encontraron concentraciones relativamente altas de TCP ($> 3 \mu\text{M}$) después del tercer tubo de ensayo. En esa etapa se retiró el primer tubo, el segundo se convirtió en el primero, el tercero se convirtió en el segundo y se añadió un nuevo tubo con arcilla orgánica fresca como tercero.

Resultados y análisis

Adsorción de TPP en montmorillonita. La tabla 2 a continuación muestra las cantidades de TPP adsorbidas y la carga electrocinética de las partículas medida por PCD. El TPP se adsorbe hasta aproximadamente el 90% de la CIC y la adsorción neutraliza completamente la carga negativa inicial del mineral. Cabe destacar que la adsorción de CV en la misma montmorillonita puede alcanzar casi el 200% de la CIC (Rytwo y col., 1995) y la carga podría alcanzar valores de aproximadamente $+0,130 \text{ mol}_e \text{ kg}^{-1}$. Sin embargo, cuando las cantidades añadidas de CV estaban cerca de la CIC, la carga de las partículas era casi neutra. Por lo tanto, ambas plataformas de arcilla orgánica presentadas en este estudio (CV hasta el 100% CIC y TPP hasta el 70% CIC) producen partículas casi neutras, que pueden ser potencialmente adsorbentes eficientes para compuestos hidrófobos.

Tabla 2

Cantidades de TPP adsorbidas en montmorillonita y carga electrocinética de las partículas en función de las cantidades de TPP añadidas y adsorbidas					
Cantidad añadida		Cantidad adsorbida			Carga de partículas
mol kg ⁻¹ de arcilla	% CIC	mol kg ⁻¹ de arcilla	Desviación estándar	% CIC	mol _c kg ⁻¹
0,00	0				-0,294
0,40	50	0,40	0,01%	50,0	-0,240
0,48	60	0,48	0,01%	60,0	-0,202
0,56	70	0,56	0,03%	69,8	-0,185
0,64	80	0,63	0,05%	78,6	-0,162
0,72	90	0,67	0,51%	84,3	-0,126
0,80	100	0,69	0,47%	85,8	-0,190
0,88	110	0,70	1,15%	87,9	0,002
0,96	120	0,72	0,07%	89,6	0,003
1,04	130	0,69	4,25%	86,4	0,005
1,12	140	0,70	7,23%	87,1	0,004
1,20	150	0,69	8,31%	85,7	0,008

Adsorción de contaminantes en arcilla orgánica CV

5 La figura 15 presenta isotermas de adsorción de contaminantes en montmorillonita modificada con CV adsorbido hasta el 100% de la CIC. La cantidad de sorbente se varió con cada contaminante, en función de su solubilidad. El naftaleno, PA y TCP presentan isotermas de tipo H, lo que indica una alta afinidad entre adsorbente y adsorbato. Se observa una adsorción completa de ambos contaminantes hasta 0,15 y 0,35 mol kg⁻¹ de PA y TCP, respectivamente. La adsorción de 2CP y 4NP es de tipo Langmuir y alcanza cantidades relativamente similares. La adsorción de fenol es relativamente baja y muestra una isoterma casi lineal, lo que insinúa un mecanismo de partición. La adsorción de los derivados fenólicos presentados es significativamente mayor que la presentada en la bibliografía para arcillas orgánicas basadas en cationes de alquilamonio cuaternario (Mortland y col., 1986; Zhu y col., 2000).

Comparación entre la arcilla orgánica CV y los carbonos activados

15 Los estudios sobre sorción de arcillas orgánicas se comparan normalmente con los resultados sobre carbón activado. La figura 16 presenta la isoterma de adsorción de TCP con un contenido de adsorbente del 0,05% (0,1% para Lyrad HL820) después de 24 h. Cabe señalar que el contenido de adsorbente es muy bajo, y esto puede inducir a error: por ejemplo, al aumentar el contenido de adsorbente al 0,5%, todos los adsorbentes presentados (excepto el carbón activado de baja calidad), incluida la arcilla orgánica CV, eliminan al menos el 95% del TCP hasta su límite de solubilidad. Por otro lado, la figura 16 enfatiza las grandes diferencias entre los carbonos activados comerciales: algunos de ellos (Lyrad en polvo, Sigma C-4386) adsorben cantidades mayores que la arcilla orgánica CV, Chemviron 20 9107 deja menos TCP en solución a concentraciones bajas, pero alcanza menor capacidad en comparación con la arcilla orgánica CV, mientras que Lyrad HL-820 elimina considerablemente menos contaminantes que todos los demás sorbentes, aunque su contenido es mayor que el de todos los demás adsorbentes. Por lo tanto, es casi imposible compararlo con el "carbón activado" debido a la enorme variabilidad en la calidad y los precios de dichos productos comerciales, y se deben dar más detalles al compararlos con dichos adsorbentes.

25 Incluso si algunos carbonos activados tienen una capacidad mayor que la arcilla orgánica, la cinética de adsorción de las arcillas orgánicas fue considerablemente más rápida: en todos los casos, el equilibrio de la adsorción se logró en menos de un minuto, mientras que tomó decenas de minutos para los carbonos activados de alta calidad, y horas en el caso de Lyrad HL-820. Por lo tanto, una velocidad de adsorción rápida parece ser la ventaja de las arcillas orgánicas,

que presentan superioridad sobre todos los carbonos activados probados. Dicha propiedad podría ser crucial en sistemas de filtrado con caudales rápidos, lo que no permite el equilibrio con carbón activado.

Experimentos en columna

5 La figura 17 muestra la relación de la concentración de PA en el flujo de salida de las columnas con respecto a su concentración inicial (0,1 mM), en función del número de volúmenes de poros de columna de efluente contaminado que ha pasado a través de cada columna. En la columna de control, el contaminante alcanza su concentración inicial inmediatamente después del primer volumen de poro, lo que indica que ni la arena ni la arcilla bruta pueden retener PA. La columna de arcilla orgánica muestra una eliminación completa de hasta 26 volúmenes de poros, a continuación disminuye el rendimiento. Cabe destacar que al reducir la concentración inicial de contaminantes aumentan los volúmenes de agua completamente limpia. Se obtuvieron resultados similares para otros contaminantes y con otras arcillas orgánicas CV. Aumentar el grado de saturación de CV por encima del 100% de la CIC produce de alguna manera mejores resultados de filtrado, pero podría dejar rastros de CV en la solución. Para este fin, se añade una mezcla bruta de arcilla/arena en el fondo de la columna, y esta elimina trazas de CV de forma muy eficaz.

Adsorción en arcilla orgánica TPP

15 Aunque las arcillas orgánicas CV muestran una capacidad impresionante y una adsorción muy rápida, existen varias inconvenientes que establecen el camino para atender otros cationes orgánicos, que pueden producir resultados eficientes similares. El principal inconveniente de las arcillas orgánicas CV es que el cristal violeta se considera nocivo y tóxico. Dado que el objetivo es preparar un filtro que pueda tratar efluentes industriales para permitir su liberación al medio ambiente, el uso de CV en el dispositivo de filtrado podría parecer un oxímoron. Cabe destacar que dicho problema es principalmente subjetivo ya que la adsorción de CV en montmorillonita hasta el 100% de la CIC es completamente irreversible, y no se adsorbe liberación de CV en esas cantidades, incluso compitiendo con otros colorantes que tienen una gran afinidad por la montmorillonita como azul de metileno o acriflavina. Sin embargo, la toxicidad de CV indujo la necesidad de encontrar un catión orgánico menos peligroso, que se comporta de manera similar. En este estudio se utilizó cloruro de tetraetilfosfonio, ya que se define como "irritante" únicamente, y los 4 anillos aromáticos pueden actuar como anclajes interactuantes de contaminantes aromáticos, mediante interacciones anillo-anillo que se observaron en el pasado entre cationes como bencil trimetilamonio y herbicidas aromáticos.

20 Al comparar las isotermas de adsorción de varios contaminantes en las arcillas orgánicas TTP y CV, la arcilla orgánica TPP es menos efectiva para la mayoría de los contaminantes (figura 18). 4NP y 2CP muestran una isoterma de tipo L, e incluso TCP, que tiene una gran afinidad por la arcilla orgánica CV (isoterma de tipo H), presenta una isoterma de tipo L, con eliminación incompleta. Por otro lado, la arcilla orgánica TPP elimina de manera muy eficiente el naftaleno, con una isoterma de alta afinidad, y conduce a una eliminación completa de hasta 0,25 mol kg⁻¹. Las concentraciones de naftaleno restantes en las suspensiones de arcilla orgánica TPP son inferiores a las observadas para las suspensiones de arcilla orgánica CV.

Experimentos secuenciales por lotes

35 Además de los experimentos en columna, este estudio presenta una tecnología basada en la capacidad de adsorción por lotes de los adsorbentes y la facilidad de separación por autofloculación, que podría acelerarse mediante una centrifugación corta y relativamente lenta. La figura 19 muestra un esquema de dicha planta de purificación, basado en suspensiones de arcilla orgánica. La figura 19a muestra el ciclo de purificación básico. El efluente contaminado se introduce en el primer recipiente del lote, se agita y se deja reaccionar durante unos minutos, y los sólidos floculan. El sobrenadante se drena y se introduce en el segundo recipiente, mientras que el primer recipiente se llena de nuevo con solución contaminada. Después del tercer recipiente finaliza el primer ciclo, ya que se obtiene un efluente limpio y sin contaminante. El procedimiento puede continuar mientras se monitorea la concentración de contaminantes después del tercer recipiente. Cuando la concentración del contaminante alcanza un valor límite, (figura 19b) se retira el primer recipiente altamente contaminado, el segundo recipiente se pasa a la posición 1, el tercero a la posición 2, y se añade un nuevo recipiente que contiene adsorbente no contaminado en la posición 3.

40 En el experimento realizado, cada recipiente del lote contenía un volumen total de 10 ml con 5 g l⁻¹ de arcilla CV. Debido a la sensibilidad a las trazas que quedaron de cristal violeta, se añadió 0,1 g l⁻¹ de sepiolita bruta, que podría adsorber cantidades muy grandes de cristal violeta mediante interacciones con sitios cargados y neutros. El efluente contaminado contenía una concentración muy alta de TCP (1000 mM). La tabla 3 a continuación muestra la concentración del efluente después del tercer recipiente. Después del 9^o ciclo, cuando la concentración de contaminantes alcanzó más de 3 μM, se introdujo un nuevo recipiente, como se describió anteriormente (figura 19b). Cabe destacar que la concentración era incluso entonces casi tres órdenes de magnitud menor que el efluente contaminado inicial

Tabla 3

Concentración de TCP después del tercer recipiente del experimento secuencial de purificación por lotes	
Ciclo	Concentración [μM]
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	0,75
6	0,06
7	ND
8	1,12
9	3,45
10	ND
11	ND
12	0,10
13	ND
14	0,79
15	1,40

La concentración inicial de contaminantes fue de 1000 μM . ND indicó que la concentración de TCP es inferior al límite de detección (0,05 μM).

El experimento se detuvo después de 15 ciclos. Este procedimiento eliminó casi por completo el TCP de una solución altamente contaminada, utilizando solo la cantidad de adsorbente en 4 recipientes. Sólo se necesitaron aproximadamente 0,25 g de arcilla orgánica CV para limpiar aproximadamente 150 ml de efluente. Así, 1 kg de arcilla orgánica podrá limpiar más de 0,5 m de efluente altamente contaminado. Cabe destacar que en la mayoría de los casos la concentración de contaminantes es considerablemente menor. Es obvio que a concentraciones más bajas de contaminantes, el volumen limpiado con 1 kg de arcilla orgánica aumentará considerablemente.

Conclusiones

Las arcillas orgánicas se podrían utilizar de forma eficaz para la eliminación de varios contaminantes prioritarios. Los experimentos por lotes muestran que las cantidades extraídas son al menos del mismo orden de magnitud que las obtenidas por los carbonos activados de alta calidad y muestran una cinética considerablemente más rápida. Las diferentes arcillas orgánicas tienen diferentes afinidades por los contaminantes. Si bien la arcilla orgánica CV es más eficaz para TCP y PA; la arcilla orgánica TPP elimina el naftaleno de manera más eficiente. Por lo tanto, la combinación de adsorbentes en diferentes etapas podría ser la clave para optimizar la idoneidad ambiental. Este estudio presenta dos técnicas de purificación relacionadas: filtrado en columnas y adsorción secuencial por lotes. La comparación de la cantidad total de contaminantes eliminados pone de manifiesto una clara ventaja de la segunda técnica. Esta ventaja se atribuye a tres factores principales: (i) el tiempo de contacto relativamente mayor entre la solución contaminada y las partículas adsorbentes: los contaminantes alcanzan el equilibrio con el adsorbente en lugar de fluir a través de él, como en los filtros de columna; (ii) la primera "celda" trata el efluente altamente contaminado, mientras que el último recipiente libera agua limpia ya que enfrenta bajas concentraciones, que se eliminan con relativa facilidad. Dicha diferenciación permite agotar todo el adsorbente en cada compartimento en la mayor medida, maximizando así la eficiencia de adsorción por gramo de arcilla orgánica; y (iii) el hecho de que el adsorbente no se seque en ningún momento evita la formación de témpanos apretados con superficies sorbentes no disponibles. Por lo tanto, la técnica de "lotes secuenciales" parece tener un mayor potencial de adsorción, aunque necesita una configuración técnica más complicada y una supervisión constante. Para usos industriales, dicho dispositivo de purificación basado en una arcilla

orgánica de rápida adsorción como componente activo podrá producir grandes cantidades de contaminante eliminado sobre una cantidad relativamente menor de adsorbente.

Referencias

- Benotti, M.J. *et al.*, *Water Res.*, 2009, 43:1513-1522.
- 5 Chong, M.N. *et al.*, *Water Res.*, 2010, 44, 2997-3027.
- He, H. Y., *Int. J. Environ. Res.*, 2008, 2(1), 23-26.
- Meng, Y. *et al.*, *Desalination*, 2005, 181, 121-133.
- Moctezuma, E. *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2012, 243, 130-138.
- Mortland M.M. *et al.*, *Clays Clay Miner.*, 1986, 34(5): 581-585.
- 10 Mozia, S. *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 59, 131-137.
- Pozzo, R.L. *et al.*, *Catal. Today*, 2000, 62, 175e187.
- Rytwo G. *et al.*, *Soil Sci. Soc. Am.* 1995, 59: 554-564.
- Rytwo, G. and Gonen, Y., *Desalination and Water Treatment*, 2009, 11: 318-323.
- White, D.P., 2003 *Chemistry, The Central Science* 9th Ed. Chapter 14, Chemical Kinetics,
- 15 Prentice-Hall.
- Zhu L. *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 468-475.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para el tratamiento de efluente contaminado, comprendiendo dicho sistema:

a. una cámara exterior **10** para tratar el efluente contaminado en mezcla con una suspensión de purificación que comprende partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas, o una mezcla de los mismos, comprendiendo dicha cámara exterior **10**:

(i) una unidad de agitación que consiste en un motor **11** y un medio de agitación **16**, para mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación para evitar que dichas partículas se hundan sin causar turbulencia;

(ii) una membrana **22** ubicada en la parte superior de la cámara exterior **10** a través de la cual pasa el efluente tratado, mientras que evita que dichas partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas salgan de la cámara exterior **10** junto con el efluente tratado;

(iii) al menos una entrada **18, 20** ubicada en el fondo de la cámara exterior **10**, desde la cual el efluente contaminado y/o la suspensión de purificación entran en la cámara exterior **10**;

(iv) entrada o entradas opcionales **21** para añadir compuestos auxiliares en la cámara exterior;

(v) un sistema de limpieza de membranas **14** para retirar y recoger dichas partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas acumuladas en la membrana **22**, y volver a introducir dichas partículas de regreso al fondo de la cámara exterior **10**, dicho sistema de limpieza de membranas **14** comprende:

(1) medios de succión **24** para eliminar las partículas acumuladas en la membrana **22** mediante la creación de un vacío que succiona las partículas de catalizador y/o arcillas orgánicas que se acumulan en la membrana;

(2) un motor para hacer girar dichos medios de succión **24** a través de dicha membrana; y

(3) medios de recogida **23** para recoger las partículas extraídas, que están conectados de forma fluida a (a) dichos medios de succión **24**; y (b) un tubo para transferir las partículas recogidas del catalizador o catalizadores y/o arcillas orgánicas al fondo de la cámara **10** a través de una entrada de suspensión de purificación o a través de una entrada secundaria;

(vi) una abertura opcional para contener sensores que monitorean el rendimiento del sistema; y

(vii) una salida **13** en la parte superior de la cámara exterior **10** desde la cual el efluente tratado sale de la cámara exterior **10**;

b. un filtro; y

c. un sistema de control informatizado para controlar la velocidad de flujo tanto del efluente como de la suspensión de purificación, y monitorear el nivel de contaminante o contaminantes en el efluente tratado.

2. Un sistema según la reivindicación 1, que comprende además dentro de dicha cámara exterior **10** una cámara interior transparente diseñada para contener una lámpara **15**, para el tratamiento del efluente contaminado por fotocatalisis, comprendiendo dicho sistema:

a. una cámara exterior **10** para tratar el efluente contaminado en mezcla con una suspensión de purificación que comprende partículas de uno o más catalizadores, comprendiendo dicha cámara exterior **10**:

(i) una unidad de agitación que consiste en un motor **11** y medios de agitación **16**, para mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación para evitar que dichas partículas se hundan sin causar turbulencia;

(ii) una membrana **22** ubicada en la parte superior de la cámara exterior **10** a través de la cual pasa el efluente tratado, mientras que evita que dichas partículas de catalizador salgan de la cámara exterior **10** junto con el efluente tratado;

(iii) al menos una entrada **18, 20** ubicada en el fondo de la cámara, desde la cual el efluente contaminado y/o la suspensión de purificación entran en la cámara exterior **10**;

(iv) al menos una entrada **21** ubicada en el fondo de la cámara exterior **10**, a la que se pueden unir compuestos auxiliares y/o bombas de oxígeno **17** y **19**;

(v) un sistema de limpieza de membranas **14** para retirar y recoger de regreso dichas partículas de catalizador y/o arcillas orgánicas acumuladas en la membrana **22**, y volver a introducir dichas partículas de regreso al fondo de la cámara exterior **10**, comprendiendo dicho sistema de limpieza de membranas **14**:

(1) medios de succión **24** para eliminar las partículas de catalizador acumuladas en la membrana **22** mediante la creación de un vacío que succiona las partículas de catalizador que se acumulan en la

membrana;

(2) un motor para hacer girar dichos medios de succión **24** a través de dicha membrana; y

(3) medios de recogida **23** para recoger las partículas extraídas, que están conectados de forma fluida a (a) dichos medios de succión **24**; y (b) un tubo para transferir las partículas recogidas del catalizador o catalizadores y/o arcillas orgánicas al fondo de la cámara exterior **10** a través de una entrada de suspensión de purificación o a través de una entrada secundaria;

(vi) una abertura opcional para contener sensores que monitorean el rendimiento del sistema; y

(vii) una salida **13** en la parte superior de la cámara exterior **10** desde la cual el efluente tratado sale de la cámara exterior **10**;

b. una cámara interior transparente para contener una lámpara **15**, ubicada dentro de la cámara exterior **10**;

c. una lámpara UV **15**;

d. un filtro; y

e. un sistema de control informatizado para controlar la velocidad de flujo tanto del efluente como de la suspensión de catalizador o catalizadores, y monitorear el nivel de contaminante o contaminantes en el efluente tratado.

3. El sistema de la reivindicación 1 o 2, donde el efluente tratado que sale de la salida **13** en la parte superior de la cámara exterior **10** se devuelve a la al menos una entrada **18**, **20** en la parte inferior de la cámara exterior **10** para un tratamiento adicional.

4. El sistema de la reivindicación 1 o 2, donde el motor **11** de la unidad de agitación es también el motor del sistema de limpieza de membranas **14**.

5. El sistema de la reivindicación 1 o 2, donde el sistema de limpieza de membranas **14** comprende además un cepillo giratorio o limpiador conectado al medio de succión **24** para eliminar físicamente partículas de catalizadores y/o arcillas orgánicas acumuladas en la membrana.

6. El sistema de la reivindicación 5, donde dicho cepillo o limpiador es hueco y constituye los extremos del medio de succión **24**.

7. El sistema de la reivindicación 1 o 2, donde dichos sensores miden uno o más de: pH, temperatura y conductividad eléctrica del efluente; concentración de catalizador o catalizadores y/o arcillas orgánicas; concentración de contaminantes; intensidad de luz; potencial redox; concentración de O₂ y CO₂.

8. El sistema de la reivindicación 1 o 2, donde dicho sistema de control informatizado controla la velocidad de flujo del efluente contaminado que entra en el sistema, la cantidad de suspensión de purificación que entra en el sistema, la velocidad de agitación, la cantidad de aire/oxígeno inyectado a la cámara exterior **10** si es necesario, la adición de compuesto o compuestos auxiliares si es necesario y la longitud de onda e intensidad de la luz si se aplica.

9. Un conjunto de sistemas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, para el tratamiento de efluentes contaminados, comprendiendo dicho conjunto de sistemas al menos dos sistemas conectados en tándem a través de un tubo conectado de forma fluida a (a) el medio de recogida **23** en el sistema de limpieza de membranas **14** de un primer sistema; y (b) al menos una entrada **18**, **20** en el fondo de la cámara exterior **10** de un segundo sistema.

10. El conjunto de sistemas de la reivindicación 9, donde cada sistema comprende un catalizador y/o arcilla orgánica y/o lámpara **15** y/o compuestos auxiliares diferentes.

11. Un procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado en el sistema de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende:

a) filtrar el efluente para eliminar partículas grandes;

b) bombear el efluente contaminado filtrado al fondo de la cámara exterior **10**;

c) bombear la suspensión de purificación que comprende partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas al fondo de la cámara exterior **10**;

d) mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación en la cámara exterior **10** sin provocar turbulencias;

e) si es que hay, encender la luz y exponer a la luz la mezcla de efluente/suspensión de purificación;

f) monitorear la concentración de contaminante o contaminantes en el efluente en la cámara exterior **10** y en el

efluente tratado que sale de la cámara exterior **10**;

g) bombear compuestos auxiliares y oxígeno a la cámara exterior **10** según sea necesario;

5 h) limpiar la membrana **22** retirando de la misma partículas de catalizadores y/o arcillas orgánicas, y transferirlas al fondo de la cámara exterior **10** a través de un tubo conectado de forma fluida a dicho sistema de limpieza de membranas **14**; y

i) descargar el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10** a un sistema adecuado, tal como el sistema de alcantarillado o un sistema de riego, o devolver el efluente tratado al fondo de la cámara exterior **10** para un tratamiento adicional.

10 12. Un procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado en el conjunto de sistemas de una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, que comprende:

a) filtrar el efluente para eliminar partículas grandes;

b) bombear el efluente contaminado filtrado al fondo de la primera cámara exterior **10**;

c) bombear la suspensión de purificación que comprende partículas de uno o más catalizadores y/o arcillas orgánicas al fondo de la primera cámara exterior **10**;

15 d) mezclar el efluente contaminado y la suspensión de purificación en la cámara exterior **10** sin provocar turbulencias;

e) si es que hay, encender la luz y exponer a la luz la mezcla de efluente/suspensión de purificación;

f) monitorear la concentración de contaminante o contaminantes en el efluente en la cámara exterior **10** y en el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10**;

20 g) bombear compuestos auxiliares y oxígeno a la cámara exterior **10** según sea necesario;

h) limpiar la membrana **22** retirando de la misma partículas de catalizadores y/o arcillas orgánicas, y transferirlas al fondo de la cámara exterior **10** a través de un tubo conectado de forma fluida al sistema de limpieza de membranas **14**; y

25 i) transferir el efluente tratado a la cámara exterior **10** del sistema posterior para un tratamiento adicional o para un tratamiento diferente con otro catalizador y/u otra arcilla orgánica y/o fuente de luz y longitud de onda diferentes;

j) repetir la etapa (i) según sea necesario y en función del número de sistemas en el conjunto de sistemas; y

k) descargar el efluente tratado que sale de la cámara exterior **10** del último sistema a un sistema adecuado, tal como el sistema de alcantarillado o un sistema de riego.

30 13. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, donde la concentración del catalizador o catalizadores y/o arcilla o arcillas orgánicas en la cámara exterior **10** es esencialmente constante en toda la cámara.

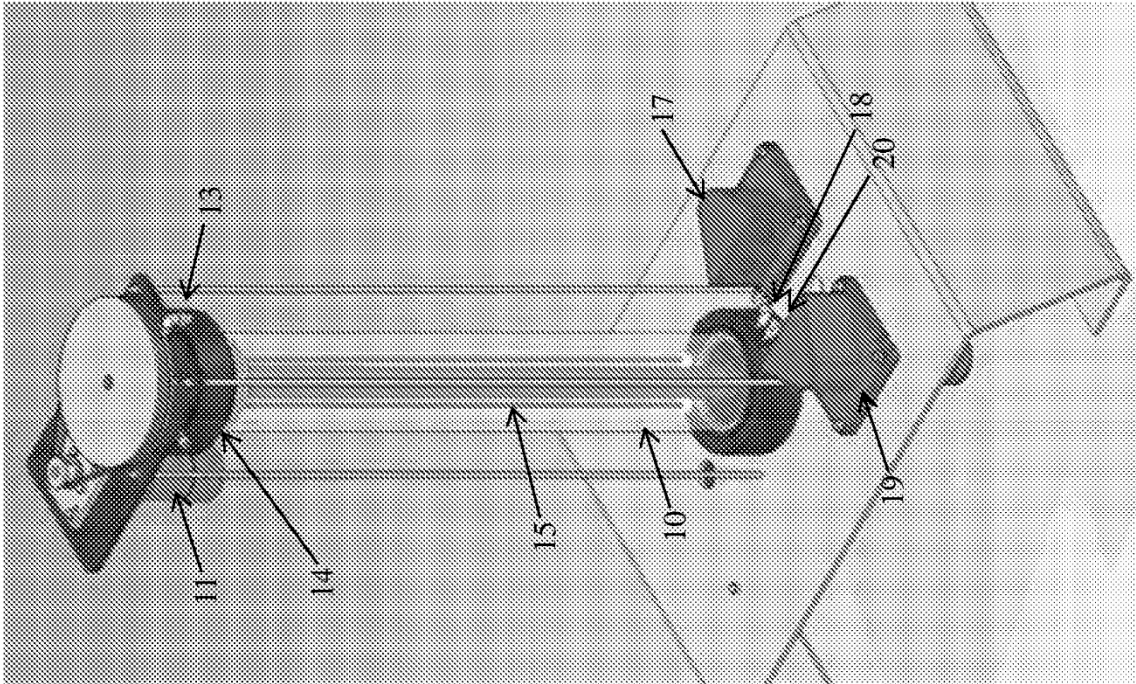


Figura 1B

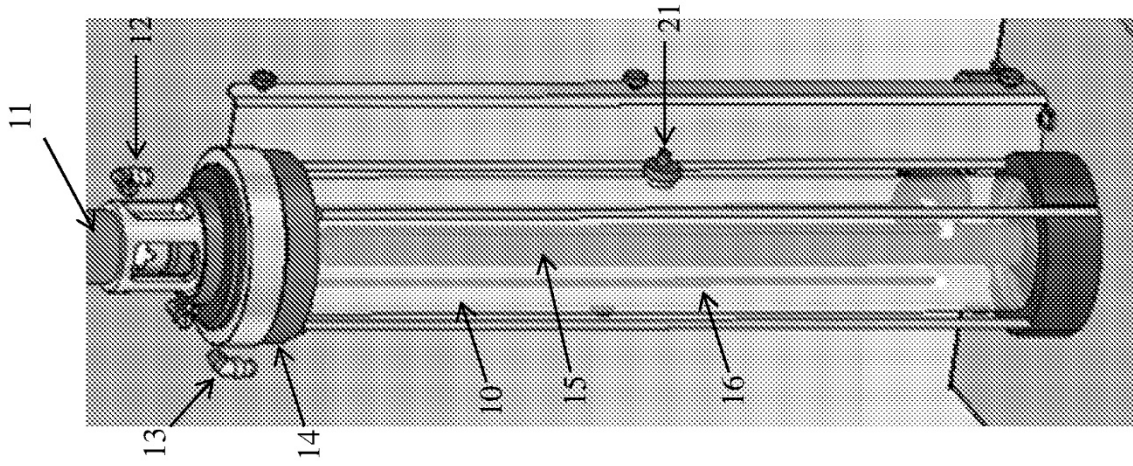


Figura 1A

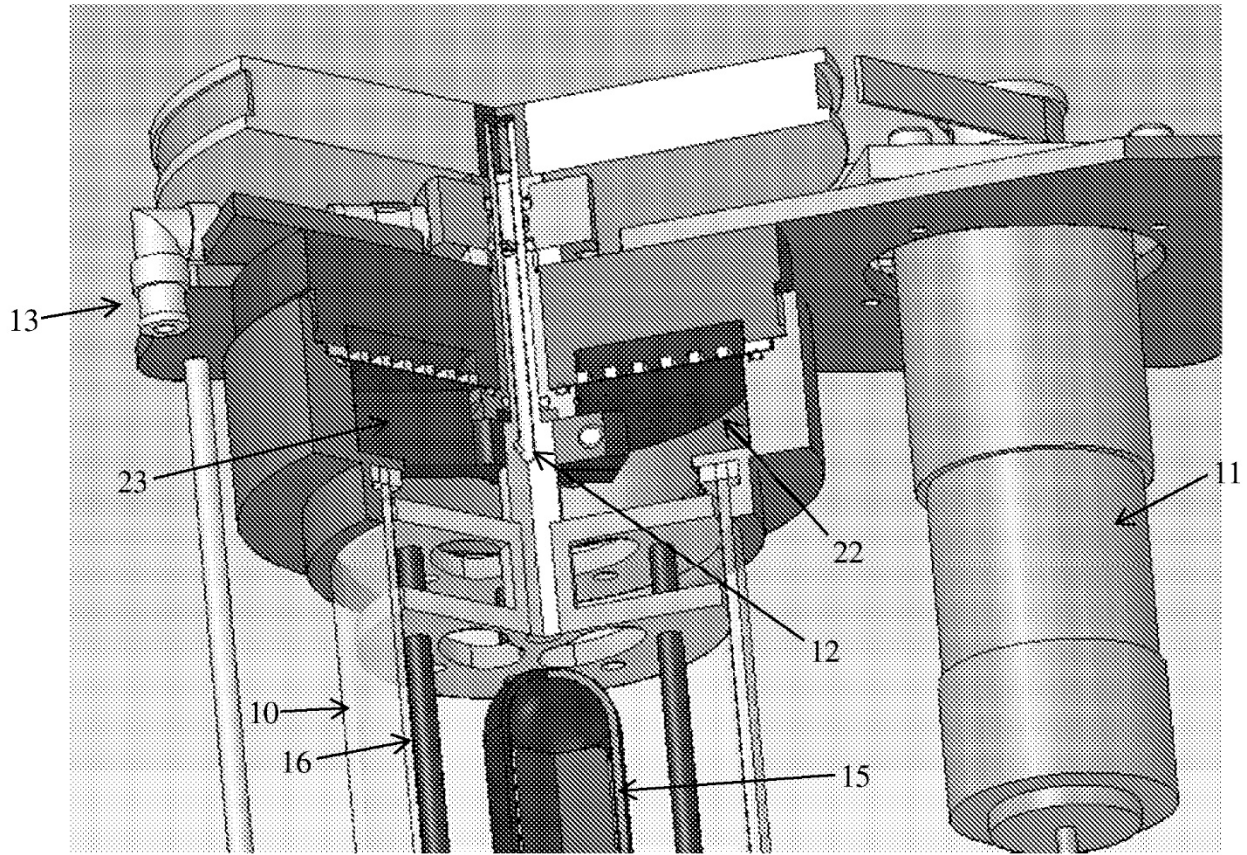


Figura 2A

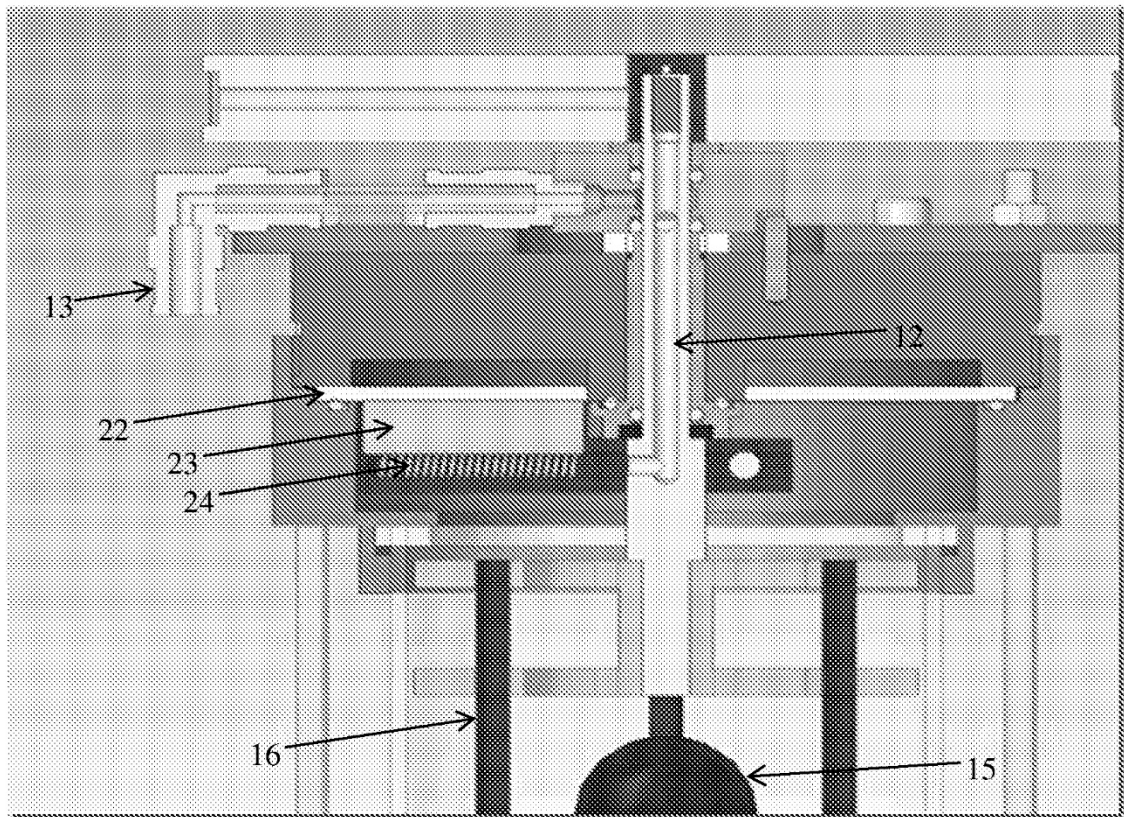


Figura 2B

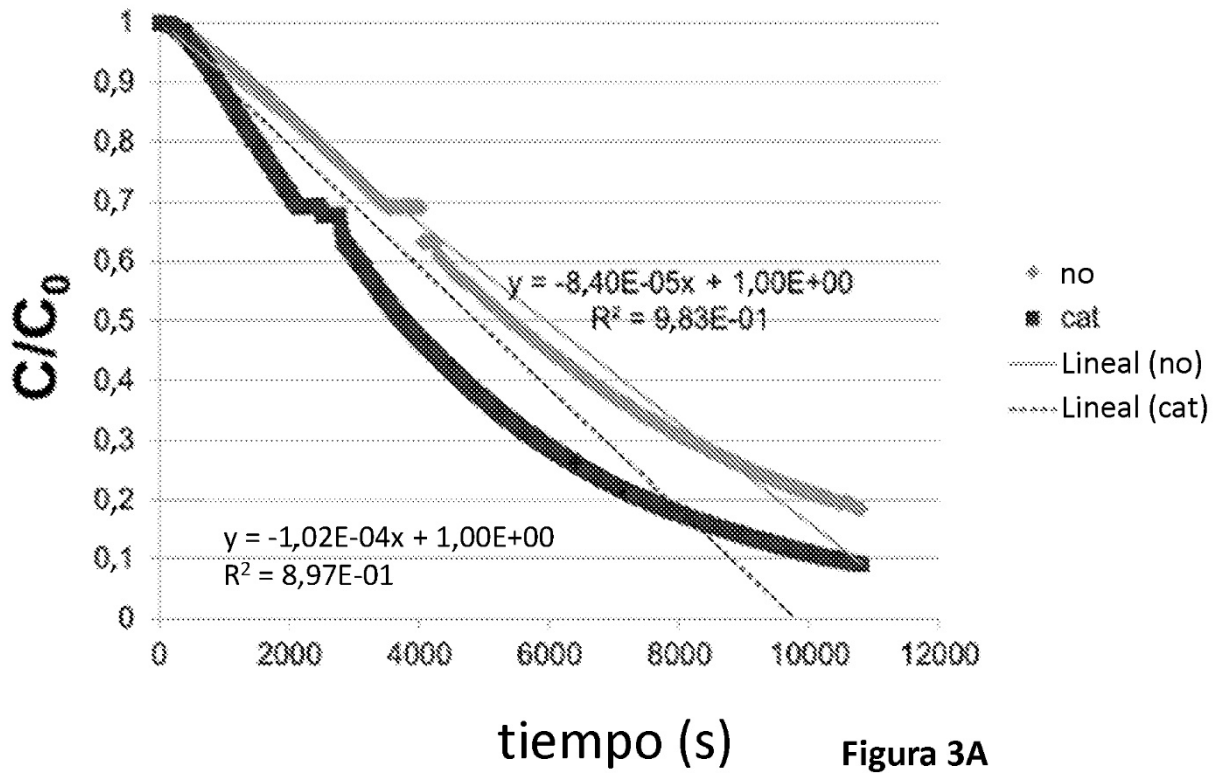


Figura 3A

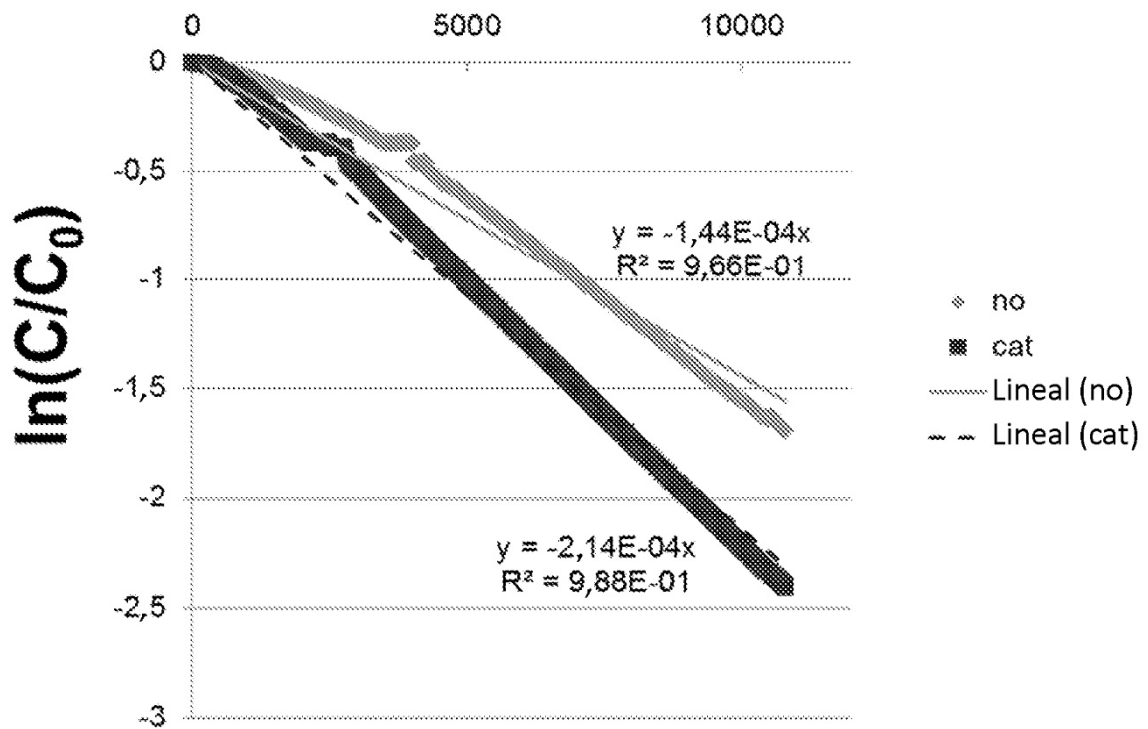


Figura 3B

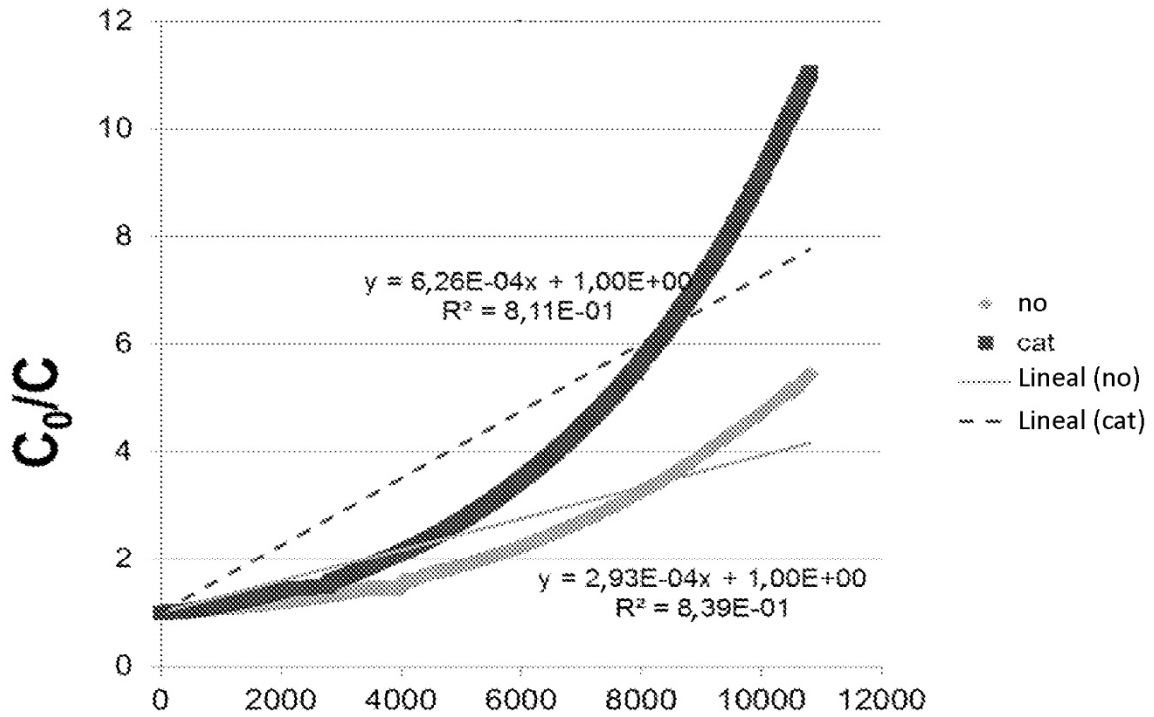


Figura 3C

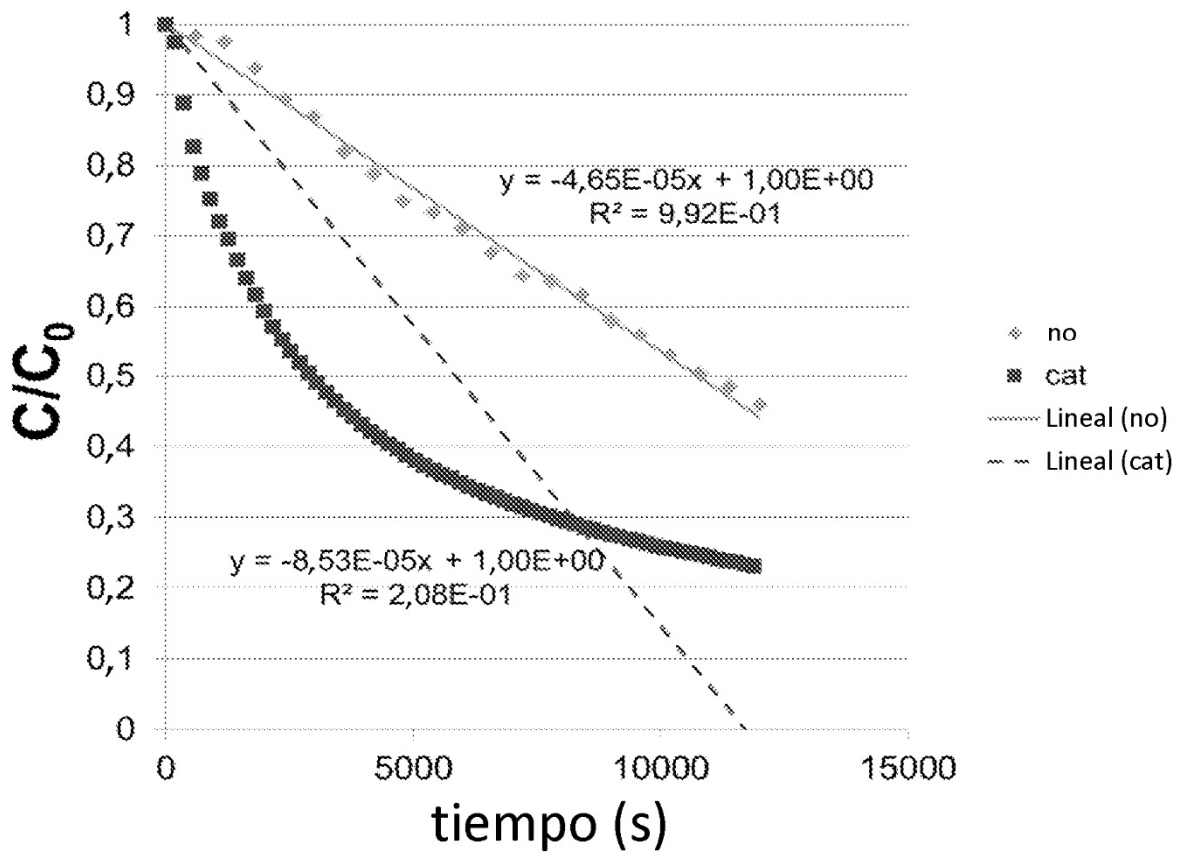


Figura 4A

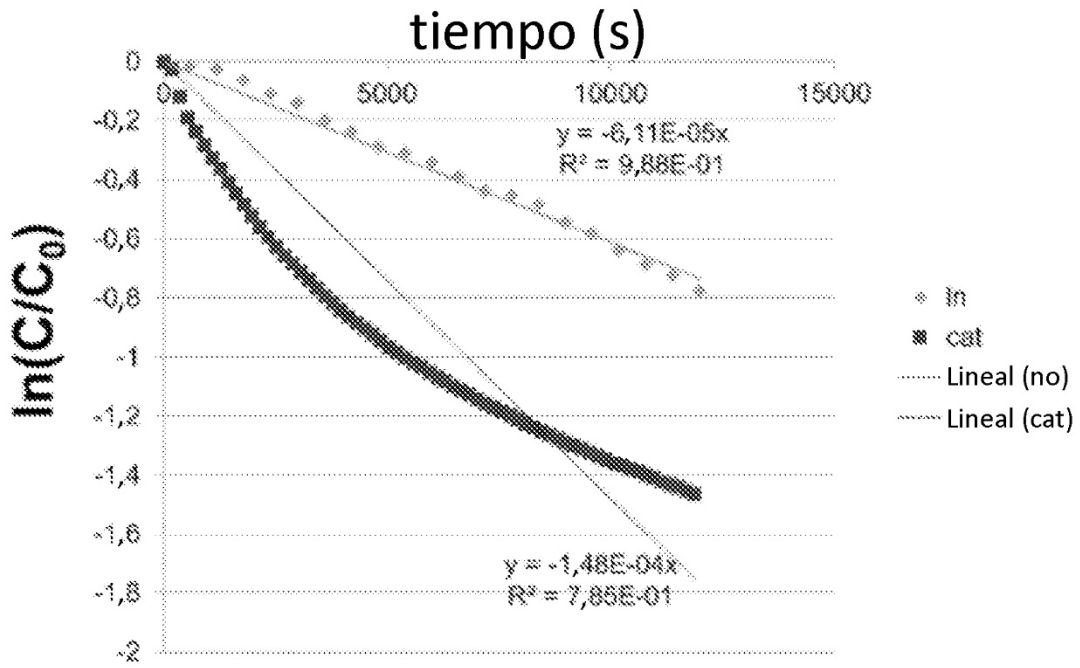


Figura 4B

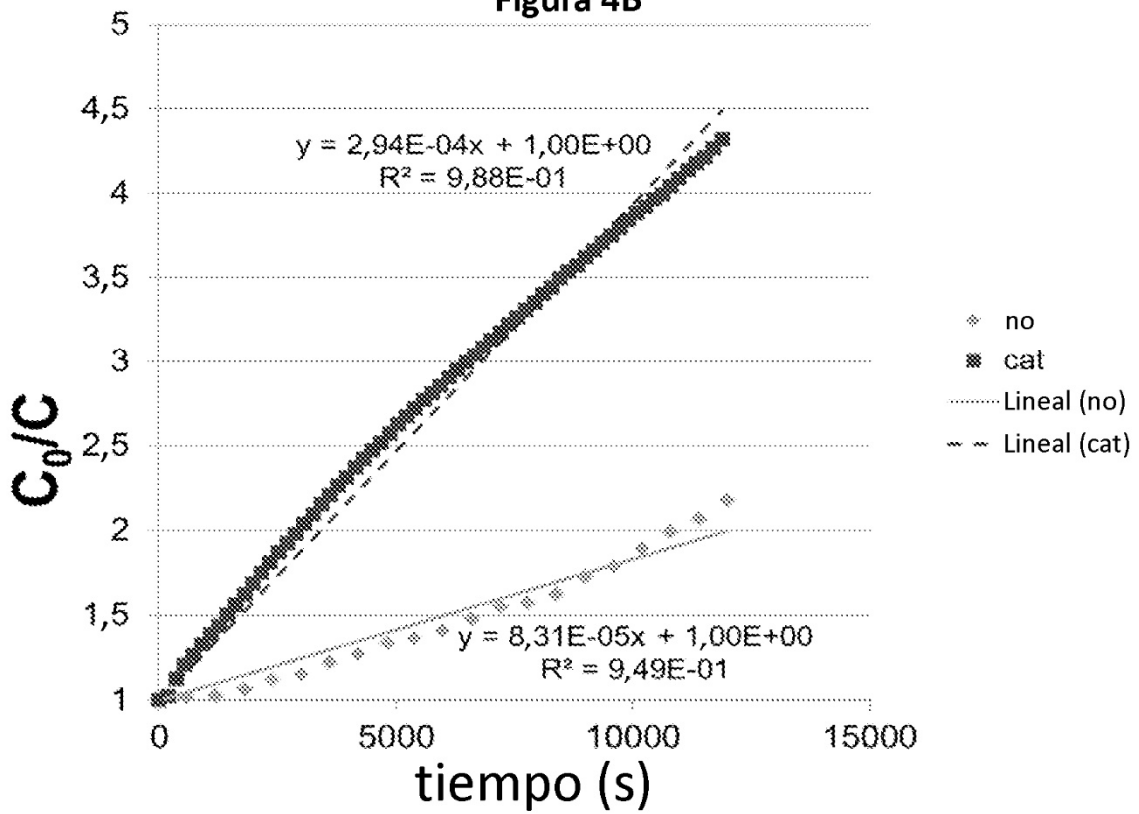
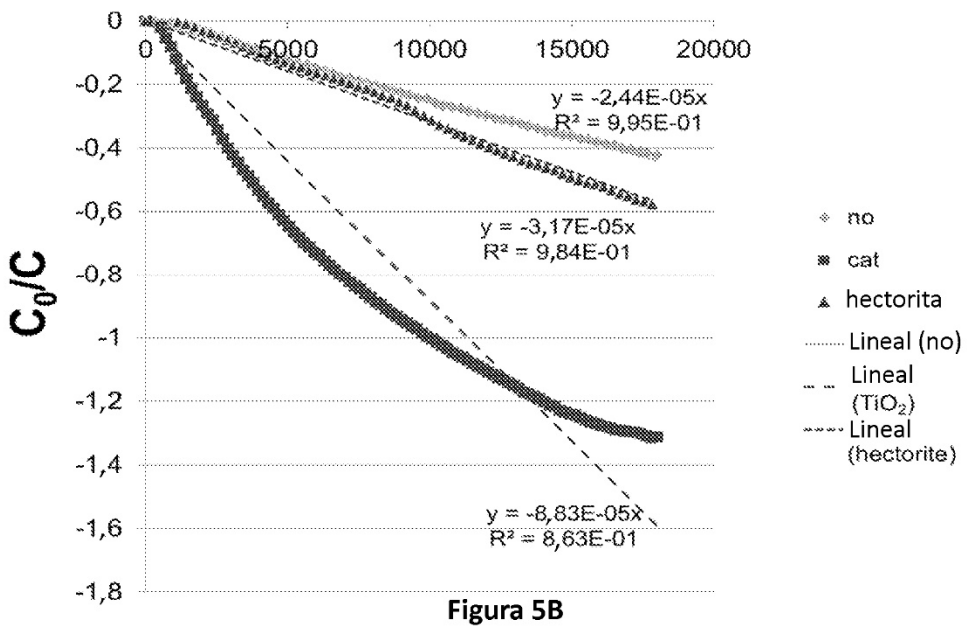
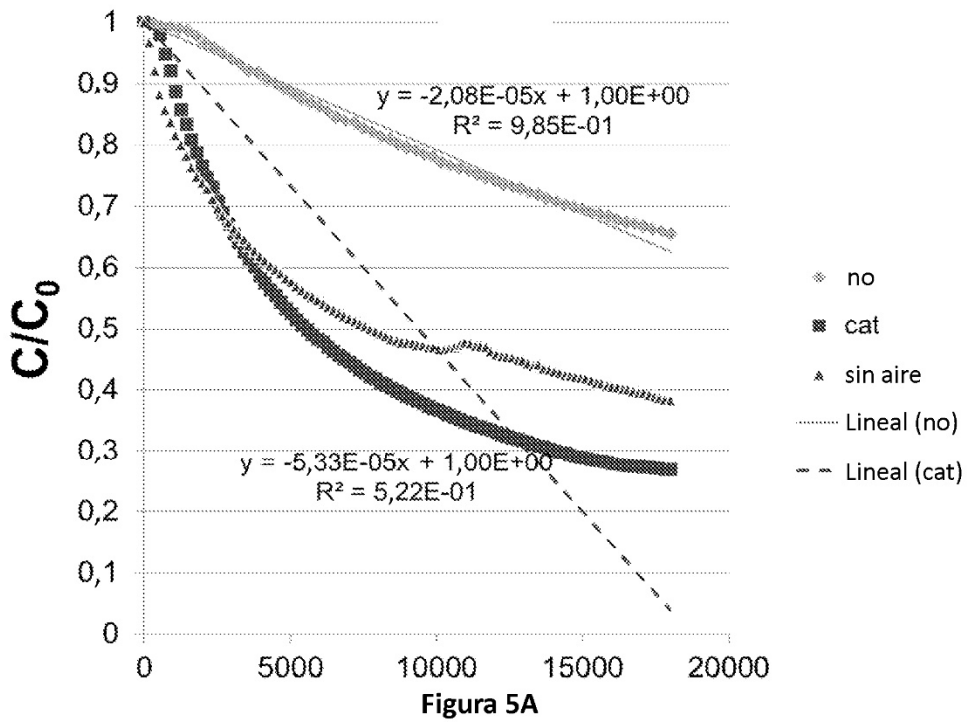


Figura 4C



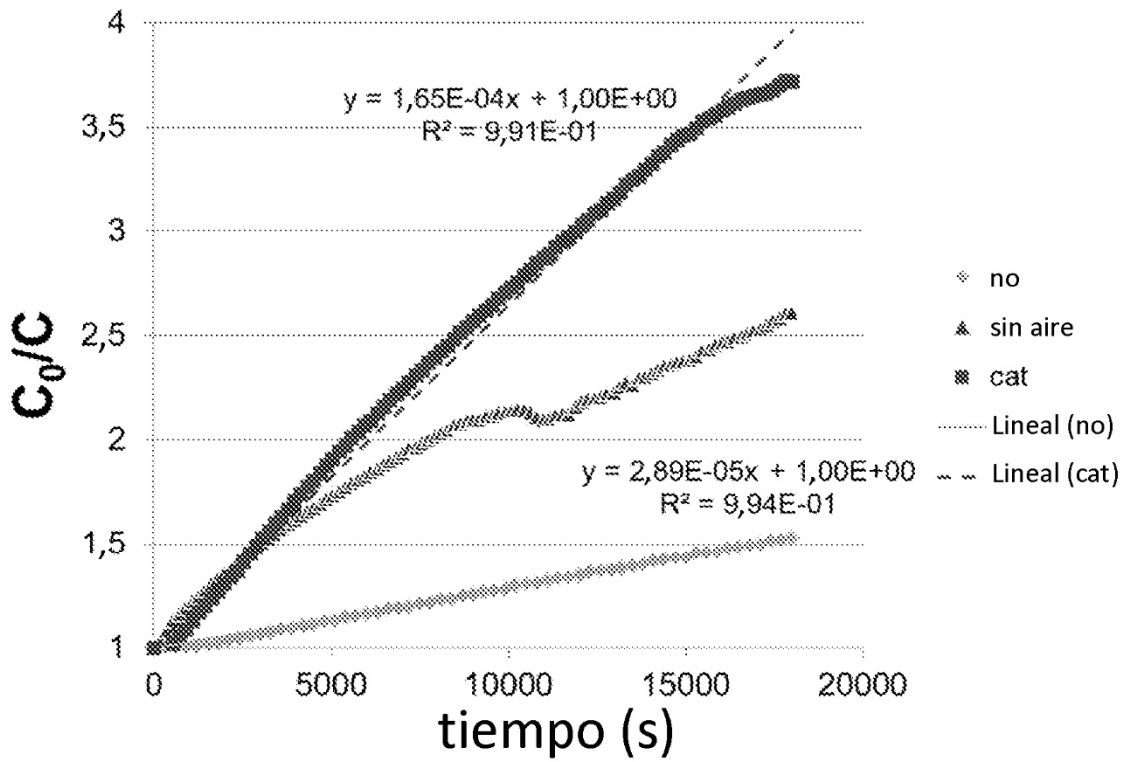


Figura 5C

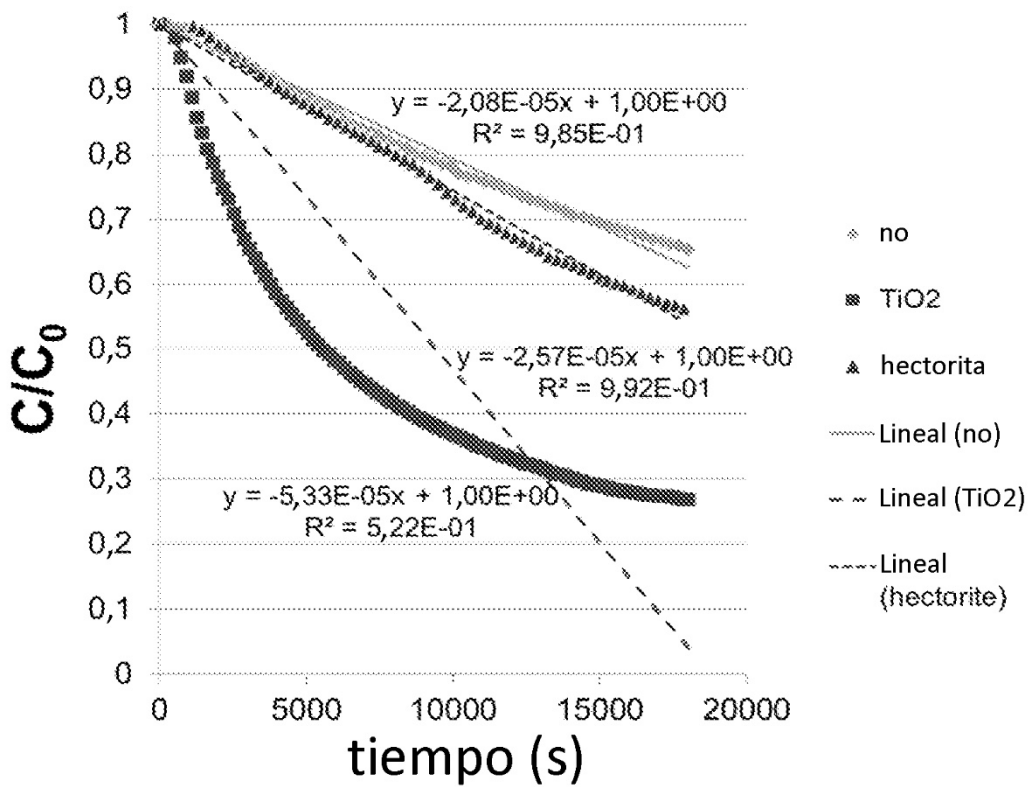


Figura 6

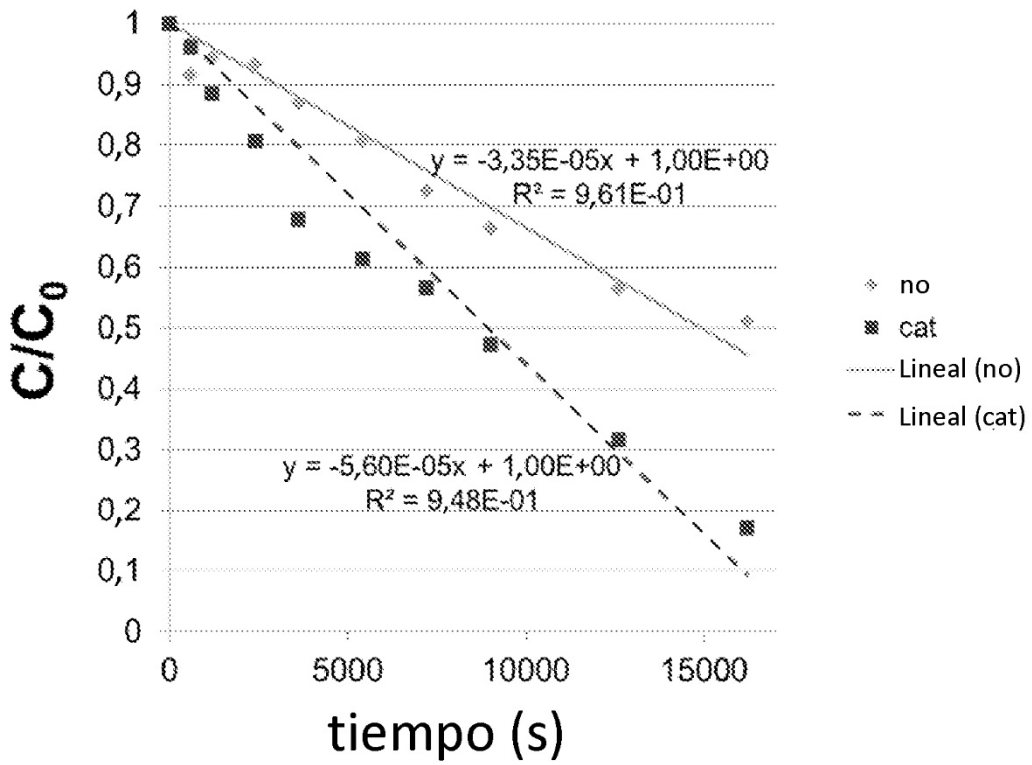


Figura 7A

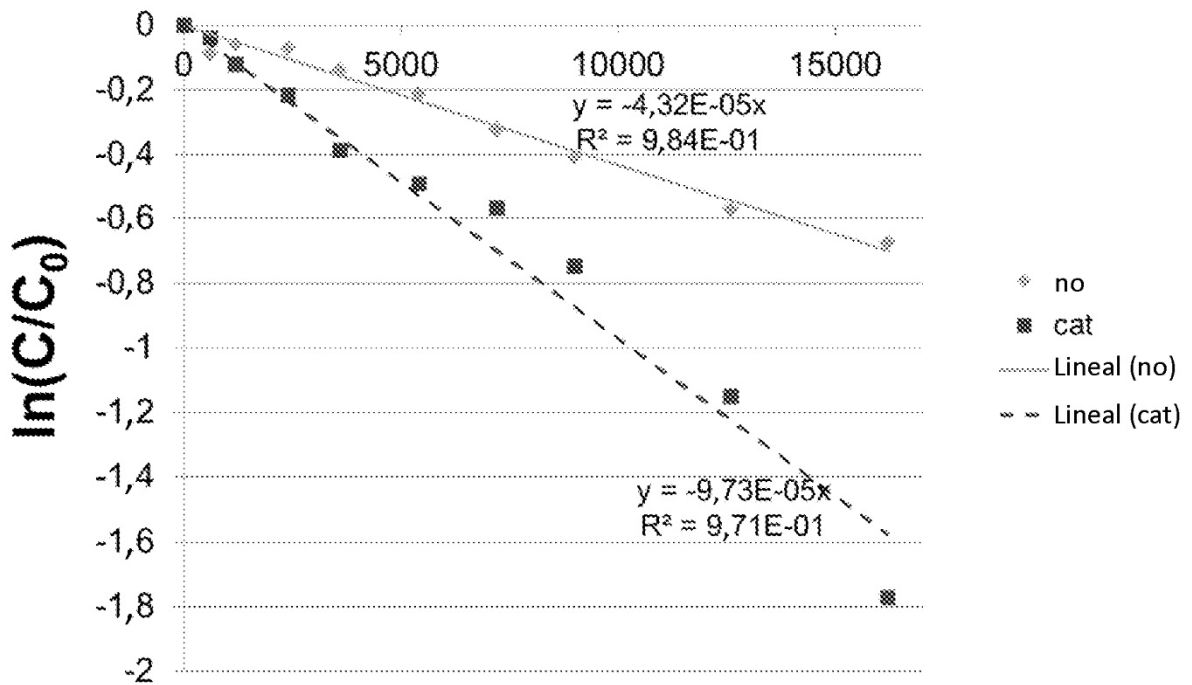


Figura 7B

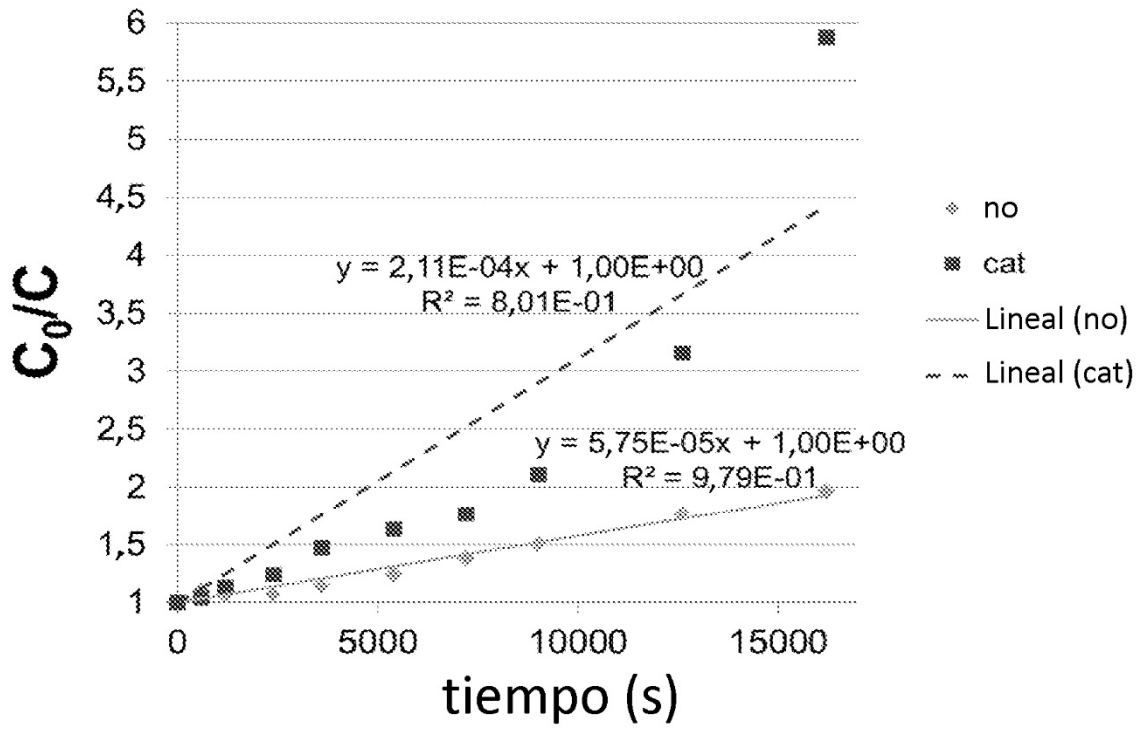


Figura 7C

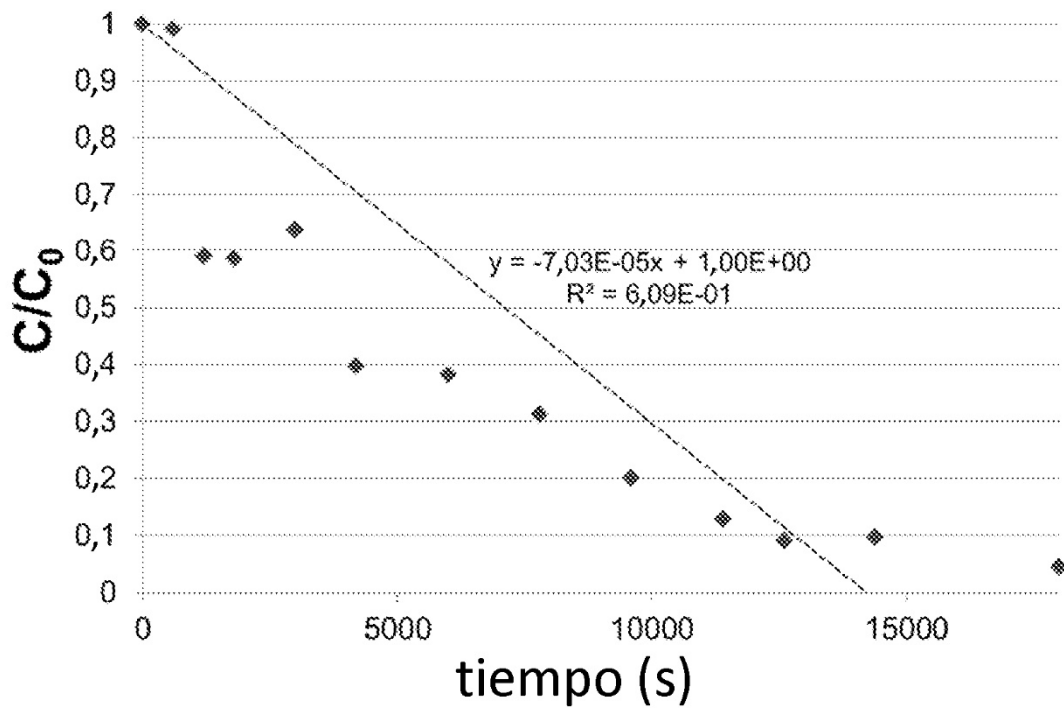


Figura 8

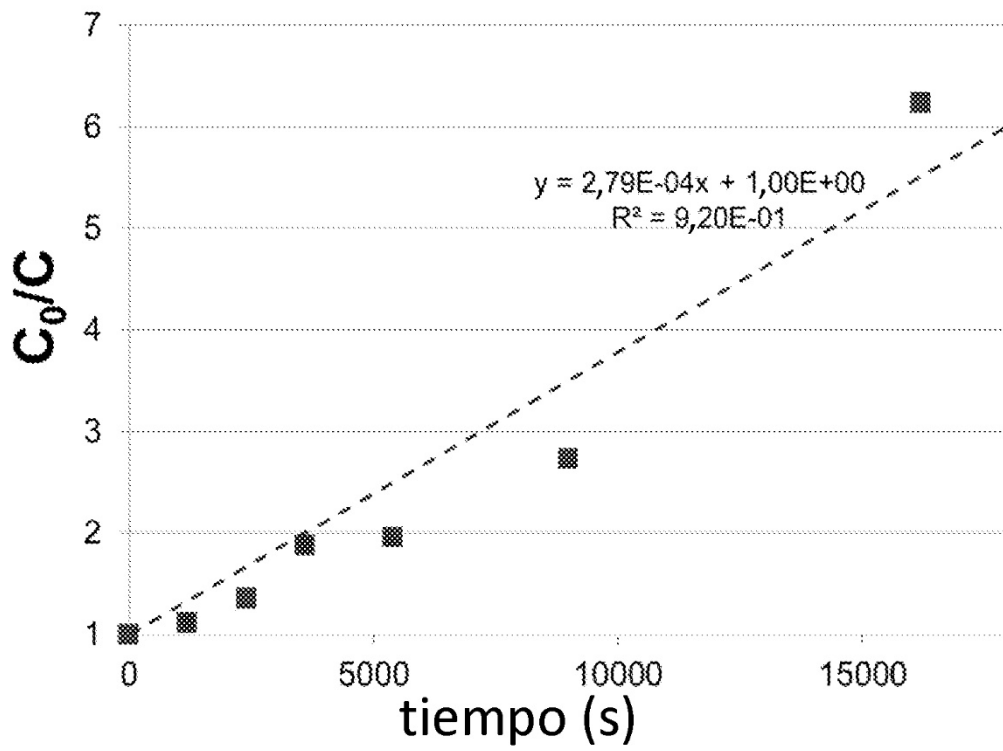


Figura 9

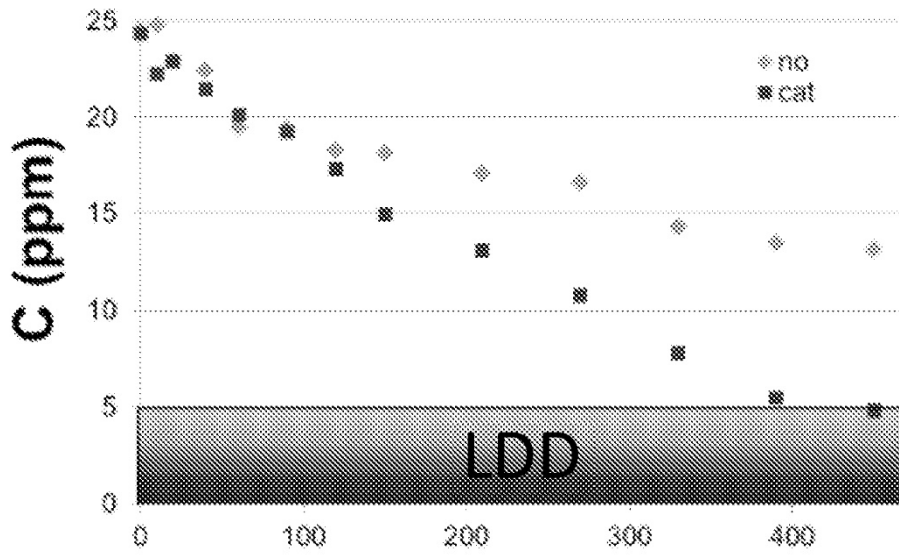


Figura 10

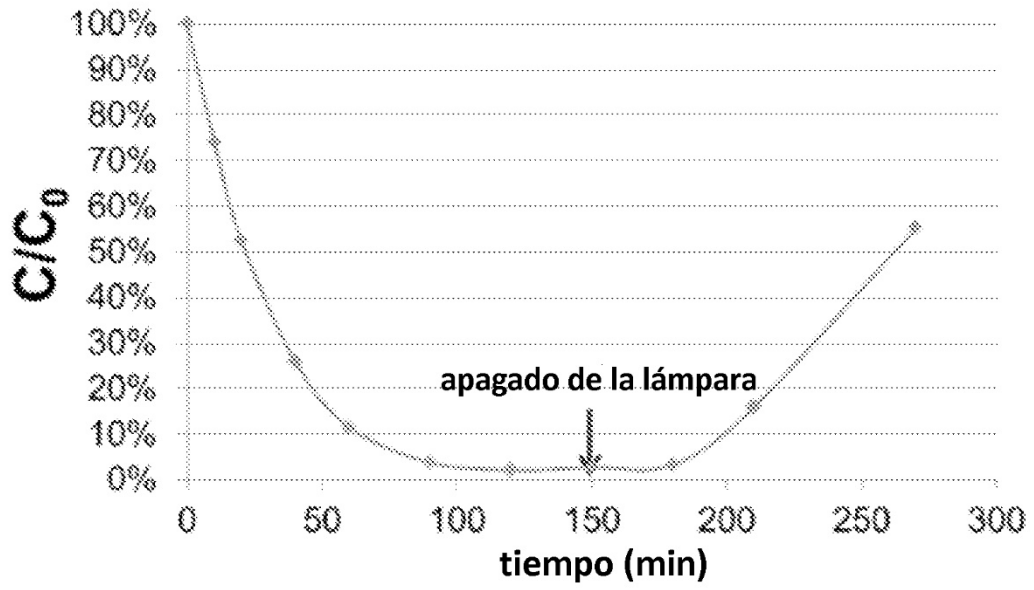


Figura 11A

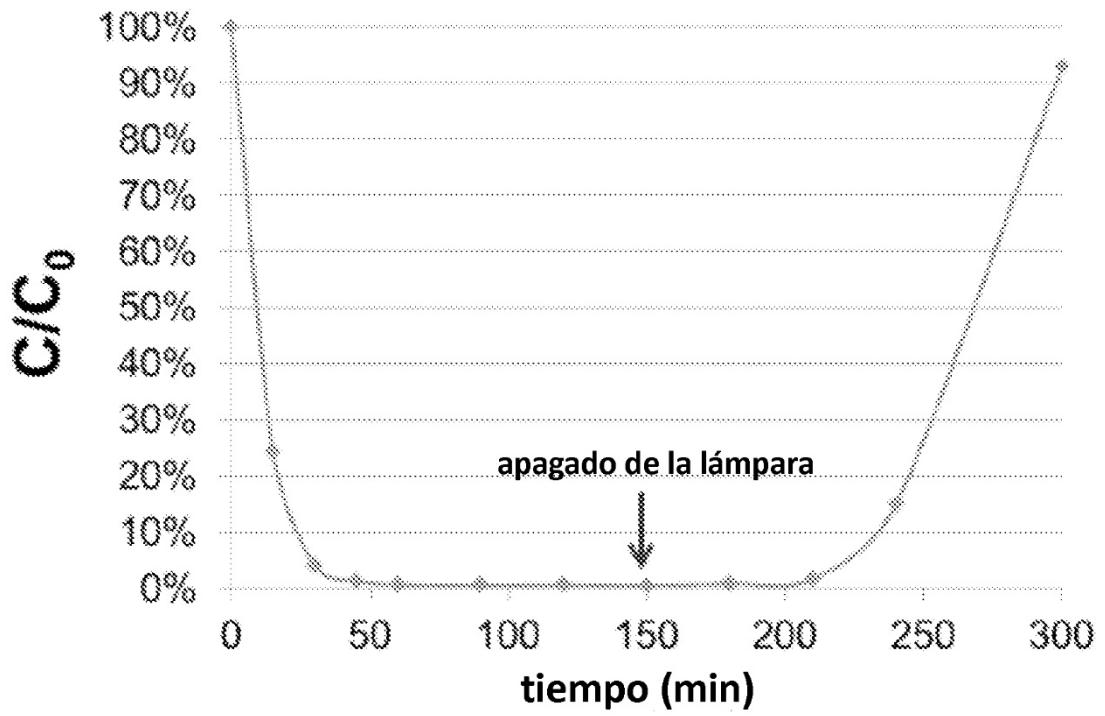


Figura 11B

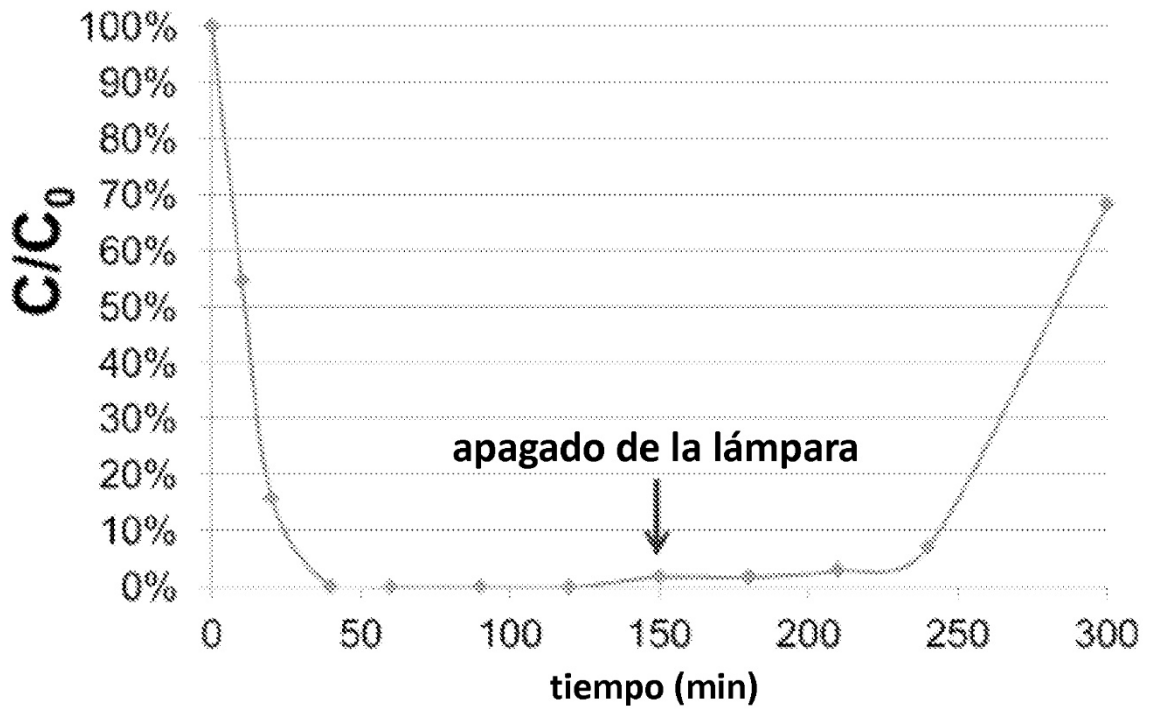


Figura 11C

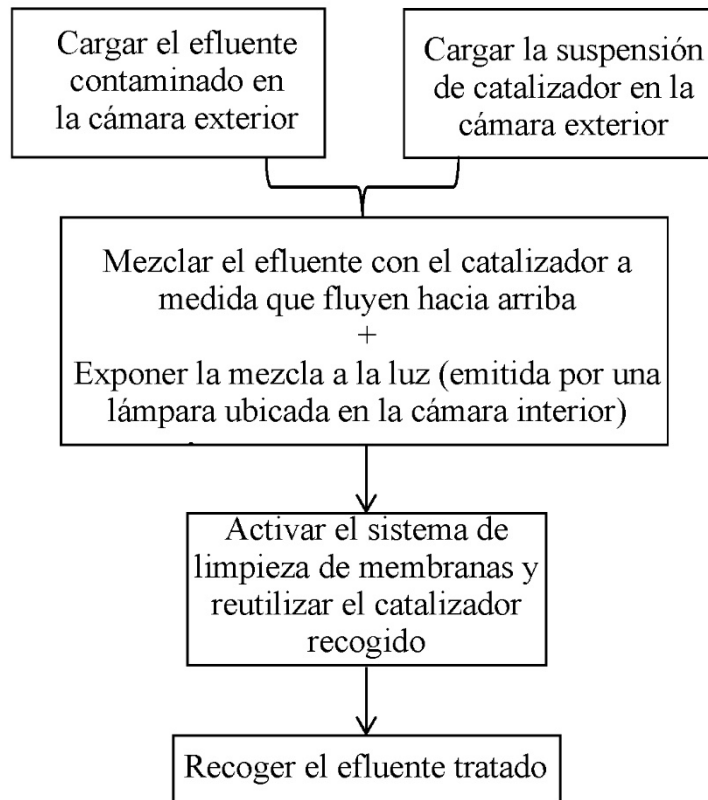


Figura 12

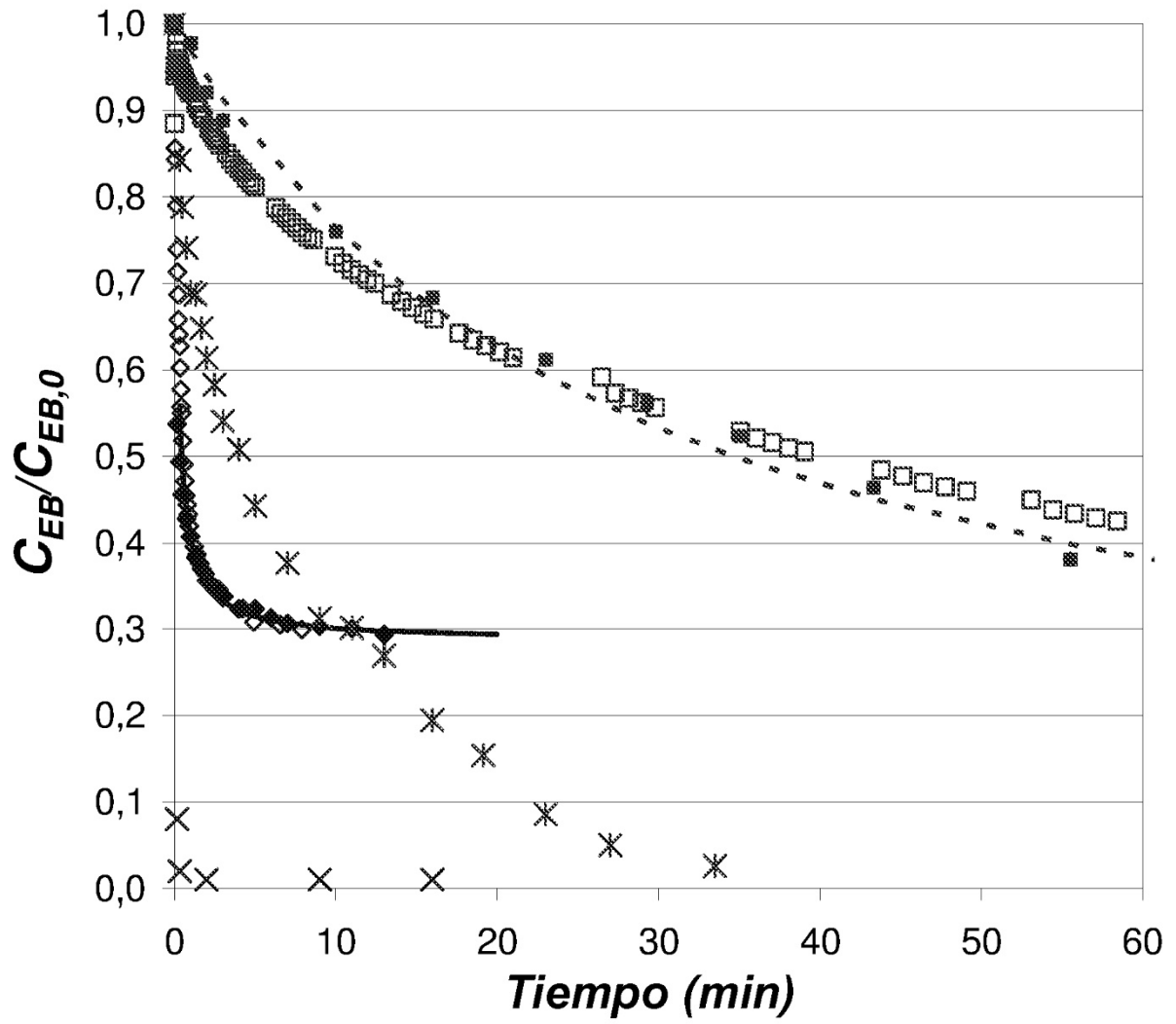


Figura 13

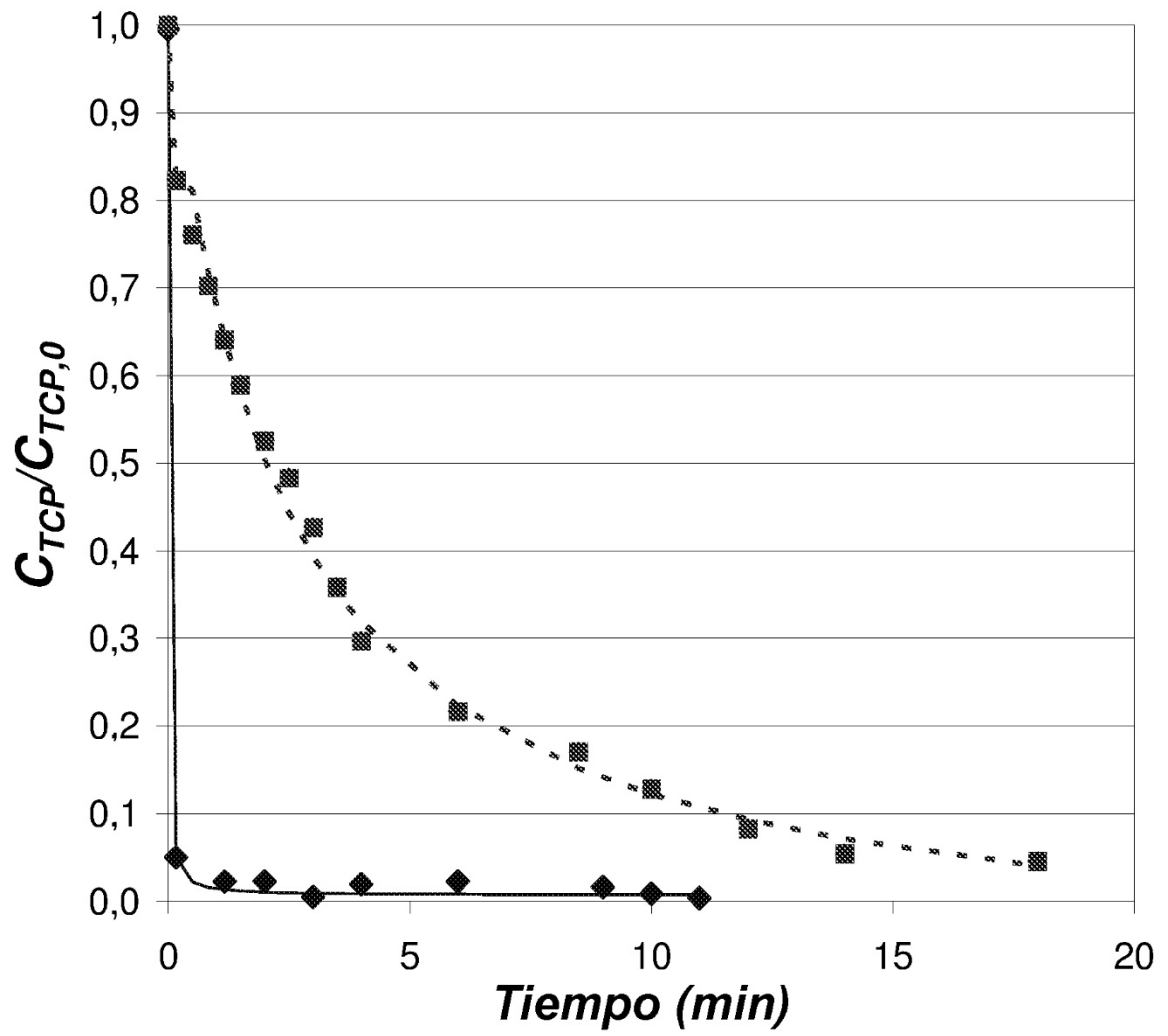


Figura 14

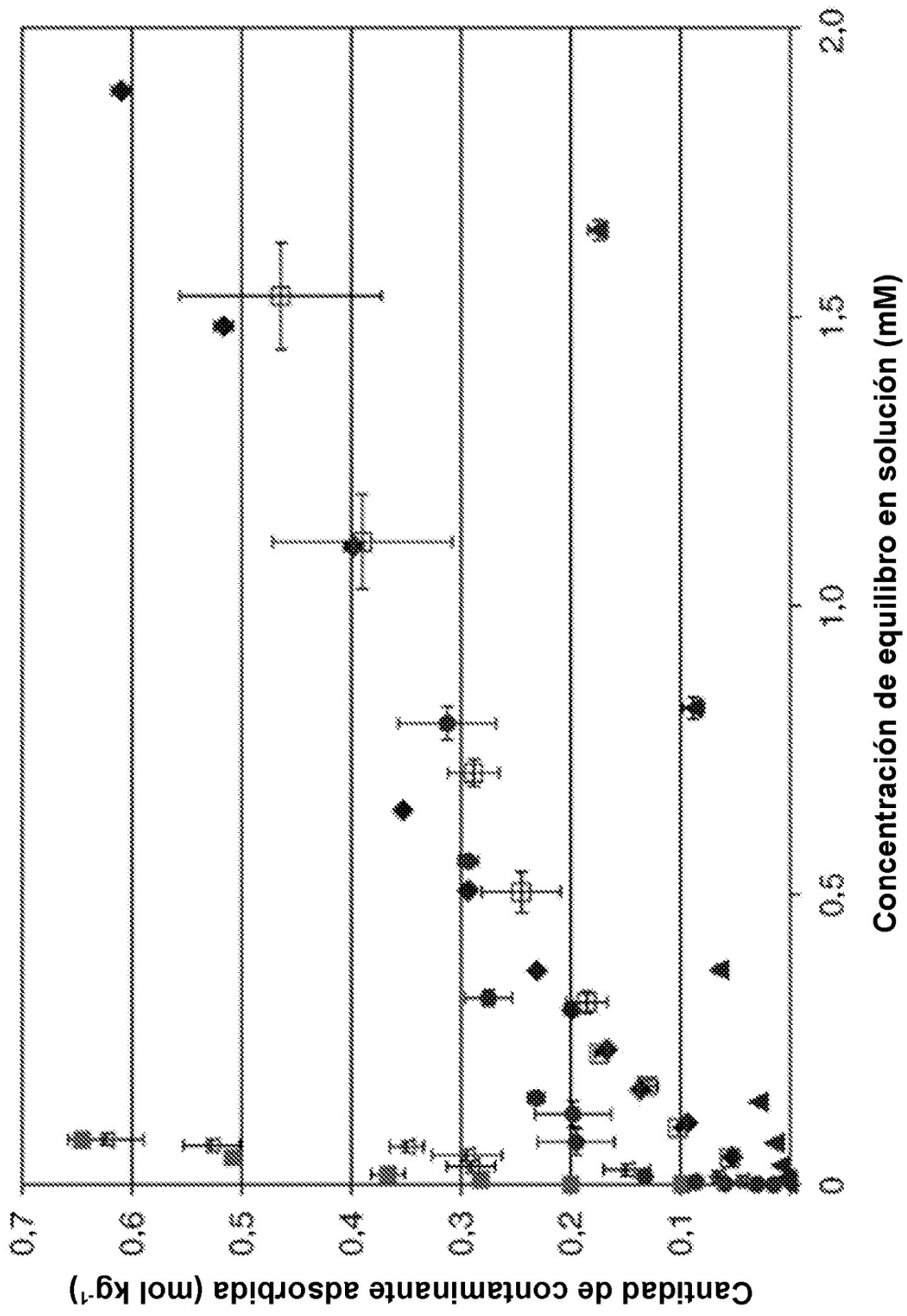


Figura 15

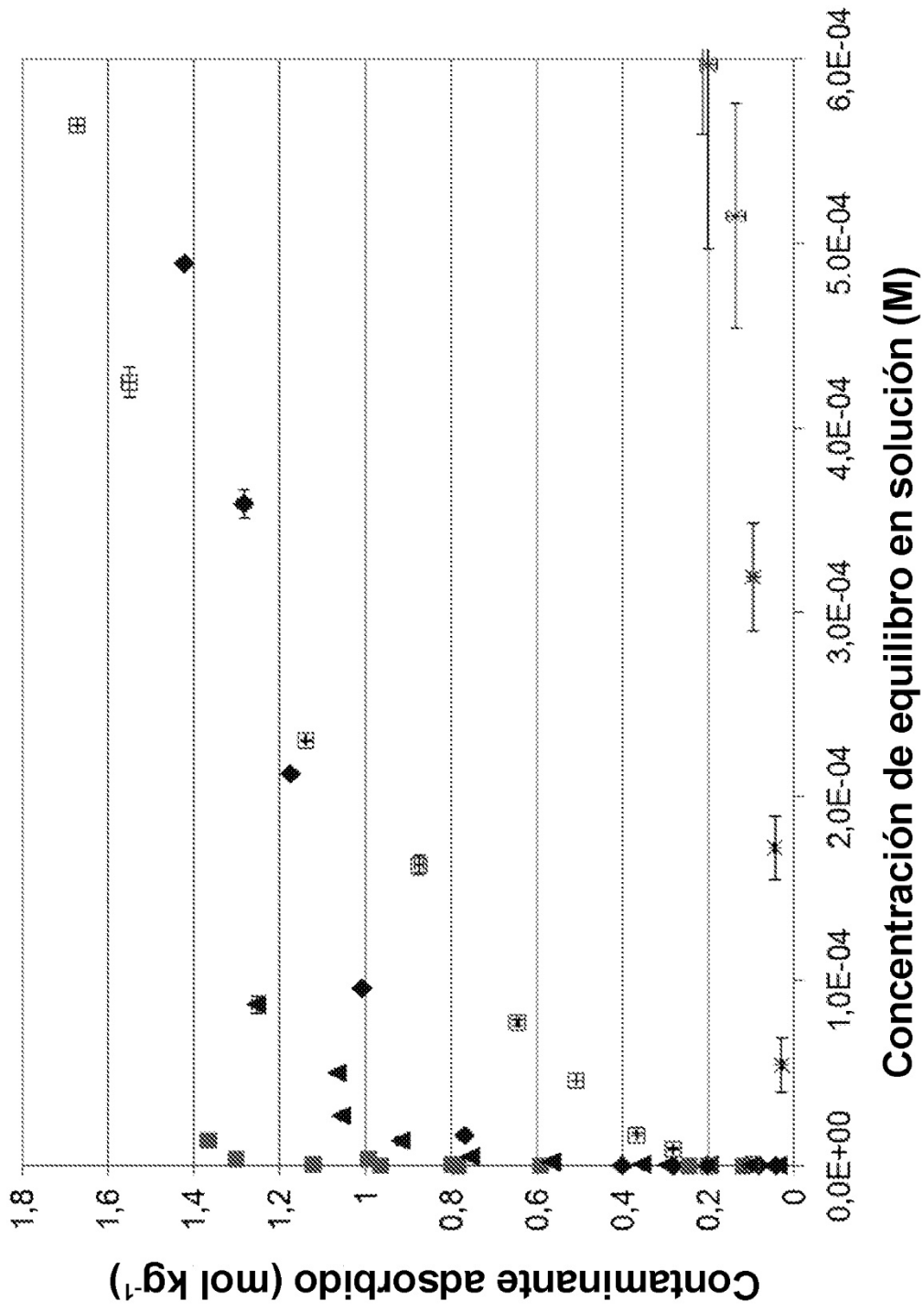


Figura 16

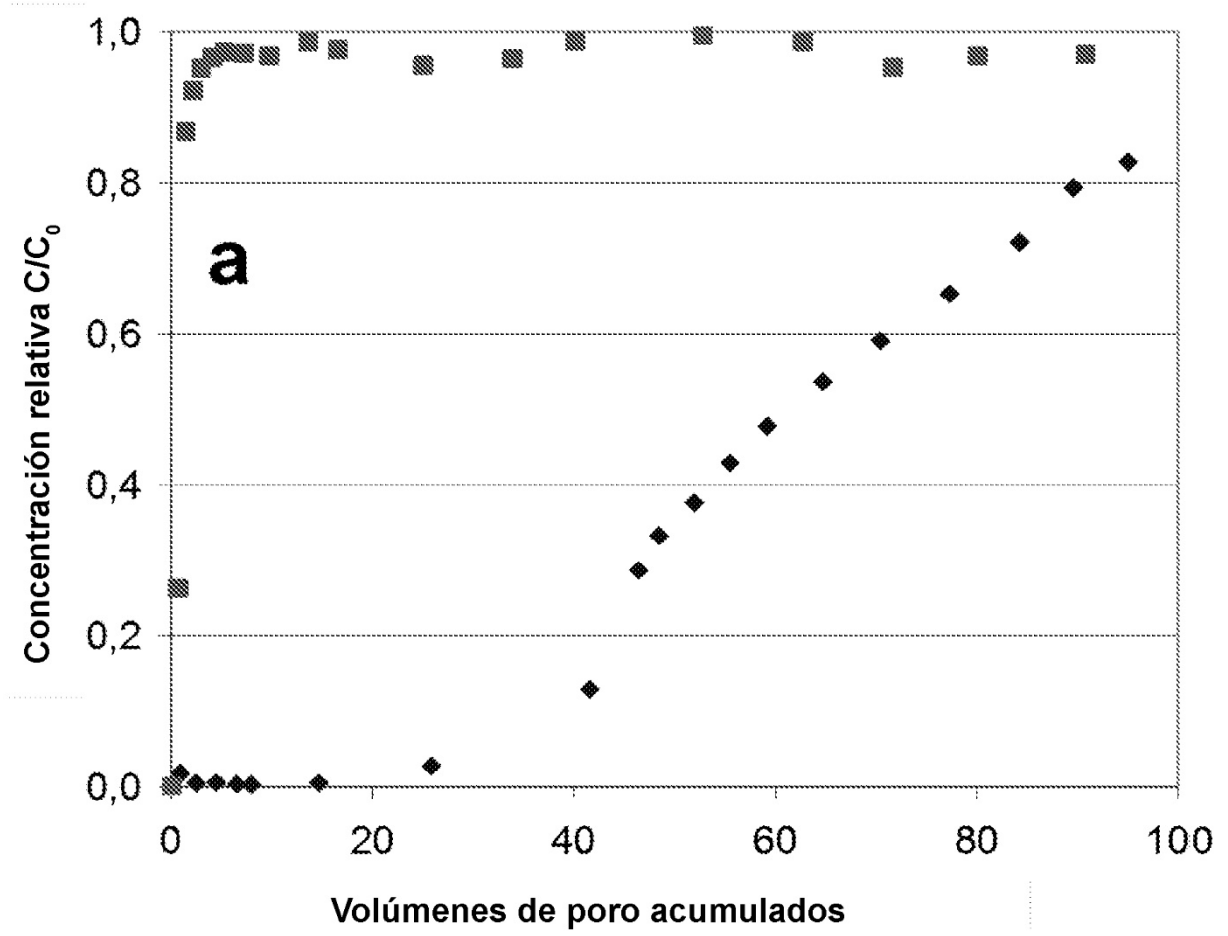


Figura 17

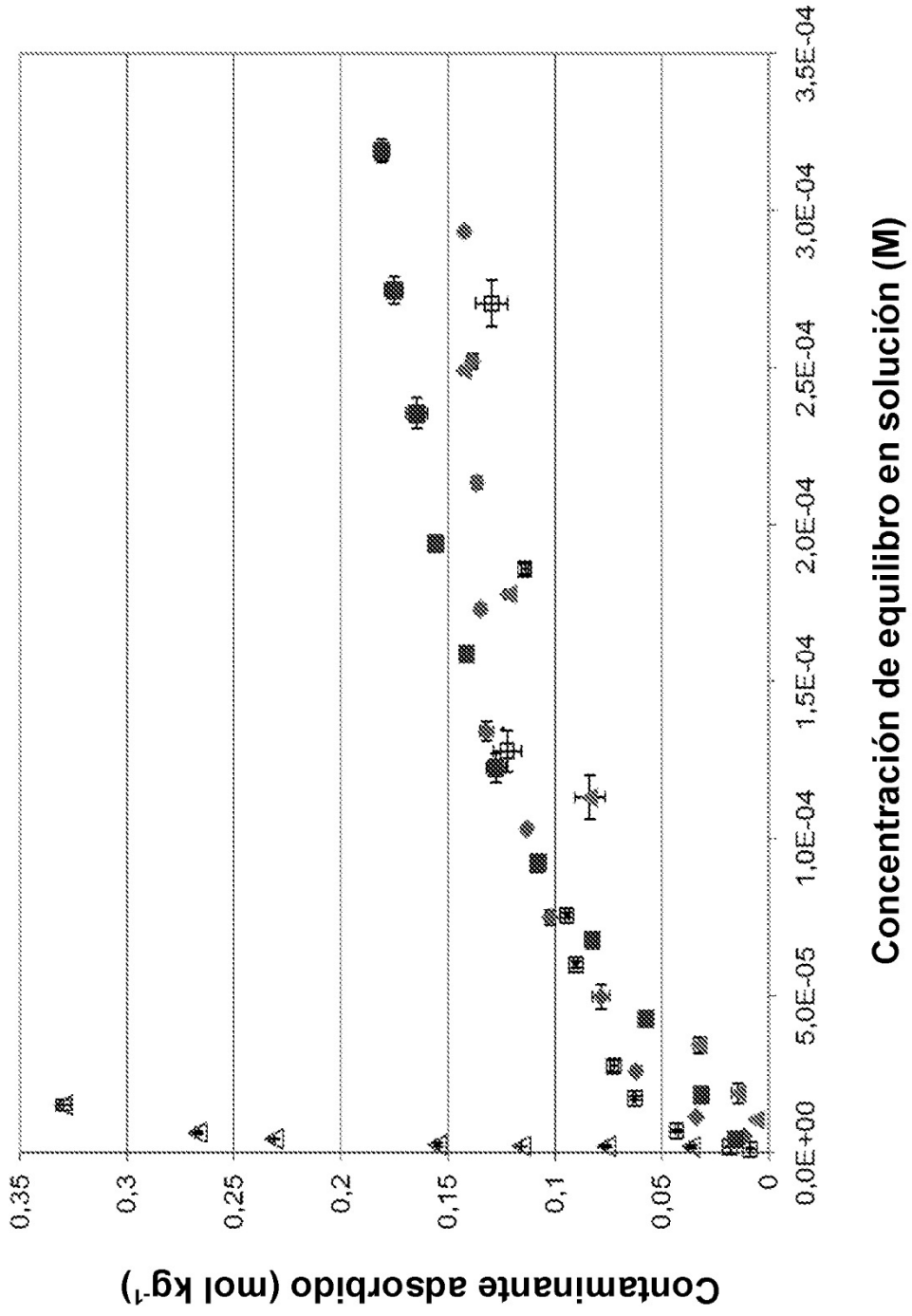


Figura 18

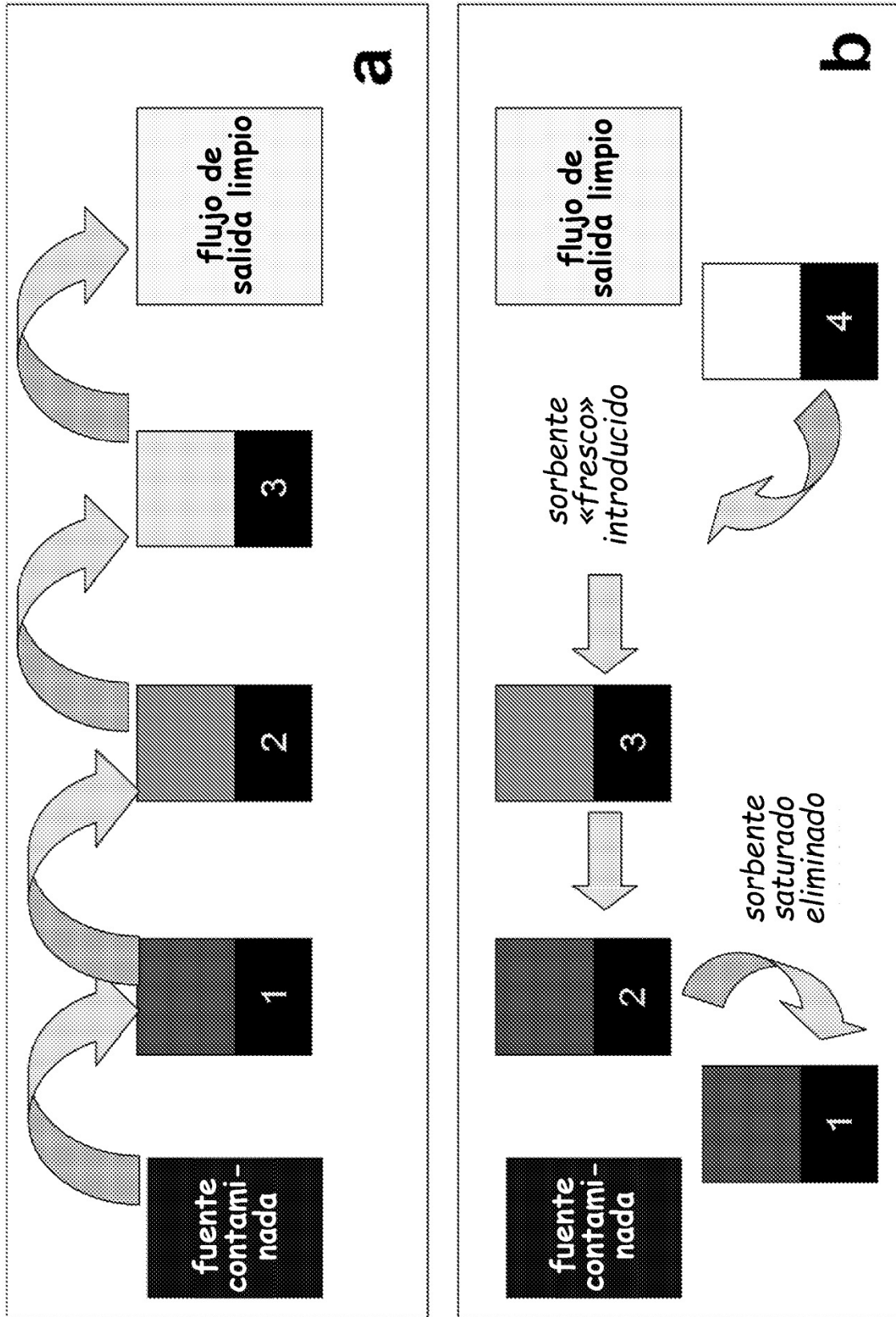


Figura 19