

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 431**

21 Número de solicitud: 201630442

51 Int. Cl.:

**B01J 23/46** (2006.01)

**B01J 21/18** (2006.01)

**C01B 32/00** (2007.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

11.04.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.10.2017

Fecha de concesión:

16.07.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

23.07.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA (40.0%)**  
**Hospital Real. Avda. del Hospicio s/n**  
**18071 Granada (Granada) ES y**  
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS DE**  
**POTOSÍ (60.0%)**

72 Inventor/es:

**RIVERA UTRILLA, José;**  
**SÁNCHEZ POLO, Manuel;**  
**SALAZAR RÁBAGO, Jacob Josafat;**  
**LEYVA RAMOS, Roberto y**  
**OCAMPO PÉREZ, Raul**

54 Título: **MATERIALES FOTOCATALIZADORES EN PRESENCIA DE RADIACIÓN SOLAR, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTODEGRADACIÓN.**

57 Resumen:

Materiales fotocatalizadores en presencia de radiación solar, procedimiento de obtención y procedimiento de eliminación de contaminantes por fotodegradación.

La presente invención describe fotocatalizadores que comprenden xerogeles orgánicos con un fotosensibilizador, en estado sólido, incorporado a la matriz polimérica. Estos fotocatalizadores son útiles para promover o catalizar procesos avanzados de oxidación y/o reducción, en particular procesos que favorezcan la fotodegradación de compuestos orgánicos en presencia de radiación UV o luz visible. En particular, 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.

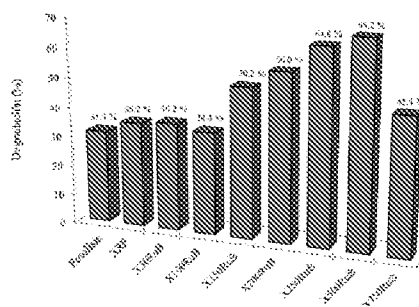


Figura 3

ES 2 637 431 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**MATERIALES FOTOCATALIZADORES EN PRESENCIA DE RADIACIÓN SOLAR, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTODEGRADACIÓN.**

**DESCRIPCIÓN**

5

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se enmarca en el sector de los procesos avanzados de oxidación y/o reducción basados en la radiación solar y en los materiales útiles para llevarlos a  
10 cabo debido a su actividad fotocatalítica.

El sector principal de aplicación de los materiales objeto de la invención es la eliminación de contaminantes, en particular el uso de estos materiales para la degradación de moléculas orgánicas en procesos de descontaminación de aguas y/o del  
15 aire empleando luz ultravioleta (UV) y luz visible. Además, se podrían aplicar en cualquier proceso de oxidación-reducción de interés tecnológico.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

20 **Fotocatálisis**

Dependiendo de su estructura, algunas moléculas son capaces de absorber radiación de determinadas longitudes de onda, incrementando así su energía hasta alcanzar un estado excitado que puede provocar la ruptura homolítica de enlaces; esto da lugar a la formación de radicales que inician reacciones en cadena y producen compuestos de  
25 menor peso molecular que el producto inicial. Además, la presencia de oxígeno puede generar el radical superóxido, que, a su vez, puede reaccionar con los compuestos aromáticos presentes. La descomposición de la molécula del contaminante por la absorción directa de luz se denomina reacción fotolítica directa. En el caso de que los responsables de la degradación sean especies radicalarias ajenas a la molécula, la  
30 reacción recibe el nombre de fotólisis indirecta. Dentro de la fotólisis indirecta presenta un interés especial por sus implicaciones tecnológicas la fotocatalisis heterogénea.

En la fotocatalisis heterogénea los radicales se generan mediante la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En estas condiciones, electrones de la banda de valencia promocionan a la banda de conducción formándose pares electrón-hueco positivo. En estas condiciones, una posibilidad es que el hueco + oxide moléculas de agua generando radicales hidroxilo y los electrones pueden reducir al oxígeno presente en condiciones aeróbicas formando el radical superóxido, ambos radicales pueden atacar al contaminante presente en el medio produciendo su degradación oxidativa.

10 Existen diferentes materiales con propiedades adecuadas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como son: TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, etc. Estos compuestos son relativamente baratos y la mayoría pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar, lo que supone un posible aprovechamiento de la luz solar.

15 Debido al interés tecnológico de estos procesos, el desarrollo de catalizadores efectivos en fotocatalisis es uno de los retos más importantes en el área de materiales, puesto que estos procesos catalíticos no sólo son usados en tratamientos de aguas, sino que además presentan un futuro prometedor en otros campos tales como: la obtención de hidrógeno por reducción del agua y la obtención de diferentes compuestos orgánicos por reducción del CO<sub>2</sub>; es decir llevando a cabo una reacción similar a la de fotosíntesis. Por ello, es necesario llevar a cabo estudios orientados a potenciar el comportamiento de estos semiconductores o a explorar el posible uso de otro tipo de materiales en estas aplicaciones. Así, desde hace algún tiempo se viene estudiando el comportamiento de los materiales de carbón como catalizadores en este proceso.

25

Los parámetros que influyen en los procesos de fotocatalisis de los contaminantes son:

-El pH del medio que afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación.

30 - Características del catalizador. Características ventajosas: alta área superficial, distribución del tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

- Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifican apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema.

- Naturaleza y concentración de contaminante. La naturaleza del contaminante determinará su comportamiento redox y, por lo tanto, su posibilidad de degradación.
- La intensidad de la radiación y los aditivos.

5 Son muchos los materiales de carbón que se han usado en este campo, los cuales van desde los convencionales como el carbón activado, negros de carbón y grafitos hasta carbonos noveles como nanotubos de carbón, fullerenos y grafenos. Las primeras investigaciones en este campo se orientaron en el uso del carbón como soporte del  $\text{TiO}_2$ , posteriormente se ha usado como elemento dopante y como revestimiento de las

10 partículas de dióxido de titanio. Recientemente, se ha demostrado que algunos materiales de carbón se pueden comportar como semiconductores en estos procesos actuando como auténticos fotocatalizadores.

Las técnicas de síntesis más comunes para preparar los materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  y carbón son muy variadas y van desde la mezcla simple de ambas especies hasta

15 procesos sol-gel y diferentes técnicas de deposición.

Los mecanismos propuestos para la potenciación sinérgica de la fotocatalisis en los materiales compuestos  $\text{TiO}_2$ -nanotubos de carbón pueden tener tres vías:

20

1°. Que los nanotubos actúen como aceptores de los electrones fotogenerados por el  $\text{TiO}_2$ , inhibiendo la recombinación de los electrones y los huecos positivos generados en el  $\text{TiO}_2$ .

25

2°. Mediante fotoabsorción del material de carbón y la consiguiente generación de pares huecos positivos-electrones en el propio carbón, contribuyendo a incrementar la concentración de electrones y huecos positivos y, por lo tanto, la generación de radicales.

30

3°. Que los átomos de carbono actúen como elemento dopante de la red de  $\text{TiO}_2$  disminuyendo la energía de su banda prohibida al introducir nuevas bandas energéticas entre las bandas de valencia y de conducción del  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo energéticamente la formación de los pares electrón-hueco positivo y ampliando,

por lo tanto, el rango de aplicabilidad del fotocatalizador a radiaciones menos energéticas como son las del espectro visible.

### Sensibilizadores

5 El uso de sensibilizadores (Sens) en los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) ha sido ampliamente estudiado ya que su presencia favorece la formación de especies oxidantes que reaccionan con los contaminantes. Dentro de los diversos tipos de sensibilizadores destacan los complejos con ligandos de aminas aromáticas. Las especies más importantes son aquellas que contienen 2,2'-bipiridil o 1,10-fenantroleno,  
10 ya que son capaces de absorber la energía fotoemitida por la radiación y generar un estado excitado de amplio tiempo de vida, el cual, a su vez, puede reaccionar con el contaminante o transferir la energía a otra molécula.

La inserción de sensibilizadores en un material sólido permite llevar a cabo los PAOs en fase heterogénea al encontrarse el sensibilizador en fase sólida. De este modo, se facilita  
15 la retirada del sensibilizador una vez que el agua haya sido tratada, lo que supone una gran ventaja tecnológica.

Existen diversas formas de inmovilizar los sensibilizadores, entre las más comunes  
20 destaca, por su sencillez, la adsorción y en segundo plano la unión covalente. En particular, el anclaje de complejos con ligandos de aminas aromáticas con centros metálicos de rutenio(II) por procesos de adsorción sobre diferentes materiales ha sido estudiado, destacando los óxidos de silicio, aluminio y titanio [M. Ogawa, T. Nakamura, J.I. Mori, K. Kuroda, Incorporation of tris(2,2'-bipyridine)  
25 ruthenium(II)cations ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) into a mesoporous silica, Micropor. Mesopor. Mat. 48 (2001) 159-164.],[M. Sohmiya, M. Ogawa, Controlled spatial distribution of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium cation ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) in aluminum containing mesoporous silicas, Micropor. Mesopor. Mat. 142 (2011) 363-370], [S. Ardo, G.J. Meyer, Characterization of photoinduced self-exchange reactions at molecule-  
30 semiconductor interfaces by transient polarization spectroscopy: lateral intermolecular energy and hole transfer across sensitized  $\text{TiO}_2$  thin films, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 15384-15396] o [F. Sastre, Y. Bouizi, V. Fornés, H. Garcia, Visible-light hydrogen generation using as photocatalysts layered titanates incorporating in the

- intergallery space ruthenium tris(bipyridyl) and methyl viologen, *J. Colloid. Interf. Sci.* 346 (2010) 172-177], las arcillas fibrosas, como la esmectita [H. Van-Damme, H. Nijs, J.J. Fripiat, Photocatalysed reactions on clay surfaces, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 123-142]; materiales poliméricos como celulosa, polifluoruro de vinileno, nilón y silicona porosa (polidimetilsiloxano) [M.E. Jiménez-Hernández, F. Manjón, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, Solar water disinfection by singlet oxygen photogenerated with polymer-supported Ru(II) sensitizers, *Sol. Energy*, 80 (2006) 1382-1387], [L. Villén, F. Manjón, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, Solar water disinfection by photocatalytic singlet oxygen production in heterogeneous medium, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2006) 1-9], [F. Manjón, L. Villén, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, On the factors influencing the performance of solar reactors for water disinfection with photosensitized singlet oxygen, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 301-307], [F. Manjón, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, Water disinfection with Ru(II) photosensitizers supported on ionic porous silicones, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 926-932] o [F. Manjón, M. Santana-Magaña, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, Singlet oxygen sensitizing materials based on porous silicone: photochemical characterization, effect of dye reloading and application to water disinfection with solar reactors, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 838-845].

## 20 Fotosensibilizadores basados en Rutenio

Los complejos de rutenio (II) son compuestos químicos muy adecuados para fotogenerar oxígeno singlete, el cual puede actuar como oxidante para la degradación de contaminantes orgánicos en los procesos de descontaminación y desinfección de aguas.

- 25 En particular, estudios previos [D.M. Schultz, T.P. Yoon, Solar synthesis: prospects in visible light photocatalysis, *Science* 343 (2014) 1239176-1-8], [K. Kalyanasundaram, Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl) ruthenium(II) and its analogues, *Coordin. Chem. Rev.* 46 (1982) 159-244] y [D. García-Fresnadillo, Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones, in: J. Blanco, M. Blesa (Eds.), *Solar SafeWater*. Puerto Iguazú, 2005, pp. 227-242] han demostrado que el complejo Tris-(2,2'-bipiridina) rutenio (II) (RuBpy) favorece la formación de oxígeno singlete mediante un proceso de transferencia de energía de la especie excitada del complejo al oxígeno presente en la disolución acuosa. Esta especie posee un exceso de energía de  $94.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  respecto al estado fundamental, lo cual

hace que presente una importante reactividad química como agente oxidante durante su tiempo de vida ( $\tau \leq 60$  ms), por lo que es posible el desarrollo de diversas aplicaciones a partir de ella. Sin embargo, la adición de sensibilizadores en fase homogénea en los PAOs en sistemas acuosos representa problemas de separación en el proceso en conjunto, especialmente si se trata de compuestos complejos, por lo que se vuelve vital la inmovilización de dichos agentes.

Si bien se ha demostrado que la adsorción de complejos fotosensibles de Ru(II) es una vía rápida y sencilla de inmovilizar este tipo de sensibilizadores, presenta serios inconvenientes, ya que las interacciones entre el complejo metálico y la superficie de los materiales es sólo por fisorción y se corre el riesgo del lavado del sensibilizador y, con ello, contaminar la disolución e inactivar el material fotosensible. Por ello, es preferible unir químicamente el complejo al material de soporte. Este procedimiento experimental es más elaborado pero reporta beneficios de estabilidad y durabilidad del material resultante [D. García-Frenadillo, Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones, in: J. Blanco, M. Blesa (Eds.), Solar SafeWater. Puerto Iguazú, 2005, pp. 227-242]. Xavier y colaboradores [M.P. Xavier, D. García-Frenadillo, M.C. Moreno-Bondi, G. Orellana, Oxygen sensing in non-aqueous media using porous glass with covalently bound luminiscentRu(II) complexes, Anal. Chem. 70 (1998) 5184–5189] lograron inmovilizar complejos de Ru(II) mediante enlaces sulfonamida a partículas de vidrio, evaluando la capacidad del oxígeno disuelto en medios no acuosos para desactivar las propiedades de transferencia de energía de los complejos de Ru(II). Klonkowski y colaboradores [A.M. Klonkowski, B. Grobelna, S. Lis, S. But, Spectral properties of Eu(III) complexes with heteropolyanions immobilised in xerogel matrices, J. Alloy. Compd. 380 (2004) 205-210] sintetizaron y testaron las propiedades espectrales de complejos de Eu(III) ligados a heteropolianiones inmovilizados en un xerogel de silicio, encontrando que el material resultante es fotoactivo y emite luz en la misma región espectral que el complejo en fase homogénea.

Algunos complejos fotosensibilizadores de rutenio (II) son asequibles comercialmente a escala de gramos a precios relativamente económicos (p. ej.: *tris*(2,2'-bipiridina)rutenio(II) o *tris*(1,10-fenantrolina)rutenio(II)). Su precio no limita el alcance de sus potenciales aplicaciones puesto que, dada su alta eficacia, no se requieren

grandes cantidades de los mismos en comparación con otros colorantes usados como fotosensibilizadores.

### **Geles de carbón**

5 Unos de los materiales poliméricos que presentan mejor versatilidad en cuanto a propiedades físicas, texturales, químicas y mecánicas son los geles orgánicos de resorcinol-formaldehído. Estos materiales presentan un elevado número de aplicaciones debido a sus propiedades texturales y químicas y fácil preparación [E.G. Calvo, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Designing Nanostructured Carbon Xerogels, in M. Rahman

10 (Ed.), Nanomaterials, Publisher In Tech., 2011, Cap. 9. ISBN: 978-953-307-913-4], [R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, J. Mater. Sci. 24 (1989) 3221-3227], [M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, U. Von-Gunten, Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions, Water Res. 40 (2006) 3375-3384]. Los geles de carbón

15 se obtienen mediante reacciones de policondensación entre bencenos hidroxílicos (resorcinol, fenol, catecol, etc) y aldehídos (formaldehído, furfural, etc) en un disolvente determinado (agua, metanol, acetona, etc) seguida por las etapas de curado y secado y posterior carbonización. Desde el trabajo de Pekala [R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, J. Mater. Sci. 24 (1989)

20 3221-3227] a la fecha se han desarrollado numerosas variaciones en el proceso de síntesis para dopar con metales o con otras sustancias orgánicas como la melamina a fin de obtener materiales con diversas propiedades y aplicaciones [E.G. Calvo, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Designing Nanostructured Carbon Xerogels, in M. Rahman (Ed.), Nanomaterials, Publisher In Tech., 2011, Cap. 9. ISBN: 978-953-307-913-4],

25 [R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, J. Mater. Sci. 24 (1989) 3221-3227], [M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, U. Von-Gunten, Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions, Water Res. 40 (2006) 3375-3384], [F.J. Maldonado-Hódar, H. Jirglová, A.F. Pérez-Cadenas, Chemical control of the characteristics of Mo-doped

30 carbon xerogels by surfactant-mediated synthesis, Carbon 51 (2013) 213-223], [X. Liu, S. Li, J. Mei, W.M. Lau, R. Mi, Y. Li, H. Liu, L. Liu, From melamine-resorcinol-formaldehyde to nitrogen doped carbon xerogels with micro- and meso-pores for lithium batteries, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 14429-14438].



Una característica importante de estos materiales dopados con metal es que se pueden preparar fácilmente adicionando una sal soluble del metal a la mezcla inicial de resorcinol y formaldehído. Después de la gelación, la sal metálica queda atrapada en la estructura del gel y los óxidos metálicos formados se pueden unir a los grupos  
5 funcionales de la matriz polimérica. Estas propiedades hacen que los geles de carbón sean materiales muy prometedores para potenciar los procesos de fotooxidación de contaminantes orgánicos, puesto que se pueden obtener materiales de elevada área superficial y alta concentración de óxidos metálicos de actividad catalítica contrastada para la fotodegradación de contaminantes orgánicos sobre su superficie.

10

### **Planteamiento del problema técnico**

Los fotosensibilizadores son muy efectivos para los procesos de fotodegradación de contaminantes en los tratamientos de aguas; sin embargo, la principal desventaja de la  
15 adición de sensibilizadores en fase homogénea, directamente al agua a tratar, para potenciar los PAOs es la recuperación del sensibilizador, especialmente si se trata de complejos de coordinación metálicos, debido a su elevada toxicidad.

Por otro lado, el gran problema que presentan los fotocatalizadores metálicos  
20 soportados sobre un sustrato sólido es la lixiviación de la fase metálica durante el tratamiento del agua con la consiguiente pérdida del fotosensibilizador por disolución del mismo en la fase líquida que rodea al material.

Por tanto, se hace necesario diseñar fotocatalizadores que incorporen el  
25 fotosensibilizador a su estructura, de forma que permita mejorar la fotocatalisis heterogénea y evite los problemas asociados a su uso en fase homogénea y a su lixiviación.

### **OBJETO DE LA INVENCION**

30

El objeto de la presente invención consiste en fotocatalizadores que comprenden xerogeles orgánicos con un fotosensibilizador, en estado sólido, incorporado a la matriz polimérica. Estos fotocatalizadores son útiles para promover o catalizar procesos

avanzados de oxidación y/o reducción, en particular procesos que favorezcan la fotodegradación de compuestos orgánicos en presencia de radiación UV o luz visible. En particular, 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.

La preparación de estos xerogeles orgánicos con el fotosensibilizador incorporado, en estado sólido, en la matriz carbonosa resuelve los problemas asociados al uso de fotosensibilizadores en fase homogénea (disueltos en el agua a tratar) al llevar a cabo la fotodegradación de los contaminantes en fase heterogénea, de forma que el fotocatalizador es fácilmente recuperable después del tratamiento del agua.

Otra ventaja de estos fotocatalizadores es que su metodología de preparación se puede generalizar a la preparación de otros xerogeles con diferentes complejos metálicos que actúen de fotosensibilizadores.

Así, el primer objeto de la presente invención es la preparación de un material promotor de especies oxidantes y reductoras, en adelante denominado como material de la invención, útil para la fotodegradación de compuestos orgánicos, que comprende una matriz carbonosa en forma de xerogel, y un complejo fotosensibilizador en estado sólido, en particular complejos fotosensibilizadores de Ru, preferentemente el complejo tris-(2,2'-bipiridina) rutenio(II) (RuBpy).

Otro objeto de la presente invención, consiste en un procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos a los que se incorpora un fotosensibilizador en estado sólido que mejora su actividad fotoactiva.

Finalmente, un último objeto de la invención es un procedimiento avanzado de oxidación y/o reducción que comprende el uso de los materiales objeto de la invención. Este procedimiento presenta ventajas sobre los existentes ya que, junto con la actividad mejorada, permite la recuperación de estos materiales fotocatalizadores al encontrarse en estado sólido. En particular, este procedimiento avanzado de oxidación y/o reducción se emplea para la eliminación de contaminantes.

## DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**Figura 1.-** Esquema de la reacción de polimerización entre resorcinol, formaldehído y el RuBpy empleado como sensibilizador.

- 5 **Figura 2.-** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución con un detector anular de alto ángulo (HAADF-HRTEM) del (a) xerogel sin sensibilizador (XRF) y (b) xerogel obtenido usando 150 mg/L de sensibilizador (X150RuB).

**Figura 3.** Comparación de la capacidad de degradación de los materiales de la invención frente al proceso de fotólisis directa en la fotooxidación del fármaco  
10 clorotetraciclina (CTC).  $C_{0CTC} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{Xero} = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $V = 15 \text{ mL}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  
Tiempo de reacción 2 h.

**Figura 4.-** Comparación de los porcentajes de degradación de CTC en presencia del xerogel X150RuB a diferentes condiciones experimentales

15

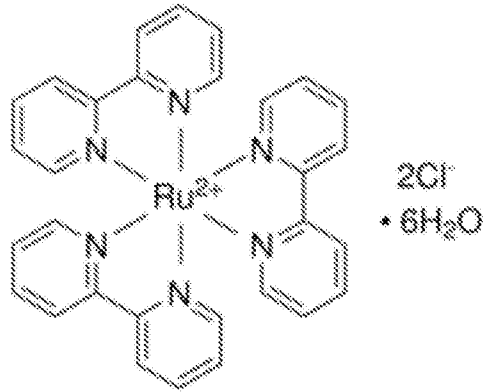
**Figura 5.-** Diagramas de reflectancia difusa (a) y energía de la banda prohibida (band-gap) (b) para los xerogeles XRF and X150RuB.

## 20 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

### Definiciones y consideraciones generales

A lo largo de la presente invención, se denominará “*RuBpy*” al complejo cloruro de Tris-(2,2'-bipiridina) Rutenio(II) hexahidratado (Fórmula I).

25



Fórmula I

Notación decimal: En la presente memoria se ha empleado el símbolo “.” como  
5 separador decimal.

### **Materiales de la invención**

10 El primer objeto de la invención, en adelante “*material de la invención*”, se refiere a un fotocatalizador que comprende un xerogel orgánico cuya fase o matriz polimérica está dopada con un sensibilizador en estado sólido, preferentemente un complejo de Rutenio, más preferentemente con RuBpy.

15 En una realización particular, el material de la invención consiste en un xerogel orgánico cuya fase o matriz polimérica está dopada con un sensibilizador en estado sólido.

20 Preferentemente, la concentración del sensibilizador respecto al peso total de la matriz polimérica en el xerogel orgánico es superior a 0.015% (p/p), más preferentemente comprendido entre 0.015% y 0.075% (p/p), más preferentemente en torno al 0.05%.

En otra realización particular, el sensibilizador se encuentra en forma de nanopartículas.

25 Las pruebas de caracterización de los materiales de la invención revelaron que el sensibilizador formado por el complejo de coordinación RuBpy se encuentra presente en la matriz polimérica del xerogel orgánico de resorcinol y el formaldehído.

El análisis termogravimétrico indicó que la inserción del complejo de coordinación en la matriz polimérica provee una mayor estabilidad térmica con respecto al material libre del mismo.

5

Además, los materiales de la invención presentan una elevada ultramicroporosidad.

La incorporación del sensibilizador en la matriz polimérica promueve un descenso de la energía de banda prohibida del xerogel y, con ello, el aumento de la capacidad de los materiales de la invención para promover electrones en presencia de radiación solar.

10

Así, estos materiales se caracterizan por tener un band-gap muy bajo, lo que les permite tener fotoactividad con radiaciones de bajas energías, en particular bajo luz visible. En una realización particular, los materiales de la invención se caracterizan por tener un band-gap inferior a 4 eV, preferentemente inferior a 3 eV, más preferentemente inferior a 2 eV y aún más preferentemente inferior a 1 eV.

15

### **Procedimiento de obtención de los materiales de la invención**

20

Otro objeto de la invención es un procedimiento, en adelante "*procedimiento de la invención*", que permite obtener los materiales de la invención.

Los xerogeles que dan lugar a los materiales de la invención se sintetizaron por un procedimiento de polimerización tipo sol-gel que comprende las siguientes etapas:

25

- Preparar una disolución acuosa (W) que contenga el sensibilizador.
- Añadir a la disolución acuosa obtenida en el paso anterior un compuesto fenólico (R) y un aldehído (F).
- Añadir una sal metálica (C) como catalizador de la polimerización
- Curar el material obtenido

30

En una realización particular el sensibilizador es un complejo de Rutenio, más preferentemente RuBpy (Fórmula I). En otra realización particular, la concentración de

sensibilizador en la disolución acuosa está comprendida entre 10 y 1000 mg/L, preferentemente entre 150 y 750 mg/L, más preferentemente alrededor de 500 mg/L.

En otra 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 sal metálica (C) añadida es carbonato de sodio o acetato de manganeso, cobalto o plata.

10

En otra realización particular, la curación se realiza en un proceso de rampa térmica que va desde los 20 °C a los 90 °C durante un periodo de entre 6 y 10 días, preferentemente la rampa térmica empleada es: 2 días a 25 °C, 2 días a 55 °C y 4 días a 85 °C.

#### 15 **Procedimientos avanzados de reducción y/o oxidación**

También es objeto de la presente invención un procedimiento avanzado de reducción y/o oxidación que comprende la puesta en contacto del material de la invención con la suspensión que contenga los compuestos que se pretende oxidar y/o reducir y someterlos a radiación del espectro visible y ultravioleta. A modo de ejemplo, estos procedimientos podrían utilizarse, también, para la obtención de hidrógeno por descomposición de moléculas de agua o reducción de CO<sub>2</sub> para obtención de compuestos orgánicos.

20

#### 25 **Procedimiento de eliminación de contaminantes**

En una realización particular, otro objeto de la invención proporciona un procedimiento para la eliminación, por foto-degradación, de contaminantes en disolución, en fase gas o líquida, preferentemente contaminantes orgánicos, que comprende la puesta en contacto de los materiales de la invención con la disolución que contenga dichos contaminantes bajo radiación del espectro ultravioleta y visible.

30

Los materiales de la invención, al ser irradiados en fase acuosa, promueven la formación de radicales HO<sup>•</sup>; por lo tanto, estos materiales tienen aplicación potencial en los procesos avanzados de oxidación y/o reducción.

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 materiales de la invención.

5

El material de la invención resulta altamente eficiente para eliminar contaminantes orgánicos en agua. Así, en una realización particular, el material de la invención empleado en el procedimiento de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas se encuentra en una cantidad inferior al  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , preferente en una cantidad inferior o  
10 igual a  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Junto con la mayor actividad de degradación conseguida con el uso de los materiales de la invención, éstos pueden ser separados y retirados fácilmente del agua mediante un proceso adicional de centrifugación.

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 para  
20 obtenerlos y del uso del material obtenido.

#### **Síntesis de xerogeles dopados con RuBpy**

En un vaso de precipitado se disolvieron resorcinol (R) y formaldehído (F) en una disolución acuosa (W) que contenía el sensibilizador (RuBpy) a distintas  
25 concentraciones ( $C_{\text{RuBpy}}$ : 0, 50, 100, 150, 200, 250, 500 y  $750 \text{ mg L}^{-1}$ ), una vez que la mezcla fue homogénea, se añadió el carbonato de sodio como catalizador (C). Las razones molares que se emplearon fueron las siguientes:  $R/F= 0.15$ ;  $R/W= 0.13$ ;  $R/C= 100$ . Las disoluciones se agitaron hasta que el catalizador se disolvió y se vertieron en  
30 moldes de vidrio (15 cm de longitud  $\times$  0.5 cm de diámetro interno) y se curaron en un proceso de rampas térmicas en el orden siguiente: 2 días a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 días a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  y 4 días a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después, los xerogeles se extrajeron de los moldes, se trituraron y se sometieron a un procedimiento de lavado con acetona, con la finalidad de remover el formaldehído excedente. Finalmente, el material se secó a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 días, se molió y tamizó a distintos tamaños de partícula (100, 200 y  $400 \text{ }\mu\text{m}$ ). Los materiales

obtenidos se denominaron de la siguiente manera: XRF, X50RuB, X100RuB, X150RuB, X200RuB, X250RuB, X500RuB y X750RuB, la cual corresponde a las concentraciones de RuBpy de 0, 50, 100, 150, 200, 250, 500 and 750 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. La Figura 1 ilustra el esquema de la reacción de polimerización entre el R, F y el RuBpy, bajo las condiciones empleadas en este estudio, donde el termino L

5 representa el anillo piridínico presente en la estructura del fotosensibilizador.

### **Caracterización de los xerogeles**

Las propiedades texturales de los xerogeles se determinaron por fisisorción de N<sub>2</sub> (77 K) empleando un equipo para medidas volumétricas MICROMERITICS, ASAP 2020. El área superficial se obtuvo mediante la ecuación BET. La morfología de las muestras y la dispersión de las partículas del sensibilizador se observaron empleado las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, Hitachi, S-510) y de transmisión de alta resolución (HRTEM, Philips, CM20), respectivamente.

15

| Xerogel        | Adsorción de CO <sub>2</sub>                                    |  |                                  | Adsorción de N <sub>2</sub>                                     |
|----------------|---|--|----------------------------------|---|
|                | S <sub>mic</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>0</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | L <sub>0</sub> <sup>c</sup> (nm) | S <sub>BET</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
| <b>XRF</b>     | 263.59  | 0.106  | 0.64                             | < 5   |
| <b>X50RuB</b>  | 204.03  | 0.082  | 0.65                             | < 5   |
| <b>X100RuB</b> | 240.73  | 0.097  | 0.64                             | < 5   |
| <b>X150RuB</b> | 253.37  | 0.102  | 0.63                             | < 5   |
| <b>X750RuB</b> | 245.43  | 0.103  | 0.64                             | <5  |

a) Área superficial de los ultramicroporos

b) Volumen de ultramicroporos

c) Diámetro medio de los ultramicroporos

d) Área superficial determinada con nitrógeno

20

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los xerogeles orgánicos seleccionados

La naturaleza química de los xerogeles orgánicos se determinó por técnicas de espectroscopía en el infrarrojo, empleando KBr (FTIR, Jasco, 6300), y fotoelectrónica de rayos X (XPS, Kratos, Axis Ultra-DLD). Además, se realizó un análisis

25 termogravimétrico con un espectrofotómetro de infrarrojos acoplado para el análisis de



los gases generados de la pirolisis del material (TGA-IR, Shimadzu, TGA-50H; Nicolet, 550).

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en el intervalo de 200 (6.20 eV) a  
5 2000 nm (0.62 eV) a 298 K en un espectrofotómetro de doble cámara Varian, Cary-5E,  
equipado con un accesorio esférico de reflectancia difusa. El espectro correspondiente al  
fondo se obtuvo mediante un patrón de BaSO<sub>4</sub> en polvo compactado, el cual fue  
colocado como referencia en la cámara de medida. Las muestras se prepararon  
molturando el xerogel con BaSO<sub>4</sub> en una proporción 1:10 (p/p).

10

### **Ensayos de fotodegradación**

Con la finalidad de estudiar la aplicación de los materiales de la invención como  
fotocatalizadores en los procesos de degradación de contaminantes, se procedió a  
estudiar la fotooxidación del fármaco clorotetraciclina (CTC), el cual es considerado un  
15 contaminante emergente, en presencia de estos materiales (15 mg L<sup>-1</sup>) bajo radiación  
solar.

Los experimentos de fotodegradación se realizaron en un simulador solar SOLARBOX  
1500 de la marca NEURTEK Instruments, equipado con una lámpara de Xe a un nivel  
20 de irradiancia de 450 W m<sup>-2</sup> (300–800 nm). Los datos experimentales para determinar la  
actividad y el mecanismo de acción de los xerogeles dopados en la fotodegradación de  
la clorotetraciclina se obtuvieron por el procedimiento siguiente. 15 mL de una  
disolución de CTC con una concentración inicial conocida y una determinada masa del  
xerogel (15 mg L<sup>-1</sup>) se colocaron en un tubo de reacción sellado y con agitación  
25 constante dentro del simulador solar. Después de 2 horas, se retiró el tubo de reacción y  
se tomó una alícuota de la disolución para su posterior análisis. Las distintas  
concentraciones de oxígeno en la disolución se obtuvieron burbujeando nitrógeno a  
distintos intervalos de tiempo. Los tubos de reacción están fabricados de cuarzo y tienen  
2 cm de diámetro interno y 25 cm de altura.

30

La concentración de CTC en disolución acuosa se determinó mediante cromatografía  
líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, utilizando un cromatógrafo de  
líquidos (Thermo-Fisher), equipado con un detector ultravioleta visible. La columna  
cromatográfica utilizada fue una Phenomenex® C18 (4.6 µm de tamaño de partícula y

4.6×150 mm). La fase móvil empleada fue 70 % de una disolución acuosa de ácido fórmico al 0.1 % v/v y 30 % de acetonitrilo en modo isocrático a un flujo de 0.5 mL min<sup>-1</sup>. La longitud de onda del detector se fijó en 360 nm.

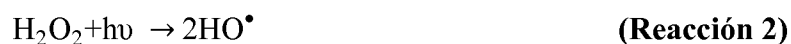
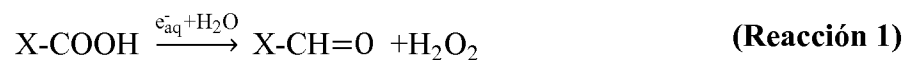
- 5 En la Figura 3 se ilustra la comparación de la capacidad de degradación de los xerogeles orgánicos frente al proceso de fotólisis directa en la fotooxidación del fármaco CTC. El porcentaje de degradación directa de CTC (en ausencia de xerogel) fue 31.3 %, después de 2 h de irradiación, y éste se potenció 1.12, 1.15, 1.10, 1.60, 1.79, 2.07, 2.18, y 1.45 veces cuando se usaron las muestras XRF, X50RuB, X100RuB, X150RuB, X200RuB, 10 X250RuB, X500RuB and X750RuB, respectivamente, comparado con la fotólisis directa.

El efecto de las condiciones experimentales en la fotodegradación de CTC se estudió para analizar el mecanismo de acción de los xerogeles en la fotodegradación tomando 15 como ejemplo la muestra X150RuB. En la Figura 4 se exponen los porcentajes de degradación de CTC para los procesos de fotodegradación en presencia del material de la invención a diversos porcentajes de oxígeno disuelto (1M y 2M, experimentos E1 y E2, respectivamente) y además en presencia de atrapadores de radicales como son los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (3M), experimento E3, y el ter-butanol (4M), experimento E4, los cuales 20 actúan como inhibidores de e<sub>aq</sub><sup>-</sup> y radicales HO<sup>•</sup>, respectivamente. De acuerdo con la información obtenida de la Figura 4, se puede indicar que el porcentaje de CTC degradado no varía con la disminución de oxígeno disuelto en la disolución, lo que descarta la vía de la formación de oxígeno singlete, la cual, según se ha demostrado en estudios previos, es la ruta de acción del RuB en fase homogénea.

25

Los resultados de la Figura 4 también revelan que la adición de atrapadores de electrones (e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) y radicales HO<sup>•</sup> redujo el porcentaje de degradación de CTC en la misma proporción. Estos resultados indican que CTC se puede degradar mediante un mecanismo radicalario que implica la participación de ambos radicales (e<sub>aq</sub><sup>-</sup> y HO<sup>•</sup>). 30 Así, de acuerdo con resultados previos obtenidos en nuestro grupo para otros sistemas, se considera que ocurre un proceso en cadena, en el cual los e<sub>aq</sub><sup>-</sup> generados en el centro de carga migran a través del material y reaccionan con los grupos carboxílicos de la superficie del xerogel generando grupos aldehído y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cual se descompone en

radicales HO<sup>•</sup> que pueden oxidar al contaminante CTC; además, el grupo aldehído puede reducirse formando alcohol y radicales HO<sup>•</sup>. Este proceso se ilustra en las Reacciones 1-3.



5

Este hecho se corroboró con el análisis XPS del xerogel antes y después de ser irradiado (ver Tablas 2 y 3, muestras X150RuB y X150RuB-I, picos 3, 5 y 7), el cual reveló una disminución del contenido en grupos carboxílicos y formación de grupos alcohólicos cuando el xerogel fue irradiado (muestra X150RuB-I).

10

| Xerogel          | Región    | Carbono 1s |                 |              |              |
|------------------|-----------|------------|-----------------|--------------|--------------|
|                  | Pico      | 1          | 2               | 3            | 4            |
|                  | FWHM (eV) | Plasmón    | $\pi$ - $\pi^*$ | O-C=O        | C=O          |
|                  |           |            | 291.5±2 (eV)    | 290.4±1 (eV) | 288.5±5 (eV) |
| <b>XRF</b>       | 1.27      | 1          | 2               | 2            | 9            |
| <b>X50RuB</b>    | 1.65      | 1          | 1               | 3            | 7            |
| <b>X100RuB</b>   | 1.69      | 2          | 2               | 7            | 12           |
| <b>X150RuB</b>   | 1.69      | 1          | 1               | 7            | 10           |
| <b>X150RuB-I</b> | 1.38      | 1          | 1               | 3            | 10           |
| <b>X750RuB</b>   | 1.37      | 1          | 1               | 3            | 12           |

**Tabla 2.** Resultados obtenidos de la deconvolución de las regiones del carbono superficial (C1s) de los espectros de XPS de los xerogeles. Los valores expuestos están dados en porcentaje atómico.

15

| Xerogel | Región    | Oxígeno 1s                |                     |              |              |
|---------|-----------|---------------------------|---------------------|--------------|--------------|
|         | Pico      | 5                         | 6                   | 7            | 8            |
|         | FWHM (eV) | C-C sp <sup>3</sup> y C-O | C-C sp <sup>2</sup> | C=O y -OH    | C=O          |
|         |           |                           | 285.7±3 (eV)        | 284.4±1 (eV) | 532.3±1 (eV) |

|                  |      |    |    |    |    |
|------------------|------|----|----|----|----|
| <b>XRF</b>       | 1.27 | 30 | 56 | 54 | 46 |
| <b>X50RuB</b>    | 1.65 | 32 | 55 | 65 | 35 |
| <b>X100RuB</b>   | 1.69 | 24 | 53 | 66 | 34 |
| <b>X150RuB</b>   | 1.69 | 21 | 61 | 64 | 36 |
| <b>X150RuB-I</b> | 1.38 | 31 | 54 | 70 | 30 |
| <b>X750RuB</b>   | 1.37 | 30 | 53 | 74 | 26 |

**Tabla 3.** Resultados obtenidos de la deconvolución de las regiones del oxígeno superficial (O1s) de los espectros de XPS de los xerogeles. Los valores expuestos están dados en porcentaje atómico.

5

### **Valores de band-gap obtenidos**

Los materiales ensayados presentan un band gap reducido que sitúa su actividad en la región de la radiación visible. En la Figura 5b se muestra la energía de band gap,  $E_g$ , para los xerogeles XRF y X150RuB, siendo los valores de  $E_g$  5.68 y 0.98 eV, respectivamente. Este marcado descenso en el valor de band gap es una consecuencia de la adición del fotosensibilizador a la estructura del xerogel. Estos resultados indican que, en contraste con el xerogel sin dopar (XRF), los xerogeles dopados con RuBpy presentan actividad en la región de la radiación visible del espectro electromagnético. Cabe destacar los pequeños valores de band gap de los materiales de la invención (inferior a 1 eV) comparados con la mayoría de los fotocatalizadores comerciales (inferior a 4 eV), lo que hacen que estos materiales puedan actuar como fotocatalizadores usando radiaciones de energías más bajas.

10

15

**REIVINDICACIONES**

1.- Material fotocatalizador que comprende un xerogel cuya fase o matriz polimérica está dopada con un sensibilizador en estado sólido.

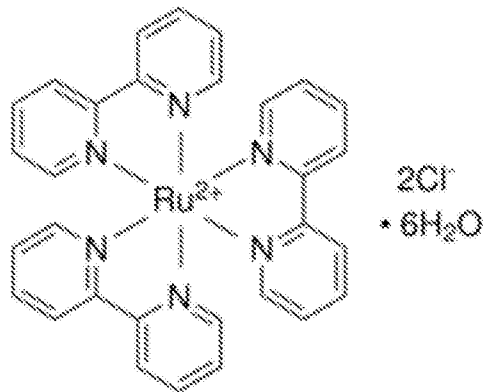
5

2.- Material según reivindicación anterior que consiste en un xerogel orgánico cuya fase o matriz polimérica está dopada con un sensibilizador en estado sólido.

3.- Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el sensibilizador es un complejo de Rutenio.

10

4.- Material según reivindicación anterior caracterizado por que el complejo de Rutenio es RuBpy (Fórmula I).



15

Fórmula I

5.- Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la concentración del sensibilizador respecto al peso total de la matriz polimérica es superior a 0.015% (p/p)

20

6.- Material, según reivindicación anterior caracterizado por que la concentración del sensibilizador respecto al peso total de la matriz polimérica está comprendido entre 0.015% y 0.075% (p/p).

25

7.- Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el sensibilizador se encuentra en forma de nanopartículas.

5 8.- Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que su energía de band-gap es inferior a 4 eV.

9.- Material según reivindicación anterior caracterizado por que su energía de band-gap es inferior inferior a 1 eV.

10 10.- Procedimiento de obtención de materiales fotocatalizadores que comprende las siguientes etapas:

- Preparar una disolución acuosa que contenga un sensibilizador.
- Añadir a la disolución acuosa obtenida en el paso anterior un compuesto fenólico y un aldehído.
- 15 - Añadir una sal metálica como catalizador de la polimerización.
- Curar el material obtenido

11.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que el sensibilizador empleado es un complejo de Rutenio.

20

12.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que el sensibilizador empleado es RuBpy (Fórmula I).

25 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 caracterizado por que la concentración de sensibilizador en la disolución acuosa está entre 10 y 1000 mg/L.

14.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que la concentración de sensibilizador en la disolución acuosa está entre 150 y 750 mg/L.

30

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 caracterizado por que la sal metálica añadida es carbonato de sodio, o acetato de manganeso, cobalto o plata.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 caracterizado por que la curación se realiza en un proceso de rampa térmica que va desde los 20°C a los 90°C durante un periodo de entre 6 y 10 días.

5 17.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que la rampa térmica es: 2 días a 25 °C, 2 días a 55 °C y 4 días a 85 °C.

10 18.- Procedimiento avanzado de reducción y/o oxidación que comprende la puesta en contacto de un material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con la suspensión que contenga los compuestos objeto de estudio bajo radiación del espectro visible y ultravioleta.

15 19.- Procedimiento de foto-degradación de compuestos orgánicos en disolución, en fase gas o líquida, que comprende la puesta en contacto de un material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con la suspensión que contenga dichos compuestos bajo radiación del espectro visible y ultravioleta.

20 20.- Procedimiento según reivindicación anterior para a la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.

25 21.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que el material empleado se encuentra en una cantidad inferior al 20 mg·L<sup>-1</sup>, preferente en una cantidad inferior o igual a 15 mg·L<sup>-1</sup>.

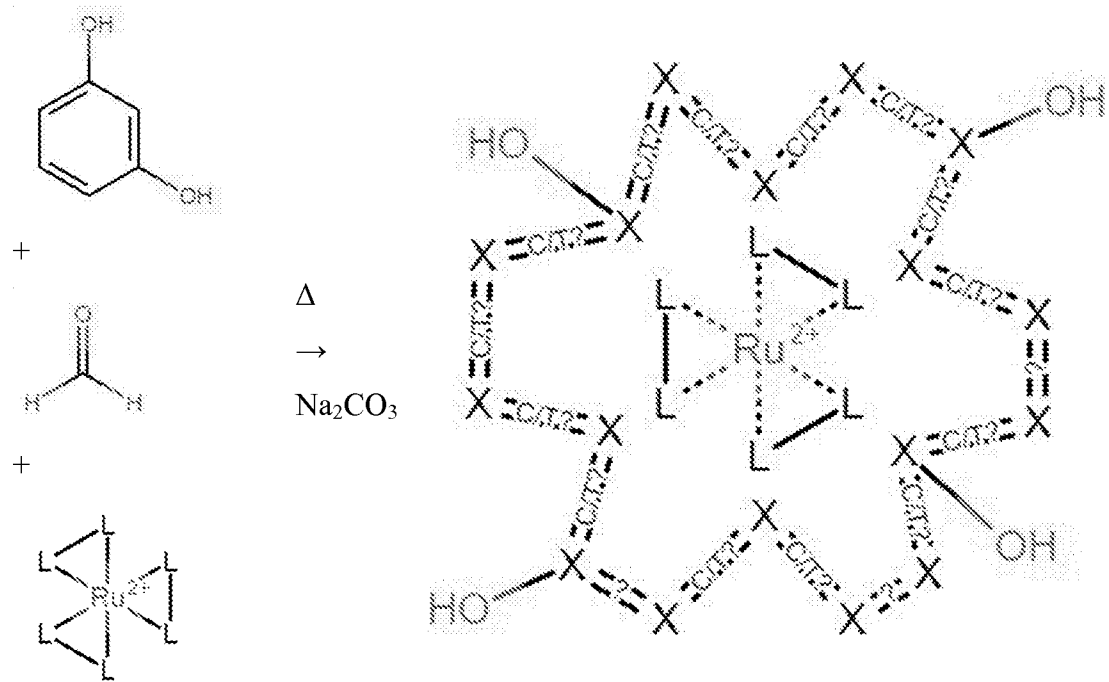


Figura 1

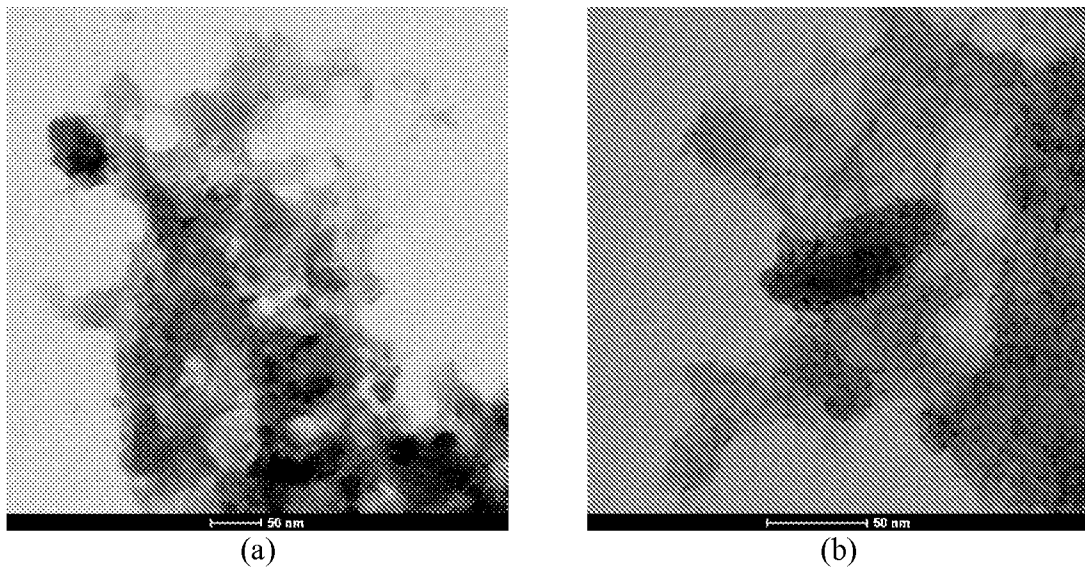


Figura 2



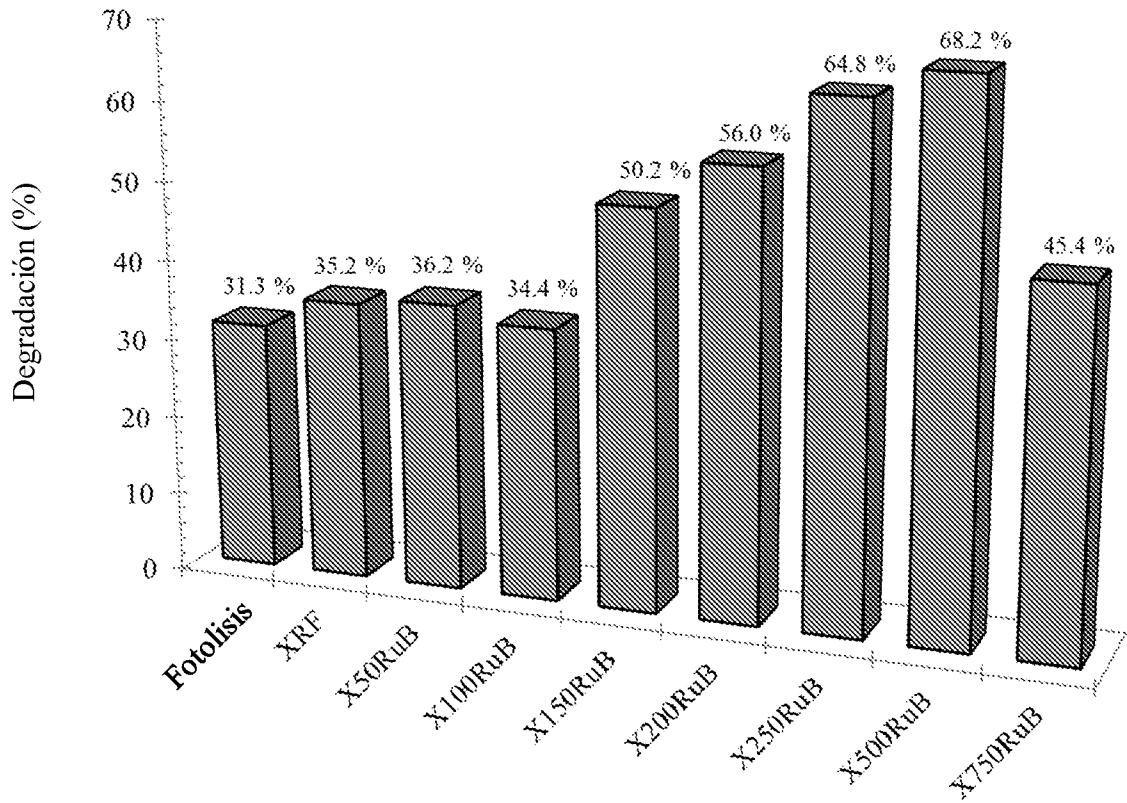


Figura 3

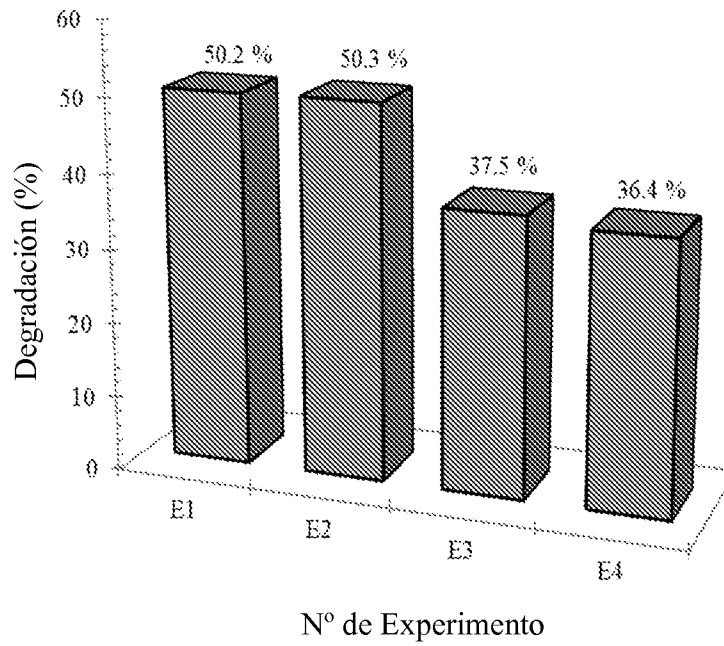


Figura 4

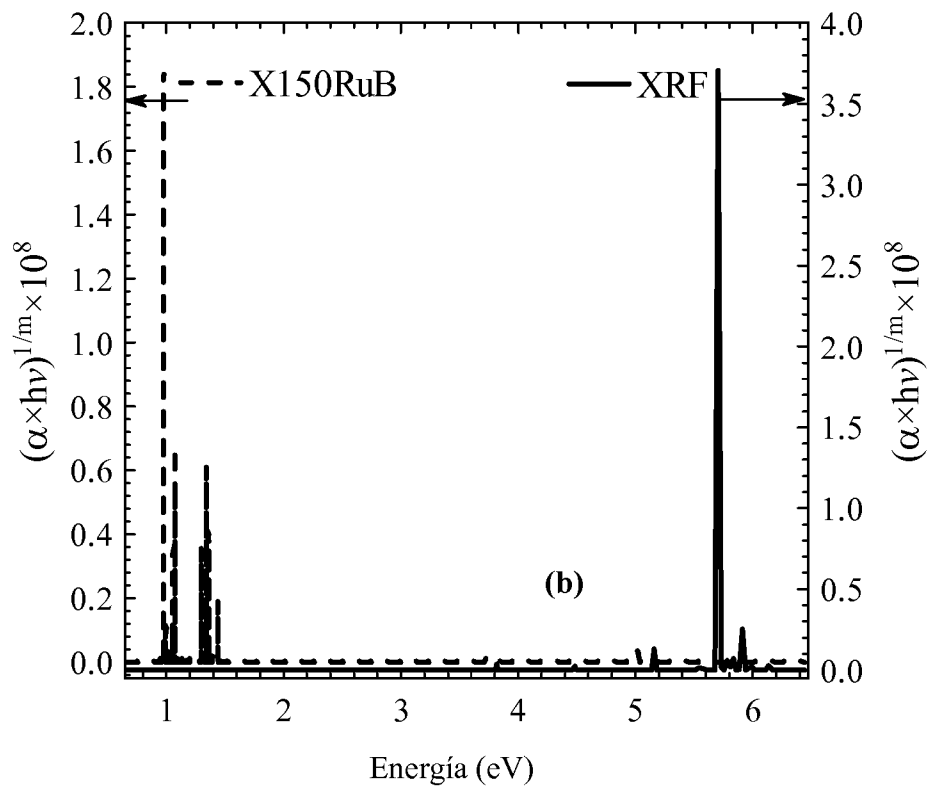
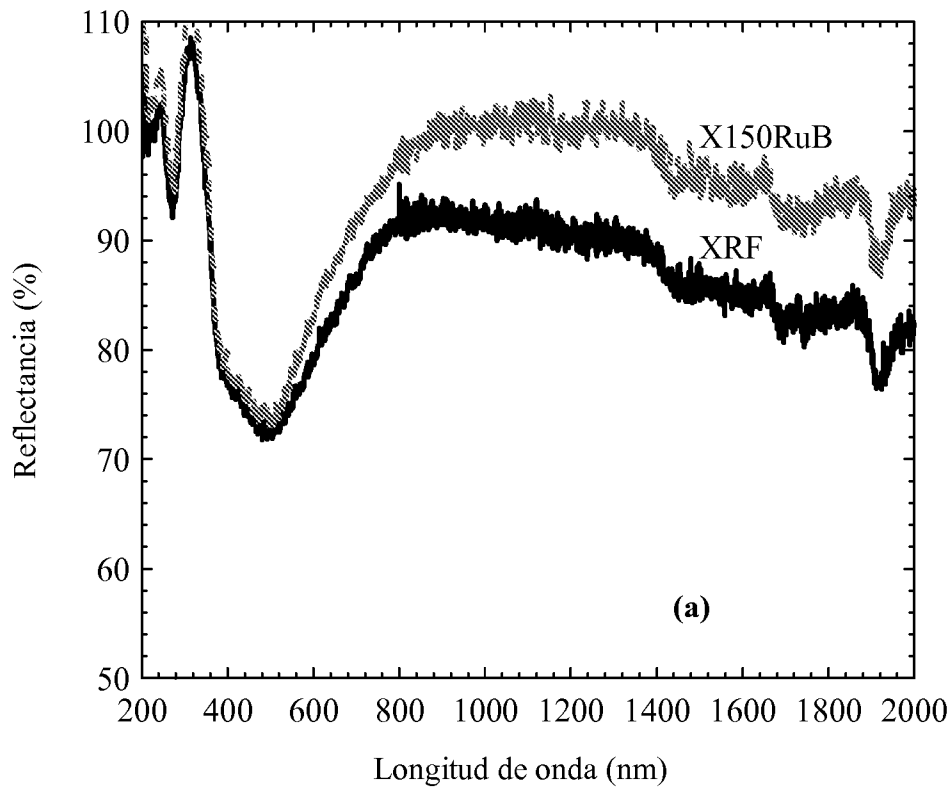


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201630442

22 Fecha de presentación de la solicitud: 11.04.2016

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         | ORELLANA-GARCIA, Francisco, et al. PHOTOACTIVITY OF ORGANIC XEROGELS AND AEROGELS IN THE PHOTODEGRADATION OF HERBICIDES FROM WATERS. . 26/07/2015, Vol. 181, Páginas 94-02 Recuperado de Internet <URL: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315300631">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315300631</a> >, <DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.07.044>. apartados 1-2.2. apartados 1-2.2.               | 1,2,5-10,18-21             |
| X         | LIN, Chuan; RITTER, James A.; POPOV, Branko N. DEVELOPMENT OF CARBON-METAL OXIDE SUPERCAPACITORS FROM SOL-GEL DERIVED CARBON RUTHENIUM XEROGELS.. 1999, Vol. 146, Páginas 3155-3160 [en línea][recuperado el 04/08/2017]. Recuperado de Internet <URL: <a href="http://jes.ecsdl.org/content/146/9/3155.short">http://jes.ecsdl.org/content/146/9/3155.short</a> >, <DOI: 10.1149/1.1392448 >. apartado Experimental. apartado Experimental.        | 1-3,5-11,13-17             |
| X         | MATSUI, Kazunori; MOMOSE, Fumitoshi.. LUMINESCENCE PROPERTIES OF TRIS (2, 2-BIPYRIDINE) RUTHENIUM (II) IN SOL-GEL SYSTEMS OF SIO2.. 18/11/1997, Vol. 9, Páginas 2588-2591 Recuperado de Internet <URL: <a href="http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970186%2B?journalCode=cmatex">http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970186%2B?journalCode=cmatex</a> >, <DOI: 10.1021/cm970186+>. apartado Experimental Section apartado Experimental Section | 1-6                        |

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  
11.08.2017

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201630442

22 Fecha de presentación de la solicitud: 11.04.2016

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         | DEVI, L. Gomathi; KUMAR, S. Girish. EXPLORING THE CRITICAL DEPENDENCE OF ADSORPTION OF VARIOUS DYES ON THE DEGRADATION RATE USING LN3+-TIO2 SURFACE UNDER UV/SOLAR LIGHT. 15/11/2012, Vol. 261, Páginas 137-146 Recuperado de Internet <URL: doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.121>, <DOI: doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.121>. apartados 2.1-4.2 apartados 2.1-4.2 | 1,8,9,18-20                |

#### 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  
11.08.2017

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
2/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J23/46** (2006.01)

**B01J21/18** (2006.01)

**C01B32/00** (2017.01)

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.08.2017

**Declaración**

|   |                       |           |
|---|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones      | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones 1-21 | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones      | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones 1-21 | <b>NO</b> |

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.

**Consideraciones:**

**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       | ORELLANA-GARCIA, Francisco, et al.. PHOTOACTIVITY OF ORGANIC XEROGELS AND AEROGELS IN THE PHOTODEGRADATION OF HERBICIDES FROM WATERS. . Vol. 181, Páginas 94-02<br>Recuperado de Internet <URL: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315300631">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315300631</a> >, <DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.07.044>                  | 26.07.2015        |
| D02       | LIN, Chuan; RITTER, James A.; POPOV, Branko N. . DEVELOPMENT OF CARBON-METAL OXIDE SUPERCAPACITORS FROM SOL-GEL DERIVED CARBON?RUTHENIUM XEROGELS.. Vol. 146, Páginas 3155-3160 [en línea][recuperado el 04/08/2017]. Recuperado de Internet <URL: <a href="http://jes.ecsdl.org/content/146/9/3155.short">http://jes.ecsdl.org/content/146/9/3155.short</a> >, <DOI: 10.1149/1.1392448 >                   | 1999              |
| D03       | MATSUI, Kazunori; MOMOSE, Fumitoshi.. LUMINESCENCE PROPERTIES OF TRIS (2, 2-BIPYRIDINE) RUTHENIUM (II) IN SOL-GEL SYSTEMS OF SiO <sub>2</sub> . Vol. 9, Páginas 2588-2591<br>Recuperado de Internet <URL: <a href="http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970186%2B?journalCode=cmatex">http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970186%2B?journalCode=cmatex</a> >, <DOI: 10.1021/cm970186+>                   | 18.11.1997        |
| D04       | DEVI, L. Gomathi; KUMAR, S. Girish. EXPLORING THE CRITICAL DEPENDENCE OF ADSORPTION OF VARIOUS DYES ON THE DEGRADATION RATE USING LN <sub>3</sub> + -TiO <sub>2</sub> SURFACE UNDER UV/SOLAR LIGHT. Vol. 261, Páginas 137-146<br>Recuperado de Internet <URL: <a href="http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.121">doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.121</a> >, <DOI: doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.121> | 15.11.2012        |

**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****NOVEDAD**

Se considera que el objeto de las reivindicaciones carece de novedad por estar comprendido en el estado de la técnica.

En el documento D01 se estudia la fotoactividad de xerogeles y aerogeles orgánicos dopados con un metal de transición (Fe, Co, o Ni) en la fotodegradación de herbicidas en agua con radiación ultravioleta. Dicho estudio comprende la preparación de geles orgánicos por policondensación de resorcinol y formaldehído en agua, la adición del acetato los acetatos de Fe, Ni o Co, respectivamente, y el uso de carbonato sódico como catalizador.

En el documento D02 se estudian las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de un material fotocatalítico que comprende un material sol-gel de SiO<sub>2</sub> y un complejo de rutenio (dicloruro de Tris-(2,2'-bipiridina) rutenio (II) (Ru(bpy))) como sensibilizador.

El documento D03 describe un material que comprende un xerogel de carbono dopado con rutenio. La síntesis del mismo comprende la mezcla de resorcinol y formaldehído en una relación (R/F) 1:2, el uso de carbonato sódico como catalizador en una relación molar resorcinol/ carbonato sódico (R/C) igual a 50, la adición de RuO<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O en distintas proporciones con respecto al resorcinol (Ru/R= 0.1, 0.05 y 0.01) y el curado del material resultante 85°C durante una semana (apartado Experimental).

El documento D04 describe un material fotocatalítico que comprende un material sol-gel de titanio dopado con un lantánido (La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> y Gd<sup>3+</sup>) cuya energía de band gap es inferior a 1eV (apartados 2.1-4.2)

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-21 son conocidas de los documentos D01-D04.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.)

**ACTIVIDAD INVENTIVA**

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-21 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)