

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 424**

21 Número de solicitud: 202130184

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.03.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.09.2022

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(50.0%)**

**Edf. José Prat, Plaza de la Universidad, nº 2
02071 Albacete (Albacete) ES;**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (40.0%) y**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (10.0%)

72 Inventor/es:

LUNA SANGUINO, Gema;

FARALDOS IZQUIERDO, M^a Soledad;

BAHAMONDE SANTOS, Ana M^a;

TOLOSANA MORANCHEL, Álvaro;

GONZÁLEZ VELÁZQUEZ, Viviana Jehová;

VÁZQUEZ-FERNÁNDEZ PACHECO, Ester y

VILLAJOS ESPINOSA, Beatriz

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **NANOCOMPOSITES DE TITANIO Y GRAFENO PARA TRATAMIENTO DE AGUAS**

57 Resumen:

Nanocomposites de titanio y grafeno para tratamiento de aguas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de fotocatalizadores híbridos o nanocomposites constituidos por nanopartículas de óxido de titanio y grafeno de pocas capas (del inglés *few-layer graphene*, FLG), con propiedades catalíticas para fotodegradar contaminantes orgánicos en disoluciones acuosas. Esta invención se encuadra perfectamente dentro de los sectores de la química y la tecnología química, y pertenece al campo de la ingeniería ambiental, concretamente su aplicación consistirá en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con herbicidas y pesticidas.

ES 2 922 424 A1

DESCRIPCIÓN**NANOCOMPOSITES DE TITANIO Y GRAFENO PARA TRATAMIENTO DE AGUAS**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de fotocatalizadores híbridos o nanocomposites constituidos por nanopartículas de óxido de titanio y grafeno de pocas capas (del inglés *few-layer graphene*, FLG), con propiedades catalíticas para fotodegradar contaminantes orgánicos en disoluciones acuosas. Esta invención se encuadra perfectamente dentro de los sectores de la
10 química y la tecnología química, y pertenece al campo de la ingeniería ambiental, concretamente su aplicación consistirá en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con herbicidas y pesticidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El proceso de la reacción de foto-oxidación catalítica está basado en la excitación de un sólido-catalítico (normalmente un semiconductor como es el dióxido de titanio (TiO_2) de banda ancha), mediante absorción de luz de distintas longitudes de onda. El TiO_2 ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador estándar debido a su alta actividad, bajo coste, buena estabilidad frente a la foto-corrosión (estabilidad fotoquímica), y sobre
20 todo por su excelente comportamiento fotocatalítico en comparación con otros semiconductores. Sin embargo, como consecuencia de su elevado band-gap (3.0-3.2 eV, equivalente a $\lambda < 400\text{nm}$), la energía del espectro solar aprovechable por el dióxido de titanio en fotocatálisis solar alcanza en términos cuantitativos, alrededor del 5%, lo cual obliga al desarrollo de distintas estrategias para mejorar las propiedades del TiO_2
25 para su aplicación en procesos fotocatalíticos con luz solar.

Entre las alternativas más implantadas destacan, desde el dopaje del TiO_2 con otros metales, hasta su combinación con otros materiales para obtener catalizadores híbridos o nanocomposites con mayor fotoeficiencia en el rango UV-visible del espectro solar.
30 En este contexto, recientemente se está considerando al grafeno como uno de los materiales más interesantes y eficientes para la obtención de fotocatalizadores híbridos dado que presenta excelentes propiedades, entre las que caben destacar su elevada área superficial ($2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), una estructura muy flexible, alta transparencia, elevada movilidad electrónica a temperatura ambiente ($200,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$), una buena
35 conductividad térmica (5000 W/mK), importantes propiedades mecánicas y excelente transmitancia óptica. La unión del grafeno con partículas sólidas de un semiconductor

como el TiO_2 introduce mejoras significativas en la separación de cargas, reduce considerablemente la recombinación del par electrón-hueco fotogenerado, aumenta el área superficial del catalizador y genera una mayor cantidad y calidad de centros de adsorción.

5

Distintos tipos de materiales híbridos de grafeno- TiO_2 han sido desarrollados y estudiados en la bibliografía científica hasta la fecha para su aplicación en procesos fotocatalíticos, que van desde la simple mezcla física o sonicación de ambos materiales, el crecimiento in situ del grafeno sobre las propias partículas de TiO_2 , su síntesis a través de procesos sol-gel, deposición en fase líquida, etc., hasta métodos de preparación basados en síntesis hidrotermal o solvotermal para obtener generalmente sistemas híbridos basados en TiO_2 y óxidos de grafeno (GO) u óxidos de grafeno reducido (rGO). Las metodologías de preparación de composites de TiO_2 con GO/rGO utilizan, por tanto, las mismas rutas de síntesis de catálisis clásicas, con la incorporación de los componentes (precursores de TiO_2 y GO) en los pasos iniciales, seguidas de procedimientos sol-gel y/o reacción hidro/solvotermal para completar la formación del compuesto híbrido TiO_2 -rGO, donde la reducción del óxido de grafeno que facilitaría y aumentaría la movilidad de los electrones fotogenerados, se puede llevar a cabo mediante procedimientos físicos, reactivos redox tradicionales, con la consiguiente generación de residuos ácidos altamente tóxicos.

10
15
20

Por ello, actualmente se están llevando a cabo distintas estrategias para alcanzar nuevos nanocomposites optimizados de titanio-grafeno, por un lado, mediante nuevas síntesis de grafeno más seguras, ecológicas y con menor generación de residuos a través del uso de agentes reductores naturales o biocompatibles, y, por otro lado, para mejorar la interacción y formación de enlaces Ti-C y /o Ti-O-C entre el TiO_2 y el grafeno, y conseguir así un buen catalizador híbrido de grafeno- TiO_2 .

25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

30

A partir de una metodología de preparación de nanocomposites de grafeno decorados con nanopartículas de TiO_2 mediante síntesis mecanoquímica se alcanza un procedimiento para la fabricación de fotocatalizadores híbridos o nanocomposites de la presente invención.

35

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanocomposites de TiO_2 y grafeno caracterizado por que comprende las siguientes etapas

- 5 a) exfoliar mecánicamente grafito moliendo en un molino de bolas de grafito junto con melamina en una relación en peso de 1:3 respectivamente a una velocidad de entre 75 rpm y 125 rpm durante un tiempo de entre 20 min y 40 min, realizando cada intervalo de entre 2 min y 5 min una inversión de giro;
- 10 b) lavar el producto obtenido en la etapa (a) con agua a una temperatura de entre 60°C y 80°C ;
- c) mezclar isopropóxido de titanio con un alcohol de bajo punto de ebullición y cadena corta de entre 1 y 5 carbonos, preferiblemente el etanol, en presencia de una disolución acuosa salina, preferiblemente el KCl, entre el 0,2 y el 1,0% en volumen;
- 15 d) sonicar el producto obtenido en la etapa (c) y posteriormente lavar, al menos una vez con agua mediante diálisis, el precipitado obtenido y secar mediante liofilización durante un tiempo de entre 65 h y 80 h en vacío a una temperatura de entre 70°C y 90°C ;
- e) mezclar en molino planetario el producto obtenido en la etapa (b) y un porcentaje en peso de entre 0,05% y 2% del producto de la etapa (d); y
- 20 f) sonicar el producto obtenido en la etapa (e) y liofilizar a una temperatura de entre 70 y 90°C en vacío durante un tiempo de entre 60 min y 80 min.

Entre las principales ventajas que aporta esta nueva metodología de síntesis respecto al estado actual de la técnica caben destacar: (1) se trata de un procedimiento más sencillo y sostenible al partir directamente de nanopartículas de TiO_2 y grafeno de pocas capas; (2) el partir directamente de grafeno de pocas capas (preparado siguiendo una metodología medioambientalmente benigna), y no de óxido de grafeno (GO) o reducido (rGO), como es habitual en los distintos nanocomposites de titanio-grafeno obtenidos para el tratamiento de aguas, se evita la generación de mayor cantidad de residuos peligrosos como los que se obtienen durante la síntesis del GO/rGO a partir de grafito, con importantes cantidades de ácidos y disolventes, además de las correspondientes aguas contaminadas por lavados; (3) reducción considerable no solo de los tiempos de síntesis, sino también del consumo total de potencia energética, al obtener los correspondientes nanocomposites de óxido de titanio y grafeno mediante agitación

25

30

35

mecánica en un molino planetario a temperatura de entre 10°C y 30°C; (4) sencillez del procedimiento de síntesis en distintas etapas consecutivas fácilmente reproducibles, evitando las etapas clásicas de preparación de catalizadores a partir de distintos precursores, ciclos de lavado, secado y calcinación térmica, etc. (5) Una mejora sinérgica de las propiedades fotocatalíticas del nanocomposite final seleccionado de óxido de titanio-grafeno frente a las mezclas físicas de los mismos, (6) el cual con solo un 0.5% en peso de grafeno FLG alcanzó una significativa mejora de la reducción de la contaminación por pesticidas en agua; y (7) destaca la alta estabilidad de este tipo de fotocatalizadores en el medio, y su fácil recuperación por sedimentación.

10

En una realización preferida del procedimiento la mezcla realizada mediante síntesis mecanoquímica en molino planetario de la etapa (e) es entre un porcentaje en peso de entre 0,1% y 1% del producto de la etapa (d) respecto del producto de la etapa (b), preferiblemente de entre 0,4% y 0,6% en peso.

15

En otra realización preferida del procedimiento, la mezcla mecánica de la etapa (e) se realiza en un molino planetario con bolas de acero inoxidable durante un tiempo de entre 10 y 20 minutos y a una velocidad de entre 80 rpm y 120 rpm.

20

Un segundo aspecto de la invención es un nanocomposite obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Un tercer aspecto de la invención es un nanocomposite caracterizado por que comprende

25

- grafeno de pocas capas en un porcentaje en peso de entre 0,05% y 2%; y
- nanopartículas de TiO₂ de un tamaño de diámetro de entre 2 nm y 30 nm;

30

donde las nanopartículas están depositadas sobre la superficie del grafeno de pocas capas, donde en el espectro Raman, realizado en un equipo Renishaw InVia Reflex, equipado con un láser de longitud de onda de 532 nm con una densidad de potencia por debajo de 1 mW μm⁻², muestra una banda Eg con un máximo en torno a 160 cm⁻¹ del espectro Raman.

35

La interacción de TiO₂ y el grafeno de pocas capas (FLG, en sus siglas en inglés, *Few*

Layers Graphene) se confirma con la presencia siempre de la banda Eg en torno a los 160 cm^{-1} del espectro Raman con un pico estrecho y simétrico indicativo de dominios cristalinos grandes. Donde dichos espectros Raman se midieron en un equipo Renishaw InVia Reflex, equipado con un láser de longitud de onda de 532 nm con una densidad de potencia por debajo de $1\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ para evitar efectos de calor, con 30 espectros resultantes por cada muestra en distintos puntos de la misma, lo que confirma dicha interacción por todo el nanocomposite descrito anteriormente.

En una realización preferida del nanocomposite, con un porcentaje en grafeno de pocas capas entre 0,4% y el 1,1% y donde el pico es simétrico y cuya anchura a media altura del pico de la banda Raman con el máximo en torno al 160 cm^{-1} es de entre 20 cm^{-1} y 30 cm^{-1} , y más preferiblemente el porcentaje en grafeno de pocas capas es entre el 0,4 y el 0,6%, para los que se obtuvieron los mejores resultados de reducción de materia orgánica en el medio de reacción, como consecuencia de la presencia de un porcentaje de carbono grafitico superficial de en torno al 2%, según las medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). En este intervalo de porcentajes de FLG en el nanocomposite, además, se ha observado una importante interacción entre las nanopartículas de TiO_2 y el FLG a partir del análisis de los espectros Raman, como se ha indicado anteriormente, por su mayor simetría y cada vez la banda más estrecha, así como un mayor tamaño de partícula cristalina en las nanopartículas de TiO_2 . Contenidos superiores al 0,6% de FLG en el nanocomposite dieron lugar a una reducción apreciable de la fotoactividad catalítica, y todavía más acusada por encima de contenidos de 1,1% de FLG.

En dicho rango, el material nanocomposite alcanza a las 5 horas de reacción un 57,5% de conversión molar del carbono orgánico total (COT) y eliminación de más del 98% de los pesticidas en disolución isoproturón, alacloro y pirimetanil, y más de un 88% del metomilo.

En otra realización preferida del nanocomposite el tamaño de las nanopartículas de TiO_2 es de entre 3 nm y 17 nm, lo que asegura que la relación carga de catalizador a superficie expuesta a la luz sea suficiente para conseguir condiciones fotocatalíticas satisfactorias.

Un cuarto aspecto de la presente invención es el uso del nanocomposite descrito

anteriormente como fotocatalizador híbrido.

Entre las principales ventajas que hacen que el proceso fotocatalítico sea aplicable al tratamiento de efluentes acuosos contaminados con materia orgánica, merece destacar
5 que se lleva a cabo en condiciones ambientales, tanto de presión como de temperatura, con el consiguiente ahorro energético que esto conlleva; dando lugar a la oxidación completa de contaminantes a CO₂ y H₂O, donde la energía necesaria para foto-excitar el fotocatalizador puede obtenerse directamente del sol. Además, hay que tener en cuenta que una de las principales ventajas que presenta la introducción del grafeno en
10 este tipo de fotocatalizadores es un aumento considerable de su fotoeficiencia bajo irradiación con luz visible. Esta forma de operar, sumada a la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, que además de ser económica y ecológica, es una fuente sensible de luz, le otorga al proceso fotocatalítico un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo un claro ejemplo de tecnología
15 medioambiental sostenible.

En una realización preferida del uso del nanocomposite como fotocatalizador de reacciones de foto-oxidación.

20 La utilización a una longitud de onda en el rango entre 365 nm y 780 nm como fuente primaria de energía ecológica le otorga al proceso fotocatalítico un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo un claro ejemplo de tecnología medioambiental sostenible. Además, los contaminantes tipo herbicidas/pesticidas se caracterizan por ser difícilmente biodegradables mediante tratamientos biológicos
25 convencionales mientras que su eliminación por foto-oxidación catalítica es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocátalisis, ya que se trata de soluciones o suspensiones multi-componentes relativamente diluidas y con volúmenes determinados, que pueden recircularse hasta conseguir una mineralización completa de la materia orgánica existente en el medio.

30 Otra realización más preferida del uso del nanocomposite es como fotocatalizador eficiente en la eliminación de pesticidas donde los pesticidas son seleccionados de entre isoproturón, alacloro, metomilo, pirimetanil y cualquier combinación de los anteriores. En una realización aún más preferida los pesticidas tienen una concentración de entre
35 5 mg·L⁻¹ y 10 mg·L⁻¹.

Se ha demostrado que los nanocomposites de la presente invención degradan y prácticamente eliminan isoproturón, alacloro y pirimetanil a las 5 horas de reacción.

5 En otra realización preferida del uso del nanocomposite como catalizador para la fotodegradación catalítica de compuestos fenólicos, entre otros fenoles, nitrofenoles o clorofenoles, y pesticidas o herbicidas en disoluciones acuosas mediante aplicación de una radiación con una longitud de onda en el rango entre 365 nm y 780 nm.

10 Un quinto aspecto de la presente invención es un procedimiento de fotodegradación de pesticidas que comprende:

- a) poner en contacto el nanocomposite descrito anteriormente en una disolución acuosa; y
- b) aplicar una radiación a la disolución de la etapa (a) con una longitud de onda en el rango entre 365 nm y 780 nm.

15

En una realización preferida del procedimiento de fotodegradación, el tiempo de irradiación es de entre 300 min y 550 min.

20 En otra realización preferida del procedimiento de fotodegradación, las condiciones de presión son de entre 90000 Pa y 140000 Pa.

En otra realización preferida del procedimiento de fotodegradación, las condiciones de temperatura son de entre 10°C y 40°C.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende
30 que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 **Fig. 1.** Banda Eg (160 cm^{-1}) del Espectro Raman de los nanocomposites híbridos TiO_2 -FLG.

Fig. 2. Evolución de pesticidas y carbono orgánico total (COT) a lo largo de la fotodegradación de la mezcla de pesticidas con el nanocomposite TiO₂-FLG 0,5%.

EJEMPLOS

5

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1

Ejemplo de obtención del nanocomposite.

10 Primero, obtener un grafeno de pocas capas (FLG) mediante exfoliación mecánica de grafito por molienda en un molino de bolas de grafito junto con melamina en una relación en peso de 1:3 respectivamente, a una velocidad de entre 75 rpm y 125 rpm durante un tiempo de entre 20 min y 40 min, realizando una inversión de giro cada 3 minutos y lavar el producto obtenido con agua a una temperatura de 70°C.

15

A continuación, se preparan las nanopartículas de dióxido de titanio. Éstas, se obtienen a partir de la hidrólisis alcohólica del isopropóxido de titanio con etanol, en presencia de KCl. A continuación, y después de distintas etapas que incluyen sonicación, lavados con agua mediante diálisis, y liofilización durante 72 h a 80°C en vacío, se obtienen las nanopartículas de TiO₂ en polvo.

20

Por último, se preparan los nanocomposites de grafeno FLG con nanopartículas de TiO₂. Se mezclan las nanopartículas de TiO₂, previamente ya preparadas en el paso anterior, con la cantidad correspondiente de grafeno FLG, en un frasco de zirconia inoxidable que contiene 15 bolas de zirconia. Posteriormente la mezcla, así preparada, se lleva a un molino planetario durante 30 minutos. A continuación, se recuperan las nanopartículas de TiO₂-FLG mediante sonicación y se liofiliza a 80°C en vacío (0,005 mbar) durante 72 horas, para obtener el nanocomposite de titanio-grafeno FLG en polvo.

25

En la figura 1, se observa la interacción de TiO₂ y el grafeno de pocas capas (FLG) se confirma en la banda Eg en torno a los 160 cm⁻¹ del espectro Raman con un pico estrecho y simétrico indicativo de dominios cristalinos grandes, siendo la anchura a media altura de dicha banda para el material con un 0,5% de FLG de 25,48 cm⁻¹, y del material con un 1% de FLG de 29,28 cm⁻¹. La anchura a media altura del pico de la banda Eg que presenta el Raman para los materiales por debajo de 0,4% de FLG y por encima de 1,1% es de entre 70 cm⁻¹ y 80 cm⁻¹, para los que existe menos interacción entre las nanopartículas de TiO₂ y el FLG, y cuya dominio cristalino también es menor,

35

resultando una actividad catalítica, aunque presente, inferior.

Ejemplo 2

Los estudios de fotodegradación catalítica de los distintos nanocomposites preparados según el ejemplo 1, se llevan a cabo en un fotorreactor de mezcla perfecta (tipo *slurry*) a escala de laboratorio, rodeado de 10 lámparas fluorescentes como fuente de radiación externa en un intervalo de longitudes de onda entre 365 nm y 780 nm. La composición de la mezcla de pesticidas seleccionados fue: [isoproturón] = [alacoloro] = [metomilo] = [pirimetanil] = 5,0 mg·L⁻¹.

Se prepararon varios nanocomposites de TiO₂-Grafeno FLG, con distintas relaciones másicas TiO₂-Grafeno FLG (desde 0% hasta un 1% en peso de nanopartículas de TiO₂ respecto al grafeno FLG). Para seleccionar el fotocatalizador óptimo se llevó a cabo un estudio comparativo de todos los nanocomposites sintetizados en la fotodegradación catalítica de la mezcla de pesticidas seleccionada, cuyos resultados de actividad fotocatalítica vienen resumidos en la siguiente tabla, donde se dan los valores de la conversión molar obtenida para cada uno de los pesticidas estudiados, junto con la de carbono orgánico total (COT), que da idea de la carga orgánica residual que hay en el medio de reacción, a las 5 horas de reacción.

Tabla 1.- Conversiones molares de los pesticidas y del carbono orgánico total (COT) después de 5 horas de irradiación en la fotodegradación catalítica de la mezcla de pesticidas seleccionada, en la serie de nanocomposites de grafeno decorados con nanopartículas de TiO₂ obtenidos mediante síntesis mecanoquímica.

Fotocatalizador Híbrido	X _{Isoproturón} (%)	X _{Alacoloro} (%)	X _{Metomilo} (%)	X _{Pirimetanil} (%)	X _{COT} (%)
TiO ₂ -Grafeno FLG 0 %	99,7	93,8	74,8	96,4	40,9
TiO ₂ -Grafeno FLG 0,10 %	94,1	87,6	74,1	98,0	42,4
TiO ₂ -Grafeno FLG 0,25%	98,1	98,7	82,6	100	40,8
TiO ₂ -Grafeno FLG 0,50 %	99,9	98,2	88,8	100	57,5
TiO ₂ -Grafeno FLG 1,0 %	91,7	96,3	85,8	97,9	40,6

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que prácticamente todos los nanocomposites estudiados degradan y prácticamente eliminan isoproturón, alacloro y pirimetanil a las 5 horas de reacción, mientras que se observan diferencias importantes en la fotodegradación de metomilo, especialmente en los fotocatalizadores con menor
5 proporción de grafeno FLG en su composición, con conversiones cerca del 74%.

Como en el caso de cualquier proceso de oxidación, durante la fotodegradación de la mezcla de pesticidas estudiada, se generan distintos intermedios que son los responsables de la concentración residual final de materia orgánica detectada en el
10 medio de reacción, medida como conversión de carbono orgánico total (X_{COT}), que en definitiva es el parámetro que determina la evolución de la foto-oxidación de los pesticidas hasta su mineralización final.

Del estudio comparativo de toda esta serie se puede concluir que el fotocatalizador
15 híbrido sintetizado con un 0,5% en peso de Grafeno-FLG es el que ha dado lugar a los mejores resultados, tanto en la eliminación de la mezcla de pesticidas estudiada como de la conversión de materia orgánica total, alcanzando a las 5 horas de reacción un 57,5% de conversión molar de COT.

20 **Ejemplo 3**

Para analizar el comportamiento de este nanocomposite híbrido seleccionado, TiO_2 -Grafeno FLG 0,5%, en la fotodegradación de la mezcla de pesticidas estudiada se ha llevado a cabo un experimento de larga duración de nueve horas de reacción. Estos resultados están reflejados en la Figura 2, donde se puede apreciar que todos los
25 pesticidas fueron completamente foto-oxidados a los 350 minutos de irradiación, y aproximadamente un 82% de conversión de materia orgánica residual fue detectada en el medio de reacción tras 9 horas de irradiación.

Ejemplo 4

30 Para comparar el efecto de del nanocomposite hibrido sintetizado en el molino planetario con mezclas físicas, se prepararon otros dos nanocomposites, con la misma composición del seleccionado (TiO_2 -Grafeno FLG 0,5%). Primero, se mezclaron las nanopartículas de TiO_2 con la cantidad correspondiente de grafeno mediante mezcla física en mortero, obteniendo el material hibrido: TiO_2 +Grafeno FLG 0,50%-mortero. En
35 segundo lugar, se mezclaron las nanopartículas de TiO_2 y el grafeno FLG mediante

sonicación, obteniendo el material denominado, TiO₂+Grafeno FLG 0,50%-sonicado. En la siguiente Tabla, vienen resumidos los resultados del estudio comparativo de la fotodegradación catalítica de la mezcla de pesticidas seleccionada de estos tres nanocomposites, donde vienen tabulados los valores de la conversión molar obtenida para cada uno de los pesticidas, junto con la de carbono orgánico total (COT), que da idea de la carga orgánica residual que queda en el medio de reacción, después de las 5 horas de reacción.

Tabla 2.- Conversiones molares de los pesticidas y de carbono orgánico total (COT) después de 5 horas de irradiación en la fotodegradación catalítica de la mezcla de pesticidas seleccionada, con tres fotocatalizadores de TiO₂ con un 0,50% de FLG y preparados por tres metodologías distintas.

Fotocatalizador Híbrido	X_{Isoproturón} (%)	X_{Alacloro} (%)	X_{Metomilo} (%)	X_{Pirimetanil} (%)	X_{COT} (%)
TiO ₂ -Grafeno FLG 0,50 %- síntesis mecanoquímica	99,9	98,2	88,8	100	57,5
TiO ₂ +Grafeno FLG 0,50 %-mortero	87,7	85,9	65,8	90,6	36,9
TiO ₂ -Grafeno FLG 0,50 %-sonicado	91,4	88,8	76,0	94,8	46,7

Se observa claramente que los dos nanocomposites obtenidos por mezcla física mediante mortero o sonicación no degradan totalmente ninguno de los pesticidas estudiados: isoproturón, alacloro, pirimetanil y metomilo, y alcanzan, en ambos casos, menores conversiones de carbono orgánico total (X_{COT}) a las 5 horas de reacción que el nanocomposite preparado por síntesis mecanoquímica en el molino planetario (TiO₂-Grafeno FLG 0,5%).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de nanocomposites de TiO_2 y grafeno caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) exfoliar mecánicamente grafito moliendo en un molino de bolas de grafito junto con melamina en una relación en peso de 1:3 respectivamente a una velocidad de entre 75 rpm y 125 rpm durante un tiempo de entre 20 min y 40 min, realizando cada intervalo de entre 2 min y 5 min una inversión de giro;
 - 10 b) lavar el producto obtenido en la etapa (a) con agua a una temperatura de entre 60°C y 80°C ;
 - c) mezclar isopropóxido de titanio con un alcohol de bajo punto de ebullición y cadena corta de entre 1 y 5 carbonos, preferiblemente el etanol, en presencia de una disolución acuosa salina, preferiblemente el KCl, entre 15 el 0,2 y el 1,0 % en volumen;
 - d) sonicar el producto obtenido en la etapa (c) y posteriormente lavar, al menos una vez con agua mediante diálisis, el precipitado obtenido y secar mediante liofilización durante un tiempo de entre 65 h y 80 h en vacío a una temperatura de entre 70°C y 90°C ;
 - 20 e) mezclar en molino planetario el producto obtenido en la etapa (b) y un porcentaje en peso de entre 0,05% y 2% del producto de la etapa (d); y
 - f) sonicar el producto obtenido en la etapa (e) y liofilizar a una temperatura de entre 70 y 90°C en vacío durante un tiempo de entre 60 min y 80 min.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la mezcla de la etapa (e) es entre un porcentaje en peso de entre 0,1% y 1% del producto de la etapa (d) respecto del producto de la etapa (b), preferiblemente de entre 0,4% y 0,6% en peso.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la mezcla 30 mecánica de la etapa (e) se realiza en un molino planetario con bolas de zirconia durante un tiempo de entre 10 y 20 minutos y a una velocidad de entre 80 rpm y 120 rpm.
4. Un nanocomposite de TiO_2 y grafeno obtenido mediante el procedimiento de 35 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un nanocomposite de TiO_2 y grafeno descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende
- grafeno de pocas capas en un porcentaje en peso de entre 0,1% y 2%; y
 - nanopartículas de TiO_2 de un tamaño de diámetro de entre 2 nm y 50 nm;
- donde las nanopartículas están depositadas sobre la superficie del grafeno de pocas capas, donde en el espectro Raman, realizado en un equipo equipado con un láser de longitud de onda de 532 nm con una densidad de potencia por debajo de $1 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, muestra una banda E_g con un máximo en torno a 160 cm^{-1} del espectro Raman.
6. Nanocomposite según la reivindicación 5, donde el porcentaje en peso en grafeno de pocas capas es de entre 0,4% y el 1,1% y donde el pico es simétrico y cuya anchura a media altura del pico de la banda Raman con el máximo en torno al 160 cm^{-1} es de entre 20 cm^{-1} y 30 cm^{-1} .
7. Nanocomposite según la reivindicación 6, donde el porcentaje en peso en grafeno de pocas capas es de entre 0,4% y 0,6%.
8. Nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde el tamaño de las nanopartículas de TiO_2 es de entre 3 nm y 17 nm.
9. Uso del nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 como fotocatalizador híbrido.
10. Uso del nanocomposite según la reivindicación 9 como fotocatalizador de reacciones de foto-oxidación.
11. Uso del nanocomposite según la reivindicación 10 como fotocatalizador eficiente en la eliminación de pesticidas.
12. Uso del nanocomposite según la reivindicación 11, donde los pesticidas son seleccionados de entre isoproturón, alacloro, metomilo, pirimetanil y cualquier combinación de los anteriores.

13. Uso del nanocomposite según la reivindicación 12, donde los pesticidas tienen una concentración de entre $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 5 14. Uso del nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, mediante aplicación de una radiación con una longitud de onda de entre 365 nm y 780 nm.
- 10 15. Procedimiento de fotodegradación de pesticidas que comprende:
a) poner en contacto el nanocomposite descrito según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 en una disolución acuosa; y
b) aplicar una radiación a la disolución de la etapa (a) con una longitud de onda de entre 365 nm y 780 nm.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el tiempo de irradiación es de entre 300 min y 550 min.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, donde las condiciones de presión son de entre 90000 Pa y 140000 Pa.
- 20 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde las condiciones de temperatura son de entre 10°C y 40°C .

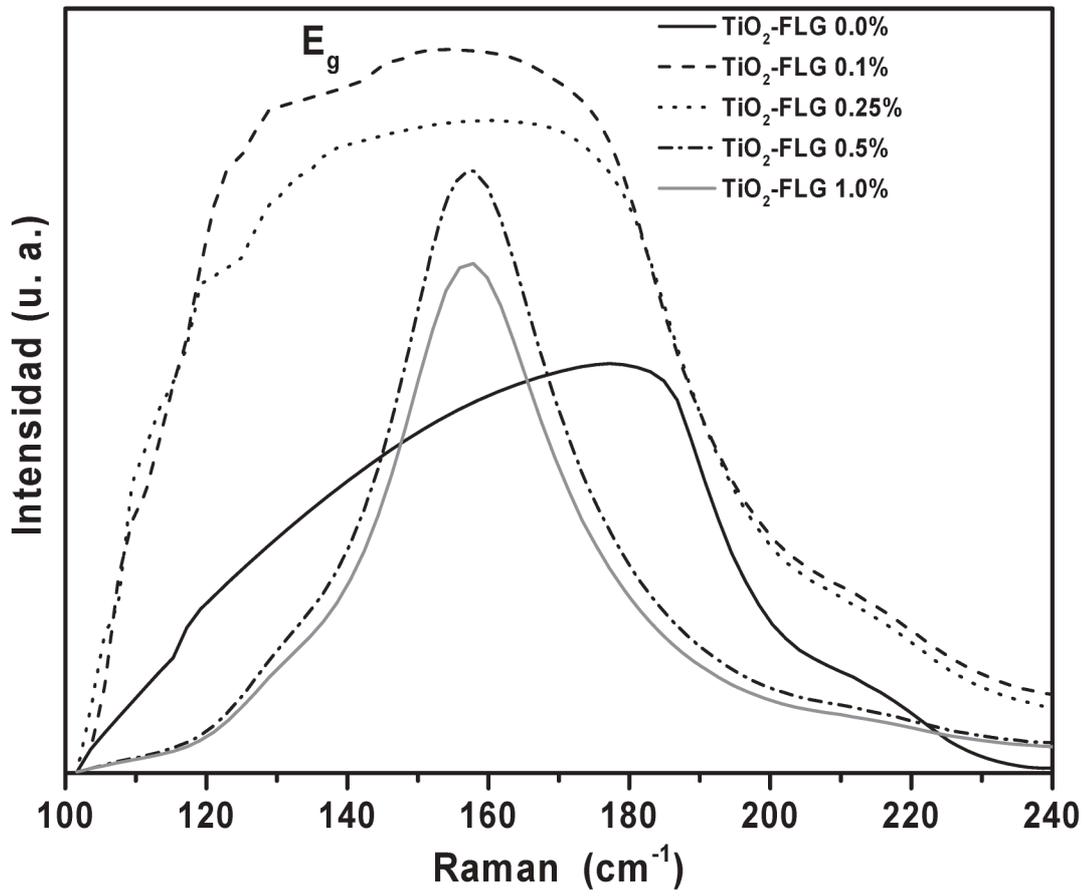


Fig. 1

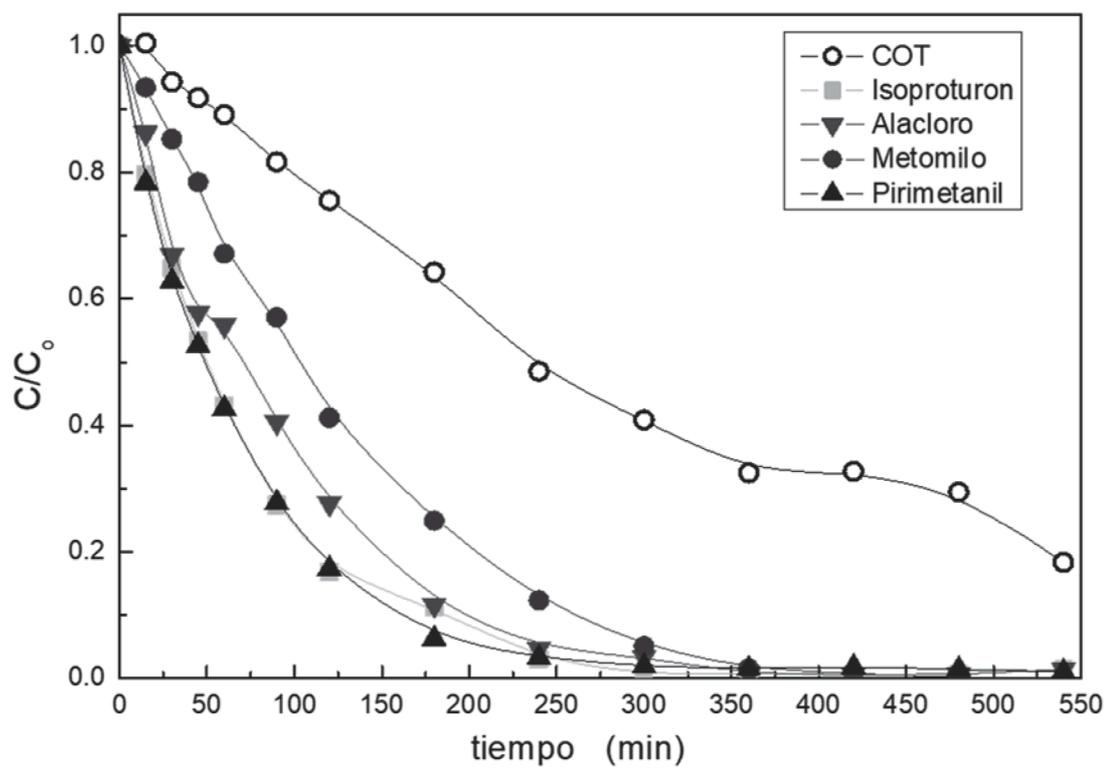


Fig. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

② N.º solicitud: 202130184

② Fecha de presentación de la solicitud: 03.03.2021

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **B01J21/06** (2006.01)
B01J21/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 3216771 A1 (TECHNION RES & DEV FOUNDATION et al.) 13/09/2017, párrafos [0148]-[0153], [0021], [0024], [0051], [0082].	1-10,14
Y		11-13,15-18
Y	LUNA-SANGUINO, G., et al., Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO ₂ -rGO nanocomposites at pilot plant scale, Science of the Total Environment, 20/06/2020, Vol. 737, páginas 140286; apartados: "Solar photocatalytic activity studies at pilot-plant scale" y "Results and discussion".	11-13,15-18
A	GUIDETTI, G., et al., Photocatalytic activity of exfoliated graphite-TiO ₂ nanoparticle composites, Nanoscale, 2019, Vol. 11, páginas 19301-19314; resumen; apartado: "Results and Discussion".	1-18
A	LEON, V., et al., Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine, Chem. Commun., 2011, Vol. 47, páginas 10936-10938; esquema 1, tabla 1, figs. 3 y 4.	1-8
A	CN 108160064 A (SHANGHAI INST CERAMICS CAS) 15/06/2018; resumen; ejemplos.	1-18
A	WO 2018101044 A1 (UNIV YAMAGATA NAT UNIV CORP) 07/06/2018; resumen.	1-18

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 n.º:

Fecha de realización del informe
10.12.2021

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

B01J

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, NPL, XPESP