



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 895 985**

⑯ Número de solicitud: 202131026

⑮ Int. Cl.:

**C02F 1/46** (2006.01)

⑫

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑯ Fecha de presentación:

**29.10.2021**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud:

**23.02.2022**

⑯ Solicitantes:

**UNIVERSITAT JAUME I (50.0%)**  
Av. de Vicent Sos Baynat, s/n  
12071 Castelló de la Plana (Castellón) ES y  
**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (50.0%)**

⑯ Inventor/es:

**PÉREZ HERRANZ, Valentín;**  
**GARCÍA GABALDÓN, Montserrat;**  
**ORTEGA NAVARRO, Emma María;**  
**MARTÍ CALATAYUD, Manuel César;**  
**MESTRE BELTRÁN, Sergio y**  
**GOSALBO NEBOT, Ana**

⑯ Agente/Representante:

**CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**

⑯ Título: **PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE ELECTROFILTRACIÓN**

⑯ Resumen:

Procedimiento de eliminación de contaminantes mediante electrofiltración.

La presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación de contaminantes de un efluente, que comprende:

- introducir el efluente en un reactor, que comprende
- un cátodo enfrentado a
- una membrana cerámica conductora que comprende óxido de estaño dopado con uno o más óxidos metálicos, que actúa simultáneamente como ánodo y como medio filtrante, y que separa el reactor en dos compartimentos, una cámara de reacción y una cámara de filtración, y
- llevar a cabo una electrofiltración en la cual al menos parte del efluente a tratar se hace pasar desde la cámara de reacción a la cámara de filtración a través de la membrana cerámica conductora gracias a un gradiente de presión.

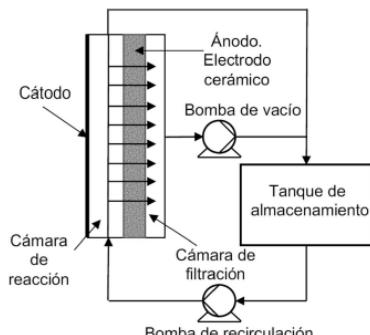


Figura 1

**DESCRIPCIÓN****Procedimiento de eliminación de contaminantes mediante electrofiltración****CAMPO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se enmarca en el campo de la electrofiltración para la eliminación

5 de contaminantes orgánicos emergentes en efluentes líquidos.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

Las membranas cerámicas de  $\text{SnO}_2$  dopado con un óxido metálico adecuado para conferirle conductividad eléctrica, utilizadas como ánodos en reactores de electrofiltración mejoran la oxidación de microcontaminantes orgánicos.

10 La eliminación de contaminantes emergentes mediante Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA) ha sido objeto de un gran número de estudios en los últimos años. Los PEOA se basan en la generación electroquímica de agentes oxidantes fuertes, como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que son capaces de mineralizar compuestos orgánicos y organometálicos para convertirlos en  $\text{CO}_2$ , agua e iones inorgánicos. A 15 diferencia de otros procesos que se han aplicado para eliminar contaminantes orgánicos de los efluentes transfiriéndolos a otra fase o corriente, como los procesos de adsorción, coagulación o separación con membranas, los PEOA implican el uso de electrones como reactivos limpios para lograr la destrucción química de moléculas orgánicas. Las ventajas adicionales de los PEOA incluyen: (i) la facilidad de automatización de los reactores electroquímicos, (ii) su funcionamiento en condiciones suaves de presión y 20 temperatura, (iii) su amplia aplicabilidad a efluentes con valores de demanda química de oxígeno (DQO) que oscilan entre 0,1 y 100 g  $\text{L}^{-1}$  y, (iv) un acoplamiento sencillo con fuentes de energía renovables.

La eficacia de los PEOA depende de varios factores, siendo uno de los más importantes 25 la naturaleza del ánodo. Los electrodos generalmente se clasifican como "activos" o "no activos" dependiendo de su sobrepotencial para la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER, *oxygen evolution reaction*). Los ánodos activos basados en grafito, platino, óxidos de iridio y los óxidos de rutenio, tienen un bajo sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno; por lo tanto, son solo capaces de oxidar compuestos 30 orgánicos parcialmente. Por el contrario, los ánodos no activos, como el óxido de estaño dopado con otros óxidos, el dióxido de plomo y el diamante dopado con boro (BDD) tienen un alto sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno, lo que permite la generación de radicales hidroxilo que son capaces de mineralizar completamente la

materia orgánica y favorecen la oxidación completa de los compuestos orgánicos a CO<sub>2</sub>. Entre los ánodos no activos, el BDD presenta el mayor potencial conocido para la OER. Los ánodos de BDD producen grandes cantidades de radicales •OH débilmente adsorvidos con alta reactividad hacia la oxidación de compuestos orgánicos, lo que da como resultado eficiencias de mineralización superiores. Sin embargo, su alto costo y la dificultad de encontrar un sustrato apropiado para la deposición de capas de diamante delgadas y estables dificultan la amplia utilización de los electrodos BDD en aplicaciones a gran escala.

Dentro de las alternativas al BDD, los ánodos de óxido de estaño dopado con óxido de antimonio (en adelante (Sb)SnO<sub>2</sub>) son otro tipo de electrodos no activos que son efectivos en la electrooxidación de compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales. Sin embargo, la corta vida útil del (Sb)SnO<sub>2</sub> cuando se aplica como capa fina sobre un soporte, también limita su aplicación a gran escala. Este inconveniente puede evitarse fácilmente utilizando (Sb)SnO<sub>2</sub> en forma de electrodos cerámicos masivos, ya que las materias primas son asequibles y su producción es relativamente sencilla [1,2]. Además, los monolitos de (Sb)SnO<sub>2</sub> exhiben una alta estabilidad química y elevadas áreas activas si se controla adecuadamente su microestructura durante su elaboración. Recientemente se han aplicado electrodos cerámicos microporosos a base de SnO<sub>2</sub> en la eliminación de contaminantes orgánicos utilizando reactores electroquímicos dotados de electrodos convencionales de placa plana paralelos en configuraciones de celdas de un único compartimento y divididas [1-6]. Desafortunadamente, con esta configuración de electrodo una gran parte del área activa permanece improductiva ya que es la superficie libre la que participa mayoritariamente en los procesos electroquímicos. Para aprovechar la ventaja de la elevada superficie activa de los electrodos microporosos, el electrolito puede ser forzado a fluir a través de la estructura microporosa en un proceso llamado de electrofiltración (EF). De esta manera, el material cumple una doble función, actuando simultáneamente como una membrana de microfiltración y como ánodo para electrooxidación, por lo que se denominará membrana cerámica conductora. Se debe entender en el contexto de la presente invención que el término "conductora" significa conductora de electricidad, como es evidente, pues de otro modo no podría funcionar como ánodo.

Hasta ahora, la EF se ha aplicado principalmente en procesos de membrana impulsados por gradientes de presión para mejorar la eficiencia de separación de compuestos específicos y minimizar el ensuciamiento de la membrana.

Dependiendo del tipo de aplicación, se pueden emplear tanto membranas no conductoras como eléctricamente conductoras. En el caso de membranas no conductoras, se coloca una membrana plana como separador entre los dos compartimentos de electrodos. Bajo la configuración adecuada de un campo eléctrico, 5 las especies cargadas no deseadas están sujetas a una fuerza de migración adicional al gradiente de presión y pueden ser atraídas por los electrodos o mantenerse lejos de la superficie de la membrana. Esto es posible porque, aparte de los iones, casi todos los coloides y sólidos en suspensión, incluso microorganismos, tienen una carga eléctrica negativa o positiva, que interacciona con el campo eléctrico generado por los electrodos. 10 En este caso, el ensuciamiento se reduce mediante electroforesis y electroosmosis, mientras que la principal reacción electroquímica es la electrólisis del agua para producir oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo.

En los procesos de electrofiltración convencionales se utilizan dos electrodos entre los cuales se sitúa una membrana de filtración convencional, y la aplicación de corriente 15 eléctrica tiene como finalidad la disminución del *fouling* (ensuciamiento), pero no se consigue la degradación de los compuestos orgánicos.

En el caso de membranas conductoras de electricidad, la membrana también actúa como uno de los electrodos, ya sea como cátodo, donde se generan burbujas de H<sub>2</sub> que se utilizan como un medio de limpieza física, o como ánodo para mitigar el 20 ensuciamiento a través de la inactivación de microorganismos o la degradación mediante electrooxidación de materia orgánica [7]. Como ejemplo de la última aplicación, se han utilizado membranas de nanotubos de carbono para la inactivación de virus y bacterias y la degradación de algunos compuestos orgánicos, aunque no se proporciona información sobre el grado de mineralización de la materia orgánica, sin 25 contar con la reducida estabilidad electroquímica del carbono.

Con respecto a la disponibilidad de materiales cerámicos conductores de la electricidad, los más conocidos son los óxidos de titanio subestequiométricos (Ebonex®) que se han utilizado como electrodo en distintas aplicaciones. La conductividad eléctrica de este material se debe a su estequiometría (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), pero cuando se utiliza como ánodo en procesos de oxidación avanzada tiende a oxidarse y cuando se alcanza su máximo 30 estado de oxidación (TiO<sub>2</sub>) pierde conductividad eléctrica.

Las membranas cerámicas a base de TiO<sub>2</sub> representan una alternativa a los materiales a base de carbono en procesos de EF. Xu y col [8] prepararon electrodos tubulares porosos hechos de nanotubos de TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>Sb e investigaron su rendimiento durante la

degradación de la pirimidina, alcanzando una eficiencia máxima de eliminación de pirimidina del 98%. Li et al. [9] aplicaron una membrana de cerámica a base de TiO<sub>2</sub> recubierta con una capa catalítica de (Sb)SnO<sub>2</sub> a la degradación del naranja de metilo como contaminante orgánico modelo, logrando tasas de eliminación de hasta el 71%.

5 La mayoría de estos estudios tienen en común que el TiO<sub>2</sub> se utiliza como sustrato cerámico sobre el que se depositan materiales electrocatalíticos. Por lo general, este enfoque implica procedimientos de deposición sofisticados, mientras que el recubrimiento de capas finas y duraderas de SnO<sub>2</sub> sobre un soporte poroso se mantiene como un reto pendiente.

10 En la presente invención se resuelven problemas del estado de la técnica como la eliminación de contaminantes recalcitrantes y/o refractarios, consiguiendo su mineralización completa mediante un proceso que utiliza materiales más baratos que el BDD y también más eficaces que los electrodos basados en titanio.

15 En trabajos anteriores se demostró la efectividad de los electrodos cerámicos basados en el óxido de estaño dopado en la degradación y mineralización del norfloxacino (NOR) en procesos convencionales de electrooxidación [3,4,10]. Sin embargo, no se ha llevado a cabo hasta ahora un proceso de electrofiltración para la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes utilizando una membrana cerámica conductora de (Sb)SnO<sub>2</sub>.  
20 Como ejemplo ilustrativo de la presente invención, se ha fabricado una membrana cerámica conductora microporosa de (Sb)SnO<sub>2</sub>, mediante el proceso cerámico tradicional y se ha aplicado a la eliminación de NOR a través de un proceso de electrofiltración. Los resultados obtenidos de acuerdo con la invención, permiten una elevada tasa de destrucción de contaminantes orgánicos en comparación un método convencional PEOA sin filtración, utilizando ánodos cerámicos de SnO<sub>2</sub> dopado o  
25 ánodos BDD.

30 Las membranas cerámicas microporosas eléctricamente conductoras tienen varias características sobresalientes, alta conductividad, elevada estabilidad química y térmica, alta estabilidad electroquímica, una estructura porosa 3D definida por su proceso de síntesis que permite controlar la permeabilidad a los fluidos y el área activa de la misma, lo que las hace particularmente adecuadas para su uso en procesos de EF como medios filtrantes y electrodos simultáneamente.

## Referencias

- [1] J. Mora-Gomez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Electrochemical degradation of norfloxacine using BDD and new Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic

- anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane, *Sep. Purif. Technol.* 208 (2019) 68–75. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.017.
- [2] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M.-J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped  $\text{SnO}_2$  for the removal of emerging compounds present in wastewater, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2216–2222. doi:10.1016/J.CERAMINT.2017.10.178.
- [3] J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Effect of the  $\text{CuO}$  addition on a Sb-doped  $\text{SnO}_2$  ceramic electrode applied to the removal of Norfloxacin in chloride media by electro-oxidation, *Chemosphere*. 249 (2020). doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126178.
- [4] J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Comparison between an electrochemical reactor with and without membrane for the nor oxidation using novel ceramic electrodes, *J. Environ. Manage.* 268 (2020). doi:10.1016/j.jenvman.2020.110710.
- [5] T. Droguett, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, G. Cifuentes, V. Pérez-Herranz, Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 using two-different reactor configuration, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–11. doi:10.1038/s41598-020-61501-5.
- [6] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, J. Carrillo-Abad, M.T. Montañés, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Influence of the reactor configuration and the supporting electrolyte concentration on the electrochemical oxidation of Atenolol using BDD and  $\text{SnO}_2$  ceramic electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 241 (2020). doi:10.1016/j.seppur.2020.116684.
- [7] B. Yang, P. Geng, G. Chen, One-dimensional structured  $\text{IrO}_2$  nanorods modified membrane for electrochemical anti-fouling in filtration of oily wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 931–941. doi:10.1016/J.SEPPUR.2015.10.040.
- [8] A. Xu, X. Dai, K. Wei, W. Han, J. Li, X. Sun, J. Shen, L. Wang, Preparation and characterization of a  $\text{TiO}_2$ -NT/ $\text{SnO}_2$ -Sb tubular porous electrode with long service lifetime for wastewater treatment process, *RSC Adv.* 7 (2017) 37806–37814. doi:10.1039/C7RA05127A.
- [9] X. Li, G. Liu, M. Shi, J. Li, J. Li, C. Guo, J.K. Lee, J. Zheng, Using  $\text{TiO}_2$  Mesoflower Interlayer in Tubular Porous Titanium Membranes for Enhanced Electrocatalytic

Filtration,      Electrochim.      Acta.      218      (2016)      318–324.  
doi:10.1016/J.ELECTACTA.2016.08.098.

- [10] J. Mora-Gómez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Separation and Purification Technology Electrochemical degradation of norfloxacin 5 using BDD and new Sb-doped  $\text{SnO}_2$  ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane, 208 (2019) 68–75.
- [11] J. Wu, F. Chen, Q. Shen, J.M. Schoenung, L. Zhang, Spark plasma sintering and densification mechanisms of antimony-doped tin oxide nanoceramics, *J. Nanomater.* 2013 (2013). doi:10.1155/2013/561895.
- 10 [12] J. Zhang, L. Gao, M. Chen, Spark plasma sintering of high-density antimony-doped tin oxide ceramics from nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3874–3876. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01317.x.
- [13] M.-J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Effect of pore generator on microstructure and resistivity of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  doped  $\text{SnO}_2$  electrodes, *J. Porous Mater.* 27 (2020). doi:10.1007/s10934-020-00959-0.
- 15 [14] X. Chen, F. Gao, G. Chen, Comparison of Ti/BDD and Ti/ $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  electrodes for pollutant oxidation, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 185–191. doi:10.1007/s10800-004-6068-0.
- [15] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M.-J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped  $\text{SnO}_2$  for the removal of emerging compounds present in wastewater, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2216–2222. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.178.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

25 La expresión “contaminantes emergentes” o “contaminantes de preocupación emergente” se refiere un grupo difuso de contaminantes, especialmente de origen orgánico (puede haber de origen inorgánico) previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Muchos de estos contaminantes son compuestos orgánicos recalcitrantes, o 30 refractarios, es decir, compuestos que perduran debido a que tienen una estructura muy estable químicamente, y por ello son resistentes al ataque de los microorganismos o de

cualquier mecanismo de degradación, sea biológico o químico, y que resisten altas temperaturas sin descomponerse.

“Refractario” significa que son muy resistentes a la temperatura, mientras que “recalcitrante” tiene un significado más general.

5 Entre los contaminantes emergentes se encuentran sustancias utilizadas como medicamentos, retardantes de fuego, cosméticos, insecticidas, pesticidas, fertilizantes, etc. Además, este tipo de contaminantes no pueden ser eliminados en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR) convencionales.

10 En la presente memoria “membrana cerámica conductora” y “electrodo cerámico” son expresiones con igual significado.

La presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación de contaminantes de un efluente líquido, que comprende:

- introducir el efluente líquido a tratar en un reactor electroquímico, que comprende

- un cátodo enfrentado a

15 - una membrana cerámica conductora que comprende óxido de estaño dopado con uno o más óxidos metálicos (tales como los óxidos de Sb, Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Cr, Bi, Ga, Li, Ce, La, Cu e Y, o mezclas de ellos), que actúa simultáneamente como ánodo y como medio filtrante, y que separa el reactor en dos compartimentos, que son una cámara de reacción y una cámara de filtración, y

20 - llevar a cabo una electrofiltración en la cual al menos parte del efluente líquido a tratar se hace pasar desde la cámara de reacción a la cámara de filtración a través de la membrana cerámica conductora.

El efluente líquido a tratar se puede alimentar a la cámara de reacción mediante un dispositivo de impulsión de líquidos, tal como una bomba. Dicha alimentación puede ser en continuo o recirculando a través de un tanque de almacenamiento como en la Figura 1.

El cátodo se puede elaborar con los diferentes materiales estandarizados para esta aplicación (el más adecuado a cada problema) como acero inoxidable, platino, etc.

30 El procedimiento comprende, además, conectar los dos electrodos a una fuente de alimentación a través de la cual se aplica la corriente eléctrica.

La membrana cerámica conductora que actúa como ánodo, es un electrodo masivo (y por lo tanto, no es hueco), tridimensional, y posee una estructura microporosa que le proporciona una gran superficie de reacción frente a los electrodos convencionales. La superficie específica está relacionada con la porosidad y con el tamaño de poro, e interesa que sea muy grande. Para ello la membrana cerámica conductora tiene que tener determinado tamaño de poro y porosidad. La superficie específica puede estar comprendida, por ejemplo, entre 1,5 y 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Más preferentemente, estará, por ejemplo, lo más próxima a 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

La membrana cerámica conductora comprende óxido de estaño, el cual puede estar dopado con uno o más óxidos de metales, como Sb, Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Cr, Bi, Ga, Li, Ce, La, Cu e Y, y de forma especialmente preferente el agente dopante es óxido de antimonio.

El óxido u óxidos de metal están presentes en la membrana cerámica conductora en porcentajes variables según el metal escogido, tal como inferior al 10% molar, pero preferentemente en proporciones inferiores a 5% molar. Los óxidos metálicos con los que está dopada la membrana cerámica conductora de SnO<sub>2</sub> mejoran su actividad catalítica.

Una realización preferente se refiere a una membrana cerámica conductora que consiste en óxido de estaño dopado con uno o más óxidos de metales, como Sb, Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Cr, Bi, Ga, Li, Ce, La, Cu e Y, y de forma especialmente preferente el agente dopante es óxido de antimonio.

La porosidad de la membrana cerámica conductora se puede adaptar al tipo de efluente y puede ser cualquiera. Puede estar comprendida, a modo de ejemplo, entre el 30 % y el 70 % en volumen, respecto a su volumen total.

La distribución del tamaño de poro de la membrana cerámica conductora debe ser estrecha. A modo de ejemplo, el valor de d<sub>16</sub> (diámetro de poro por encima del cual se halla el 16% de la distribución de tamaño de poro) no debe superar en más de un 50% el valor de d<sub>84</sub> (diámetro de poro por encima del cual se halla el 84% de la distribución de tamaño de poro).

El tamaño medio de poro puede ser variable, y depende de varios parámetros, como el material utilizado para sintetizar la membrana o el tipo de efluente que se va a tratar, entre otros. A modo de ejemplo, el tamaño medio de poro puede ser inferior a 10 µm, aunque según las condiciones de operación buscadas (favorecer el flujo de fluido o

favorecer la eliminación de contaminantes), se debe ajustar este parámetro durante la elaboración de la membrana. Concretamente, si el objetivo es maximizar la eliminación de contaminantes, y por tanto es necesario aumentar en lo posible el área de interfase membrana-fluido, serán preferibles membranas con un diámetro de poro medio inferior a 1 $\mu$ m.

Como realizaciones particulares, el tamaño medio de poro está, por lo tanto, preferentemente por debajo de 1 $\mu$ m, por ejemplo, entre 0,1 y 0,6 $\mu$ m.

Los contaminantes a eliminar pueden ser sustancias orgánicas de todo tipo (también podría haber inorgánicas), pero preferentemente, contaminantes emergentes, y más preferentemente los compuestos orgánicos refractarios o recalcitrantes.

El procedimiento comprende hacer pasar al menos parte del efluente líquido a tratar, de la cámara de reacción a la cámara de filtración. Para forzar el paso de efluente a través de la membrana cerámica conductora, se induce un gradiente de presión entre ambas cámaras disponiendo adecuadamente uno o más equipos de impulsión de fluidos, tales como bombas.

Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende transferir el efluente líquido que ha atravesado la membrana cerámica conductora, y que está en la cámara de filtración, a un tanque de almacenamiento mediante un equipo de impulsión de fluidos, tal como una bomba.

Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende recircular efluente líquido de un tanque de almacenamiento hacia el reactor, sin que dicho material atraviese la membrana. Esta recirculación se puede realizar utilizando uno o más equipos de impulsión de fluidos, tales como bombas.

Según realizaciones particulares, en el procedimiento de electrofiltración de la invención el efluente líquido a tratar se alimenta a la cámara de reacción a la vez que se mantiene un gradiente de presión entre dicha cámara y la cámara de filtración para que una parte del efluente atraviese la membrana mediante filtración. En un proceso de electrooxidación convencional, no existe un gradiente de presión entre la cámara de reacción y la de filtración de modo que el efluente líquido a tratar solo circula por la cámara de reacción, y no atraviesa la membrana. Empleando la configuración de electrofiltración, la degradación y mineralización de compuestos orgánicos es muy superior a la obtenida con la configuración de electrooxidación.

La presente invención se refiere también a una instalación para llevar a cabo el procedimiento de electrofiltración definido anteriormente, que comprende un reactor en el que hay dispuestos:

- un cátodo enfrentado a
- 5 - una membrana cerámica conductora que comprende óxido de estaño dopado con uno o más óxidos metálicos, la cual actúa como ánodo y como membrana de filtración, y que separa el reactor en dos compartimentos: una cámara de reacción y una cámara de filtración, para llevar a cabo una electrofiltración en la cual un efluente líquido que comprende contaminantes se hace pasar a través de la membrana cerámica conductora.
- 10

La membrana cerámica conductora es microporosa y tiene una doble función, como ánodo y como membrana de filtración, mientras que como cátodo se puede utilizar cualquier material (el más adecuado a cada problema) como, por ejemplo, acero inoxidable.

- 15 Los dos electrodos están conectados a una fuente de alimentación a través de la cual se aplica la corriente eléctrica.

La instalación comprende además equipos de impulsión de fluidos tales como bombas, necesarias para alimentar el efluente a tratar a la cámara de reacción y generar un gradiente de presión entre dicha cámara y la cámara de filtración para forzar el paso de

- 20 una parte del efluente a tratar desde la cámara de reacción a la cámara de filtración a través de la membrana cerámica conductora.

Según realizaciones particulares, la instalación comprende además un equipo de impulsión de fluidos, tal como una bomba centrífuga para alimentar el efluente líquido a tratar a la cámara de reacción.

- 25 La instalación puede comprender además una bomba que opera a vacío para forzar el paso de una parte del efluente líquido, o todo, a tratar desde la cámara de reacción a la cámara de filtración a través de la membrana cerámica conductora.

#### Áreas de aplicación.

El procedimiento de la invención se puede aplicar en:

- 30 - Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) como tratamiento terciario para eliminar compuestos orgánicos refractarios y contaminantes emergentes como medicamentos, retardantes de fuego, cosméticos, insecticidas, pesticidas, fertilizantes,

etc. Estos compuestos normalmente se encuentran en pequeñas concentraciones y no se eliminan mediante los procesos convencionales.

- 5 - Hospitales para el tratamiento de sus aguas residuales previamente al vertido. En estos centros, por sus características, sus aguas residuales tienen una concentración de medicamentos elevada debido a que una gran parte de los medicamentos que se suministran a los enfermos no son asimilados por el organismo y se expulsan normalmente a través de la orina. En estos centros la concentración de medicamentos que pueden ser considerados contaminantes emergentes es superior a la que se puede encontrar en las EDAR donde estos contaminantes se diluyen al mezclarse con las 10 aguas procedentes de otros sitios.
- En las empresas donde se fabrican los compuestos mencionados previamente. Dichas empresas generan residuos en los que la concentración de los diferentes compuestos es muy superior a la que se puede encontrar en otras aguas residuales.
- 15 - En cualquier empresa que genere aguas residuales con una carga orgánica elevada, ya que los procesos electroquímicos se pueden adecuar para tratar aguas residuales con contenidos diferentes de DQO.

20 El proceso de Electrofiltración según la presente invención es aplicable a la degradación de compuestos orgánicos refractarios y contaminantes emergentes, y las ventajas que presenta frente a otros procesos se deben tanto al material de la membrana utilizada, como al proceso de electrofiltración.

Ventajas con respecto a procesos existentes.

25 Los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada aplicados a la eliminación de contaminantes emergentes y compuestos orgánicos refractarios se basan en la generación de radicales hidroxilo, de elevado poder oxidante y gran reactividad, que son capaces de oxidar completamente la materia orgánica a CO<sub>2</sub>, a diferencia de otros procesos, como la adsorción, coagulación, procesos de separación por membranas, que sólo implican concentrar el contaminante en otra fase, y no una mineralización del mismo.

Ventajas del material de la membrana cerámica conductora.

30 Los electrodos basados en SnO<sub>2</sub> dopados con otros óxidos metálicos son menos eficientes que el BDD, pero también son más baratos. Normalmente estos electrodos

se fabrican depositando los óxidos metálicos sobre una base que normalmente es titanio.

Estos materiales se han aplicado a la eliminación de compuestos orgánicos, pero su desventaja es que presentan una vida útil muy corta debido a la pérdida del 5 recubrimiento activo con el uso prolongado.

La ventaja de utilizar membranas cerámicas eléctricamente conductoras basadas en óxidos de estaño como electrodos con respecto a los anteriores es que, al estar fabricados mediante procesos cerámicos a elevadas temperaturas, la estabilidad térmica y química es muy superior a la de los recubrimientos ya que no existe una 10 interfase sustrato-recubrimiento que debilite el conjunto, y, por tanto, su vida útil es muy superior. Además, las condiciones de fabricación garantizan que todo el metal se encuentra en su máximo estado de oxidación evitando los problemas característicos de electrodos como los de óxido de titanio subestequiométrico que poseen una clara tendencia a la oxidación. Por otro lado, estas membranas, además de su capacidad 15 filtrante, se comportan como ánodos tridimensionales con mayor volumen que un electrodo plano convencional y disponen de una estructura microporosa que les proporciona una gran superficie de reacción. Este aspecto es muy importante en procesos electroquímicos donde las reacciones se llevan a cabo sobre la superficie de los electrodos.

20 Ventajas del proceso de Electrofiltración: Las ventajas del proceso de Electrofiltración, nacen de la naturaleza de la membrana cerámica conductora, ya que al tratarse de un material microporoso conductor de la electricidad, se puede utilizar a la vez como medio filtrante y como electrodo. Además, con respecto a un electrodo plano, la superficie de reacción es mucho mayor.

25 El proceso de electrofiltración con membranas cerámicas basadas en  $\text{SnO}_2$ , reúne las ventajas de las membranas cerámicas de filtración, como es su estabilidad térmica y química y el control de la microestructura durante su fabricación, junto con las propiedades del  $\text{SnO}_2$ , dopado por su capacidad para generar radicales hidroxilo que pueden destruir completamente la materia orgánica.

30

### Breve descripción de las figuras

**Figura 1:** Esquema de una realización particular de reactor de electrofiltración.

**Figura 2:** ejemplo de distribución de tamaño de poro de la membrana cerámica conductora.

**Figura 3:** Imagen de una sección pulida de la membrana cerámica conductora (60.000x).

5 **Figura 4:** muestra el efecto del caudal de filtración sobre la evolución de la concentración relativa de NOR para los diferentes materiales de electrodo y configuraciones de reactor. Comparación con el electrodo BDD. La intensidad de corriente es:  $i = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ , el caudal es:  $Q_V = 60 \text{ L h}^{-1}$ . Las líneas representan el ajuste de los resultados experimentales a diferentes cinéticas.

10 **Figura 5:** muestra el efecto del caudal de filtración sobre la evolución de la concentración relativa de TOC para los diferentes materiales de electrodo y configuraciones de reactor. Comparación con el electrodo BDD.  $i = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q_V = 60 \text{ L h}^{-1}$ .

15 **Figura 6.** Efecto del caudal de filtración sobre la evolución del grado de la mineralización electroquímica. Los resultados se comparan con los obtenidos en ausencia de filtración ( $Q_F = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ) y con los obtenidos con el electrodo BDD. La intensidad de corriente es:  $i = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ , el caudal es:  $Q_V = 60 \text{ L h}^{-1}$ .

Las ventajas de la membrana cerámica conductora de la presente invención aumentan a medida que aumenta el caudal de filtración, al compararla con BDD por ejemplo.

20 **Figura 7:** Efecto del caudal de filtración sobre la evolución del MCE. Los resultados se comparan con los obtenidos en ausencia de filtración ( $Q_F = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ) y con los obtenidos con el electrodo BDD. La intensidad de corriente es:  $i = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ , el caudal es:  $Q_V = 60 \text{ L h}^{-1}$ .

## 25 Ejemplos

### Preparación de membranas cerámicas conductoras de la electricidad

Las membranas se fabricaron con  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como dopante (pureza 99,85%, Quimialmel S.A., España y pureza 99%, Alfa-Aesar, Alemania respectivamente), en una relación molar 99/1. El ligante fue alcohol polivinílico (PVA, Mowiol 8-88, Clariant Iberica S.A. España), que se añadió en un 0,8% en peso con respecto a los óxidos.

Se utilizó un molino planetario (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Alemania) para mezclar las materias primas, utilizando jarras de circonia y agua como fluido. Las condiciones de mezcla fueron 230 rpm durante 1 hora. Para reducir la degradación potencial del PVA, la suspensión obtenida se secó en estufa a temperatura moderada (80 °C) durante 24 h. El polvo seco se tamizó a través de una malla de 600 µm y fue humedecido al 4,7% (kg de agua / kg de sólido seco). Se obtuvieron piezas prismáticas de 100x100x4,5 mm mediante prensado en seco en una prensa automática de laboratorio SSEA (Nannetti Srl, Italia), trabajando a 250 kg cm<sup>-2</sup>. Finalmente, las muestras se sinterizaron en un horno de laboratorio (RHF1600, Carbolite Furnaces, Reino Unido). El perfil de temperatura fue calentamiento a 5 °C min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente a 1200 °C, una hora de permanencia a máxima temperatura y enfriamiento natural (se corta el suministro eléctrico a las resistencias y el horno se enfriá por sí solo).

### **Caracterización de las membranas cerámicas conductoras sintetizadas**

La densidad aparente de las muestras sinterizadas se midió mediante inmersión en mercurio (método de Arquímedes). La resistividad eléctrica de las muestras sinterizadas se midió mediante un método de cuatro puntos con un equipo HIOKI RM3545 (Hioki E.E. Corporation, Japón), con un portamuestras de fabricación propia. Los datos recogidos permitieron el cálculo de la pérdida de peso, densidad relativa y contracción lineal después del ciclo térmico.

La distribución del tamaño de los poros de las muestras sinterizadas se obtuvo mediante la intrusión de mercurio (AutoPore IV 9500, Micromeritics, EE. UU.) y los valores de superficie específica fueron determinados según el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) utilizando gas nitrógeno como adsorbato (Tristar 3000, Micromeritics, EE. UU.) y una temperatura de desgasificación de 150 °C durante 3 h. Las imágenes SEM se tomaron con un FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, EE. UU.) de secciones pulidas de probetas sinterizadas.

### **Reactivos y soluciones**

Los experimentos de EF se llevaron a cabo utilizando NOR como contaminante modelo. El compuesto activo NOR se compró a Sigma-Aldrich y se utilizó para las soluciones 30 estándar de la curva de calibración mediante UV-VIS. Se utilizó Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de grado analítico (Panreac) como electrolito soporte. Todas las soluciones se prepararon con agua destilada.

Las soluciones de trabajo se obtuvieron a partir de píldoras de NOR comerciales diluidas en agua destilada y posteriormente filtradas a través de un papel de filtro de 2,7  $\mu\text{m}$ . La concentración de electrolito soporte fue de 0,1 M. El pH inicial de la solución de trabajo era alrededor de 5.

## 5 Experimentos de electrofiltración

Los experimentos se realizaron en un reactor electroquímico tipo filtro-prensa que se muestra esquemáticamente en la Figura 1. El reactor de EF tiene una configuración de flujo pistón y está compuesto por dos compartimentos separados por una membrana cerámica conductora plana con un área superficial geométrica de 58  $\text{cm}^2$ . Esta membrana tiene una doble función, como ánodo y como medio filtrante. El cátodo fue un electrodo cuadrado plano de acero inoxidable de 10x10 cm con la misma área geométrica que el ánodo. El cátodo se colocó enfrente del ánodo con una separación de 0,5 cm en la llamada cámara de reacción. Los electrodos fueron conectados a una fuente de alimentación regulada de CC. La solución de alimentación (1 L) que contenía 100 mg  $\text{L}^{-1}$  de NOR y el electrolito de soporte se almacenó en un depósito externo y se recirculó a través de la cámara de reacción por una bomba centrífuga (Iwaki). Una bomba peristáltica (Ismatec Reglo) operando a vacío se utilizó para crear un gradiente de presión a través de la membrana y así permear parte del líquido desde la cámara de reacción hacia la cámara de filtración.

20 Durante los experimentos de EF, la bomba centrífuga y la bomba peristáltica funcionaron simultáneamente. La solución se bombeó del tanque de almacenamiento y fluyó a través de la cámara de reacción, mientras que una parte de la solución permeaba a través de la membrana cerámica conductora, funcionando como ánodo, por filtración al vacío. Los experimentos de EF se compararon con experimentos de electrooxidación utilizando un reactor electroquímico de flujo convencional sin filtración. Para operar en tales 25 condiciones, la bomba peristáltica permaneció apagada mientras la bomba centrífuga estaba en funcionamiento. En la prueba sin filtración, el electrodo cerámico se comportó como un electrodo plano convencional. Con esta configuración también se utilizó como ánodo un electrodo Nb/BDD con un contenido de boro de 2500 ppm (de NEOCOAT SA®, Suiza), sirviendo como referencia para fines de comparación. Los resultados 30 obtenidos con los dos electrodos (cerámico y BDD) y con las configuraciones de los dos reactores (con y sin filtración) se compararon.

Los experimentos de EF se realizaron en modo galvanostático a una densidad de corriente aplicada de 35 mA  $\text{cm}^{-2}$ . El caudal de recirculación a través de la cámara de

reacción ( $Q_v$ ) se estableció en un valor constante de  $60 \text{ L h}^{-1}$  por medio de la bomba centrífuga, mientras que el caudal de filtración ( $Q_F$ ) fue asegurado por la bomba peristáltica y probado en tres niveles diferentes: 0 (ausencia de filtración), 30 y  $60 \text{ mL min}^{-1}$ . Los parámetros operativos, como el voltaje de celda, corriente y pH, se registraron durante el experimento, y se tomaron muestras del tanque de almacenamiento cada 30 min. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente durante 4h. La degradación electroquímica de NOR fue monitoreada por un espectrofotómetro UV-vis Unicam UV4-200 y la concentración residual de NOR se determinó mediante la medida de la absorbancia a una longitud de onda de 275 nm. Además, la mineralización de NOR fue seguida por la medición de carbono orgánico total (TOC) e iones inorgánicos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , y ácidos carboxílicos de cadena corta) utilizando un analizador de TOC Shimadzu TNM-L ROHS y un cromatógrafo iónico Metrohm 883 Basic IC Plus, respectivamente.

Para comparar el rendimiento de la EF con el de la electrólisis de flujo convencional, se calcularon los siguientes parámetros electroquímicos:

- el grado de mineralización electroquímica ( $\phi_{\text{NOR}}$ ),
- la eficiencia de la corriente de mineralización (MCE) y
- el consumo energético específico ( $E_s$ ).

$\phi_{\text{NOR}}$ , representa la fracción de NOR que es completamente mineralizado y se calculó como:

$$\phi_{\text{NOR}} = (\% \text{ TOC}_{\text{eliminado}}) / (\% \text{ NOR}_{\text{eliminado}}) \quad (1)$$

Un valor de 0 en este parámetro indica un proceso sin mineralización, mientras que un valor de 1 representa la mineralización completa del microcontaminante orgánico.

La Eficacia de corriente de mineralización (MCE) es la relación entre la fracción de la corriente aplicada que se usa efectivamente en la mineralización de NOR y la corriente total aplicada. Se calcula de acuerdo con la ecuación (2):

$$MCE = \frac{n F V (TOC_0 - TOC_t)}{7.2 \times 10^{-5} m I t} \quad (2)$$

En la que  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso de mineralización,  $F$  es la Constante de Faraday,  $V$  es el volumen del reactor (en L),  $I$  es la corriente aplicada (A),  $TOC_0$  y  $TOC_t$ , (mg L<sup>-1</sup>) son la concentración de TOC al comienzo del proceso y a un

tiempo dado  $t$ , respectivamente,  $m$  es el número de átomos de carbono en una molécula de NOR (16 átomos de C) y  $7,2 \times 10^{-5}$  es el factor de conversión para la homogeneización dimensional ( $60 \text{ s min}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$ ).

Los electrodos cerámicos microporosos obtenidos eran de color gris-azulado típico de la solución sólida  $(\text{Sb})\text{SnO}_2$ . Su porosidad se estimó alrededor del 45,6%, teniendo en cuenta la densidad real del  $\text{SnO}_2$ , y la densidad aparente de los electrodos ( $6850 \text{ kg. m}^{-3}$  y  $3727 \text{ kg. m}^{-3}$ , respectivamente, que es coherente con la baja contracción linear durante la sinterización (0,27%). La distribución del tamaño de poro fue muy estrecha, con un diámetro de poro medio por debajo del micrómetro (Figura 2 y Tabla 1).

10

Volumen de poro total ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	D16 $\mu\text{m}$	D50 $\mu\text{m}$	D84 $\mu\text{m}$
0,134	0,29	0,26	0,23

Esta microestructura fue consecuencia del tamaño de la partícula homogénea y submicrónica del óxido de estaño utilizado como materia prima, como se puede ver en la imagen SEM de la Figura 3.

15 La superficie específica fue de  $2,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dato que sugiere una superficie libre de rugosidad de los granos y ausencia de porosidad intragranular, lo cual es coherente con las imágenes SEM.

20 La resistividad media de las membranas fue de  $0,024 \Omega \text{ cm}$ , lo que fue superior a los valores dados para óxido de estaño dopado con Sb sinterizado masivo (entre  $4,43 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  [11] y  $2,2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  [12] en muestras sinterizadas por SPS a partir de polvo nanométrico), pero considerando el efecto de porosidad sobre resistividad de la cerámica [13], era lo suficientemente baja como para permitir su uso en procesos de electrofiltración.

### Oxidación electroquímica de NOR

25 Se compararon los resultados obtenidos durante los experimentos EF con las membranas de  $(\text{Sb})\text{SnO}_2$  a dos caudales de filtración diferentes y una densidad de corriente aplicada de  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ , con los obtenidos en un reactor de electrólisis de flujo convencional, utilizando como ánodos la membrana cerámica conductora operando

como electrodo ( $Q_F = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ) y un electrodo BDD. La evolución de la concentración relativa de NOR y TOC para los diferentes materiales de electrodo y configuraciones de reactor se muestran en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Para el mismo valor de corriente aplicada, las tasas más altas de degradación y mineralización se logran con el 5 electrodo de BDD: 100% y 88%, respectivamente. No obstante, se obtienen valores similares de degradación y mineralización del NOR utilizando la membrana cerámica conductora a la más alta tasa de filtración de  $60 \text{ mL min}^{-1}$ . En cambio, la permeación del líquido a través la membrana cerámica conductora permite lograr una mejora considerable, tanto en las tasas de degradación como de mineralización de NOR. Al 10 final de los experimentos, el grado de eliminación de NOR con la membrana cerámica conductora aumenta desde el 70% en ausencia de filtración al 91% y 98,3% para caudales de filtración de 30 y  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente. En cuanto al grado de mineralización, se observa una tendencia similar, ya que este parámetro aumenta del 20% sin filtración al 53% y 82% para caudales de filtración de 30 y  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente. Como puede verse, la degradación y los grados de mineralización 15 alcanzados con el caudal máximo de filtración están cerca de los obtenidos con el electrodo BDD, lo que es causado por la utilización eficiente de todos los sitios activos en los experimentos de EF. Sin embargo, la oxidación de NOR todavía ocurre más rápido con el electrodo BDD. La degradación y mineralización más rápidas de NOR logradas con el electrodo de BDD puede explicarse por la muy débil interacción 20 electrodo- $\cdot\text{OH}$ , que da como resultado una sobretensión de  $\text{O}_2$  considerablemente mayor en comparación con el electrodo cerámico [14,15]. Sin embargo, el coste y el escalado del electrodo de BDD hacen que la EF con las membranas de  $(\text{Sb})\text{SnO}_2$  sea ventajosa.

25 Comparando las Figuras 4 y 5, se observa que, para un tiempo dado, la fracción de NOR degradada es mayor que la fracción de NOR mineralizado para los dos electrodos y para todas las condiciones de funcionamiento. La diferencia entre los dos parámetros se puede cuantificar mediante el grado de mineralización electroquímica dado por la ecuación (1). La Figura 6 muestra el efecto del caudal de filtración sobre el grado de la 30 mineralización electroquímica. Los resultados se comparan con los obtenidos en ausencia de filtración ( $Q_F = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ) y los obtenidos con el electrodo BDD. Para todas las condiciones de funcionamiento  $\phi_{\text{NOR}}$  aumenta con el tiempo a medida que los compuestos intermedios formados durante la degradación de NOR se convierten gradualmente en  $\text{CO}_2$ . En general, los mejores valores a los tiempos de operación 35 intermedios se logran con el electrodo BDD. Sin embargo, al final de los experimentos,

los valores obtenidos con la membrana cerámica conductora al máximo caudal de filtración de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  se aproximan al valor final de 0,88 obtenido con el electrodo de BDD. Entre los experimentos realizados con la membrana cerámica conductora,  $\phi_{\text{NOR}}$  mejora con un aumento en el caudal de filtración. Al final del proceso de EF, los valores de  $\phi_{\text{NOR}}$  varían desde 0,28 para la membrana cerámica sin filtración hasta 0,58 y 0,84 para caudales de filtración de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  y  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de eliminación de contaminantes de un efluente líquido, que comprende:

- introducir el efluente líquido a tratar en un reactor electroquímico, que comprende

5 - un cátodo enfrentado a

- una membrana cerámica conductora que comprende óxido de estaño dopado con al menos un óxido metálico, la cual actúa simultáneamente como ánodo y como membrana de filtración, y que separa el reactor en dos compartimentos, que son una cámara de reacción y una cámara de filtración, y

10 - llevar a cabo una electrofiltración en la cual al menos parte del efluente líquido a tratar se hace pasar desde la cámara de reacción a la cámara de filtración a través de la membrana cerámica conductora.

15 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, que comprende hacer pasar el efluente líquido a tratar a la cámara de reacción mediante un dispositivo de impulsión de líquidos.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que el paso del efluente líquido a tratar se realiza en continuo o recirculando el líquido a tratar a través de un tanque de almacenamiento.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido de estaño, está dopado con uno o más óxidos de metales seleccionados entre Sb, Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Cr, Bi, Ga, Li, Ce, La, Cu e Y.

5. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el metal dopante es óxido de antimonio.

25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la membrana tiene una porosidad comprendida entre el 30 % y el 70 % en volumen, respecto al volumen total.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana cerámica conductora es un elemento masivo, tridimensional y tiene una estructura microporosa.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, en el que la membrana cerámica conductora tiene una distribución del tamaño de poro tal que los poros más grandes tienen un tamaño máximo de un 50% superior al tamaño de los 5 más pequeños.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, en el que la membrana cerámica conductora posee un diámetro de poro medio inferior a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 1  $\mu\text{m}$ .
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, en el que la membrana cerámica conductora tiene una superficie específica comprendida entre 1,5 y 3  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, que comprende hacer pasar al menos parte del efluente líquido a tratar, de la cámara de reacción, a un tanque de almacenamiento.
15. 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11, en el que al menos una parte del efluente líquido a tratar se hace pasar desde la cámara de reacción a la cámara de filtración a través de la membrana cerámica eléctricamente conductora mediante un gradiente de presión.
20. 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, en el que la parte del efluente líquido a tratar que ha atravesado la membrana cerámica, y ha sido transferido a la cámara de filtración, se hace pasar a un tanque de almacenamiento.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, que comprende recircular efluente líquido a tratar de un tanque de almacenamiento hacia el reactor, sin que dicho fluido atraviese la membrana cerámica conductora.
25. 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los contaminantes son compuestos orgánicos, más preferentemente, contaminantes emergentes, y más preferentemente, son compuestos orgánicos refractarios o contaminantes recalcitrantes.
30. 16. Instalación para llevar a cabo el procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende un reactor en el que hay dispuestos:
- un cátodo enfrentado a

- una membrana cerámica conductora de óxido de estaño dopado con al menos un óxido metálico, que actúa como ánodo y como membrana de filtración, y que separa el reactor en dos compartimentos, una cámara de reacción y una cámara de filtración,  
5 para llevar a cabo una electrofiltración en la cual el efluente líquido a tratar que incluye los contaminantes a eliminar se hace pasar a través de la membrana cerámica conductora.

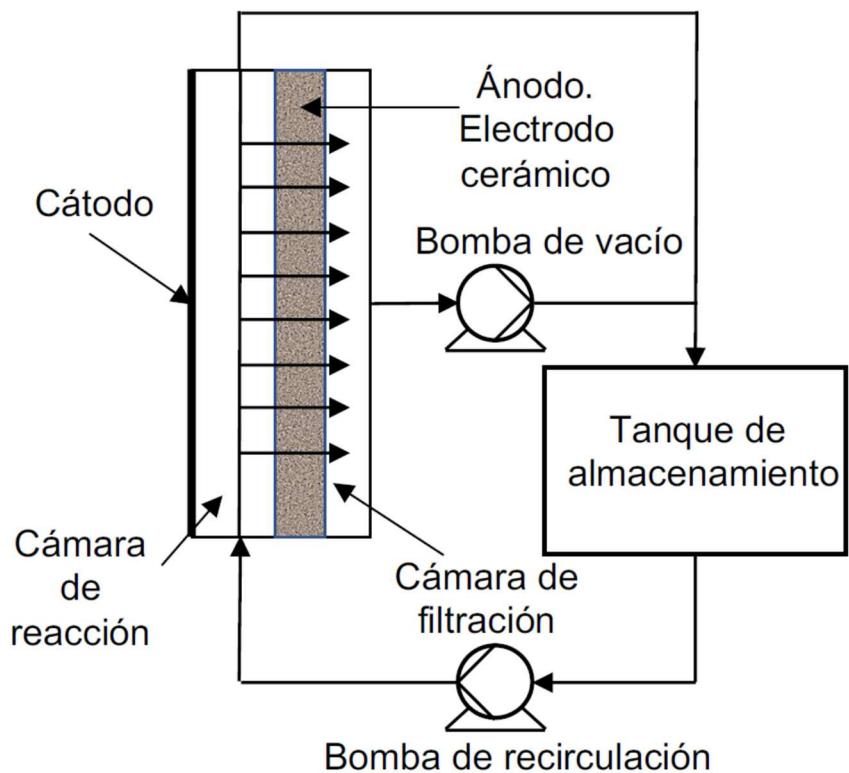


Figura 1

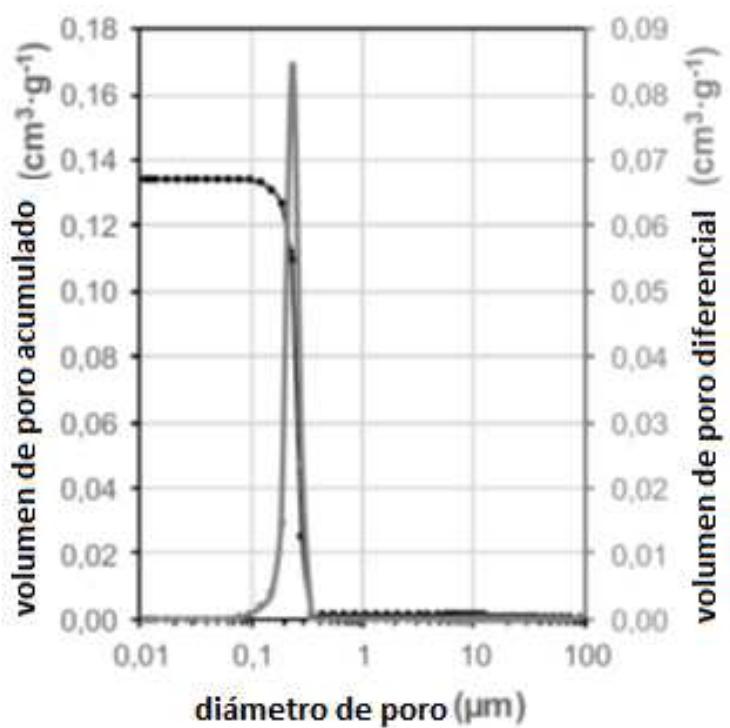
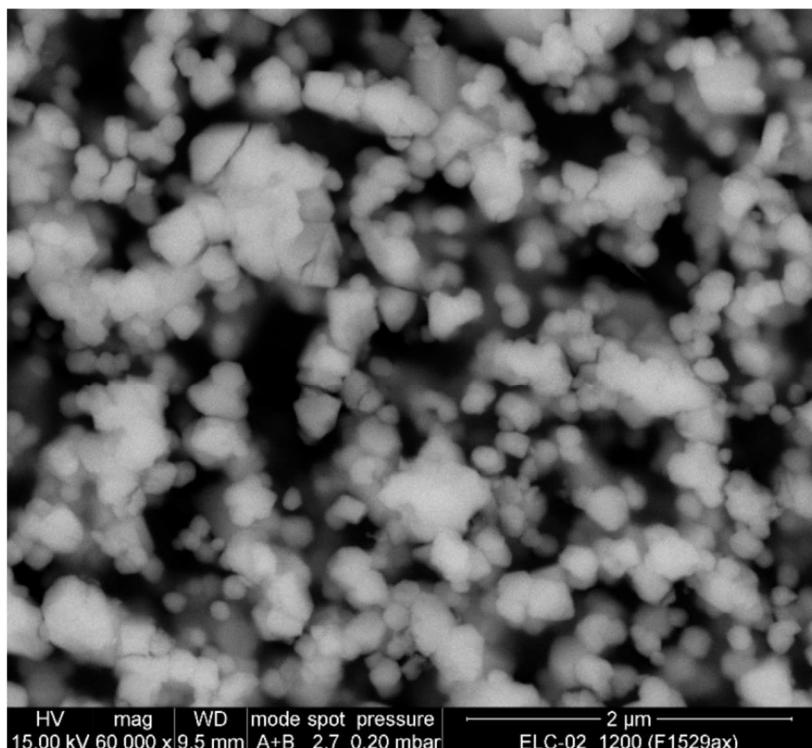
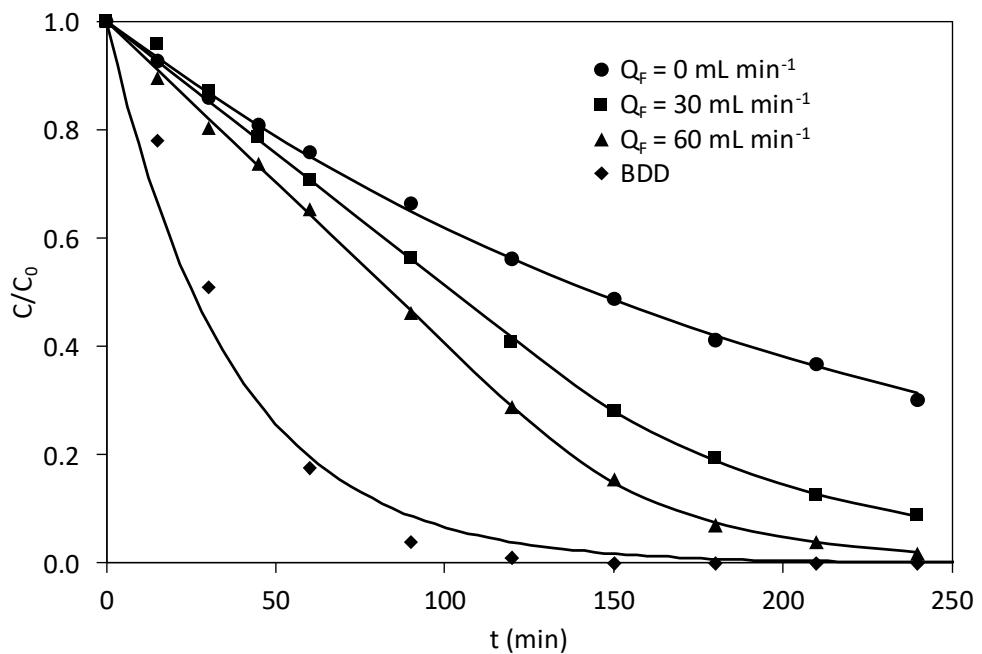


Figura 2



**Figura 3**



**Figura 4**

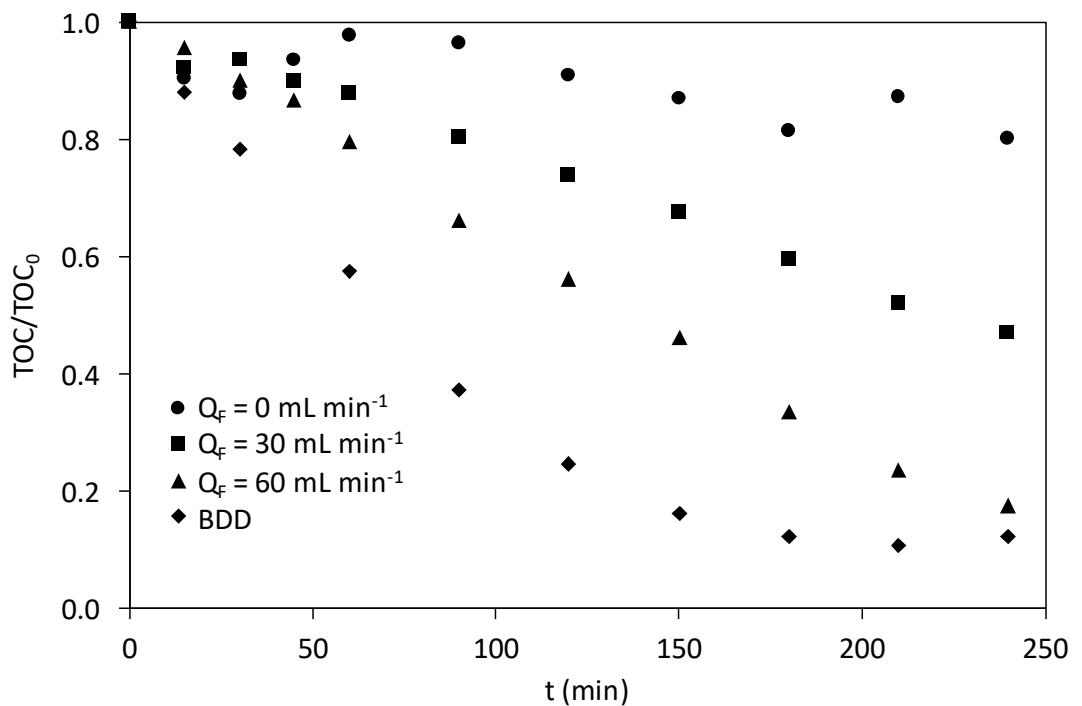


Figura 5

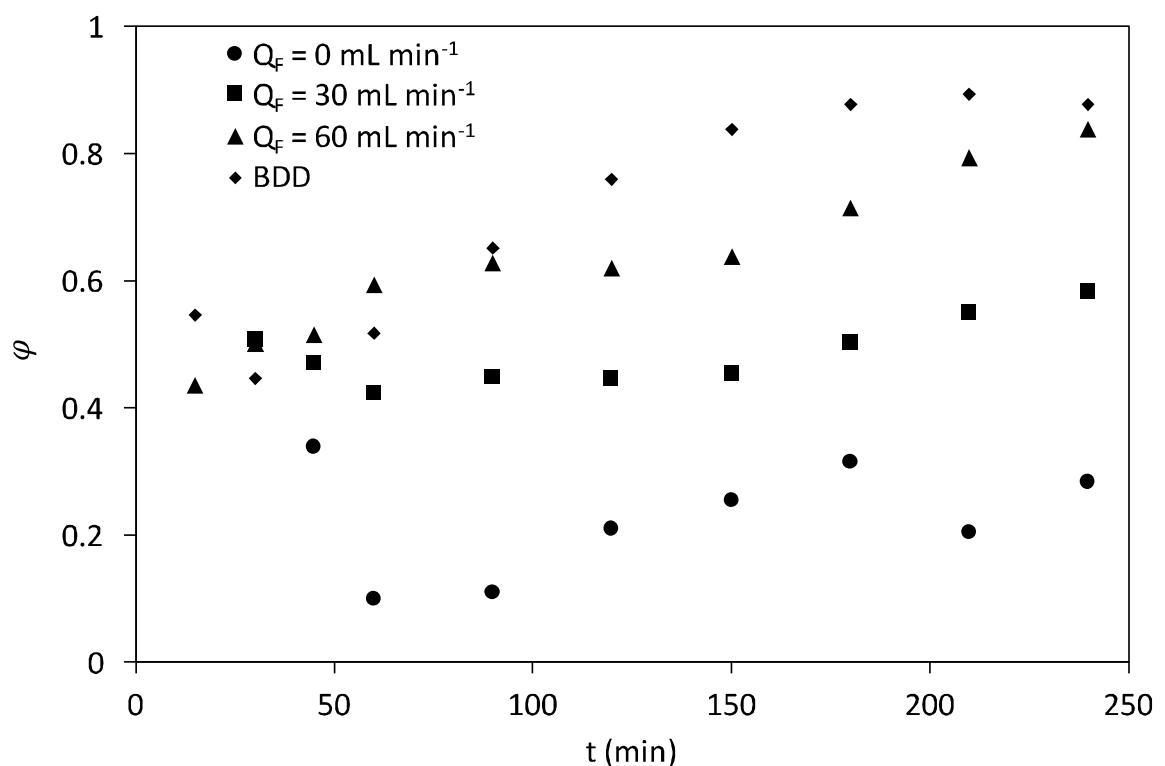


Figura 6

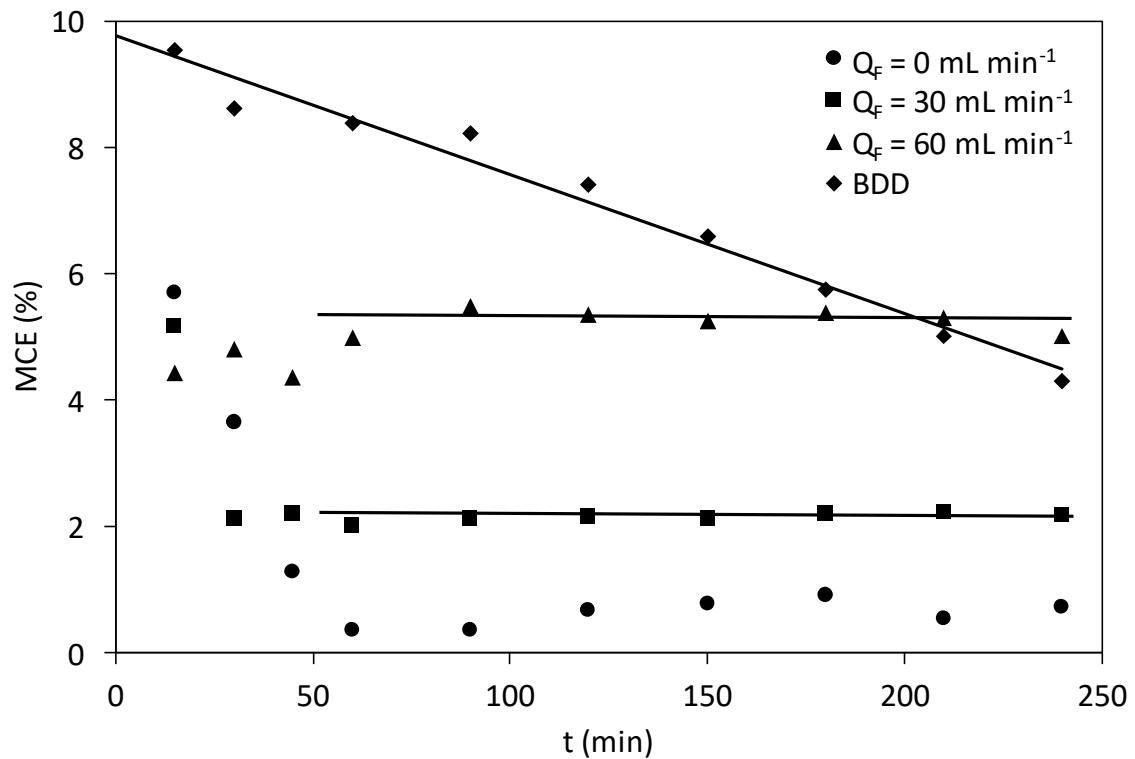


Figura 7



②1 N.º solicitud: 202131026

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 29.10.2021

③2 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: **C02F1/46** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 112010396 A (TIBET SHENZHOU RUILIN ENVIRONMENTAL PROTECTION TECH CO LTD) 01/12/2020, Resumen y figuras		1-16
A	XUEMING CHEN et al. Comparisión of Ti/BDD and Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. Journal of Applied Electrochemistry (2005), 2005, Páginas 185-191 [en línea][recuperado el 02/02/2022]., <DOI: 10.1007/s10800-004-6068-0>. Todo el documento		1-16
A	SANCHEZ-RIVERA M.J. et al. Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and CuO doped SnO <sub>2</sub> electrodes.. Journal of Porous Materials, 08/08/2020, Páginas 1801:1808 [en línea] [recuperado el 02/02/2022]., <DOI: 101007/s10934-020-00959-0>. Todo el documento		1-16
A	MORA-GÓMEZ J. et al. Evaluatrion of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO <sub>2</sub> for the removal of emerging compounds present in water. Ceramics International, 28/10/2017, Páginas 2216-2222. Todo el documento		1-16

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 04.02.2022	Examinador I. Abad Gurumeta	Página 1/2
--	--------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, ESPACENET, INTERNET, NPL, WPIAP, WPI