

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 163**

51 Int. Cl.:

<b>C02F 1/32</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/72</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/74</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/44</b>	(2006.01)
<b>C02F 103/32</b>	(2006.01)
<b>C02F 103/30</b>	(2006.01)
<b>C02F 103/34</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/467</b>	(2006.01)
<b>C02F 101/30</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2010 E 10727828 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2451747**

54 Título: **Dispositivo de purificación y método para la eliminación de xenobióticos en agua**

30 Prioridad:

**30.04.2009 WO PCT/FR2009/050800**

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

**23.10.2015**

73 Titular/es:

**DERICHEBOURG AQUA (100.0%)  
1 Avenue Marcelin Berthelot  
92390 Vileneuve la Garenne, FR**

72 Inventor/es:

**OLIVEROS, ESTHER;  
BRAUN, ANDRÉ;  
MAURETTE, MARIE-THÉRÈSE;  
BENOIT-MARQUIE, FLORENCE y  
DEBUIRE, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 549 163 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

Dispositivo de purificación y método para la eliminación de xenobióticos en agua

5 La presente invención se refiere al campo de tratamiento de agua, especialmente a un dispositivo y un método para la eliminación de compuestos químicos y biológicamente activos, que se conocen como xenobióticos.

10 La descontaminación de agua es uno de los temas más importantes de la tierra. Un gran número de tecnologías se ha desarrollado con el fin de descomponer, alterar o eliminar compuestos químicos. Por tanto, el documento WO/1999/055622 desvela un aparato y un método para eliminar agentes oxidantes fuertes a partir de líquidos, el aparato que consiste en una unidad de radiación seguida por una unidad de tratamiento que puede ser una unidad descalsificadora, un recipiente de reacción con un medio redox de metal o combinaciones de los mismos. En la unidad de radiación, se utiliza luz UV en el intervalo de longitudes de onda de 185 - 254 nm.

15 En el documento EP 1 160 203, un método y un dispositivo para la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa mediante fotólisis del agua con radiación UV-vacío en un intervalo entre 120 y 210 nm y mediante la producción electroquímica de dióxido de hidrógeno se describen, esto último realizándose en la parte irradiada de la solución.

20 El documento US 2006/0124556 A1, desvela, un aparato y un método para la purificación de líquidos. El aparato comprende una pluralidad de unidades de filtrado, dispuestas en serie con cámaras fotolíticas de láser que producen luz en el intervalo de 100 a 300 nm. Dicho aparato y el método de múltiples etapas se diseñan para matar microbios y estructuras de anillo aromático; parece estar diseñado para aplicaciones de usuario final.

25 Además, Sosnin et al. describe en la "Aplicación de lámparas excimer de descarga capacitiva y de barrera en fotocencia", Revista de Fotoquímica y Fotobiología C: Photochem. Rev., 7, 2006, pág.145-163, el uso de radiación ultravioleta y ultravioleta al vacío producida por lámparas excimer para la oxidación y la mineralización de sustratos orgánicos en fase acuosa. Un aparato a escala de banco se desvela con un reactor fotoquímico de flujo continuo con recirculación de agua entre un depósito y el fotorreactor.

30 El documento JP 2003 190976 A se refiere a un método y a un aparato para el tratamiento de aguas residuales provistos de un medio para la adición de un agente oxidante a las aguas residuales y de un medio para dispersar las aguas residuales a un gas que contiene ozono mejorando así la eficacia del contacto entre las aguas residuales y el aire ozonizado. El tratamiento de oxidación puede comprender la radiación UV que combina ozono con un agente oxidante y un elemento de metal y la radiación UV. El agua residual se puede filtrar antes del tratamiento de oxidación.

35 Un dispositivo para tratamiento de aguas residuales que comprende ultrafiltración y oxidación catalítica que requiere la capa de ozono y se soporta por la radiación UV se describe en " Ultrafiltration Ozon und UV für sauberes Wasser", Chemietechnik, Hutug, Heidelberg, DE, vol. 23, no. 11, 1 de noviembre de 1994, página 104.

40 El documento JP 2004 057934 A se refiere a un método de desintoxicación que comprende la filtración por membrana de aguas residuales que contienen un compuesto organoclorado y la realización de AOP utilizando UV en un concentrado de la membrana de separación. El filtrado, si no se cumplen las limitaciones de calidad del agua, se puede suministrar con peróxido de hidrógeno u ozono e irradiarse con UV.

45 El documento US 2007/158276 A1 describe un sistema de tratamiento por lotes especialmente para pequeños dispositivos con un rendimiento relativamente bajo. El sistema descrito comprende una zona de filtración y un subsistema de infusión de ozono en comunicación de fluido periódica con una zona de oxidación avanzada que consiste en un reactor de recirculación y un subsistema que incorpora el uso de UV y ozono.

50 El documento CN 101 423 310 A se refiere al reciclaje de agua ultrapura que comprende ultrafiltración, seguido de la adición de peróxido de hidrógeno y radiación UV, ósmosis inversa y/o nanofiltración.

55 El documento WO 2004/046038 A2 desvela un dispositivo para la descomposición de contaminantes en el agua utilizando una lámpara halógena de UV de alta presión con un intervalo de longitudes de onda de 150 a 260 nm en combinación con el suministro de peróxido de hidrógeno y ozono.

60 El documento JP 2003 266090 A describe el uso de un láser excimer para la generación de rayos ultravioletas para la producción de radicales hidroxilo y ozono a partir de oxígeno en la parte de radiación que sigue una parte de filtración de un purificador de agua.

65 El documento JP 2003 266090 A se refiere a la transferencia de contaminantes nocivos solubles contenidos en las aguas residuales a un material de adsorción añadido a las aguas residuales, la separación del material de adsorción del agua por (micro o ultra)filtración, el lavado a contracorriente del filtro, la eliminación del material de adsorción separado que contiene los contaminantes y la detoxificación por medio de procesos de oxidación avanzada como ozonización, tratamientos de peróxido de hidrógeno y/o tratamiento UV.

El documento WO 2009/151228 A2 desvela un dispositivo que comprende la filtración por membrana seguida de la oxidación avanzada con lámparas UV con adición de ozono.

5 El documento WO 98/09916 A1 se refiere a un sistema de purificación de agua para el agua ultrapura en cantidad relativamente pequeña utilizando agua de alimentación ya purificada (no aguas residuales). Esta agua se recicla a través de una etapa de ultrafiltración, una etapa de oxidación mediante exposición a luz ultravioleta y una etapa de intercambio iónico.

10 Una visión general de los procesos actuales de oxidación avanzada empleados e investigados y una combinación opcional con otros procesos de tratamiento, variando entre tratamientos pre y post, se ofrece en "La eliminación de productos farmacéuticos residuales a partir de sistemas acuosos mediante procesos de oxidación avanzada" de Klavarioti, M., et al., Environment International, Pergamon Press, Estados Unidos, vol. 35, no. 2, 01 de febrero de 2009, páginas 402-417.

15 El documento EP 1 160 203 A1 se refiere a la producción electroquímica de dioxígeno *in situ* en un reactor fotoquímico.

20 Oppenlander, T., et al., se refiere en "Polimerización iniciada por UV-vacío (VUV) mejorada de compuestos orgánicos en agua con un fotorreactor de flujo pasante de excimer de xenón (Xe3 \* lámpara, 172 nm) que contiene un oxigenador de cerámica axialmente centrado", Chemosphere, vol. 60, no. 3, 1 de julio de 2005, páginas 302-309, a un aparato con un tamp excimer cilíndrico con una geometría de radiación coaxial positiva.

25 Un aparato que combina VUV y la radiación UV en el tratamiento de las aguas residuales se describe por Oppenländer, T., et al., en "Fotoreactores de flujo pasante de UV-vacío (VUV) y UV-excimer para el tratamiento de aguas residuales y para la fotoquímica selectiva de longitud de onda", Revista de Ciencias Químicas, vol. 107, no. 6, 01 de diciembre de 1995, páginas 621-636.

30 Teniendo en cuenta el estado de la técnica, todavía existe la necesidad de proporcionar medios confiables para purificar agua contaminada con xenobióticos a escala industrial.

Este objeto se consigue con un dispositivo de purificación con las características de acuerdo con la reivindicación 1.

35 El objeto de eliminar fiablemente los xenobióticos del agua contaminada se consigue mediante un método con las características de acuerdo con la reivindicación 8.

Otras realizaciones del dispositivo y el método de acuerdo con la presente invención se desvelan en las reivindicaciones dependientes.

40 La presente invención pretende proporcionar un dispositivo y método para eliminar xenobióticos del agua, en particular de aguas residuales y durante el procesamiento de agua potable. Los "xenobióticos" significan contaminantes xenobióticos en concentraciones de micro a femtogramo por litro, particularmente, los derivados de la fabricación y el consumo de productos farmacéuticos, así como los resultantes de cualquier otra fuente de producción y uso xenobióticos.

45 En una primera realización de la presente invención, se proporciona un dispositivo de purificación para la eliminación fotoquímica de xenobióticos. El dispositivo se puede utilizar para un máximo de aplicaciones a escala industrial.

50 El dispositivo de purificación comprende una unidad de reactor fotoquímico que tiene una o más entradas para agua contaminada con xenobióticos y una o más salidas para el agua purificada con una trayectoria de flujo para el flujo continuo de agua que se proporciona de la entrada a dicha salida. La unidad de reactor está equipada con un módulo de fuente de radiación que produce radiación ultravioleta en el intervalo de longitudes de onda 100-280 nm. Además, el dispositivo de purificación comprende una o más unidades de filtración por membrana que se conectan aguas arriba de dicha unidad de reactor fotoquímico. La filtración por membrana se diseña para realizar ultrafiltración, con lo que se recoge ventajosamente la materia particulada y las macromoléculas solvatadas contenidas en la corriente de agua sometida a un tratamiento fotoquímico posterior. Para realizar la ultrafiltración, la unidad de filtración por membrana tiene una membrana con tamaños de poro en un intervalo de 0,07 a 0,25  $\mu\text{m}$  con un tamaño de poro medio de 0,12  $\mu\text{m}$ . La eliminación de dicha materia particulada y macromolecular de la corriente de agua conduce a una mayor transparencia del agua y aumenta la eficacia de la degradación del contaminante.

60 A fin de ayudar ventajosamente al proceso de degradación oxidativa y lograr la mineralización total de los xenobióticos, el dispositivo de purificación está equipado adicionalmente con al menos un dispositivo para suministrar dioxígeno, preferentemente aire, a la unidad de reactor fotoquímico. Generalmente, el aire comprimido o dioxígeno purificado se proporcionarán en forma comprimida. Pero el dioxígeno se puede producir también *in situ* mediante electrólisis.

65

Además el módulo de fuente de radiación comprende una lámpara de mercurio de baja presión que emite radiación ultravioleta predominantemente en longitudes de onda de 185 nm y 254 nm como fuente de radiación de emisión de luz con longitudes de onda en el intervalo de 100 a 280 nm. La fuente de radiación está rodeada por al menos un tubo envolvente que es al menos parcialmente transparente para la radiación ultravioleta emitida. Por lo tanto, el material del tubo envolvente es cuarzo sintético que es robusto, térmicamente resistente, químicamente inerte y también transparente en la gama de longitud de onda por debajo de 200 nm.

Además, el dispositivo de purificación comprende al menos un dispositivo para la alimentación de peróxido de hidrógeno en la unidad de reactor fotoquímico para mejorar la degradación de xenobióticos: La adición de peróxido de hidrógeno durante la etapa de radiación conduce a una mayor generación de radicales hidroxilo particularmente, a longitudes de onda superiores a 190 nm, mientras que en el intervalo de longitudes de onda de 100 a 190 nm, los radicales hidroxilo se generan por fotólisis y/o homólisis de las moléculas de agua. Los radicales hidroxilo inician diferentes reacciones radicales con los xenobióticos, que, en combinación con dicho dióxígeno proporcionado (en aire o puro) conducen a la degradación oxidativa y eventual mineralización de los xenobióticos.

El dispositivo de purificación comprende, además, un sistema de regulación del nivel de agua o un sistema de regulación del flujo de agua pasante, estando dicho sistema combinado preferentemente con un depósito intermedio equilibrando las diferentes tasas de flujo pasantes del agua que está siendo tratada entre el reactor fotoquímico y en las unidades de filtración por membrana.

El módulo de fuente de radiación se conecta a una fuente de alimentación eléctrica que se puede utilizar también para el funcionamiento y el control de la entrada eléctrica y la salida de radiación del módulo.

La unidad de filtración por membrana se instala para realizar cualquiera de filtración de flujo cruzado o filtración sin salida - ambas bien conocidos por la persona experta en la materia - pasando el permeado por el filtro que lo conduce a la unidad de reactor fotoquímico. Preferentemente, la membrana del dispositivo de purificación es una membrana hidrófila que corresponde a las características químicas del a filtrar.

Otras realizaciones de la presente invención se refieren al módulo de fuente de radiación utilizado dentro del reactor fotoquímico y dispuesto en paralelo o en una dirección transversal en relación con la trayectoria del flujo de agua, o el flujo de agua, respectivamente, proporcionado entre la entrada y salida.

Además, el dispositivo de purificación de acuerdo con una realización de la presente invención puede comprender medios de limpieza para realizar una limpieza mecánica y/o química del módulo de fuente de radiación, en particular del tubo envolvente con el fin de evitar la pérdida de eficacia de radiación. El método de limpieza se puede realizar manualmente o se puede activar de forma automática, después de un tiempo preestablecido o de una señal que se origina a partir de mediciones de transparencia.

En función de un flujo de volumen de las aguas residuales y en función del diseño de la unidad reactor fotoquímico, una pluralidad de módulos de fuentes de radiación se pueden operar en serie y/o en paralelo dentro de dicha unidad de reactor fotoquímico.

Con el fin de tratar una gran cantidad de agua contaminada, el dispositivo de purificación puede comprender una pluralidad de unidades de reactor fotoquímico y, respectivamente, un número adecuado de unidades de filtración por membrana que se pueden disponer en serie o en paralelo o ambos, dependiendo de las características del agua a tratar y/o de las condiciones de flujo. Generalmente, una unidad de filtración por membrana se instala aguas arriba de cada unidad de reactor fotoquímico.

Los xenobióticos que son tratados y eliminados con el dispositivo de acuerdo con una realización de la invención y mediante el uso de los métodos aquí descritos son moléculas exógenas con masas moleculares relativamente bajas; estos xenobióticos pueden resultar de composiciones de fármacos, o pueden estar comprendidos en contaminantes de agua o aire o aditivos alimentarios, productos fitofarmacéuticos, y otras fuentes.

El método para la eliminación de xenobióticos en agua de acuerdo con una realización de la invención utiliza un dispositivo de purificación como se ha descrito anteriormente. El método es un procedimiento simple que generalmente requiere realizar solamente dos etapas: filtrar el agua y someter el permeado a la radiación a las longitudes de onda deseadas.

En primer lugar, un flujo continuo de agua contaminada se introduce en la unidad de filtración por membrana para realizar dicha etapa de ultrafiltración con una membrana hidrófila que tiene tamaños de poro que varían de 0,07  $\mu\text{m}$  a 0,25  $\mu\text{m}$  con un tamaño de poro medio de 0,12  $\mu\text{m}$ , eliminando de este modo la materia macromolecular suspendida y solvatada del agua. Después, el agua pre-purificado - el "permeado" - se conduce a la unidad de reactor fotoquímico a través de la al menos una entrada, siendo sometida a la radiación ultravioleta a longitudes de onda que varían de 100 a 280 nm, siendo dichos xenobióticos degradados debido a la producción de radicales hidroxilo fotoinducidas. La adición de peróxido de hidrógeno durante la etapa de radiación conduce a una mayor generación de radicales hidroxilo, particularmente, a longitudes de onda superiores a 190 nm, mientras que en el

intervalo de longitudes de onda de 100-190 nm, los radicales hidroxilo se generan por fotólisis y/o homólisis de las moléculas de agua. En presencia de aire o dióxigeno que debe facilitarse, la degradación oxidativa puede dar lugar a la mineralización de dichos xenobióticos.

5 Un flujo continuo de agua purificada se puede descargar ahora desde el dispositivo de purificación.

El método de acuerdo con la invención que comprende la alimentación de agua contaminada, el filtrado y la radiación de agua filtrada para la eliminación de xenobióticos a través de métodos oxidativos y posteriormente la descarga del agua irradiada se puede realizar preferentemente como un proceso continuo. Para tal fin, diversas unidades de reactores fotoquímicos se pueden utilizar en paralelo o en serie. Procesos por lotes o semi-continuos son posibles, pero requieren que un flujo continuo de agua se someta repetidamente a la radiación ultravioleta mediante la recirculación a través de una o diversas unidades de reactor fotoquímico.

15 La invención y los objetos de la presente invención se comprenderán mejor mediante la lectura de la descripción detallada junto con un número de ejemplos y mediante la revisión de las figuras en las que:

La Figura 1: muestra una ilustración esquemática de una unidad de reactor fotoquímico con un diseño de canal abierto, y

20 La Figura 2: muestra una ilustración esquemática de un dispositivo de purificación de acuerdo con una realización de la invención con una unidad de filtración por membrana de flujo cruzado y una unidad de reactor fotoquímico.

La Figura 1 y 2 muestran diferentes tipos de la unidad de reactor fotoquímico 2 adaptados para incorporarse en un dispositivo de purificación de la presente invención. Aguas arriba a la unidad de reactor fotoquímico 2, el dispositivo de purificación para la eliminación fotoquímica de xenobióticos en agua se conecta a una unidad de filtración por membrana 1 que se muestra en la Figura 2. El aparato de acuerdo con las realizaciones de la invención es adecuado para tratamiento de aguas residuales a gran escala o para el procesamiento de agua potable.

La unidad de filtración por membrana que se muestra en la Figura 2 tiene una entrada 3 para la entrada de agua contaminada, indicada por la flecha A. La materia particulada en suspensión o macromolecular solvatada se concentra o enriquece en un flujo A' retenido que fluye a lo largo de la membrana 5 de la unidad de filtración por membrana 1 que, en la presente memoria, es una membrana hidrófila que tiene un tamaño de poro en el intervalo de 0,07 a 0,25  $\mu\text{m}$  con un tamaño de poro medio de 0,12  $\mu\text{m}$ . Puesto que un intervalo típico de tamaño de poro de la membrana de microfiltración es de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  y los tamaños de poro típicos de las membranas de ultrafiltración están por debajo de 0,1  $\mu\text{m}$ , la membrana 5 utilizada en el dispositivo de la invención muestra tamaños de poro entre micro y ultrafiltración. La filtración de flujo cruzado como se muestra en la Figura 2 evita que la membrana de la se ensucie porque no se acumula ninguna torta filtrante.

40 Dependiendo de las condiciones de flujo, se puede proporcionar una pluralidad de entradas en la unidad de filtración por membrana.

En general, la microfiltración es un método de filtración para la eliminación de contaminantes de un fluido que pasa a través de una membrana microporosa que actúa como filtro a nivel de micrómetros. La microfiltración se puede realizar utilizando presión o no. Las membranas de filtro son porosas y permiten el paso de agua, de especies monovalentes, de materia orgánica disuelta, de pequeños coloides y de virus que retienen partículas, sedimentos, algas o bacterias grandes. El uso de ultrafiltración en el tratamiento de aguas residuales sirve, además, para separar y concentrar las macromoléculas diana en procesos de filtración continua. Dependiendo del Peso Molecular Cortado (MWCO) de la membrana utilizada, las macromoléculas se pueden transferir en el permeado o separarse y concentrarse en el material retenido.

50 En la Figura 2, la membrana 5 se dispone en una dirección paralela con respecto a la trayectoria de fluido de la entrada 3 a la salida 7 del retenido A', proporcionando filtración de flujo cruzado. El flujo cruzado evita las incrustaciones en la membrana 5. Las materias suspendidas separadas y macromoleculares solvatadas se concentran en el retenido A' (véase la flecha), mientras que el permeado, indicado por la flecha B, cargado de contaminantes disueltos se alimenta través de la entrada 2' en la unidad de reactor fotoquímico 2.

Sin embargo, la acumulación de tortas filtrantes en la membrana podría ocurrir cuando se realiza la filtración sin salida y requerir una retirada periódica que resulta en un funcionamiento discontinuo de la unidad de filtración por membrana. Por consiguiente, puede ser ventajoso proporcionar al menos dos unidades de filtración por membrana alternativamente conectadas a una entrada de aguas residuales y a la unidad de reactor fotoquímico aguas abajo para asegurarse de que el agua fluya continuamente a través de una de las unidades de filtración por membrana, mientras que la otra se somete a mantenimiento.

65 La unidad de reactor fotoquímico 2 del dispositivo de purificación puede estar equipada con el módulo de fuente de radiación 6 como se indica por la línea discontinua de la Figura 2. Como alternativa, puede estar equipada con más de un módulo de fuente de radiación 6 como se ilustra en la Figura 1, en la que cuatro módulos de fuentes de

radiación 6 (líneas discontinuas) se disponen paralelos entre sí y alineados con la trayectoria de flujo principal B' dentro del reactor, que se conecta con la salida del permeado B de la unidad de filtración por membrana 1. Cada módulo de fuente de radiación 6 incluye una fuente de radiación que emite radiación ultravioleta en el intervalo de longitudes de onda 100-280 nm.

5 Los módulos de fuentes de radiación 6 dentro de la unidad de reactor fotoquímico 2 en las Figuras 1 y 2 están alineados con la trayectoria de flujo del agua B'. Otras unidades de reactores fotoquímicos pueden contener módulos de fuentes de radiación situados verticalmente con respecto a la trayectoria de flujo principal proporcionada. En caso de utilizar más de un módulo de fuente de radiación dentro del reactor fotoquímico, los módulos se pueden disponer unidireccionales, en paralelo o transversales, o se pueden disponer formando un patrón cruzado para lograr una iluminación homogénea del volumen del reactor irradiado.

10 La fuente de radiación de un módulo de fuente de radiación puede estar rodeada por al menos un tubo envolvente. Este tubo envolvente es al menos parcialmente transparente para su radiación a longitudes de onda necesarias para el método de degradación fotoquímicamente inducido. Por lo tanto, el material del tubo envolvente se fabrica preferentemente de materiales de cuarzo, preferentemente de la calidad de cuarzo sintético transparente para la radiación ultravioleta al vacío por debajo de 200 nm.

15 Con el fin de mantener una buena transmitancia del tubo envolvente, se pueden proporcionar medios para la limpieza del tubo envolvente. La limpieza se puede realizar mecánicamente y/o químicamente y los medios de limpieza se pueden operar manualmente o convenientemente de manera automática.

20 La unidad de reactor fotoquímico puede contener una pluralidad de módulos de fuentes de radiación que se pueden conectar en serie y/o en paralelo dependiendo del diseño de la unidad de reactor fotoquímico y de las condiciones de flujo deseables. Diversas unidades de reactores fotoquímicos se pueden conectar en serie y/o en paralelo dependiendo del flujo de las aguas residuales a tratar, de la naturaleza y de las concentraciones de los contaminantes a ser degradados. Las fuentes de radiación pueden ser de diferentes tipos con diferentes espectros de emisión, o pueden ser todas del mismo tipo con el mismo espectro de emisión.

25 Una fuente de radiación preferida es una lámpara de mercurio de baja presión que muestra un espectro de emisión con líneas de emisión predominantes a longitudes de onda de 185 nm y 254 nm. Un tubo envolvente de cuarzo sintético permite la transmisión de radiación a 185 nm y 254 nm, mientras que un tubo envolvente de cuarzo natural solo permite la transmisión de radiación a 254 nm.

30 Otras fuentes de radiación adecuadas son lámparas excimer que producen luz del intervalo de longitudes de onda que se ha reivindicado, fuentes particularmente adecuadas son las fuentes de radiación ultravioleta al vacío, como lámparas excimer Xe con el máximo de emisión a 172 nm, una lámpara excimer ArF y ArCl con la emisión máxima a 193 nm y 175 nm, respectivamente. Otras fuentes de radiación capaces de emitir radiación en dicho intervalo de longitudes de onda comprenden fuentes de radiación UV-C, tal como la lámpara excimer KrCl con un máximo de emisión a 222 nm, por ejemplo.

35 Con respecto a la amplia variedad de fuentes, las dimensiones y geometrías de las fuentes de radiación y las lámparas disponibles en el mercado, la degradación y la eliminación de xenobióticos en base a la técnica de radiación de agua con radiación ultravioleta al vacío a 185 nm, posiblemente junto con radiación UV-C a 254 nm, se pueden implementar de manera ventajosa en todos los tamaños de instalaciones de tratamiento de agua.

40 Un sistema de regulación del nivel de agua puede ser especialmente útil en una unidad de reactor fotoquímico 2 con el diseño de canal abierto de la Figura 1.

45 El módulo de fuente de radiación se opera, como es conocido por el experto en la materia, cuando se conecta con medios que comprenden el dispositivo de energía eléctrica para operar y controlar la fuente de radiación o el módulo de fuente de radiación.

50 Con el fin de ayudar a los métodos de oxidación y para lograr la mineralización total de los xenobióticos, el dispositivo de purificación está equipado con al menos un dispositivo para suministrar aire comprimido o dióxígeno a la unidad de reactor fotoquímico, especialmente en el área irradiada que rodea el módulo de fuente de radiación. La producción *in situ* de dióxígeno se puede realizar electroquímicamente utilizando electrodos dispuestos en forma adecuada en la zona irradiada.

55 Con el fin de gestionar grandes flujos de volumen de las aguas residuales, una pluralidad de unidades de filtración por membrana se pueden disponer en serie y/o en paralelo seguidas por una pluralidad de unidades de reactores fotoquímicos, con lo que una entrada principal para el flujo de volumen a gran escala de aguas residuales se puede conectar con un divisor de flujo que divide el flujo en diversos subflujos que alimentan las unidades de filtración por membrana. Por consiguiente, se puede diseñar un dispositivo de fusión de permeado.

60

La disposición de al menos un dispositivo para la alimentación de peróxido de hidrógeno en la unidad de reactor fotoquímico sirve para la generación de radicales hidroxilo adicionales mediante la homólisis de peróxido de hidrógeno en un intervalo de longitudes de onda por encima de 190 nm, donde no se produce homólisis fotoquímica de agua. En consecuencia, la radiación emitida desde la lámpara de mercurio de baja presión da como resultado la generación de radicales hidroxilo debido a la homólisis de agua a 185 nm y la generación de radicales hidroxilo por homólisis de peróxido de hidrógeno a 254 nm.

Los radicales hidroxilo inician diferentes reacciones de radicales con los xenobióticos que en combinación con dióxígeno conlleva a la degradación y mineralización de los xenobióticos. Las vías de reacción de las reacciones iniciadas por radicales hidroxilo son conocidas en la técnica.

El método de purificación comprende las etapas de hacer pasar un flujo continuo de agua contaminada a través de la unidad de filtración por membrana para eliminar la materia macromolecular suspendida y solvatada seguido de la radiación del permeado (que contiene contaminantes disueltos de bajo peso molecular relativo) con radiación ultravioleta en el intervalo de longitudes de onda de 100-280 nm. La radiación se realiza en la unidad de reactor fotoquímico y produce radicales hidroxilo que inician la eliminación de los xenobióticos.

El suministro de aire comprimido o dióxígeno a la etapa fotoquímica mejora la degradación y la mineralización de los xenobióticos y, por lo tanto, su eliminación. Después de la radiación, el agua purificada (indicada por la flecha C, véase Figura 2) se puede descargar a través de una o más salidas 2" de la unidad de reactor fotoquímico.

El dispositivo de purificación y el método están adaptados para la eliminación de xenobióticos y del carbono orgánico total de cualquier tipo de agua contaminada. El método se puede realizar preferentemente de forma continua. Debe, sin embargo, hacerse notar que el proceso se puede realizar de forma continua o semi-continua: Para la operación semicontinua, el agua se somete repetidamente a la radiación.

Los siguientes ejemplos ilustran la etapa de descomposición fotoquímica inducida de xenobióticos más claramente. Los ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos y no deben entenderse como limitantes con respecto al alcance de la presente invención.

Ejemplo 1: Degradación de diclorvos (un insecticida organofosfórico) en un dispositivo de purificación con una lámpara de mercurio de baja presión como fuente de radiación que se coloca en un tubo de cuarzo sintético.

El diclorvos pertenece a los insecticidas externos efectivos para los insectos después del contacto, ingestión o inhalación, por ejemplo; se utiliza en los hogares y en la agricultura. Esta molécula es más bien estable en un entorno acuoso de pH ácido y su tasa de hidrólisis aumenta con el pH y la temperatura que conduce a la formación de ácido dimetil-fosfórico y de dicloro-acetaldehído.

El diclorvos con una concentración inicial de  $10^{-3}$  mol/l en 350 ml de agua se reduce a cero en 50 minutos, después de la exposición a radiación ultravioleta al vacío en combinación con radiación UV-C (proceso por lotes, lámpara de mercurio de baja presión en tubo de cuarzo sintético, 40 W).

Ejemplo 2: Degradación del ácido 2,4-dihidroxi-benzoico en un dispositivo de purificación con una lámpara excimer Xe como fuente de radiación

El ácido 2,4-dihidroxi-benzoico es un producto de descomposición del ácido salicílico que se encuentra con frecuencia en aguas residuales. Su presencia representa fenómenos tóxicos con una importancia creciente a medida que aumenta su concentración en agua. Con el aumento de las concentraciones, la descomposición del compuesto se vuelve más difícil.

El ácido 2,4-dihidroxi-benzoico con una concentración inicial de 400 mg/l en 350 ml de agua se reduce a cero en 70 minutos, después de exposición a la radiación ultravioleta al vacío (proceso por lotes, excimer Xe, flujo de fotones:  $\text{Pa} = (5,0 \pm 0,5) 10^{17}$  fotón/s). Si la concentración es 10 veces menor, la degradación total puede lograrse en menos de 10 minutos.

Una lámpara de mercurio de baja presión envuelta por un tubo de cuarzo sintético se podría utilizar también, si se desea, con la adición de peróxido de hidrógeno.

Ejemplo 3: Degradación de ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico en un dispositivo de purificación con una lámpara excimer Xe.

El ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico con una concentración inicial de 400 mg/l en 350 ml de agua se reduce a cero en 60 minutos, después de exposición a la radiación ultravioleta al vacío (proceso por lotes, excimer Xe, flujo de fotones:  $\text{Pa} = (5,0 \pm 0,5) 10^{17}$  fotón/s). Si la concentración es 10 veces menor, la degradación total puede lograrse en menos de 10 minutos.

En la presente memoria, también, una lámpara de mercurio de baja presión envuelta por un tubo de cuarzo sintético se podría utilizar también, si se desea con la adición de peróxido de hidrógeno.

Ejemplo 4: Degradación de trinitrato de glicerol en un dispositivo de purificación con una lámpara excimer Xe.

5 El trinitrato de glicerol con una concentración inicial de 1,2 g/l en 350 ml de agua se elimina con una tasa de 4 mg/s en condiciones de saturación permanente de la solución con aire y después de la exposición a la radiación ultravioleta al vacío (excimer Xe, 120 W). Después que se ha completado la mineralización del contaminante, no hay

10 trazas de nitrito encontradas en la solución.  
Con respecto al carbono orgánico total (TOC), los resultados son excelentes, también: Cualquier tipo de agua contaminada se puede tratar con el método y dispositivos que se han descrito anteriormente, lo que conduce a una eliminación total del TOC en el agua purificada obtenida.

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de purificación para purificar el agua contaminada con xenobióticos en concentraciones de micro a femtogramos por litro a escala industrial, comprendiendo dicho dispositivo de purificación
- 5
- una unidad de reactor fotoquímico (2) que tiene al menos una entrada (2') para el agua contaminada y una salida (2'') para el agua purificada y que proporciona una trayectoria de flujo para que el agua fluya continuamente de dicha entrada (2') a dicha salida (2''), y que está equipada con al menos un módulo de fuente de radiación (6) que proporciona radiación ultravioleta en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 100 y 280 nm,
  - 10 - al menos una unidad de filtración por membrana (1) que comprende una membrana hidrófila (5) que tiene tamaños de poro que varían de 0,07  $\mu\text{m}$  a 0,25  $\mu\text{m}$  con un tamaño de poro medio de 0,12  $\mu\text{m}$  y que se conecta aguas arriba de dicha unidad de reactor fotoquímico (2) a través de dicha entrada (2') y
  - al menos un dispositivo para suministrar aire o dióxigeno al agua comprendida en la unidad de reactor fotoquímico (2), y
  - 15 - al menos un dispositivo para la alimentación de peróxido de hidrógeno a la unidad de reactor fotoquímico (2), y
  - uno o más sistemas de regulación del flujo y/o nivel de agua, en el que
  - el módulo de fuente de radiación (6) comprende una lámpara de mercurio de baja presión que emite radiación a 185 nm y 254 nm como fuente de radiación que emite radiación ultravioleta en un intervalo de longitudes de onda de 100
  - 20 a 280 nm y al menos un tubo envolvente que envuelve la fuente de radiación, siendo dicho tubo envolvente al menos parcialmente transparente para la radiación ultravioleta en el intervalo de longitudes de onda de 100 a 280 nm, y en el que dicho tubo envolvente se fabrica de material de cuarzo sintético.
2. Dispositivo de purificación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** al menos dicha unidad de reactor fotoquímico (2) está equipada con el sistema de regulación del flujo y/o nivel de agua.
- 25
3. Dispositivo de purificación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la unidad de filtración por membrana (1) se instala para realizar la filtración de flujo cruzado o filtración sin salida, en el que un permeado se hace pasar por el filtro y se conduce a la unidad de reactor fotoquímico (2).
- 30
4. Dispositivo de purificación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el módulo o módulos de fuentes de radiación (6) dentro de la unidad de reactor fotoquímico (2) se disponen en paralelo y/o en una dirección transversal en relación con la trayectoria del flujo de agua de la entrada (2') a la salida (2'').
- 35
5. Dispositivo de purificación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el dispositivo de purificación comprende un dispositivo de limpieza para la limpieza mecánica y/o química del módulo o módulos de fuente de radiación (6) y/o sus componentes.
- 40
6. Dispositivo de purificación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que una pluralidad de unidades de reactor fotoquímico (2) y una pluralidad de unidades de filtración por membrana (1) se disponen en serie y/o en paralelo, disponiéndose una unidad de filtración por membrana (1) aguas arriba de cada unidad de reactor fotoquímico (2).
- 45
7. Dispositivo de purificación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que al menos un depósito que equilibra los flujos de agua se coloca entre la al menos una unidad de filtración por membrana (1) y la unidad de reactor fotoquímico (2).
- 50
8. Método para la eliminación de xenobióticos en concentraciones de micro a femtogramos por litro en agua a escala industrial utilizando un dispositivo de purificación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de
- 55
- alimentar un flujo continuo de agua contaminada en la unidad de filtración por membrana (1)
  - realizar la filtración con una membrana hidrófila (5) que tiene tamaños de poro que varían de 0,07  $\mu\text{m}$  a 0,25  $\mu\text{m}$  con un tamaño de poro medio de 0,12  $\mu\text{m}$ , eliminando de este modo la materia macromolecular suspendida y solvatada del agua,
  - 60 - conducir el permeado a través de la al menos una entrada (2') a la unidad de reactor fotoquímico (2),
  - someter el agua que fluye de dicha entrada (2') a dicha salida (2'') a radiación ultravioleta a longitudes de onda que varían de 100 a 280 nm y alimentar peróxido de hidrógeno a la unidad de reactor fotoquímico (2), generando así radicales hidroxilo que inician la degradación de dichos xenobióticos,
- 65

en el que la adición de peróxido de hidrógeno durante la etapa de radiación conduce a una mayor generación de radicales hidroxilo, particularmente, a longitudes de onda superiores a 190 nm, mientras que en el intervalo de longitudes de onda de 100-190 nm, los radicales hidroxilo se generan por fotólisis y/o homólisis de moléculas de agua,

5 - suministrar aire o dióxigeno en el agua, mejorando de este modo la degradación oxidativa iniciada de dichos xenobióticos.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el método es un procedimiento de dos etapas.

10 10. Método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, que comprende la etapa de alimentar peróxido de hidrógeno en el permeado aguas arriba de la entrada o dentro de la unidad de reactor fotoquímico (2).

11. Método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el método se realiza

15 - continuamente o  
- semi- continuamente, requiriendo el método realizado semi-continuamente que un flujo continuo de agua sea sometido repetidamente a radiación ultravioleta mediante su recirculación a través de una o más unidades de reactor fotoquímico (2).

Fig. 1

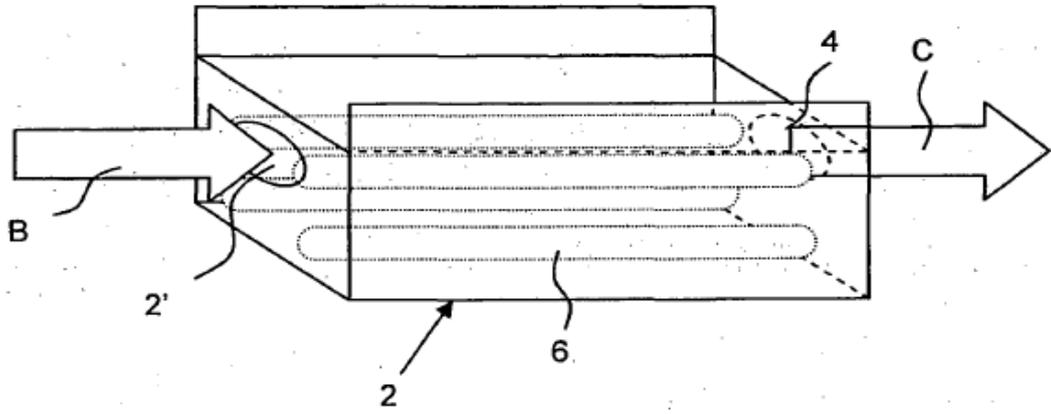


Fig. 2

