

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 701**

21 Número de solicitud: 201530572

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 15/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.04.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.07.2015

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

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

54 Título: **Foto-catalizadores compuestos óxido de zirconio-carbón, procedimiento de preparación y procedimiento de degradación de compuestos orgánicos**

57 Resumen:

Foto-catalizadores compuestos óxido de zirconio-carbón, procedimiento de preparación y procedimiento de degradación de compuestos orgánicos.

La presente invención describe nuevos materiales compuestos xerogel de carbón-óxido de zirconio útiles como foto-catalizadores, así como su procedimiento de síntesis y su aplicación en la degradación compuestos orgánicos. Estos materiales compuestos son foto-catalizadores activos en la degradación de moléculas orgánicas tanto bajo radiación ultravioleta como luz visible.

ES 2 540 701 A1

DESCRIPCIÓN

FOTO-CATALIZADORES COMPUESTOS ÓXIDO DE ZIRCONIO-CARBÓN, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y PROCEDIMIENTO DE DEGRADACIÓN DE 5 COMPUESTOS ORGÁNICOS

SECTOR DE LA TÉCNICA

10 La presente invención se enmarca en el sector de los catalizadores, en particular catalizadores que contienen zirconio.

15 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 de aguas y/o del aire empleando luz ultravioleta (UV) y luz visible.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que se ha empleado con éxito en la descontaminación de aire y agua. Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que
25 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 ($\lambda \leq 387$ nm) para producir la migración de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción necesario para el
30 proceso de fotocatalisis. Esto hace que estos procesos de degradación sean costosos y tediosos pues requieren irradiar con una radiación energética y relativamente peligrosa como es la luz ultravioleta.

Foto-catalizadores de óxido de titanio

35

El óxido de titanio, puro o dopado, es el material más ampliamente usado y estudiado como foto-catalizador. Constantemente se están desarrollando nuevas estrategias

para mejorar dichas propiedades foto-catalíticas del óxido de titanio (titania o TiO_2), estando la gran mayoría de ellas enfocadas a mejorar su actividad foto-catalítica mediante la preparación de materiales híbridos o dopados. De este modo la adecuada combinación de materiales de carbón y óxidos metálicos fotosensibles como TiO_2 pueden dar lugar a materiales de altas prestaciones en fotocatalisis, y especialmente sustituyendo la luz ultravioleta por luz visible haciendo más viable el proceso.

Alternativas usando Óxido de Zirconio

Por el contrario, el óxido de zirconio ha sido mucho menos estudiado y utilizado como foto-catalizador. El band-gap del óxido de zirconio es 5 eV, pero dependiendo del método de síntesis pueden alcanzarse valores desde 2.3 eV [B. Králik, E.K. Chang, and S.G. Louie. Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia, Phys. Rev. B 57(12), 7027, 1998], alcanzando valores similares al óxido de titanio, que presenta un *band gap* de 3.2 eV en su fase anatasa (la más activa), en algunas síntesis [S. Poliseti, P.A. Deshpande, and G. Madras. Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized ZrO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Mixed Oxides, Ind. Eng. Chem. Res. 50(23), 12915, 2011] mostrándose óptimo para su empleo como foto-catalizador. No obstante no se han encontrado referencias que demuestren la foto-actividad del óxido de zirconio puro o dopado en la degradación de contaminantes.

20

Importancia de las propiedades texturales de los foto-catalizadores.

Finalmente cabe destacar la importancia de las propiedades texturales de los materiales desarrollados como foto-catalizadores, pues la eliminación del contaminante también se produce por adsorción de éste en la porosidad de los mismos, por lo tanto, en procesos en fase líquida, la presencia de un volumen adecuado de mesoporosidad donde el contaminante pueda ser adsorbido es determinante.

25

Planteamiento del problema técnico

Por tanto se requieren nuevos materiales foto-catalíticos que sean activos en el espectro visible de la radiación electromagnética y con capacidad para suprimir la rápida combinación de electrones y huecos foto-generados, para su empleo en una variedad de aplicaciones medioambientales basadas en la luz solar, que abarcan desde celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSC) hasta eliminación de contaminantes en fase acuosa o en fase gas. Por tanto, existe pues la necesidad de proporcionar un método de síntesis de materiales foto-activos sencillo y económico que permita la obtención de materiales con propiedades texturales adecuadas y que

35

sean activos en el espectro visible, preferiblemente, o con propiedades foto-catalíticas mejoradas usando radiación ultravioleta.

OBJETO DE LA INVENCION

5

Los nuevos materiales sintetizados se han desarrollado con el fin de poder descomponer moléculas orgánicas contaminantes de las aguas o del aire, a través de un proceso más simple, más eficaz y menos costoso que los actualmente disponibles o implantados, lo cual radica en el empleo de radiación visible en lugar de otras radiaciones más energéticas como es la luz ultravioleta lo cual hace más costosos y tediosos los procesos avanzados de descontaminación de las aguas.

10

El objeto de la presente invención consiste en la obtención de materiales compuestos carbón-óxido de zirconio activos bajo radiación visible y con propiedades foto-catalíticas mejoradas. El proceso de síntesis propuesto hace posible la obtención de unos materiales con altas prestaciones como foto-catalizadores activos bajo luz visible, lo cual hace más sencillo y económicamente más viable este proceso de oxidación avanzada para la descontaminación de aguas y del aire, bien por el uso de radiación visible, o por el menor tiempo de empleo de radiación ultravioleta para la degradación del contaminante, y siendo sin lugar a dudas más foto-activos que otros materiales comúnmente usados e implementados, por ejemplo, el óxido de titanio comercial, P25.

15

20

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 foto-catalíticas 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.

25

30

La foto-catálisis 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 foto-catálisis, 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

35

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 ($\lambda \leq 387$ 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.

El primer objeto de la presente invención es un foto-catalizador de óxido de zirconio activo bajo la luz visible. Sorprendentemente, sin que el óxido de zirconio ni el xerogel de carbón empleado como soporte sean foto-catalizadores, no habiéndose encontrado referencias que demuestren la foto-actividad de dichas fases puras y por separado, sorprendentemente, la combinación de ambos elementos da lugar a un foto-catalizador con actividad bajo luz visible. En particular se trata de foto-catalizadores, en adelante "*foto-catalizadores de la invención*", que comprenden una fase de óxido de zirconio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón y que permiten el empleo de luz visible en los procesos de foto-eliminación de contaminantes, mejorando también sus propiedades foto-catalíticas bajo radiaciones de mayor longitudes de onda.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento, en adelante "*procedimiento de la invención*", de obtención de xerogeles de carbón altamente dopados con óxido de zirconio exaltando su actividad foto-catalítica, lográndose un efecto sinérgico entre el carbón y el óxido de zirconio que permite el empleo de luz visible en los procesos de foto-eliminación de contaminantes, y mejorando también sus propiedades foto-catalíticas bajo radiaciones de mayor longitud de onda.

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

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

Finalmente, un último objeto de la invención es un procedimiento de eliminación 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 de la suspensión.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

Figura 1.- Representación gráfica de la cinética de adsorción del orange G en los materiales foto-catalíticos, P25 (◆) y CZr40 (●).

10

Figura 2.- Isoterma de adsorción del orange G en los diferentes materiales foto-catalíticos, P25 (◆) y CZr40 (●).

15

Figura 3.- Representación gráfica de la cinética de degradación del orange G en los diferentes materiales foto-catalíticos bajo radiación visible, ZrO₂ (▲), xerogel de carbón (○), P25 (◆) y CZr40 (●), y fotólisis (■).

20

Figura 4.- Representación gráfica de la evolución del carbono orgánico total (TOC) durante las experiencias de degradación del orange G bajo radiación visible usando P25 (◆) y CZr40 (●).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Foto-catalizadores de zirconio

25

El primer objeto de la invención se refiere a foto-catalizadores que comprenden una fase carbonosa y otra de óxido de zirconio distribuidas ambas homogéneamente en el sólido, en adelante "foto-catalizadores de la invención".

30

En una realización particular, la fase de óxido de zirconio está altamente dispersa en la fase carbonosa, concretamente de gel de carbón, y presenta tamaños de cristal inferiores a 5 nm.

35

Contrariamente a lo que se anticipaba en el estado de la técnica, se han generado foto-catalizadores a partir de dos materiales que, por sí solos, no presentan actividad foto-catalítica. Además, estos foto-catalizadores son activos bajo luz visible y presentan mejores propiedades foto-catalíticas bajo radiaciones de mayor longitudes de onda si se comparan con foto-catalizadores de referencia como el P25. En

particular, los foto-catalizadores de la invención son activos para la foto-degradación de contaminantes.

Procedimiento de obtención de foto-catalizadores de zirconio

5

Otro objeto de la invención es un procedimiento, en adelante "procedimiento de la invención", que permite obtener los foto-catalizadores de la invención.

El procedimiento de la invención permite obtener xerogeles de carbón altamente dopados con óxido de zirconio exaltando su actividad foto-catalítica, al lograr un efecto sinérgico entre el carbón y el óxido de zirconio..

10

El procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

1.- Preparación materiales compuestos xerogel de carbón-óxido de zirconio

15

(i) Obtención de un hidrogel compuesto, gel orgánico dopado con óxido de zirconio a partir de un compuesto fenólico (R), un aldehído, (F) y un alcóxido de zirconio (A)

(ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)

(iii) Secado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (ii) mediante microondas en atmósfera inerte, dando lugar a un gel seco.

20

(iv) Carbonización del gel seco resultante de la etapa (iii).

A diferencia de otros procedimientos conocidos, el procedimiento de la invención no emplea surfactante para la obtención del hidrogel.

25

En una realización particular, la obtención del hidrogel compuesto de la etapa (i) se lleva acabo a su vez a través de las siguientes etapas:

(i) - Obtención del hidrogel compuesto gel orgánico - óxido de zirconio

30

a) Preparar una solución del alcóxido de zirconio 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.

35

d) Adicionar gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de alcóxido obtenido en el apartado (b).

e) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (d) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

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

5

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

En otra realización particular, el alcóxido de zirconio es propóxido de zirconio (IV).

10 El otra realización particular, la etapa de secado por microondas, iii), se realiza bajo atmósfera inerte de argón, helio o nitrógeno, preferentemente argón.

De forma preferente, el polímero orgánico recubierto con óxido de zirconio y seco en microondas, se carboniza (iv) también en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C, preferentemente 900°C.

15

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

20 En otra realización preferente, la rampa de velocidad de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, llegando hasta una temperatura de entre 500°C y 1200°C, más preferentemente a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.

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

La carbonización se realiza en atmósfera inerte, en particular de atmósfera de nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón o xenón, preferentemente de nitrógeno.

30

En una realización particular, se utiliza heptano como medio de reacción

Procedimiento de eliminación de contaminantes

35 Otro objeto de la invención es un procedimiento 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.

5 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.

10

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 separados retirados.

15

MODOS DE REALIZACIÓN

A continuación se explican, a modo de ejemplos ilustrativos pero no limitantes, realizaciones prácticas de los materiales de la invención, del procedimiento objeto de la presente patente y del uso del foto-catalizador obtenido.

20

Ejemplo 1: Foto-catalizadores gel de carbón – óxido de zirconio.

25 La preparación de los geles se llevó a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W), y propóxido de zirconio (IV) como alcóxido metálico. La cantidad de propóxido de zirconio a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de óxido metálico, en peso, que se desea alcanzar en el carbonizado final suponiendo que todo el R y F reaccionan y una pérdida de peso del 50% tras la carbonización.

30

El propóxido de zirconio se disuelve en 500 ml de n-heptano, bajo agitación y a una temperatura de 70°C. Sobre esta disolución, y manteniendo la agitación y temperatura, se adiciona lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído en forma de disolución acuosa al 37%. La mezcla polimérica se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas para la polimerización y el curado de la muestra. Seguidamente, la suspensión obtenida se filtra y el sólido recogido se intercambia con abundante acetona durante 5 días (2 intercambios al día) para intercambiar el agua del gel por

35

acetona y reducir el colapso de la porosidad en la fase 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, el gel seco se carboniza a 900°C en atmósfera de argón durante 2 horas.

5

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 18.2, 31.1 o 48.5 gramos de propóxido de zirconio, se obtiene un material compuesto de xerogel de carbón-óxido de zirconio con una carga real de óxido de zirconio en el carbonizado de 24,1, 34,3 y 45,1 % en peso, respectivamente, en adelante **CZr20**, **CZr30**, **CZr40** que presentan las características recogidas en la Tabla 1.

10

Carbon	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$W_0(\text{N}_2)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$W_0(\text{CO}_2)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$L_0(\text{N}_2)$ nm	$L_0(\text{CO}_2)$ nm	V_{DFT} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}(\text{CO}_2)$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{0,95}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
ZrO ₂	4	0,002	0,040	2,46	2,10	0,072	38	0,050
CZr20	353	0,138	0,213	0,85	0,56	0,090	759	0,204
CZr30	331	0,127	0,183	0,97	0,55	0,321	658	0,430
CZr40	409	0,162	0,156	1,17	0,58	0,802	582	0,978
TiO ₂ (P25)	57	0,006	-	-	-	0,080	-	0,118

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

15

Ejemplo 2: Obtención de foto-catalizadores mejorados.

Los foto-catalizadores obtenidos en el ejemplo 1 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 foto-catalítico. Además, óxido de titanio (P25) de Degussa® se emplea como material de referencia, el cual se somete al mismo post-tratamiento que los materiales compuestos.

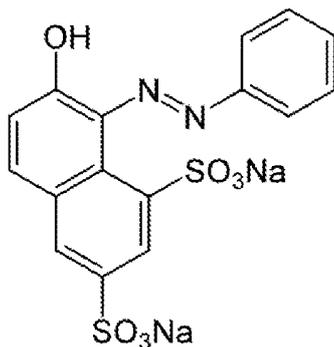
20

Ejemplo 3: Degradación foto-catalítica del colorante Orange G bajo radiación visible.

25

Los foto-catalizadores preparados según ejemplos 1 y 2 son útiles para la degradación de contaminantes orgánicos de las aguas empleando radiación visible. Para ilustrar su aplicación, se utilizó el compuesto Orange G como molécula de prueba.

30



Orange G

La foto-degradación se realizó empleando una lámpara de luz visible de 10-14 W de potencia, una concentración inicial de orange G en agua de 10 mg/l (tras la saturación del material), 250 ml de disolución y una concentración de foto-catalizador de 1 mg/ml. La evolución de la foto-degradación 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 foto-catalítico de donde se obtiene el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Para ello, 250 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 concentración de colorante constante (medida por espectroscopía UV).
- 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 se mide la concentración mediante espectroscopía UV. Mediante la aplicación de la isoterma de Langmuir se obtiene 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 tras la saturación la concentración residual sea 10 mg/ml.
4. Se realiza la foto-degradación 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 experiencia de foto-degradación para analizar el grado de mineralización del contaminante. Dicho grado de mineralización fue medido mediante un analizador

Shimadzu V-CSH, calculando el TOC presente en las muestras de agua mediante la eliminación del valor del carbón inorgánico al valor del carbón total.

Ejemplo 4: Degradación foto-catalítica del colorante Orange G bajo radiación ultravioleta.

Los foto-catalizadores preparados según ejemplos 1 y 2 son útiles para la degradación de contaminantes orgánicos de las aguas empleando radiación ultravioleta. Para ilustrar su aplicación, se utilizó el compuesto Orange G como molécula de prueba.

La foto-degradación se realizó empleando 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 concentración de foto-catalizador de 1 mg/ml. La evolución de la foto-degradación 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 foto-catalítico de donde se obtiene el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Para ello, 250 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 concentración de colorante constante (medida por espectroscopía UV).

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 isoterma de Langmuir se obtiene 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 tras la saturación la concentración residual sea 10 mg/ml.

4. Se realiza la foto-degradación bajo luz ultravioleta, 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 experiencia de foto-degradación para analizar el grado de mineralización del contaminante. Dicho grado de mineralización fue medido mediante un analizador Shimadzu V-CSH, calculando el TOC presente en las muestras de agua mediante la eliminación del valor del carbón inorgánico al valor del carbón total.

MODO DE REALIZACIÓN PREFERIDO

Ejemplo 5.- Degradación foto-catalítica de Orange G empleando materiales compuestos xerogel de carbón-óxido de zirconio como foto-catalizadores bajo irradiación con luz visible o ultravioleta.

Se ha utilizado el sistema experimental foto-catalítico 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 probó el foto-catalizador más empleado industrialmente, óxido de titanio, P25, de Degussa®.

Previamente, se realiza la cinética y la isoterma de adsorción del orange G en los materiales tratados datos recogidos en Figuras 1 y 2, respectivamente. Se observa como la capacidad de adsorción del material compuesto es mucho mayor que el del P25 debido al mayor volumen de poros de este (Tabla 1). Una vez obtenido el tiempo de equilibrio de la cinética y la capacidad de adsorción de la isoterma (Figuras 1 y 2), se procede a la degradación foto-catalítica (Figura 3). Además se realiza la fotólisis del colorante en ausencia de material para asegurar que la degradación producida es debida a la presencia del catalizador.

Se observa que el orange G no se degrada bajo luz visible en ausencia de catalizador. Con el uso del óxido de titanio pretratada en H₂ como foto-catalizador se obtiene a 170 min una degradación del orange G de alrededor de un 35 % mientras que para el material compuesto xerogel de carbón-óxido de zirconio es de 77 %, mientras que el óxido de zirconio como el xerogel de carbón no presentan actividad foto-catalítica bajo radiación visible (Figura 3). Obteniéndose un claro efecto sinérgico entre el C y el óxido metálico.

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 70 % a los 170 min para el material compuesto xerogel de carbón-óxido de zirconio y únicamente un 25 % para el P25 (Figura 4). 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.

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 material compuesto carbón-óxido de zirconio la mejora es significativamente mayor alcanzándose a los 9 min una degradación del 80 %. 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.

Como se ha comentado en la introducción para el uso de óxidos semiconductores, como el óxido de titanio, en la foto-degradación 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 actúa como fotosensibilizador eficiente.

Además se facilita la adsorción de los reactivos debido a la mayor superficie de los materiales compuestos frente al P25 facilitando la interacción de estos con los centros activos y por tanto, su degradación.

Por otro lado, el empleo de estos materiales compuestos facilita la dispersión del óxido de zirconio de modo que reduce la posibilidad de la recombinación hueco-electrón, la cual, es mayor a mayores tamaños de partícula, ya que si el tamaño de partícula es pequeño la distancia que el electrón o el hueco foto-generado debe recorrer hasta la superficie para la reacción redox es menor y por tanto menor es la posibilidad de recombinación, aumentando la actividad foto-catalítica del material compuesto, en nuestro caso: los tamaños de cristal del óxido de zirconio son menores a 5 nm frente a los tamaños de cristal de 30 nm que contiene el P25 o 40 nm del óxido de zirconio.

La mejor dispersión del óxido de zirconio (observado por difracción de rayos X) debido a la alta superficie del material carbonoso permite una mayor generación de vacantes de oxígeno o óxidos parcialmente reducibles que reducen el band-gap permitiendo la degradación mediante el uso de luz visible. Además, la fase del óxido de zirconio

observada mediante difracción de rayos es la cúbica, la cual puede ser responsable de la reducción del band-gap y por tanto, de sus excelentes prestaciones bajo luz visible.

5 Además con el uso de óxido de zirconio se ha abierto una nueva posibilidad de materiales tan eficientes, e incluso con prestaciones mejoradas, como los de óxido de titanio en aplicaciones foto-catalíticas.

10 En el balance global de eliminación del contaminante, los materiales compuestos xerogel de carbón-óxido inorgánico sintetizados muestran mejores prestaciones pues además debe considerarse la eliminación del contaminante por adsorción, y en este sentido debido a la presencia de la fase carbonosa se mejoran las propiedades texturales de la fase inorgánica favoreciéndose la adsorción de éste. Por tanto, el material compuesto xerogel de carbón-óxido de zirconio es el que presenta las mejores prestaciones tanto de degradación como de adsorción. Además, el volumen
15 de mesoporos se incrementa con el aumento del % de óxido de zirconio presente en la fase carbonosa incrementándose su capacidad de adsorción

REIVINDICACIONES

1.- Foto-catalizador que comprende una fase carbonosa y otra de óxido de zirconio, distribuidas ambas homogéneamente en el sólido.

5

2.- Foto-catalizador según reivindicación anterior caracterizado por ser activo bajo luz visible.

3.- Foto-catalizador según reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque la fase de óxido de zirconio dispersa sobre la fase de gel de carbón presenta tamaños de cristal inferiores a 5 nm.

10

4.- Procedimiento de obtención de materiales compuestos de gel de carbón – óxido de zirconio que comprende las siguientes etapas:

15

(i) Obtención de un hidrogel compuesto, gel orgánico dopado con óxido de zirconio a partir de un compuesto fenólico (R), un aldehído, (F) y un alcóxido de zirconio (A).

(ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)

20

(iii) Secado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (ii) mediante microondas en atmósfera de argón dando lugar a un gel seco.

(iv) Carbonización del gel seco resultante de la etapa (iii).

5.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado porque la etapa i) comprende, a su vez, las siguientes sub-etapas:

25

a) Preparación de una solución del alcóxido de zirconio en un disolvente orgánico

b) Calentamiento de la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.

30

c) Preparación de una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.

d) Adición gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de alcóxido obtenido en el apartado (b).

35

e) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (d) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel

- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, caracterizado porque el disolvente empleado es heptano.
- 5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque el compuesto fenólico (R) empleado es resorcinol.
- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque el aldehído (F) empleado es formaldehído.
- 10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado porque el alcóxido de zirconio es propóxido de zirconio (IV).
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado por mantener durante todo el proceso una temperatura constante comprendida entre 5 y 15 98°C, preferentemente 70°C
- 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado porque el polímero orgánico recubierto con óxido de zirconio y seco en microondas, se carboniza (iv) en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C, 20 preferentemente a 900°C.
- 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, caracterizado porque la rampa de velocidad de carbonización llega hasta una temperatura de entre 500°C y 1200°C, más preferentemente a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.
- 13.- Procedimiento para la obtención de foto-catalizadores mejorados que comprende someter un foto-catalizador según reivindicaciones 1 a 3 a un tratamiento a temperaturas entre 100 y 600°C en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂, o con cualquier 30 mezcla formada entre estos gases.
- 14.- Foto-catalizadores obtenibles por el procedimiento según reivindicación anterior.
- 15.- Procedimiento de foto-degradación de compuestos orgánicos en disolución, en 35 fase gas o líquida, que comprende la puesta en contacto de los foto-catalizadores según reivindicaciones 1 a 3 o 14 con la suspensión que contenga dichos compuestos bajo radiación en el espectro visible y ultravioleta.

ES 2 540 701 A1

16.- Procedimiento según reivindicación anterior aplicado a la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas caracterizado por utilizar radiación visible en presencia de los foto-catalizadores.

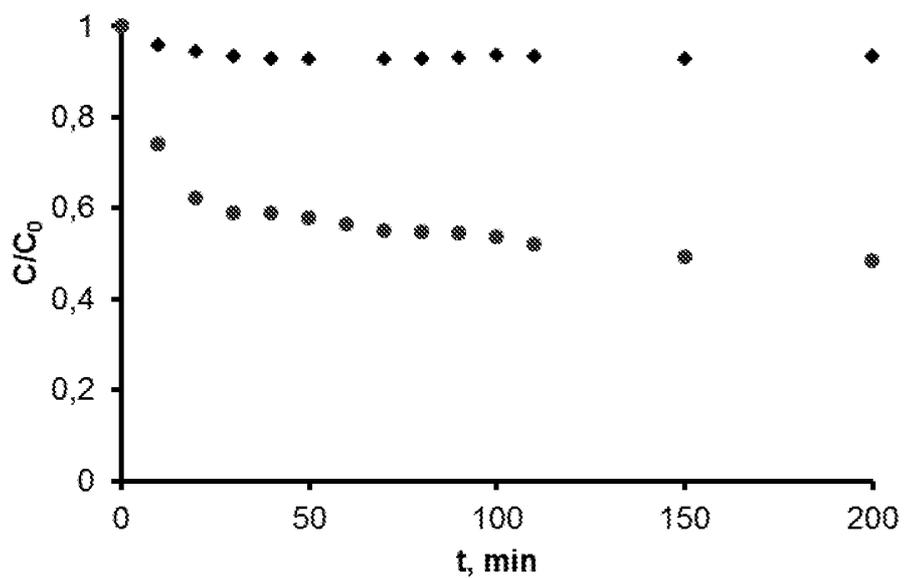


Figura 1

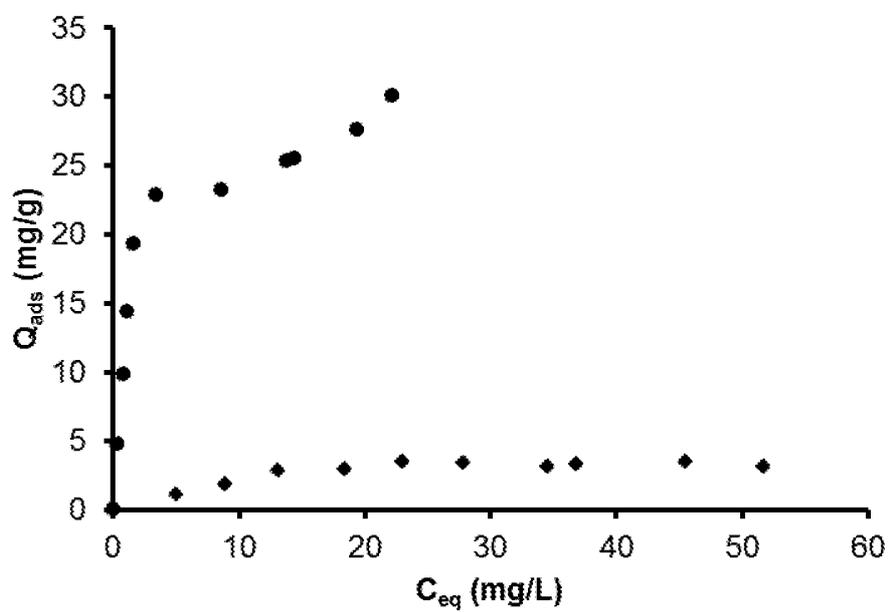


Figura 2

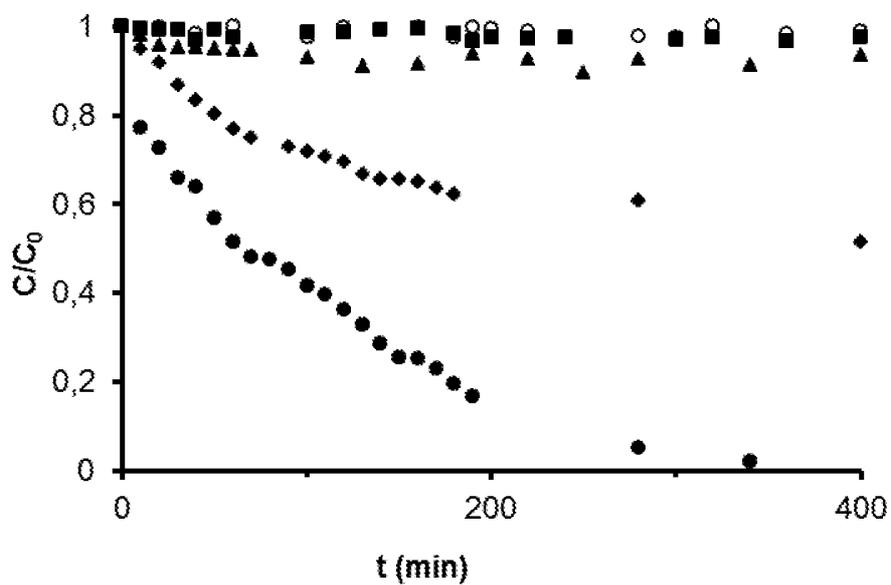


Figura 3

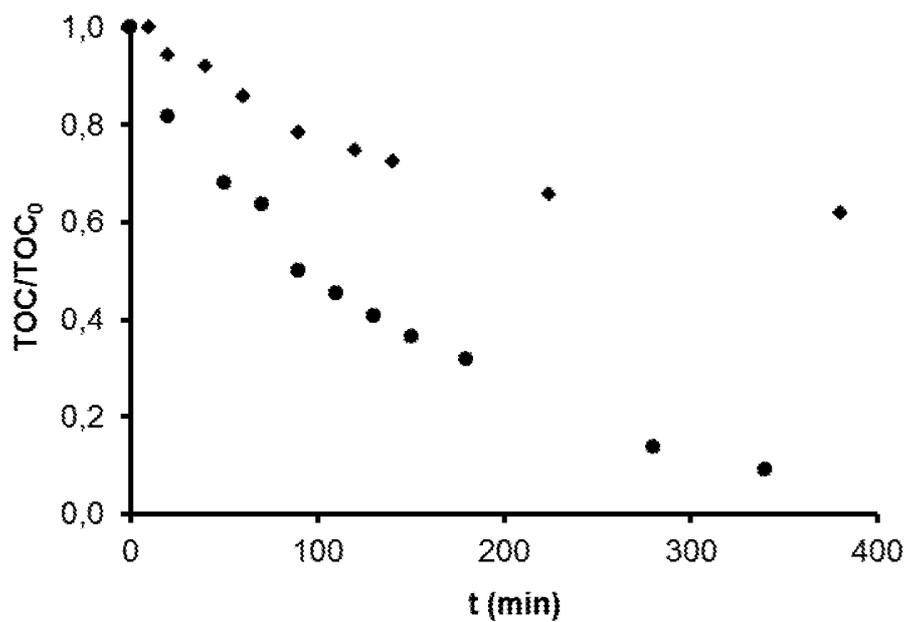


Figura 4



21 N.º solicitud: 201530572

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
X	KR 20130023328 A (UNIV NAT CHONNAM IND FOUND) 07.03.2013, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. Recuperado el 25.06.2015] DW 201363, 201380, Nº de acceso 2013-D4809.	1-3,15,16
X	CN 103908957 A (UNIV DALIAN TECH) 09.07.2014, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 20.06.2015] DW 201465, Nº de acceso 2014-SO4325.	1-3,15,16
X	MATSUI, H. et al. "The effect of surface area on the photo-catalytic behavior of ZrO ₂ /carbon clusters composite materials". Ceramics International, 2013, Vol. 39, páginas 5827-5831. Ver Resumen, Apartados 1 y 4.	1-3
A	BEKYAROVA, E. et al. "Microporous Nature of Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels". Langmuir, 1999, Vol. 15, páginas 7119-7121. Ver Resumen; Sección Experimental.	1-16
A	US 2008206562 A1 (STUCKY GALEN D et al.) 28.08.2008, reivindicaciones 1-33; párrafos 3,6,145.	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
25.06.2015

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/06 (2006.01)

B01J21/18 (2006.01)

C01B31/02 (2006.01)

B01D53/34 (2006.01)

B01D15/00 (2006.01)

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

B01J, C01B, B01D

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: 25.06.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 4-14
Reivindicaciones 1-3, 15, 16

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 4-14
Reivindicaciones 1-3, 15, 16

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	KR 20130023328 A (UNIV NAT CHONNAM IND FOUND)	07.03.2013
D02	CN 103908957 A (UNIV DALIAN TECH)	09.07.2014
D03	MATSUI, H. et al. "The effect of surface area on the photo-catalytic behavior of ZrO ₂ /carbon clusters composite materials". Ceramics International, 2013, Vol. 39, páginas 5827-5831.	11.01.2013

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 fotocatalizadores que comprenden una fase carbonosa y óxido de zirconio. A un procedimiento de obtención de dichos fotocatalizadores y a un procedimiento de degradación de compuestos orgánicos mediante tratamiento con dichos compuestos.

El documento D01 divulga un fotocatalizador formado por nanofibras de carbono-grafeno que incorporan uno o varios óxidos con actividad fotocatalítica. Entre los óxidos que puede incorporar el catalizador se encuentra ZrO₂. Dicho fotocatalizador presenta actividad tanto en el ultravioleta como en el visible, siendo utilizado para la preparación de filtros para la purificación de aire o para la eliminación de contaminantes en aguas (Resumen).

El documento D02 divulga un fotocatalizador formado por carbón y óxido de titanio y zirconio (C-Ti_xZr_xO₂). Dicho catalizador se obtiene mediante mezcla de una solución acuosa de TiOSO₄.2H₂O y ZrOCl₂.8H₂O junto a un precipitante bajo agitación, filtrado de los cristales obtenidos, secado y calcinación de los nanogránulos obtenidos en la etapa anterior. El compuesto obtenido se utiliza para la fotodegradación de contaminantes orgánicos volátiles (Resumen).

La invención, tal y como está definida en las reivindicaciones 1-3, 15 y 16 de la solicitud, carece de novedad al estar recogida en cualquiera de los documentos D01 o D02 considerados por separado (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga materiales compuestos de carbono- ZrO₂ con actividad fotocatalítica y que presentan tamaño manométrico, dichos materiales se obtienen mediante calcinación del complejo ZrOCl₂-almidón y posterior pulverización a 500°C (Resumen; Apartado 1; Apartado 4).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D03.

Sin embargo, ninguno de dichos documentos ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga ni dirige a un experto en la materia hacia un procedimiento de obtención de fotocatalizadores de carbono dopados con ZrO₂, vía polimerización de resorcinol y formaldehído y adición de ZrO₂, con lo que se obtienen catalizadores altamente dopados con óxido de zirconio que presentan una buena actividad catalítica bajo luz visible.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 4-14 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).