

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 025**

51 Int. Cl.:

<b>C02F 1/72</b>	(2006.01) <i>C02F 1/00</i>	(2006.01)
<b>B01J 21/06</b>	(2006.01) <i>B01J 37/02</i>	(2006.01)
<b>B01J 35/06</b>	(2006.01) <i>B01D 69/14</i>	(2006.01)
<b>C02F 1/32</b>	(2006.01) <i>B01J 35/00</i>	(2006.01)
<b>C02F 1/44</b>	(2006.01) <i>B01J 35/08</i>	(2006.01)
<i>C02F 1/74</i>	(2006.01)	
<i>C02F 1/76</i>	(2006.01)	
<i>C02F 1/78</i>	(2006.01)	
<i>C02F 1/48</i>	(2006.01)	
<i>C02F 101/30</i>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2009 E 09808445 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2326597**

54 Título: **Procedimiento y sistema para la eliminación de componentes orgánicos en líquidos**

30 Prioridad:

**18.08.2008 NO 20083578**

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

**09.03.2015**

73 Titular/es:

**SINVENT AS (100.0%)  
7465 Trondheim, NO**

72 Inventor/es:

**KUMAKIRI, IZUMI;  
BREDESEN, RUNE;  
WARSZYNSKI, PIOTR;  
NOWAK, PAWEL;  
JUAN, YANG y  
SIMON, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

**ES 2 531 025 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

Procedimiento y sistema para la eliminación de componentes orgánicos en líquidos

5 **Sector de la técnica**

10 La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de agua eficaz para la eliminación de componentes orgánicos en líquido, especialmente agua potable. El procedimiento combina membranas porosas cerámicas que tienen propiedades fotocatalíticas para oxidar la materia orgánica con micro y nanocápsulas que suministrarán fuertes agentes oxidantes a la superficie de membrana.

**Estado de la técnica**

15 Actualmente se usa cloro ampliamente en el tratamiento de agua potable. Según estudios e informes toxicológicos, algunos subproductos de desinfección (por ejemplo trihalometano (THM), ácido haloacético (HAA), clorito, clorato, bromato) son posibles carcinógenos para seres humanos. La mayor parte de la demanda de cloro en agua potable no contaminada la ejerce materia orgánica natural (MON). La selección óptima de procedimientos de tratamiento para eliminar componentes orgánicos depende del carácter de los componentes orgánicos presentes y de la calidad final requerida del agua tratada. Generalmente, el alumbre es el coagulante inorgánico que mejor funciona para la  
20 eliminación de MON, color y turbidez en condiciones de pH convencionales (6-7). Sin embargo, hay una parte de la materia orgánica que no puede eliminarse mediante procedimientos de coagulación y requerirá un tratamiento adicional. La MON residual tras el tratamiento afecta a la demanda de desinfectante, la formación de subproductos de desinfección y la formación de biopelícula en el sistema de distribución. La eliminación de componentes orgánicos biodegradables reducirá la descomposición del desinfectante y el crecimiento de biopelícula en sistemas de distribución.

25 La selección de un procedimiento de tratamiento para eliminar componentes orgánicos dependerá del carácter de los componentes orgánicos y el grado de eliminación requerido. La necesidad de eliminar MON para mejorar la calidad del agua más allá de lo que puede obtenerse mediante coagulación sola, requerirá un tratamiento adicional. Para el tratamiento de agua para uso potable se han desarrollado varias técnicas de tratamiento avanzadas en todo el mundo. Generalmente se dividen en tres categorías: procedimientos oxidativos, adsorbentes y filtración en membrana.

35 Procedimiento oxidativo:

El tratamiento con UV de MON conduce a la reducción progresiva de su peso molecular, la demanda de carbono orgánico y la eventual mineralización. El agua producida a partir del procedimiento con UVV/CAB presenta bajos riesgos potenciales para la salud en cuanto a THM, HAA, nitrito, peróxido de hidrógeno, bromato, citotoxicidad y mutagenicidad.

40 Se diseñó específicamente un procedimiento que implica una resina de adsorción polimérica que incorpora hierro para la eliminación de COD de agua potable (Morran *et al*, 1996). Se encontró que este procedimiento combinado con carbono activado en polvo (CAP) y tratamiento coagulante mejoraba la cantidad de COD eliminado en entre el 82-96%, reducía la demanda de cloro, y reducía significativamente el THM. Sin embargo, se aumentó el nuevo crecimiento bacteriano, destacando la diferencia crítica entre usar un tratamiento para reducir la concentración de MON y cambiar el carácter de MON.

45 Adsorbentes:

50 Cuando se aplica carbono activado para la eliminación de microcontaminantes problemáticos, tales como compuestos con sabor y olor, toxinas de algas o pesticidas, la MON afecta significativamente a su eficacia. Una fuerte competencia por sitios de adsorción da como resultado mayores requisitos de dosis para carbono activado en polvo (CAP) y duraciones de vida más cortas para filtros de carbono activado granular (CAG). El carácter de MON también desempeña un papel en el efecto competitivo, provocando la MON en el intervalo de peso molecular similar al del compuesto diana la mayor competencia, y por tanto el mayor efecto sobre la adsorción.

55 Filtración en membrana:

60 Las membranas de microfiltración/ultrafiltración eliminan poca cantidad de MON ya que el tamaño de las moléculas es habitualmente menor que el tamaño de poro de las membranas (véase la tabla 1). Sin embargo, la MON se incrusta en las membranas de baja presión y se requiere limpieza química para restaurar el flujo. La composición de MON tiene un fuerte impacto sobre la tasa de incrustación: los compuestos neutros hidrófilos con alto peso molecular parecen tener una mayor influencia sobre la tasa de incrustación.

65 *Tabla 1. Procedimientos de filtración en membrana aplicados a la eliminación de MON*

Sistema de membrana	Presión transmembrana (kPa)	Eliminación de turbidez (%)	Eliminación de MON (%)	Pérdida de agua (%)
Microfiltración	<100	>97	<2	5-10
Ultrafiltración	<100	>99	<10	10-15
Nanofiltración	<500	>99	>90	15-30

Los coagulantes casi siempre reducen la tasa de incrustación en la membrana. La adición de partículas, tales como magnetita, con un coagulante puede mejorar el rendimiento de la membrana aumentando la porosidad de la torta de filtración. La degradación mediante UV de MON antes de las membranas reduce la tasa de incrustación de las membranas.

La aplicación de fotocatalisis al tratamiento de líquidos ha sido limitada debido a dificultades para tener un contacto eficaz entre fotocatalizadores y reactantes en líquido y para suministrar suficiente luz a los fotocatalizadores. Dispersar fotocatalizadores que tienen una forma de polvo fino en líquido aumenta el contacto entre fotocatalizadores y reactantes en líquido. Sin embargo, separar los fotocatalizadores finos que pueden tener un tamaño de desde unos pocos nanómetros hasta tamaños submicrométricos del líquido es difícil. Además, el polvo en líquido reduce rápidamente la intensidad de la luz en la dirección de profundidad. Por consiguiente, una gran parte de los fotocatalizadores pueden tener poco suministro de luz. Dado que la actividad fotocatalítica depende de la potencia luminosa, la configuración de dispersar fotocatalizadores puede no dar el rendimiento de oxidación óptimo del material fotocatalítico. Las microesferas fotocatalíticas con un tamaño de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  no sólo mejoran la recirculación de las microesferas mediante filtración en membrana sino que también pueden mejorar la capacidad fotocatalítica en comparación con fotocatalizador en forma de polvo (documento WO 2008/076082).

Se prefiere catalizador inmovilizado en el sentido de que el procedimiento no requiere una instalación adicional para separar el catalizador. Además, la pérdida de catalizador durante el tratamiento puede ser despreciable, lo cual es importante cuando se emplean catalizadores caros en el sistema. Además, se suministrará luz uniformemente al fotocatalizador independientemente de la posición del fotocatalizador en el líquido. En tal sistema de catalizador inmovilizado, puede fluir líquido sobre el catalizador (véase el documento US 5.779.912) y a través de la capa de catalizador ("Photo-catalytic membrane reactor using porous titanium oxide membranes, Tsuru, T; Toyosada, T; Yoshioka, T, *et al.*, J. Chem Eng. Japan, vol. 36 (9), págs. 1063-1069 (2003)). Puede añadirse gas adicional al campo de reacción usando membrana (photo-WaterCatox, documento WO 02/074701).

Cuando se suministra líquido sobre el catalizador con flujo paralelo a la capa catalítica, se prefiere flujo turbulento y grosor estrecho de capa de líquido sobre la capa catalítica para facilitar el contacto entre reactantes en el líquido y fotocatalizador, y para mantener la potencia luminosa lo más fuerte posible y para aumentar la razón catalizador/reactante. Por el contrario, si el líquido pasa a través de la capa catalítica, se transportarán los reactantes al catalizador mediante difusión y también mediante el flujo. Esta configuración es beneficiosa para el transporte. Sin embargo, también puede provocar problemas: las trayectorias de permeación tienen un tamaño del orden nanométrico en la capa catalítica y las trayectorias pueden taponarse tras un determinado tiempo de funcionamiento con partículas o moléculas en el líquido. El taponamiento provoca que aumente la presión en el lado del líquido y la reducción del flujo que pasa a través de la capa. Además, se requiere una presión mayor, tal como de 5 - 100 bar, para obtener un flujo suficiente que pasa a través de la capa catalítica a medida que se reduce la permeación por las resistencias tanto de la capa de catalizador como de la capa de soporte poroso.

La encapsulación del fotocatalizador (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ) puede potenciar en muchos casos las propiedades ópticas/fotocatalíticas. También puede recubrirse el fotocatalizador, por ejemplo, por capas de sílice porosa para prevenir el deterioro de un material de base que tiene un estrecho contacto con el fotocatalizador (documento JP 09225321 A1).

El documento JP 2003096399 describe el uso de una microcápsula fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ . En el documento JP 2006247621 se notifica un soporte de fotocatalizador para su uso en el tratamiento de agua basado en partículas recubiertas con fotocatalizador que tienen una estructura de núcleo-cubierta.

Los inventores de la presente invención han encontrado ahora que la encapsulación de agentes oxidantes tales como  $\text{H}_2\text{O}_2$  en microcápsulas tales como cápsulas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizadas sobre una membrana que tiene propiedades fotocatalíticas puede potenciar adicionalmente las propiedades fotocatalíticas. La liberación controlada de los agentes oxidantes puede mejorar significativamente la eficacia de los fotocatalizadores. Las ventajas de la encapsulación de agentes oxidantes pueden indicarse de la siguiente manera:

1) Proporcionan una capa de barrera alrededor de los agentes oxidantes, y por tanto, mejoran la duración de vida del agente oxidante liberándolo de una manera controlada.

2) Mejoran la eficacia y durabilidad de la membrana que tiene propiedades fotocatalíticas liberando los agentes oxidantes de las microcápsulas de una manera controlada.

3) Reducen el taponamiento inmovilizando las especies reducidas (si las hay) en la membrana que tiene propiedades fotocatalíticas.

5 La técnica anterior relevante a modo de ejemplo referida al tratamiento fotocatalítico de agua en presencia de agente oxidante incluye los documentos JP2003334454, WO2007/134304, JPH09192659, EP1555064, US6117337, EP0819649 y US2005/035066.

10 **Objeto de la invención**

10 La presente invención proporciona un procedimiento para la eliminación de componentes orgánicos en líquidos, especialmente componentes orgánicos tóxicos, diluidos, en agua, poniendo en contacto el líquido con un sistema que comprende microcápsulas que contienen agentes oxidantes, una membrana que tiene propiedades fotocatalíticas y una fuente de luz, y en el que dichas microcápsulas liberan dichos agentes oxidantes de una manera controlada, y dichas microcápsulas están inmovilizadas sobre la membrana.

15 La presente invención proporciona además un sistema para la eliminación de componentes orgánicos en líquidos, especialmente componentes orgánicos tóxicos, diluidos, en agua, que comprende microcápsulas que contienen agentes oxidantes, una membrana que tiene propiedades fotocatalíticas y una fuente de luz, y en el que dichas microcápsulas liberan dichos agentes oxidantes de una manera controlada, y dichas microcápsulas están inmovilizadas sobre la membrana.

20 Las microcápsulas pueden prepararse de materiales porosos, por ejemplo materiales mesoporosos o microporosos, o pueden prepararse de materiales densos. Además, las microcápsulas pueden prepararse de material fotocatalítico, por ejemplo TiO<sub>2</sub>. Las microcápsulas también pueden prepararse de materiales inorgánicos tales como óxidos de metales o materiales compuestos híbridos orgánicos e inorgánicos o materiales orgánicos.

25 Las microcápsulas se inmovilizan sobre una membrana que tiene propiedades fotocatalíticas.

30 **Descripción de las figuras**

35 La figura 1 ilustra un sistema (no según la invención), en el que fotocatalizadores (12) están inmovilizados/fijados sobre una malla/filtro (13), que tiene un tamaño de poro en el intervalo de 1 μm a 1 cm y un grosor en un intervalo de unos pocos μm a 1 cm. Puede introducirse luz con ayuda de fibra, bombilla u otro método (14). Pueden combinarse varias mallas/filtros (13), (15) fotocatalíticos y fuentes (14) de luz con tal como se muestra en la ilustración de la figura 1. En esta configuración, se introduce el líquido desde un lado (16), pasa a través de la estructura combinada y sale desde la unidad (17). Las ventajas de esta configuración son: menor resistencia al transporte, mejor transporte en masa de reactante(s) a la superficie catalítica, catalizador fijo, corta distancia desde la fuente de luz hasta el catalizador, suministro del agente oxidante desde las cápsulas.

40 La figura 2 muestra tres estructuras típicas de micro o nanocápsulas fotocatalíticas. Estructura izquierda: cápsula fotocatalítica hueca. La partícula consiste en una capa (18) fotocatalítica (cubierta), que puede ser densa o porosa. Esta cápsula es hueca. Central: El núcleo (19) de la cápsula con cubierta (18) está lleno de líquido, sólido o gas que tiene una propiedad oxidante por sí mismo o genera oxidantes mediante fotocatalisis. Tales cápsulas pueden usarse en la presente invención. Derecha: El hueco (21) central de la cápsula tiene dos o múltiples mezclas (20) de gas, líquido y/o sólido.

45 La figura 3 ilustra un sistema en el que se inmovilizan cápsulas (2) catalíticas sobre una membrana (3) porosa, teniendo por tanto la membrana (3) propiedades fotocatalíticas. La membrana porosa puede prepararse de óxidos tales como alúmina, titania, sílice, de metal, tal como acero inoxidable, de adsorbentes tales como carbono, arcilla o de otros materiales. El tamaño de poro puede ser, por ejemplo, de desde 1 nm hasta 100 μm. Se alimenta líquido que contiene moléculas (1) que va a tratarse desde un lado de la membrana (3). La línea (4) de líquido de alimentación tiene algo de sobrepresión con respecto a la línea (6) de permeado. La reacción se produce en las cápsulas (2) catalíticas inmovilizadas sobre la membrana (3). Se aplica luz (5). La membrana (3) porosa que tiene propiedades fotocatalíticas no sólo actúa como soporte de las cápsulas (2) sino también como tamiz: las moléculas más grandes no pasarán a través de la membrana.

50 La figura 4 ilustra otra realización de la invención. Se inmovilizan cápsulas (2) catalíticas sobre una membrana (3) porosa, teniendo por tanto la membrana (3) propiedades fotocatalíticas y además sobre un filtro (9) de malla. El filtro de malla tiene un tamaño de poro grande, tal como de 10 - 10000 μm, para reducir la resistencia de la permeación de agua. Se suministra líquido que contiene moléculas (1) que va a tratarse en un lado de la membrana (7), y fluye sobre la membrana y sale desde la unidad (10) de membrana. La reacción se produce en o cerca de las cápsulas (2) inmovilizadas sobre la membrana (3) y/o el filtro (9). Se aplica luz (5). Puede suministrarse gas (8), tal como oxígeno, ozono, aire, aire enriquecido, hidrógeno, metano, cloro o líquido, tal como peróxido de hidrógeno, desde el otro lado de la membrana (3). Este gas o líquido adicional potencia la reacción de oxidación.

La figura 5 ilustra otra realización de la invención. Se inmovilizan cápsulas (2) catalíticas sobre una membrana (3) porosa, teniendo por consiguiente la membrana (3) propiedades fotocatalíticas. Puede aplicarse además un filtro de malla tal como se describe en la figura 4. Se suministra líquido que contiene moléculas (1) que va a tratarse en un lado (7) de la membrana, fluye sobre la membrana y sale desde la unidad (10) de membrana. Se aplica un campo (11) eléctrico para aumentar la difusión de moléculas (1) a la superficie (3) de membrana porosa y al filtro de malla tal como se describe en la figura 4 en el que se inmovilizan las cápsulas. La membrana necesita tener conductividad eléctrica y puede prepararse de metales o recubrirse por metal. La reacción se produce en o cerca de las cápsulas (2) inmovilizadas sobre la membrana (3) y/o el filtro (9). Se aplica luz (5). Puede suministrarse gas, tal como oxígeno, ozono, aire, aire enriquecido, hidrógeno, metano, cloro o líquido, tal como peróxido de hidrógeno, desde el otro lado (8) de la membrana (3). Este gas o líquido adicional potencia la reacción, por ejemplo, reforzando la oxidación, hidrogenación u otras reacciones.

La figura 6 muestra un sistema que no es según la presente invención con un filtro (9) de malla que contiene cápsulas en combinación con una membrana normal, sin propiedades fotocatalíticas. Se suministra líquido que contiene componentes orgánicos desde (7) y fluye a través del filtro de malla, y sale desde (10), se oxidan los componentes orgánicos mediante los fotocatalizadores en la malla (9). La reacción se produce con luz (5). La "membrana (3) normal" inferior puede ser porosa o densa. En caso de una membrana porosa, puede(n) añadirse oxidante(s) adicional(es) a través de la membrana normal tal como se describe en otras partes.

## 20 Descripción detallada de la invención

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos 1-4 describen la preparación de cápsulas que contienen agentes oxidantes que van a usarse en la presente invención.

#### Ejemplo 1)

#### 30 Encapsulación del oxidante $\text{KMnO}_4$ en cera de parafina:

Se usaron permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$  (Carus Chemical Company) y cera de parafina como oxidante y material de cápsula, respectivamente. Se añadió en porciones el polvo del oxidante a la cera fundida con agitación continua y calentamiento para formar una mezcla homogénea que contenía el 45% de oxidante. Tras agitar la mezcla durante algún tiempo, se añadió lentamente gota a gota la cera fundida con oxidante dispersado a agua. La cera fundida solidificó inmediatamente cuando la gota de cera entró en contacto con agua.

Se pesaron las cápsulas formadas y se vertieron en un volumen predeterminado de agua.

La figura 7 muestra un ejemplo de la liberación de  $\text{KMnO}_4$  a partir de las cápsulas formadas. Se agitó una suspensión de 0,17 g de cápsulas dispersados en 0,2 l de agua con el agitador mecánico y se midió la concentración de  $\text{KMnO}_4$  con intervalos de tiempo predeterminados.

$\text{KMnO}_4$  tiene una solubilidad de 6,4 g/100 ml de agua a temperatura ambiente. Por consiguiente, si se dispersa  $\text{KMnO}_4$  como polvo, se disolverá rápidamente. Por el contrario, la concentración de  $\text{KMnO}_4$  aumentó de manera lenta pero continua con el tiempo cuando se añadieron cápsulas. Los resultados muestran claramente que la encapsulación puede controlar la disolución de  $\text{KMnO}_4$ .

#### Ejemplo 2)

#### 50 Encapsulación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en cera de parafina:

Se usaron persulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Sigma-Aldrich) y cera de parafina como oxidante y material de cápsula, respectivamente. Se añadió en porciones el polvo del oxidante a la cera fundida con agitación continua y calentamiento para formar una mezcla homogénea que contenía el 37% de oxidante. Tras agitar la mezcla durante algún tiempo, se añadió gota a gota lentamente la cera fundida con oxidante dispersado a agua. La cera fundida solidificó inmediatamente cuando la gota de cera entró en contacto con agua.

La figura 8 muestra un ejemplo de la liberación de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a partir de las cápsulas formadas. Se agitó una suspensión de 0,13 g de cápsulas dispersados en 0,1 l de agua con el agitador mecánico y se midió la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  con intervalos de tiempo predeterminados.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tiene una solubilidad de 55,6 g/100 ml de agua a temperatura ambiente. Por consiguiente, si se dispersa  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como polvo, se disolverá inmediatamente. Por el contrario, la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  aumentó de manera lenta pero continua con el tiempo cuando se añadieron cápsulas. Los resultados muestran claramente que la encapsulación puede controlar la disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Ejemplo 3)

Encapsulación de oxidantes en resina orgánica

- 5 Se usaron permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$  (Carus Chemical Company) o persulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Sigma-Aldrich) como oxidantes. Se usó resina Sylgard (Aldrich) como material de cápsula, respectivamente. Se mezcló resina Sylgard con el agente de curado Sylgard y después se mezcló vigorosamente oxidante en polvo para obtener una mezcla uniforme. Se vertió la mezcla obtenida de la resina con oxidante sobre la matriz especial. Se preparó la matriz a partir de lámina de acero inoxidable. En la lámina plana se realizaron muchas indentaciones (de pocos milímetros de diámetro) de forma semiesférica. Tras verter la mezcla de la resina con el oxidante sobre la matriz, se retiró la mezcla en exceso, sólo se dejó la mezcla contenida en las indentaciones. Se dejó la matriz a la temperatura ambiente durante 24 horas. Se retiraron las cápsulas y se usaron. En el caso de ambos oxidantes, la concentración del oxidante en la mezcla fue del 45%.
- 10
- 15 La figura 9 muestra un ejemplo de la liberación de  $\text{KMnO}_4$  a partir de las cápsulas formadas. Se agitó una suspensión de 0,15 g de cápsulas dispersados en 3 l de agua con el agitador mecánico y se midió la concentración de  $\text{KMnO}_4$  con intervalos de tiempo predeterminados.

20 De manera similar a los ejemplos 2 y 3, la concentración de  $\text{KMnO}_4$  aumentó de manera lenta pero continua con el tiempo cuando se añadieron cápsulas. Los resultados muestran claramente que la encapsulación puede controlar la disolución de  $\text{KMnO}_4$ .

Ejemplo 4)

25 Encapsulación de oxidantes en cubierta inorgánica:

Se usaron permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$  (Carus Chemical Company) o persulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Sigma-Aldrich) como oxidantes. El hueco interior de las partículas huecas consiste en cubierta de sílice porosa y que tiene un tamaño de 2-5  $\mu\text{m}$  (Washin Chemical, Japón) y se cargó con oxidante tal como sigue.

30 Los aniones persulfato y permanganato son negativos, por tanto para facilitar la adsorción de oxidante en cápsulas de sílice, en primer lugar se trató polvo de sílice en disolución acuosa de PEI (polietilenimina, P.M. 70000, Polyscience) con una concentración de 2000 ppm durante 1 hora con agitación continua. Se separaron las cápsulas mediante centrifugación, se lavaron con agua y se secaron a temperatura ambiente. Se vertió sílice secada en la disolución saturada de oxidante de sodio durante 24 horas. Finalmente se lavó el polvo de sílice con oxidante y se secó.

35 La figura 10 muestra un ejemplo de la liberación de  $\text{KMnO}_4$  a partir de las cápsulas formadas. Se agitó una suspensión de 0,5 g de cápsulas dispersados en 0,08 l de agua con el agitador mecánico y se midió la concentración de  $\text{KMnO}_4$  con intervalos de tiempo predeterminados.

40 La disolución de  $\text{KMnO}_4$  es más rápida que en los ejemplos 1 a 3. Esto se debe a que la cubierta de la cápsula es porosa en este caso, mientras que la cubierta en los ejemplos 1 a 3 era densa. La disolución de  $\text{KMnO}_4$  era limitada, lo que muestra la posibilidad de controlar la liberación mediante la estructura de poros del material de cubierta.

45 La comparación de los resultados de los ejemplos 1 a 4 también muestra que cambiando el tipo de material de cápsula y la cantidad de oxidante en la cápsula puede controlarse eficazmente la tasa de liberación de oxidante.

Ejemplo 5)

50 Combinación de oxidantes y fotocatalizador:

Este ejemplo ilustra el efecto de mezclar oxidantes con fotocatalizadores. Se disolvió sal de sodio del ácido húmico (HANa) en agua con una concentración de 50 mg/l. Se mezclaron el oxidante y el fotocatalizador con la disolución de HANa y se expuso la disolución de mezcla o bien a luz visible (VIS) o bien a luz UV durante una hora. Se usó  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como oxidante y se usó  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P25) como fotocatalizador. Se usaron una lámpara de halógeno y una lámpara de xenón como fuentes de luz VIS y UV, respectivamente. Se midió la concentración de HANa antes y después de aplicar luz mediante espectrometría UV-VIS. Se usó la absorbancia a 254 nm para realizar un seguimiento de la concentración de HANa.

60 La tabla 1 resume los resultados. HANa es estable y no se descompuso por irradiación ni con luz UV ni con luz VIS cuando no había ningún oxidante o  $\text{TiO}_2$  presente en la disolución. Oxidante ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e irradiación descompusieron HANa tal como se muestra en la tabla 1, pero sólo hasta un grado limitado. La concentración de HANa disminuyó más con luz UV que con luz VIS, lo que puede deberse a una formación de oxidante más fuerte con UV. El fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) solo también puede descomponer HANa con irradiación.

65

Dado que  $\text{TiO}_2$  se activa con luz UV, la tasa de eliminación es de nuevo superior con luz VIS. La descomposición de HANa en una hora fue inferior al 3% y al 20% con luz visible y UV, respectivamente, en el caso en el que sólo estaba presente oxidante o sólo  $\text{TiO}_2$  en la disolución, lo que muestra la dificultad para oxidar HANa mediante oxidante y mediante fotocatalizador.

5 Por el contrario, cuando se añadieron tanto oxidante como fotocatalizador a la disolución, las tasas de descomposición de HANa aumentaron drásticamente. Se eliminó más del 90% de HANa tras exponer la disolución a luz UV durante 1 hora. La combinación de oxidante y fotocatalizador también descompuso HANa con luz VIS. Se eliminó más del 30% de HANa tras exponer la disolución a luz VIS durante 1 hora.

10

Los resultados muestran claramente el efecto sinérgico de mezclar oxidante y fotocatalizador.

Tabla 2.

En todos los casos: sal de sodio del ácido húmico 50 mg/l, tiempo de iluminación de 1 h. Obsérvese un fuerte efecto sinérgico entre $\text{TiO}_2$ y persulfato. Intensidad de irradiación: UV - 48 mW/cm <sup>2</sup> , VIS - 88 mW/cm <sup>2</sup> .						
Composición	HANa 50 mg/l + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $1 \times 10^{-3}$ mol/l		HANa 50 mg/l + $\text{TiO}_2$ Degussa 100 mg/l		HANa 50 mg/l + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $1 \times 10^{-3}$ mol/l + $\text{TiO}_2$ Degussa 100 mg/l	
Luz (t = 1 h)	VIS	UV	VIS	UV	VIS	UV
HANa eliminado (%)	2,6	18,5	1,5	16,1	34,2	91,1

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la eliminación de componentes orgánicos en líquidos, especialmente componentes orgánicos tóxicos, diluidos, en agua, caracterizado por poner en contacto el líquido con un sistema que comprende microcápsulas (2) que contienen agentes oxidantes, una membrana (3) que tiene propiedades fotocatalíticas y una fuente de luz, y en el que dichas microcápsulas liberan dichos agentes oxidantes de una manera controlada, y dichas microcápsulas están inmovilizadas sobre la membrana.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el líquido se presiona a través de la membrana mediante presión.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que se incluye un filtro (9) de malla, y el líquido se presiona a través del filtro de malla mediante presión.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que microcápsulas también están inmovilizadas en un filtro (9) de malla, fluyendo el líquido a lo largo de la membrana, se suministra gas desde el otro lado de la membrana que actúa como elemento de contacto entre la fase de líquido y una fase de gas.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la membrana actúa como elemento de contacto entre la fase de líquido y una fase de gas, y se aplica un campo eléctrico.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cubierta de las cápsulas se prepara de materiales porosos.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cubierta porosa de las cápsulas se prepara de materiales fotocatalíticos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el material fotocatalítico se selecciona preferiblemente de óxidos, nitratos, sulfuros, carburos, sales de complejos de metales, semiconductores orgánicos y metales, mezclas de los mismos y dopado de estos materiales, por ejemplo, con N, S, Pt y otros iones y metales.
- 30 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las cápsulas se llenan de O<sub>2</sub>, aire, aire enriquecido en oxígeno, ozono, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), persulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), yodo (I) o cualquier otra sustancia oxidante.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las cápsulas están presentes en los poros de membrana o en la superficie de membrana.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que también están presentes en el líquido microcápsulas que contienen agentes oxidantes.
- 45 12. Sistema para la eliminación de componentes orgánicos en líquidos, especialmente componentes orgánicos tóxicos, diluidos, en agua, caracterizado porque comprende una membrana (3) que tiene propiedades fotocatalíticas, microcápsulas (2) que contienen agentes oxidantes, y una fuente de luz, en el que dichas microcápsulas liberan dichos agentes oxidantes de una manera controlada y dichas microcápsulas (2) están inmovilizadas sobre la membrana (3).
- 50 13. Sistema según la reivindicación 12, en el que las microcápsulas (2) están inmovilizadas sobre un filtro (9) de malla.
14. Sistema según la reivindicación 12, en el que la membrana actúa como elemento de contacto entre la fase de líquido y una fase de gas.

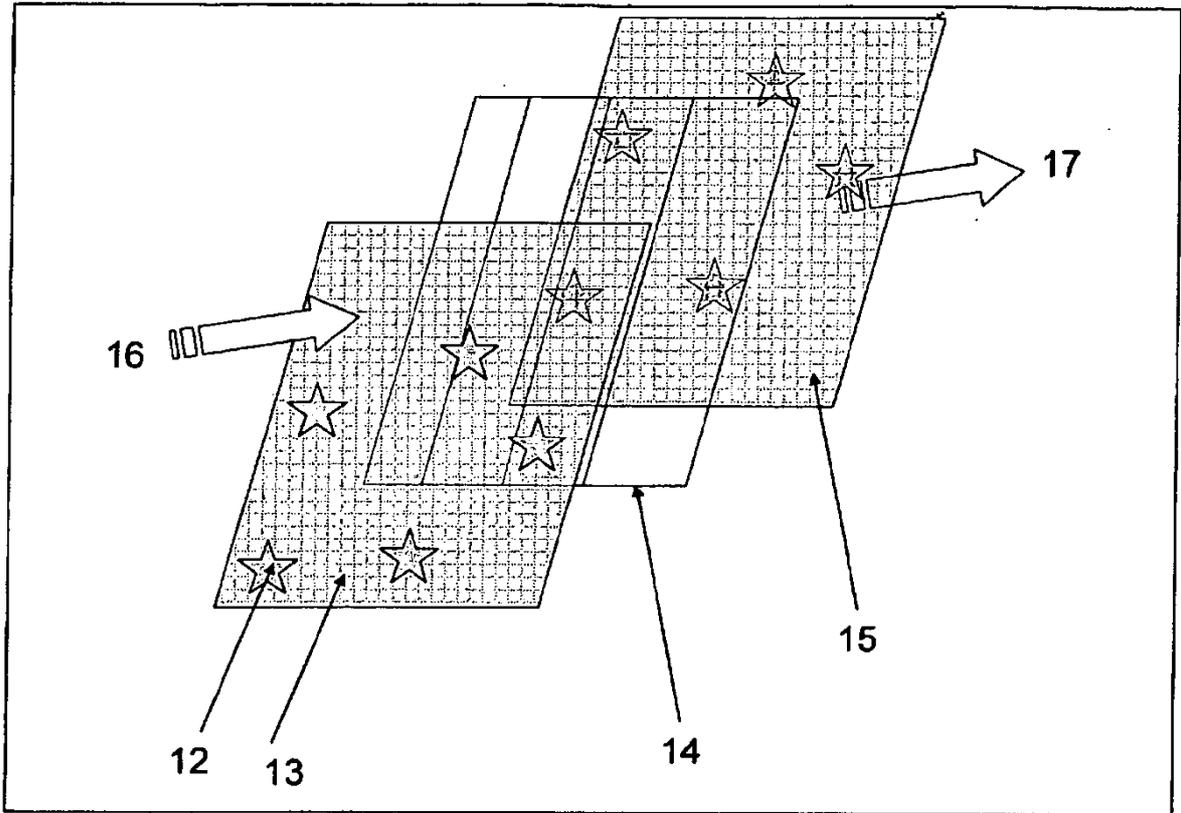


Fig. 1

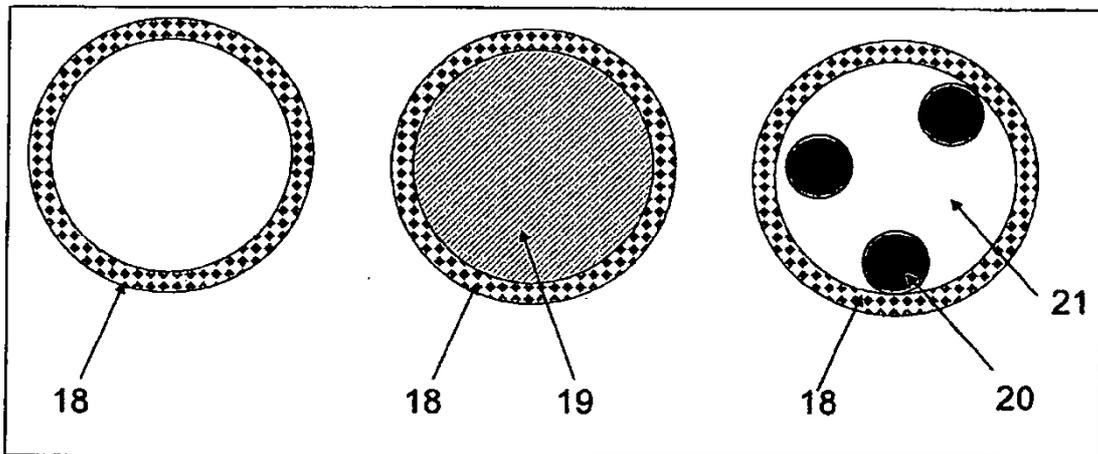


Fig. 2

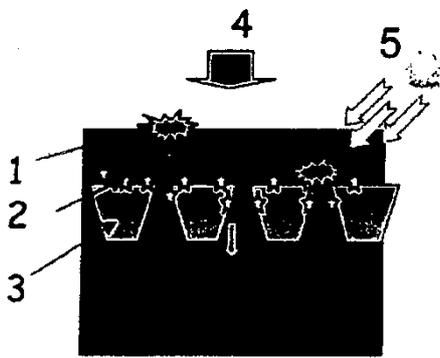


Fig. 3

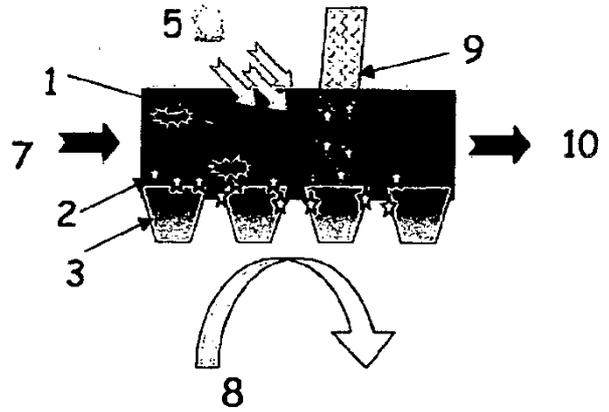


Fig. 4

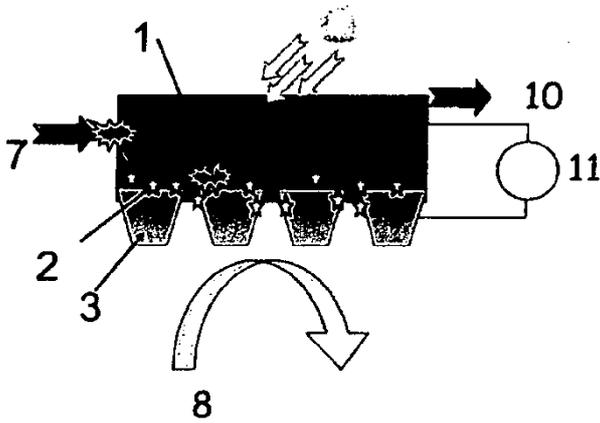


Fig. 5

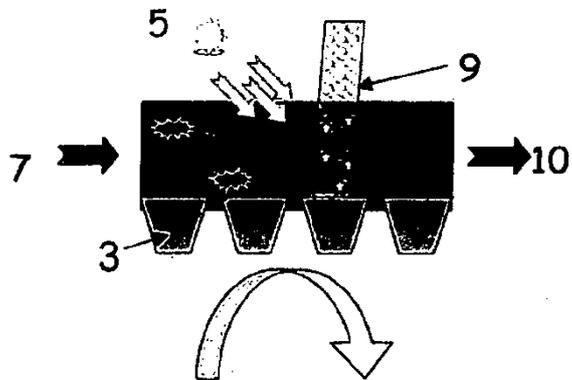


Fig. 6

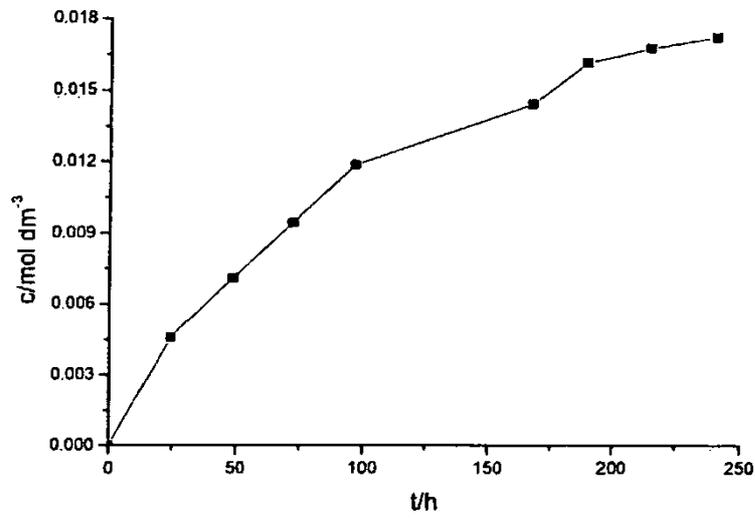


Fig. 7

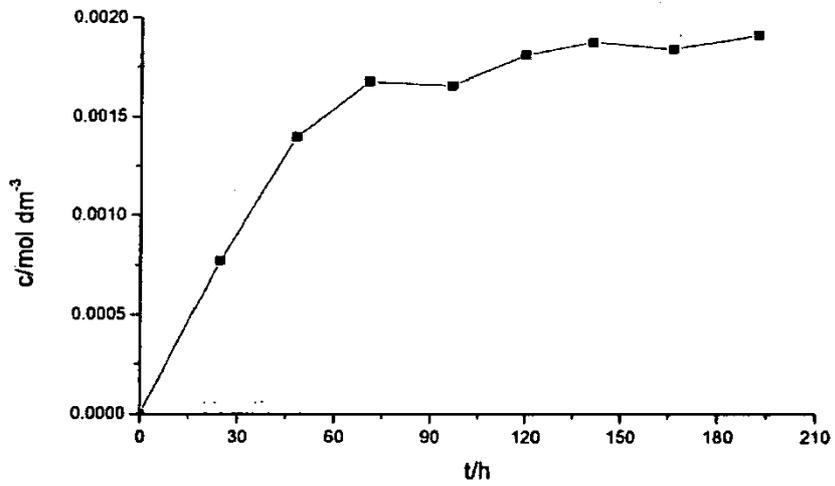


Fig. 8

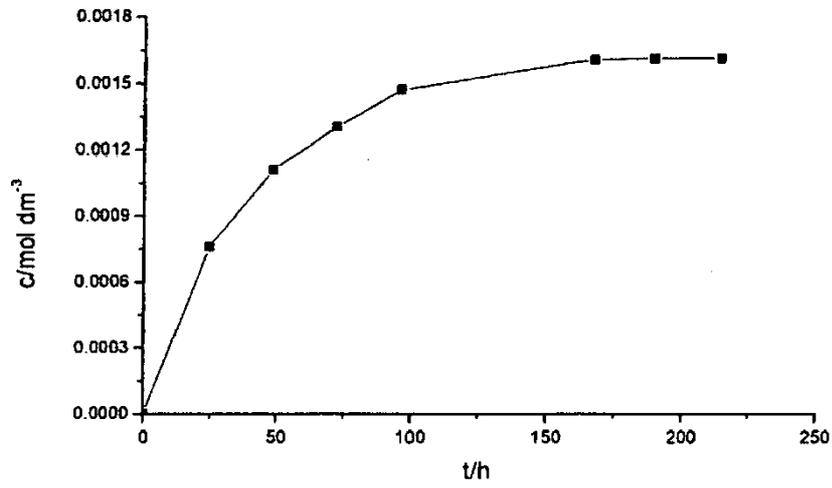


Fig. 9

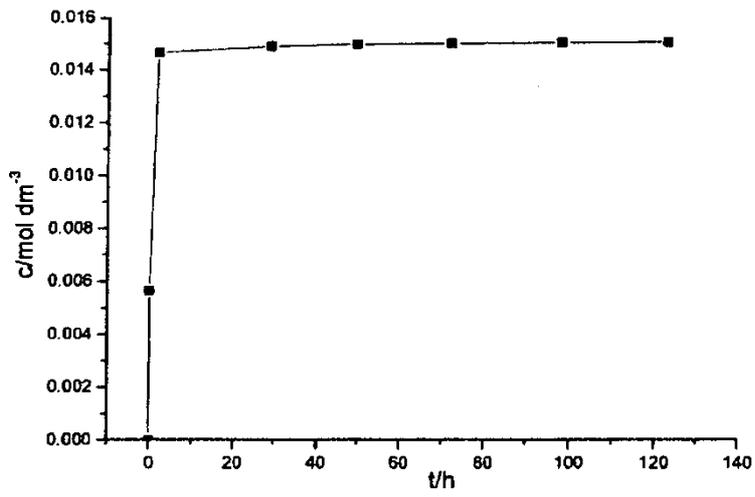


Fig. 10

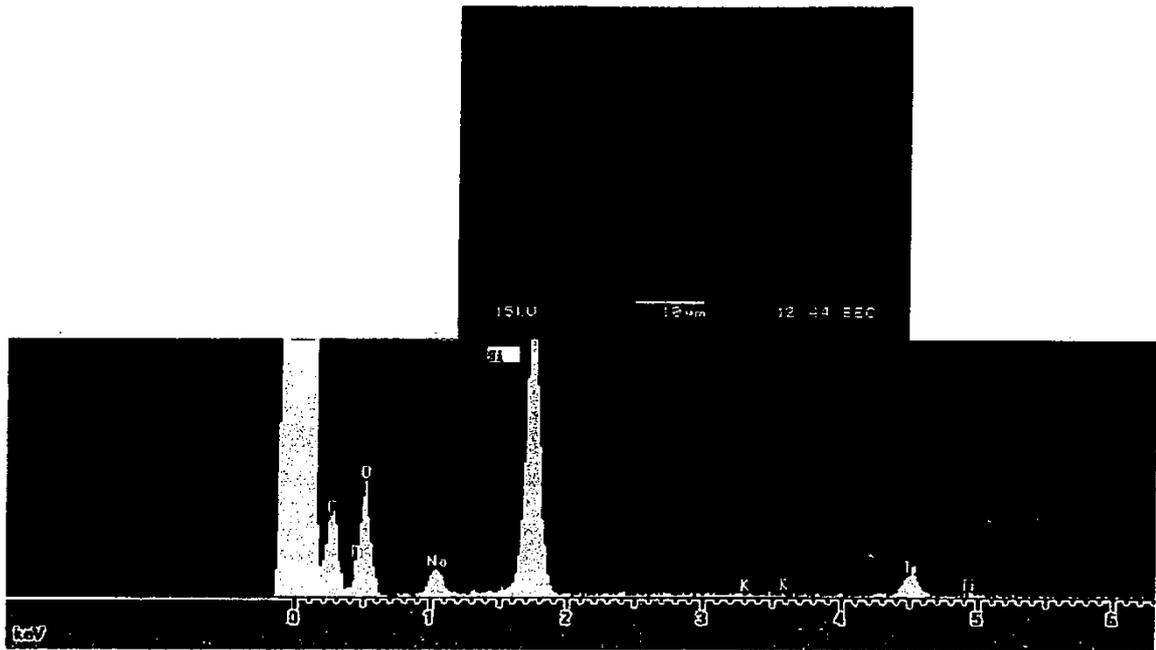


Fig. 11