

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 627**

21 Número de solicitud: 201530571

51 Int. Cl.:

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

28.04.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.06.2015

Fecha de la concesión:

11.04.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.04.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)
Hospital Real. Avda. del Hospicio s/n
18071 Granada (Granada) ES**

72 Inventor/es:

**MALDONADO HÓDAR, Francisco José;
CARRASCO MARÍN, Francisco;
PÉREZ CADENAS, Agustín Francisco y
BAILÓN GARCÍA, Ester María José**

54 Título: **Procedimiento de preparación de foto-catalizadores, foto-catalizadores obtenibles por el mismo y procedimiento de fotodegradación que los usa**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de foto-catalizadores, foto-catalizadores obtenibles por el mismo y procedimiento de fotodegradación que los usa.
La presente invención consiste en un procedimiento de obtención de foto-catalizadores basados en geles de carbón estructurados en microesferas, que son altamente dopados en superficie con óxido de titanio empleando nuevas rutas de síntesis. Estos, materiales que fotocatalíticamente activos bajo radiación visible o presentan mejores prestaciones en el UV. También se describen foto-catalizadores obtenibles por dicho procedimiento así como un procedimiento de fotodegradación, en particular para la eliminación por fotodegradación de contaminantes que emplea dichos foto-catalizadores bajo radiación en el espectro ultravioleta y visible.

ES 2 538 627 B1

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de foto-catalizadores, foto-catalizadores obtenibles por el mismo y procedimiento de fotodegradación que los usa.

SECTOR DE LA TÉCNICA

- 5 La presente invención se enmarca en el sector de los catalizadores, en particular foto-catalizadores que contienen titanio.

El sector principal de aplicación de los materiales objeto de la invención es la eliminación de contaminantes, en particular el uso de los catalizadores que se describen como foto-catalizadores para la degradación de moléculas orgánicas en procesos de descontaminación
10 de aguas y/o del aire.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Uso del Óxido de Titanio como foto-catalizador

El óxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente usado como material fotocatalítico. Constantemente se están desarrollando nuevas estrategias para mejorar sus propiedades
15 fotocatalíticas, estando la gran mayoría de ellas enfocadas a la preparación de materiales híbridos mediante la introducción de un segundo componente. En ese sentido, se han empleado varios óxidos metálicos ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 así como materiales de carbón, fundamentalmente nanotubos de carbón. Los estudios realizados con estos materiales han
20 mostrado un efecto sinérgico entre las fases al tiempo que se consiguen mayores áreas superficiales o mejor estabilidad mecánica y térmica.

En los procesos fotocatalíticos, cualquier radiación de mayor energía que la banda prohibida o *band gap* del semiconductor excita electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco responsables de la actividad fotocatalítica del material [M. Pelaez y otros, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts
25 for environmental applications", Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 331-349].

El TiO_2 presenta dos fases cristalinas, la anatasa y el rutilo. En general los estudios muestran que la fase anatasa exhibe mayor actividad fotocatalítica comparada con la fase rutilo, lo cual es atribuido al mayor potencial redox y a la mayor densidad de grupos hidroxilos en su superficie [K. Woan, y otros, "Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites", 21 (2009)
30 2233-2239.]. Pero a su vez, determinadas combinaciones de fases rutilo y anatasa exhiben mayor actividad fotocatalítica que las fases puras. A título de ejemplo, este hecho explica la elevada actividad catalítica del foto-catalizador comercial P25 (Degussa) en comparación con el óxido de titanio en fase anatasa puro. El P25 es una mezcla anatasa-rutilo (75-25%) en la que la mayor actividad se atribuye a una relajación de la banda en la interfase anatasa-rutilo
35 que favorece la transferencia de carga interfacial, y al incremento de defectos superficiales e intersticiales.

Dopado del TiO_2

En su fase anatasa (la más activa) el TiO_2 presenta un *band gap* de 3.2 eV y requiere por tanto el empleo de luz ultravioleta, (UV, $\lambda \leq 387$ nm) para ser excitado. En consecuencia, el TiO_2
40 presenta bajo rendimiento con luz solar. Para mejorar su eficiencia es necesario modificar el material para facilitar la adsorción de la radiación en la región del visible. Para conseguirlo el método más usado es el dopado con distintos elementos como Ag o Sn. El dopado con estos metales reduce el *band gap*, pero tiene también inconvenientes: por un lado aumenta la inestabilidad térmica y favorece la captura de los electrones por los centros metálicos
45 disminuyendo la actividad fotocatalítica, y, por otro, el propio proceso de dopado presenta unos

costes muy elevados. [Y. Wang y otros, "Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes", Thin Solid Films, 349 (1999) 120-125].

Alternativamente se usa el dopado con no metales, como N y S [Y. Izumiy otros, "Site Structure and Photocatalytic Role of Sulfur or Nitrogen-Doped Titanium Oxide with Uniform Mesopores under Visible Light", J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 6706-6718.], los cuales podrían también reducir el band gap permitiendo el uso de luz visible. Sin embargo, el dopado con no metales no evita la recombinación electrón-hueco, perdiéndose actividad. También se está estudiando el dopado con carbono, aunque en menor medida, encontrándose también una mejora en la actividad fotocatalítica en la región del visible [Y.T. Lin y otros, "Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst, Separation and Purification Technology", 116 (2013) 114-123]. Algunos investigadores ponen de manifiesto una mejora de la reactividad del hueco del TiO₂ pues el electrón es absorbido por el carbono, evitando la combinación electrón-hueco. Esto da como resultado una mejorada actividad fotocatalítica en todo el rango del espectro.

15 Adición de sensibilizadores

Otra alternativa al dopado del TiO₂ es la utilización de materiales que puedan actuar como "sensibilizadores", los cuales al ser excitados por la luz visible son capaces de transferir electrones o huecos al TiO₂. Los materiales de carbón absorben gran parte de la luz visible, por lo que puede actuar como un sensibilizador eficiente [S. Lee y otros, "Carbon-Deposited TiO₂ 3D Inverse Opal Photocatalysts: Visible-Light Photocatalytic Activity and Enhanced Activity in a Viscous Solution", ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013) 12526-12532]. La utilización de materiales carbonosos mejora la actividad fotocatalítica del óxido de titanio a través de los siguientes posibles mecanismos: i) minimización de la recombinación electrón-hueco, ii) modificación del band-gap o extensión de la longitud de onda de excitación por fotosensibilización o/y iii) proporcionando mayor área superficial para la adsorción de los compuestos o contaminantes. De este modo la adecuada combinación de materiales de carbón y óxidos metálicos fotosensibles, como el TiO₂, pueden dar lugar a materiales fotocatalíticos de altas prestaciones usando luz solar que hagan más viable el proceso.

Foto-catalizadores con soportes de carbón

30 En los últimos años, se han planteado foto-catalizadores activos en el visible usando diferentes formas de materiales de carbón como nanotubos, y más recientemente grafeno y óxido de grafeno reducido. Todos ellos comprenden materiales de carbón con alta conductividad con el objetivo de que el material de carbón capte los electrones evitando la recombinación electrón-hueco para mejorar el papel fotocatalítico del óxido de titanio. A pesar del fuerte interés por el grafeno y de su indiscutible mayor conductividad, la influencia de la morfología del soporte carbonoso parece ser muy importante, encontrándose que los nanotubos de carbón son fotosensibilizadores más efectivos que el propio grafeno.

40 Sin embargo, la preparación de foto-catalizadores basados en nanotubos de carbón (CNT) que soportan TiO₂, CNT-TiO₂, presenta diversos problemas. Junto al elevado coste de los nanotubos de carbón, la deposición de TiO₂ sobre la superficie CNT requiere procesos técnicamente muy complejos que aseguren un verdadero contacto químico entre las dos fases. La introducción de grupos funcionales como -COOH y -OH en la superficie de los CNT mejora la interacción de éstos con el TiO₂ [F.F. Cao y otros, "Symbiotic Coaxial Nanocables: Facile Synthesis and an Efficient and Elegant Morphological Solution to the Lithium Storage Problem", Chem. Mater., 22 (2010) 1908-1914], sin embargo, la densidad de nanopartículas de TiO₂ depositadas no es muy alta debido a la baja densidad de grupos funcionales que se generan y/o a las débiles interacciones entre ambas fases. Alternativamente los CNT se modifican con moléculas de surfactante como dodecilsulfato sódico o polietilenimina. El uso de estos surfactantes permite fuertes interacciones entre CNT y TiO₂. Sin embargo, puesto que estas

moléculas reducen o incluso eliminan la actividad fotocatalítica, son necesarios tratamientos adicionales para retirarlos del material, lo cual, además del coste añadido, produce adicionalmente daños en la superficie de los CNT.

5 Influencia del tamaño de partícula

Otro factor que influye en el rendimiento del TiO_2 es el tamaño de partícula. El rendimiento fotónico aumenta al disminuir el tamaño de partícula, de forma que el uso de nanopartículas de TiO_2 puede favorecer su aplicación como foto-catalizador. No obstante, y a pesar del desarrollo tecnológico que trae asociado la evolución de la nanotecnología, el uso de nanopartículas (en este caso, de TiO_2) está siendo también considerado como una nueva fuente de contaminación. Por ello, se requieren de tratamientos de precipitación/coagulación adicionales antes de proceder al vertido del agua tras los procesos de oxidación de los compuestos orgánicos. Es conveniente, por tanto, anclar dichas nanopartículas sobre los soportes adecuados, de forma que se mantenga la actividad de las mismas, o incluso se mejore por el efecto sinérgico anteriormente descrito, evitando la contaminación por nanopartículas del foto-catalizador al favorecer su separación del medio.

Soluciones alternativas

A la vista de los problemas que presentan las soluciones conocidas, se requiere estudiar otras posibles combinaciones material de carbón – TiO_2 con morfología y propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser fotocatalíticamente activos en el visible. Los geles de carbón son también una nueva forma de materiales de carbón que presentan unas excelentes propiedades en catálisis. Los procesos sol-gel mediante los que son sintetizados permiten obtener materiales en distinto formato, y por tanto, la optimización de la morfología del soporte de carbón. Por otro lado, facilitan también los procesos de dopado del carbón obteniendo fases activas en diversas reacciones, como ya hemos puesto de manifiesto con distintos compuestos metálicos. Adicionalmente, permiten un control de la porosidad y consecuentemente, de la superficie específica del material. La eliminación del contaminante se produce por adsorción de éste en la porosidad del foto-catalizador previamente a ser degradado, por lo tanto, en procesos en fase líquida, la presencia de un volumen adecuado de mesoporos donde el contaminante pueda ser adsorbido (concentrado) es pues determinante.

OBJETO DE LA INVENCIÓN

Los nuevos materiales sintetizados se han desarrollado con el fin de poder oxidar completamente las moléculas orgánicas que contaminan comúnmente el agua o el aire. Las propiedades fotocatalíticas del material permitirán un proceso de oxidación más simple y menos costoso que los actualmente disponibles o implantados, lo cual radica en la posibilidad de empleo de radiación visible (luz solar) en lugar de otras radiaciones más energéticas como es la luz ultravioleta. El empleo de la radiación solar no solo reduce el consumo energético de los procesos de descontaminación sino que proporcionará, por ejemplo, de un método sencillo de descontaminación y potabilización de aguas en países en vías de desarrollo.

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que ya se emplea con éxito en la descontaminación de aire y agua. No obstante, tanto la mejora del proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis, como de los materiales usados para tal fin, es, hoy por hoy, una de las líneas de investigación que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. El dióxido de titanio es considerado el foto-catalizador por excelencia, pero el band gap (separación energética entre la banda de valencia y de conducción) de éste es de 3.2 eV, por tanto, se requiere radiación o luz UV ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$) para producir la migración significativa de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, paso necesario para el proceso de fotocatalisis. Esto hace que estos procesos de degradación sean

costosos y tediosos pues requieren el uso de una radiación energética y relativamente peligrosa como es la luz ultravioleta.

Por tanto se requieren foto-catalizadores que sean activos en el rango del espectro visible de la radiación electromagnética. Estos materiales encuentran aplicaciones una gran variedad de procesos medioambientales y/o energéticos, que abarcan desde celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSC) hasta eliminación de contaminantes en fase acuosa o gaseosa. La optimización de estos materiales que presenten un mayor rendimiento en el visible, o que mejoren la actividad de los foto-catalizadores actuales que usan radiación ultravioleta, se basa en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis.

5 Así, el primer objeto de la presente invención consiste en un procedimiento, en adelante "procedimiento de la invención", de obtención de foto-catalizadores basados en geles de carbón estructurados en microesferas, que son altamente dopados en superficie con óxido de titanio empleando nuevas rutas de síntesis. Estos, materiales que fotocatalíticamente activos bajo radiación visible o presentan mejores prestaciones en el UV.

15 Un segundo objeto de la invención se refiere a los materiales catalizadores, en adelante "materiales de la invención" o "foto-catalizadores de la invención", obtenidos o no por el procedimiento de la invención, que comprenden una fase de óxido de titanio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón estructurado en microesferas.

20 Estos materiales presentan mejor rendimiento que los conocidos, independientemente de la radiación usada. Esto se debe al carácter sinérgico del soporte de carbón y fase activa de TiO_2 . El primero, aporta la microestructura del material (microesferas), alta superficie específica (gran capacidad de concentrar los contaminantes) y un claro efecto electrón-donor (que podrá enriquecer electrónicamente la fase activa (TiO_2)). En su caso, el TiO_2 es el foto-catalizador más usado, cuya actividad depende de diversos factores, como se pone de manifiesto en el punto siguiente.

25 Otro objeto de la invención es un procedimiento de obtención de materiales mejorados, que comprende un tratamiento adicional de los materiales de la invención a alta temperatura en atmósfera inerte.

30 Otro objeto de la invención son los materiales obtenidos por dicho procedimiento, en adelante "foto-catalizadores mejorados de la invención".

35 Finalmente, un último objeto de la invención es un procedimiento de fotodegradación, normalmente de contaminantes, que comprende el uso de los materiales de la invención. Este procedimiento presenta ventajas sobre los existentes ya que, junto con la actividad mejorada, permite la recuperación de estos materiales, ya que precipitan de forma espontánea al cesar la agitación cuando se encuentran en suspensión.

DESCRIPCIÓN DE LA FIGURAS:

Figura 1.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de las microesferas de carbón recubiertas de óxido de titanio. A) muestra la microesfera. B) muestra el detalle de la superficie.

Figura 2.- Representación gráfica de la cinética de adsorción del orange G en los diferentes materiales fotocatalíticos, P25 (◆) y CTi40S2h (▲).

Figura 3.- Isotherma de adsorción del orange G en los diferentes materiales fotocatalíticos, P25 (◆) y CTi40S2h (▲).

Figura 4.- Representación gráfica de la Cinética de degradación del orange G en los diferentes materiales fotocatalíticos bajo radiación visible, P25 (◆) y CTi40S2h (▲), y

fotólisis (■).

Figura 5.- Representación gráfica de la evolución del carbono orgánico total (TOC) durante las experiencias de degradación del orange G bajo radiación visible en presencia de P25 (◆) y CTi402h (▲).

Figura 6.- Difractograma de Rayos-x de los foto-catalizadores usados, CTi40S2h (A) y P25 (B).

Figura 7.- Estado de las suspensiones de foto-catalizador tras los experimentos de oxidación de los compuestos orgánicos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

A continuación se describe la síntesis de los materiales de la invención, su caracterización y, finalmente, el procedimiento de eliminación de contaminantes orgánicos en agua por oxidación que emplea los materiales de la invención.

5 Procedimiento de síntesis de la invención

El sistema propuesto pretende obtener foto-catalizadores activos bajo luz visible en la degradación de contaminantes orgánicos del agua o del aire. Para ello el óxido de titanio se dispone formando un recubrimiento estable sobre microesferas de xerogel de carbón (Figura 1). A lo largo de la presente invención, se entenderá por "*microesfera*" a una partícula sensiblemente esférica con un diámetro del orden de los 100nm.

La invención se centra en desarrollar un método de síntesis sencillo, de los denominados "*one pot*", que permita la obtención del foto-catalizador sin tratamientos de funcionalización adicionales.

El procedimiento de la invención es un procedimiento de preparación de materiales de carbón recubiertos con óxido de titanio buscando el sinergismo entre fases, donde la fase carbón será un xerogel de carbón estructurado en forma de microesferas obtenido a partir de la polimerización de un compuesto fenólico, preferentemente resorcinol, y un aldehído, preferentemente formaldehído; y la fase no carbonosa será el óxido de titanio, obtenido por hidrólisis de un precursor de titanio (alcóxido de titanio).

Así, el procedimiento de síntesis de la invención es un procedimiento de preparación de foto-catalizadores que comprende los siguientes pasos:

- i. Obtención de un hidrogel polimérico y estructurado en microesferas preparado en suspensión de heptano en presencia de un surfactante (S) por polimerización de un compuesto fenólico (R) y un aldehído (F)
- 25 ii. Recubrimiento de las microesferas poliméricas formadas en suspensión en la etapa (i) con TiO₂ obtenido en el mismo medio de reacción usando un alcóxido de titanio (A)
- iii. Envejecimiento y curado del hidrogel estructurado y recubierto de TiO₂ resultante de la etapa (ii) a temperatura constante.
- iv. Filtración, intercambio con acetona y secado del hidrogel resultante de la etapa (iii) mediante microondas en atmósfera inerte dando lugar a un xerogel orgánico.
- 30 v. Carbonización del xerogel resultante de la etapa (iv) en atmósfera inerte dando lugar a microesferas de xerogel de carbón homogéneamente cubiertas de una capa delgada de TiO₂;

caracterizado porque la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:

- a) Preparar una solución de surfactante en un disolvente orgánico.
- b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
- c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
- 5 d) Pre-gelificar por calentamiento la disolución preparada en c) durante la mitad del tiempo necesario para alcanzar el punto de gel.
- e) Añadir gota a gota la solución acuosa pregelificada sobre la solución de surfactante calentada en b) a temperatura constante.
- 10 f) Mantener la suspensión formada bajo agitación y a la temperatura de reacción, para la formación y homogenización de las microesferas de hidrogel polimérico R-F.

En una realización particular, la etapa ii) se realiza adicionando, a la suspensión obtenida al final de la etapa i), la cantidad adecuada de un alcóxido de titanio (A).

- 15 Las etapas i) a iii) se llevan a cabo de forma consecutiva en el mismo reactor para evitar etapas adicionales y/o contaminación de la muestra, manteniendo asimismo los parámetros de reacción como naturaleza del disolvente y concentración de reactivos, velocidad de agitación y temperatura del medio.

A continuación se realizan las etapas iv y v previamente descritas.

En una realización particular, el compuesto fenólico (R) empleado es resorcinol.

En otra realización particular, el aldehído (F) empleado es formaldehído.

- 20 En otra realización particular, el surfactante (S) empleado es Span 80.

En otra realización particular, el alcóxido metálico de titanio es isopropóxido de Ti (IV).

En otra realización particular, la etapa de secado por microondas, iii), se realiza bajo atmósfera inerte de argón, helio o nitrógeno, preferentemente argón, una vez intercambiado con acetona.

- 25 De forma preferente, el polímero orgánico recubierto con TiO_2 y seco en microondas, se carboniza (iv) también en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C.

En otra realización preferente, la temperatura de reacción que se alcanza en la sub-etapa b) del paso i) está comprendida entre 5 e y 98°C, preferentemente, 70°C

- 30 En este procedimiento, el óxido de titanio se obtiene por hidrólisis del alcóxido mediante el agua presente en la superficie de la esfera tras la homogenización de éstas en presencia de un surfactante.

En otra realización preferente, la rampa de velocidad de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, pasando de 20°C a 1200°C, más preferentemente de 20°C a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.

- 35 De forma preferente, tras alcanzar la temperatura máxima de carbonización, esta se mantiene durante 2 horas

La carbonización se realiza en atmósfera inerte (nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón y xenón), preferentemente de nitrógeno.

Foto-catalizadores de la invención

El objeto de la invención se refiere a los materiales obtenibles por el procedimiento de la invención, en adelante "*foto-catalizadores de la invención*". Estos materiales se caracterizan por ser microesferas de xerogel de carbón recubiertas en capas delgadas de óxido de titanio.

- 5 En una realización preferente, la fase de óxido de titanio presenta un tamaño medio de cristal inferior a 7 nm.

En otra realización particular, el material de la invención está caracterizado por que presenta un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m²/g, un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm³/g, y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm³/g.

10

Asimismo, también se consideran objeto de la invención materiales con las mismas características descritas obtenidos por otros procedimientos y que presenten unas funcionalidades equivalentes, en particular son objeto de la invención materiales catalizadores, obtenidos o no por el procedimiento de la invención, que comprenden una fase de óxido de titanio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón estructurado en microesferas.

15

Materiales mejorados de la invención

También es objeto de la invención un procedimiento para obtener materiales mejorados en el que el material catalizador de la invención se somete a un post-tratamiento a temperaturas entre 100 y 600°C en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂, o con cualquier mezcla formada entre estos gases, obteniendo un material mejorado.

20

También son objeto de la invención los materiales obtenibles por este procedimiento, en adelante "foto-catalizadores mejorados".

Procedimiento de fotodegradación

- 25 Otro objeto de la invención es un procedimiento de fotodegradación, en particular para la eliminación por fotodegradación de contaminantes en disolución, en fase gas o líquida, preferentemente contaminantes orgánicos, que comprende la puesta en contacto de los materiales de la invención o de los materiales mejorados de la invención con la disolución que contenga dichos contaminantes bajo radiación en el espectro ultravioleta y visible.

- 30 En particular, es objeto de la invención un procedimiento de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas caracterizado por utilizar radiación visible en presencia de los foto-catalizadores de la invención.

En una realización particular, el material empleado se encuentra en una proporción a partir de 0,1 mg/mL de suspensión, preferentemente 1mg/mL.

- 35 Junto con la mayor actividad de degradación conseguida con el uso de los foto-catalizadores de la invención, al cesar la agitación de la suspensión, los foto-catalizadores de la invención precipitan de forma espontánea, mientras que los foto-catalizadores conocidos permanecen en suspensión, y, consecuentemente, necesitan un proceso adicional de centrifugación para poder ser retirados.

40 **MODOS DE REALIZACIÓN**

A continuación se muestran varios ejemplos ilustrativos pero no limitantes de realizaciones prácticas de la presente invención.

Ejemplo 1: Microesferas de xerogel de carbón recubiertas de óxido de titanio

La preparación de los geles se llevó a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W), Span 80 (S) e isopropóxido de titanio (IV) como alcóxido metálico. La cantidad de alcóxido metálico a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de óxido metálico, en peso, que se desea alcanzar en el foto-catalizador final asumiendo que todo el R y F reaccionan para formar el hidrogel y que éste sufre una pérdida de peso del 50% durante la carbonización.

En un ejemplo de síntesis, se disuelven 22 ml de Span 80 en 900 ml de n-heptano, bajo agitación (470 rpm) y se calienta la disolución a la temperatura de 70°C. Sobre la disolución orgánica anterior, y manteniendo la agitación y temperatura, se añade lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído, la cual previamente ha sido calentada en recipiente hermético a 60°C durante 1h y 30 min (la mitad del tiempo necesario para alcanzar el punto de gel) durante esta etapa la solución aumenta de densidad y adquiere un color blanquecino. Tras esta adición, se permite la homogenización y formación de las microesferas manteniendo las condiciones experimentales de la suspensión formada durante 1h. Entonces se adiciona la cantidad adecuada de alcóxido metálico, también gota a gota a la solución blanquecina anterior produciéndose la hidrólisis del isopropóxido a TiO_2 sobre la superficie de las esferas del gel debido al agua que éste contiene. La suspensión se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas adicionales para completar la polimerización y curado de la muestra. Seguidamente, la suspensión obtenida se deja enfriar y se filtra en placa porosa a vacío y el sólido recogido se intercambia con abundante acetona durante 5 días (2 intercambios al día) para eliminar los restos de compuestos orgánicos que no hayan reaccionado, el surfactante y el agua. La sustitución del agua del hidrogel por acetona también tiene como objeto reducir el colapso de la porosidad en la fase final de secado. Posteriormente, el sólido se seca usando microondas bajo atmósfera de argón a 300 W hasta pesada constante en periodos de 3 min. Finalmente, las microesferas así obtenidas se carboniza a 900°C en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas.

Siguiendo el procedimiento de síntesis que se acaba de describir, y concretamente, cuando las cantidades de reactivos empleadas fueron 24,8 gramos de R, 36,4 gramos de F, 33,4 gramos de agua, y 46,8 gramos de isopropóxido de Ti (IV), se obtuvo un foto-catalizador xerogel de carbón - óxido de titanio con un porcentaje teórico de óxido de titanio en el carbonizado de 40 % en peso, en adelante CTi40S2h.

Algunas de las características obtenidas en la etapa 2 que son representativas del material CTi40S2h, se encuentran recogidas en la Tabla 1, donde los símbolos empleados tienen el siguiente significado:

- S_{BET} : Área superficial específica obtenida mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller a la isoterma de adsorción de N_2 .
- $W_0(\text{N}_2)$: Volumen de microporos obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de adsorción de N_2 .
- $W_0(\text{CO}_2)$: Volumen de microporos obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de adsorción de CO_2 .
- $L_0(\text{N}_2)$: Anchura media del microporo obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de adsorción de N_2
- $L_0(\text{CO}_2)$: Anchura media del microporo obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de adsorción de CO_2 .
- V_{DFT} : Volumen de mesoporos obtenido mediante la aplicación del método DFT a la isoterma de adsorción de N_2

- $S_{mic} (CO_2)$: Superficie de los microporos calculada asumiendo poros en forma rendija a partir del volumen de microporos $W_0 (CO_2)$.
- $V_{0,95}$: Volumen total de poros considerado como el volumen de nitrógeno adsorbido a $P/P_0=0,95$.

5

Carbon	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$W_0 (N_2)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$W_0 (CO_2)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$L_0 (N_2)$ nm	$L_0 (CO_2)$ nm	V_{DFT} $cm^3 \cdot g^{-1}$	$S_{mic} (CO_2)$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{0,95}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
CTi40S2h	401	0,154	0,164	0,91	0,59	0,090	559	0,255
TiO ₂ (P25)	57	0,006	-	-	-	0,080	-	0,118

Tabla 1. Características texturales de los foto-catalizadores carbón-óxido inorgánico y óxidos inorgánicos.

Ejemplo 2: Post-tratamientos de las microesferas de gel de carbón - óxido de titanio.

- 10 Las microesferas se someten a un post-tratamiento en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂ durante 12 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min antes de ser empleados en el sistema fotocatalítico. El óxido de titanio (P25) de Degussa® que emplearemos como material de referencia se somete en cada caso al mismo tratamiento que las microesferas.

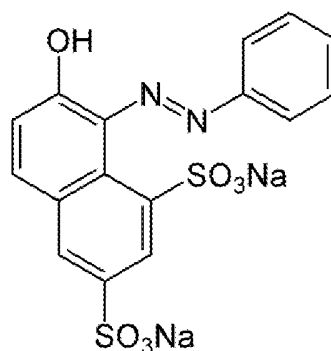
Ejemplos de Degradación fotocatalítica:

- 15 Para mostrar el comportamiento fotocatalítico de los materiales de la invención en procesos de oxidación de contaminantes orgánicos en agua, se selecciona un contaminante modelo (un colorante) y se compara el grado de remoción del mismo obtenido con los materiales desarrollados y un foto-catalizador comercial (P25-Degussa) tanto bajo radiación visible como UV.

- 20 **Ejemplo 3: Degradación fotocatalítica del colorante Orange G bajo radiación visible.**

Los materiales preparados según ejemplo 1 y 2 se usaron como foto-catalizadores para la degradación de contaminantes orgánico de las aguas, seleccionándose Orange G como molécula de prueba, siendo Orange G el compuesto sal disódica del ácido 1-fenilazo-2-naftol-6,8-disulfónico, empleado habitualmente como colorante en medicina e indicador de pH.

25



Orange G

Para discriminar claramente los efectos cooperativos entre los fenómenos de adsorción y fotocatalisis, los foto-catalizadores previamente pretratados se saturaron con orange G y a continuación se realiza el ensayo fotocatalítico.

- 5 La fotodegradación se realizó empleado una lámpara de luz visible de 10-14 W de potencia, 250 mL de disolución acuosa de orange G de concentración inicial 10 mg/l, y 1 mg/mL de foto-catalizador. La evolución de la fotodegradación se realizó tomando alícuotas de muestra cada cierto tiempo que son analizadas mediante espectrofotometría UV a una $\lambda = 487$ nm. La metodología seguida se detalla a continuación:
- 10 1.- Se realiza la cinética de adsorción del colorante sobre el material fotocatalítico de donde se obtiene el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de saturación. Para ello, 250 mg de material se introducen en 250 ml de una disolución de 20 mg/l de colorante en oscuridad (para evitar la fotodescomposición) y con agitación (para minimizar los problemas difusionales). Se toman alícuotas de solución cada cierto tiempo hasta que la concentración de colorante
- 15 (medida por espectroscopía UV) permanezca constante.
- 2.- Se realiza la isoterma de adsorción, para calcular la capacidad de adsorción del material, para lo cual 25 mg de muestra se introduce en 25 ml de soluciones de concentración comprendida entre 5 y 50 mg/ml de colorante, bajo oscuridad y agitación. Tras el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (calculado mediante el paso 1) las soluciones se filtran y
- 20 se mide la concentración final mediante espectroscopía UV. La cantidad adsorbida corresponde a la diferencia con la concentración inicial y estos datos se analizan mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir para obtener la capacidad de adsorción de la muestra.
3. Se realiza la saturación del material bajo oscuridad y en agitación. Para ello se adicionan 250 mg de muestra tratada a un 250 ml de una solución de concentración adecuada para que
- 25 tras la saturación la concentración residual sea 10 mg/ml.
4. Se realiza la fotodegradación bajo luz visible, siguiendo la evolución de la degradación mediante la toma de alícuotas cada cierto tiempo midiendo su concentración mediante espectroscopía UV.
5. Se estudia la evolución del carbón orgánico total (TOC) presente en la disolución durante la
- 30 experiencia de fotodegradación, para analizar el grado de mineralización (degradación total y eliminación como CO_2) del contaminante orgánico. Los valores de TOC se obtuvieron mediante un analizador Shimadzu V-CSH.

Ejemplo 4: Degradación fotocatalítica del colorante Orange G bajo radiación ultravioleta.

35 Los materiales preparados según ejemplo 1 y 2 se usaron como foto-catalizadores para la degradación de contaminantes orgánico de las aguas, seleccionándose el Orange G como molécula de prueba.

La fotodegradación se realizó empleado una lámpara de luz de vapor de mercurio de baja presión de 15 W de potencia que irradia a una $\lambda = 250$ nm, una concentración inicial de orange G en agua de 10 mg/l (tras la saturación del material), 250 ml de disolución y una

40 concentración de foto-catalizador de 1 mg/ml. La evolución de la fotodegradación se realizó tomando alícuotas de muestra cada cierto tiempo siendo analizados mediante espectrofotometría UV a una $\lambda = 487$ nm. La metodología seguida se detalla a continuación:

- 1.- Se realiza la cinética de adsorción del colorante sobre el material fotocatalítico de donde se obtiene el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, o tiempo de saturación. Para ello, 250
- 45 mg de material se introduce en 250 ml de una disolución de 20 mg/l de colorante en oscuridad

y agitación. Se toman alícuotas de solución cada cierto tiempo hasta que la concentración de colorante (medida por espectroscopía UV) sea constante.

5 2.- Se realiza la isoterma de adsorción para calcular la capacidad de adsorción del material, para lo cual 25 mg de muestra se introduce en 25ml de soluciones de concentración comprendida entre 5 y 50 mg/ml de colorante, bajo oscuridad y agitación. Tras el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (calculado mediante el paso 1) las soluciones se filtran y se mide la concentración mediante espectroscopía UV. Mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir se obtiene la capacidad de adsorción de la muestra.

10 3. Se realiza la saturación del material bajo oscuridad y en agitación. Para ello se adicionan 250 mg de muestra tratada a un 250 ml de una solución de concentración adecuada para que tras la saturación la concentración residual sea 10 mg/ml.

4. Se realiza la fotodegradación bajo luz ultravioleta, siguiendo la evolución de la degradación mediante la toma de alícuotas cada cierto tiempo midiendo su concentración mediante espectroscopía UV.

15 5. Se estudia la evolución del carbón orgánico total (TOC) presente en la disolución durante la experiencia de fotodegradación para analizar el grado de mineralización del contaminante. Dicho grado de mineralización fue medido mediante un analizador Shimadzu V-CSH.

Modo de realización preferido

20 Ejemplo 5.- Degradación fotocatalítica de Orange G empleando microesferas de xerogel de carbón recubiertas con óxido de titanio como foto-catalizadores bajo irradiación con luz visible o ultravioleta.

25 Se ha utilizado el sistema experimental y la metodología descrita en ejemplo 3 y 4 trabajando en modo discontinuo. Como catalizador se ha utilizado los materiales descritos según ejemplos 1 y 2. A efectos comparativos se utilizó el foto-catalizador más empleado industrialmente, óxido de titanio, P25, de Degussa®.

30 De acuerdo con la metodología descrita, previamente se obtienen la cinética y la isoterma de adsorción del Orange G en los materiales objeto de comparación. Los datos recogidos se muestran en la Figura 2 y 3, respectivamente. Se observa como la capacidad de adsorción del material compuesto TiC40S2h es mayor que la del P25 debido al mayor volumen de poros (Tabla 1). Una vez obtenido el tiempo de equilibrio de la cinética y la capacidad de adsorción de la isoterma (Figuras 2 y 3), se procede a la degradación fotocatalítica (Figuras 4). Además se analiza la estabilidad del colorante bajo cada una de las radiaciones y en ausencia de foto-catalizador, para asegurar que la degradación producida es debida al proceso heterogéneo y no a la fotólisis del contaminante.

35 Se observa que el Orange G no se degrada bajo luz visible en ausencia de catalizador. Usando el P25 pretratado en H₂ como foto-catalizador se obtiene a 170 min una degradación del Orange G de alrededor de un 35 % mientras que para los foto-catalizadores propuestos xerogel de carbón-óxido de titanio es de 66 %. Este mayor rendimiento se debe a un efecto sinérgico entre el C y el óxido metálico.

40 El análisis del TOC, muestra que la degradación de la muestra mediante radiación visible se realiza hasta la mineralización completa del contaminante pues el TOC sigue la misma tendencia que la eliminación del contaminante, alcanzado una reducción del 60 % a los 170 min para el foto-catalizador xerogel de carbón-óxido de titanio y únicamente un 25 % para el P25 (Figura 5). Esto es un aspecto importante, pues quiere decir que no se generan intermedios de oxidación, que en general, son más contaminantes que el propio contaminante de partida.

45

5 Bajo luz ultravioleta se observa que en este caso debido al uso de una radiación más energética el tiempo necesario para la degradación total es menor a 30 min. Se ve como el P25 mejora pero levemente la degradación del contaminante. En cuanto al foto-catalizador xerogel de carbón-óxido de titanio la mejora es significativamente mayor alcanzándose a los 9 min una degradación del 64 %. Por tanto, las prestaciones del material compuesto son significativamente mayores tanto bajo luz ultravioleta como luz visible, pudiendo ser usados en un mayor rango de longitudes de onda.

10 Como se ha comentado en la introducción para el uso de óxidos semiconductores, como el óxido de titanio, en la fotodegradación con luz visible se necesita una reducción del band-gap o el uso de un sensibilizador eficiente. Estos resultados ponen de manifiesto que el gel de carbón preparado en microesferas actúa como fotosensibilizador eficiente. Además se facilita la adsorción del contaminante debido a la mayor superficie de las microesferas recubiertas frente al P25, facilitándose así la interacción del contaminante con los centros activos y por tanto, su degradación.

15 Por otro lado, el empleo de estas microesferas de carbón y la disposición del TiO_2 como un recubrimiento delgado reduce la posibilidad de la recombinación hueco-electrón, la cual, es mayor a mayores tamaños de partícula de TiO_2 , ya que si el tamaño de partícula es pequeño la distancia que el electrón o el hueco fotogenerado debe recorrer hasta la superficie para la reacción redox es menor, y por tanto menor es la posibilidad de recombinación, aumentando consecuentemente la actividad fotocatalítica del material. En nuestro caso, el tamaño de cristal determinado por DRX (Figura 6) del óxido de titanio que recubre las microesferas es menor a 7 nm frente a los tamaños de cristal de 30 nm que contiene el P25. Adicionalmente, junto con las bandas asociadas al soporte carbonoso, la DRX muestra la coexistencia de las fases anatasa-rutilo en el TiO_2 , formadas simultáneamente durante el proceso de carbonización del xerogel de carbono, es decir, no se necesitan tratamientos térmicos adicionales para conseguir el efecto sinérgico anatasa-rutilo previamente descrito.

30 Por otro lado, el método de síntesis garantiza una buena interacción del óxido de titanio con el gel de carbón. El anclaje del material fotoactivo es efectivo y resistente (Figura 1), no se han observado pérdida de actividad (desprendimiento y pérdida de fase activa) tras tratamientos del foto-catalizador mediante ultrasonidos. La naturaleza reductora del soporte de carbón (microesferas) permite cierta transferencia de electrones hacia la fase activa, y favorece la generación de vacantes de oxígeno en el TiO_2 o la formación de óxidos de titanio con estado de oxidación intermedios durante el pretratamiento, efectos que contribuyen a la reducción del band-gap y permiten la degradación mediante el uso de luz visible.

35 Es necesario también señalar que el mayor volumen de poros (Tabla 1) que conlleva a una mayor capacidad de adsorción (Figuras 2, 3) de los foto-catalizadores soportados sobre las microesferas de carbón, favorece pues la concentración del contaminante en las cercanías de la fase TiO_2 , lo que obviamente también favorece la velocidad de degradación del mismo.

40 Finalmente cabe resaltar, que tras los procesos de oxidación de contaminantes orgánicos en agua, los catalizadores, fundamentalmente los sólidos inorgánicos nanoparticulados deben ser retirados del agua previo a su vertido, pues son en sí mismos un nuevo tipo de contaminantes. La mayoría de estos sólidos inorgánicos de pequeño tamaño de partícula (poco peso) son también fuertemente hidrofílicos, por lo que tienden a mantenerse en suspensión dificultando su separación. En nuestro caso, el soporte de carbón es hidrofóbico, y las esferas presentan por sí mismas un tamaño suficientemente grande para que la combinación de ambos efectos favorezca la precipitación del catalizador sin procesos adicionales de centrifugación que son necesarios para los foto-catalizadores convencionales. Como se observa en la Figura 7, tras el ensayo de oxidación del total del contaminante (desaparece completamente el color) se produce la precipitación espontánea del foto-catalizador CTi40S2h al cesar la agitación de la

suspensión, mientras que el P25 permanece en suspensión, y necesita un proceso adicional de centrifugación para ser depositado y separado del agua antes del vertido.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de preparación de foto-catalizadores que comprende las siguientes etapas:
- 5 i. Obtención de un hidrogel polimérico y estructurado en microesferas preparado en suspensión de heptano en presencia de un surfactante (S) por polimerización de un compuesto fenólico (R) y un aldehído (F)
 - ii. Recubrimiento de las microesferas poliméricas formadas en suspensión en la etapa (i) con TiO_2 obtenido en el mismo medio de reacción usando un alcóxido de titanio (A)
 - 10 iii. Envejecimiento y curado del hidrogel estructurado y recubierto de TiO_2 resultante de la etapa (ii) a temperatura constante.
 - iv. Filtración, intercambio con acetona y secado del hidrogel resultante de la etapa (iii) mediante microondas en atmósfera de interte dando lugar a un xerogel.
 - v. Carbonización del xerogel resultante de la etapa (iv) en atmósfera inerte dando lugar a microesferas de xerogel de carbón homogéneamente cubiertas de una capa delgada de TiO_2 ;
 - 15 caracterizado porque la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:
 - a) Preparar una solución de surfactante en un disolvente orgánico.
 - b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
 - c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
 - 20 d) Pre-gelificar por calentamiento la disolución preparada en c) durante la mitad del tiempo necesario para alcanzar el punto de gel.
 - e) Añadir gota a gota la solución acuosa pregelificada sobre la solución de surfactante calentada en b) a temperatura constante.
 - 25 f) Mantener la suspensión formada bajo agitación y a la temperatura de reacción, para la formación y homogenización de las microesferas de hidrogel polimérico R-F.
- 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente empleado es heptano.
- 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el surfactante es Span80.
- 30 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto fenólico (R) empleado es resorcinol.
- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aldehído (F) empleado es formaldehído.
- 35 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcóxido metálico de titanio es isopropóxido de Ti (IV).
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por mantener durante todo el proceso una temperatura constante comprendida entre 5 y 98°C, preferentemente 70°C.

- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el polímero orgánico recubierto con TiO_2 y seco en microondas, se carboniza (iv) también en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C, preferentemente a 900°C.
- 5 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la rampa de velocidad de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, pasando de 20°C a 1200°C, más preferentemente de 20°C a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.
- 10.- Foto-catalizador obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 10 11.- Foto-catalizador que comprende una fase de óxido de titanio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón estructurado en microesferas.
- 12.- Foto-catalizador según reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que la fase de óxido de titanio presenta un tamaño medio de cristal inferior a 7 nm.
- 15 13.- Foto-catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que presenta un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m^2/g , un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm^3/g , y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm^3/g .
- 14.- Procedimiento para la obtención de foto-catalizadores mejorados que comprende someter un foto-catalizador según reivindicaciones 10 a 13 a un tratamiento a temperaturas entre 100 y 600°C en atmósfera de He, N_2 , Ar o H_2 , o con cualquier mezcla formada entre estos gases.
- 20 15.- Foto-catalizadores obtenibles por el procedimiento según reivindicación anterior.
- 16.- Procedimiento de fotodegradación de contaminantes en disolución, en fase gas o líquida, que comprende la puesta en contacto de los foto-catalizadores según reivindicaciones 10-13 y 15 con la suspensión que contenga dichos contaminantes bajo radiación en el espectro visible y ultravioleta.
- 25 17.- Procedimiento de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas caracterizado por utilizar radiación visible en presencia de los foto-catalizadores según reivindicaciones 10-13 y 15.

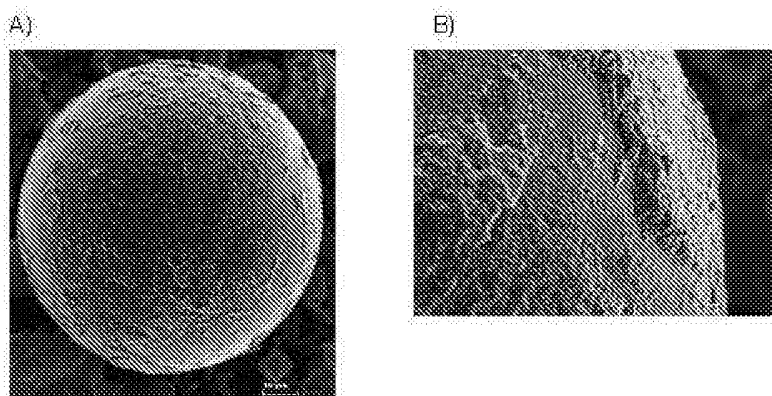


Figura 1

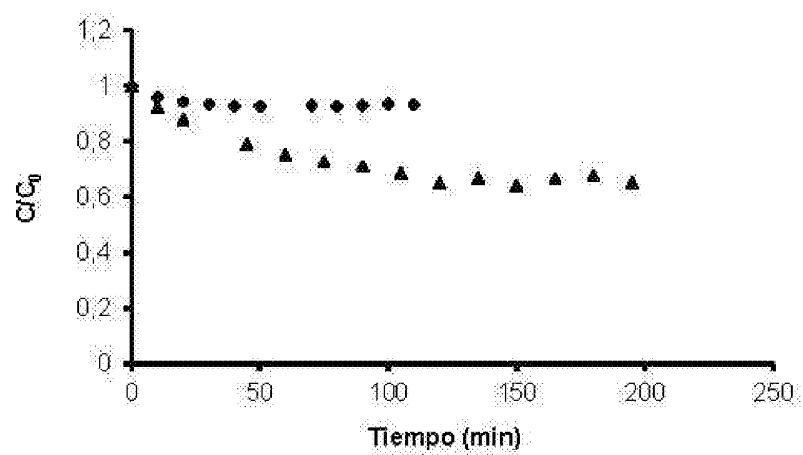


Figura 2

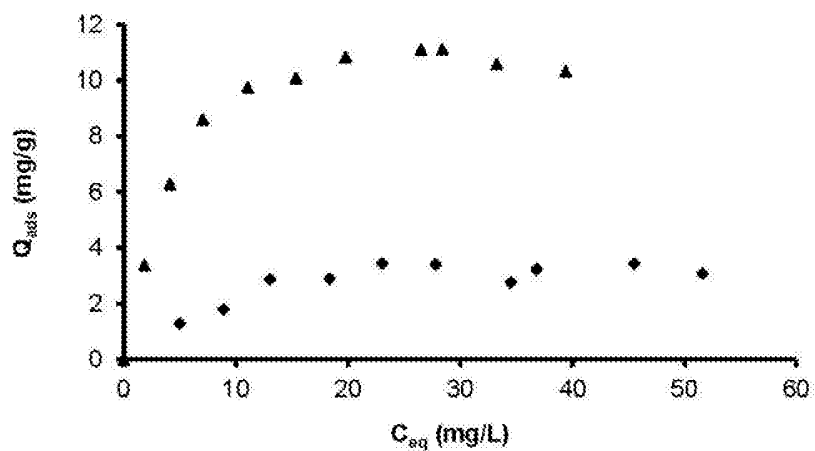


Figura 3

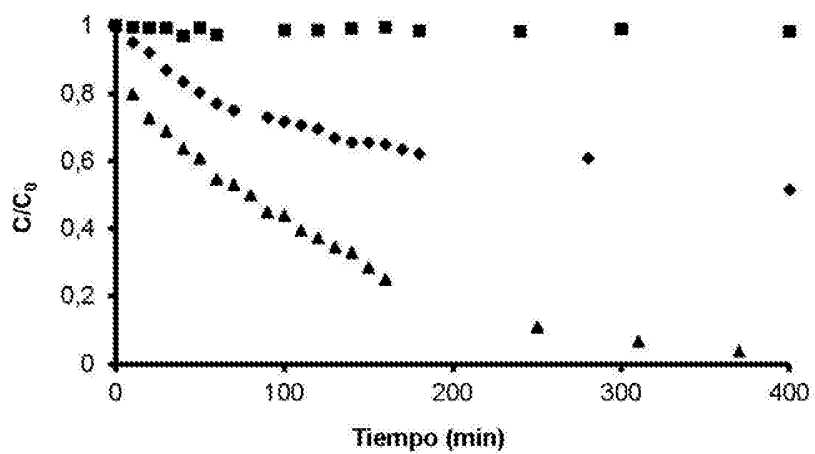


Figura 4

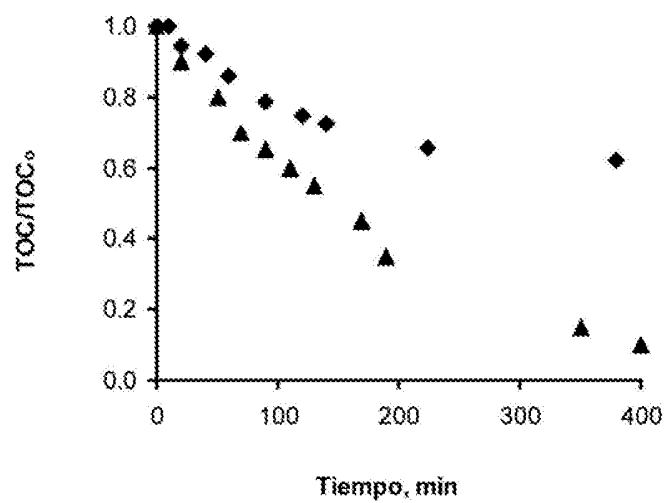


Figura 5

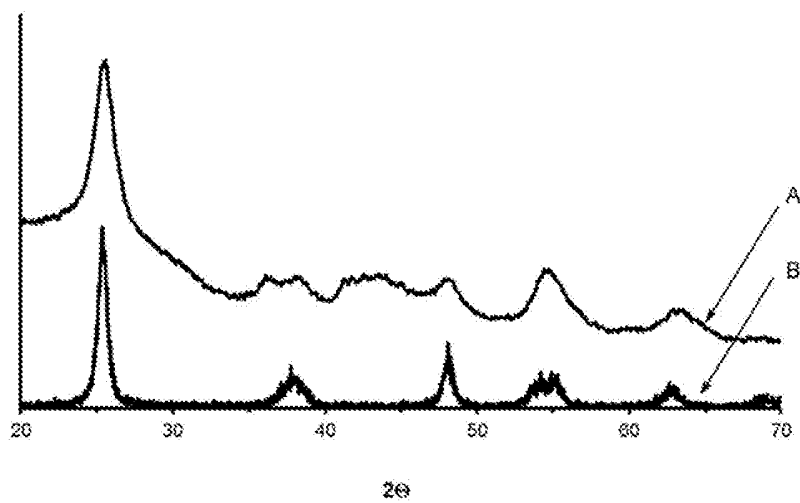


Figura 6

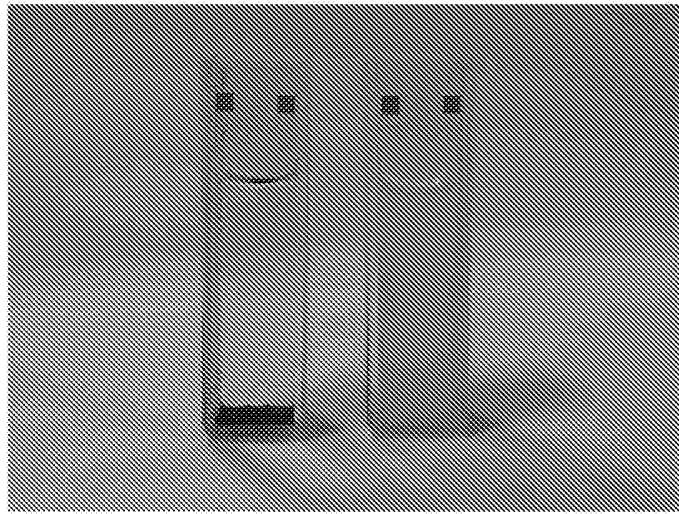


Figura 7



21 N.º solicitud: 201530571

22 Fecha de presentación de la solicitud: 28.04.2015

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	TIAN, H. et al. "Convenient preparation of titanium-doped mesoporous carbon by a low temperature solvothermal method". Materials Letters, 2014, Vol. 130, páginas 252-255. Ver Resumen; Apartado 2, Experimental.	1-17
A	ES 2366848 A1 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 26.10.2011, reivindicaciones 1-14; página 7, líneas 54-58.	1-17
A	TAMON, H. et al. "Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde". Carbon, 1997, Vol. 35, Nº 6, páginas 791-796. Ver Resumen; Apartado 2.1.	1-17
A	PASTRANA-MARTINEZ, L. M. et al. "TiO ₂ , surface modified TiO ₂ and graphene oxide-TiO ₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light". Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 224, páginas 17-23. Ver Resumen; Apartado 2.2.	1-17
A	MORENO-CASTILLA, C. et al. "Carbon aerogels for catalysis applications: An overview". Carbon, 2005, Vol. 43, páginas 455-465. Ver Resumen; Apartado 2.	1-17

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
11.06.2015

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/18 (2006.01)

B01J31/38 (2006.01)

C01B31/02 (2006.01)

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

B01J, C01B

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

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.06.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1-17
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-17
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	TIAN, H. et al. "Convenient preparation of titanium-doped mesoporous carbon by a low temperature solvothermal method". Materials Letters, 2014, Vol. 130, páginas 252-255.	27.05.2014
D02	ES 2366848 A1 (UNIVERSIDAD DE GRANADA)	26.10.2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de preparación de fotocatalizadores formados por un xerogel de carbono recubierto de TiO₂ mediante las etapas de formación de un hidrogel estructurado en microesferas en presencia de un surfactante, recubrimiento con un alcóxido de titanio, curado del hidrogel y carbonización. Se refiere igualmente a los fotocatalizadores obtenidos por dicho procedimiento y a un procedimiento de fotodegradación de contaminantes utilizando dichos catalizadores.

El documento D01 divulga una síntesis asistida por surfactantes de carbón mesoporoso dopado con titanio que comprende las etapas de preparación de una disolución de resorcinol y el surfactante Fluoronic 127 en un alcohol, sobre la que se añade formaldehído seguido de una mezcla de TiCl₄ en agua y ácido acético, calentamiento de la mezcla de reacción resultante y agitación hasta la formación de un gel que se somete posteriormente a calcinación (Resumen; Apartado 2, Experimental).

El documento D02 divulga la síntesis de geles de carbón dopados con metales que comprende las etapas de obtención de un hidrogel, dopado del gel con un metal, curado y carbonización. La obtención del hidrogel se lleva a cabo añadiendo gota a gota un aldehído sobre una solución acuosa de un compuesto fenólico y un surfactante previamente calentada, la mezcla de reacción se calienta hasta gelificación y obtención de un xerogel. Como metales para el dopado del gel se utiliza molibdeno (reivindicaciones 1-14; página 7, líneas 54-58).

La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 1 de la solicitud y lo divulgado en cualquiera de los documentos D01 o D02, considerados los más cercanos en el estado de la técnica, reside en que el hidrogel se prepara mediante la adición de una solución acuosa de un compuesto fenólico y formaldehído calentada hasta pregelificación sobre una solución precalentada de un surfactante en un disolvente orgánico, siendo dicha adición gota a gota y bajo agitación, con lo que se obtienen un gel estructurado en microesferas.

No existe ningún indicio en dichos documentos que oriente hacia la adición de los reactivos y surfactante en dicho orden y utilizando dicho sistema de disolventes, por tanto no se considera obvio obtener el hidrogel añadiendo una mezcla pregelificada de los reactivos sobre una solución del surfactante en un disolvente orgánico, dando lugar a un hidrogel estructurado en microesferas, las cuales son posteriormente recubiertas con TiO₂ y que dan lugar a una mejora en la actividad catalítica.

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 1-17 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).