

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 207**

21 Número de solicitud: 202230020

51 Int. Cl.:

**B01J 21/06** (2006.01)

**B01J 35/06** (2006.01)

**B01J 37/04** (2006.01)

**A62D 3/38** (2007.01)

**C02F 1/72** (2013.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**13.01.2022**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**13.07.2023**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**03.10.2023**

Fecha de concesión:

**11.01.2024**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**18.01.2024**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(50.0%)**

**Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación,  
Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera,  
s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3  
46022 Valencia (Valencia) ES y  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BOSCA MAYANS, Francisco;  
MARIN GARCIA, Maria Luisa;  
CABEZUELO GANDIA, Oscar y  
PONCE GONZALEZ, Luis Nicolas**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Fotocatalizador para el tratamiento de fluidos que contengan materia orgánica**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un fotocatalizador compuesto por esferas de núcleo@corteza SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> unidas covalentemente a una capa de TiO<sub>2</sub> (c) que recubre al soporte de lana de vidrio (d) y donde la corteza (b) de TiO<sub>2</sub> de las esferas y la capa de TiO<sub>2</sub> (c) de la lana de vidrio se encuentran en la fase fotoactiva, su procedimiento de obtención y su uso para la oxidación parcial o total de materia orgánica en fluidos.

ES 2 946 207 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.  
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

**Fotocatalizador para el tratamiento de fluidos que contengan materia orgánica**5 **Campo de la técnica:**

La presente invención pertenece al campo de los catalizadores, específicamente a los fotocatalizadores heterogéneos basados en semiconductores, útiles en la oxidación fotocatalítica de la materia orgánica presente en fluidos.

10

**Antecedentes de la invención:**

La contaminación de aguas es uno de los problemas más relevantes que afrontan las sociedades en la actualidad. La disponibilidad de agua es limitada, y por ello, su

15 descontaminación y reutilización es primordial para preservar la salud pública y conservar los ecosistemas. Las aguas residuales pueden estar compuestas por diferentes tipos de contaminantes: metales pesados, plaguicidas, tintes, drogas, patógenos, heces, sales, plásticos, etc. Estas aguas son producidas en gran medida por actividades antropogénicas (residuos urbanos, industria, agricultura) [Ajibade, F. O., Adelodun, B., Lasisi, K. H., Fadare, O. O., Ajibade, T. F., Nwogwu, N. A., Sulaymon, I. D., Ugya, A. Y., Wang, H. C., Wang, A., Woodhead Publ. Ser. Food Sci. Technol. Nutr., 20 321, (2021)].

Los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales se clasifican en físicos, 25 biológicos y químicos, los cuáles emplean decantadores, lechos bacterianos y baños de cloro, respectivamente. Sin embargo, estas técnicas pueden producir contaminación bacteriológica y productos secundarios peligrosos (compuestos halogenados) [Von Gunten, U., Environ. Sci. Technol., 52, 5062 (2018)]. Además, son insuficientes para eliminar compuestos biológicamente tóxicos y compuestos orgánicos persistentes, como el fenol, una molécula aromática carcinogénica. Estos contaminantes suelen estar 30 presentes en aguas residuales en concentraciones que van según los casos desde partes por millón (ppm) a partes por billón (ppb), lo que dificulta su eliminación [Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M. V., Sánchez-Polo, M., Álvarez, M. Á., Velo-Gala, I., Catalysts, 10 (2020)]. No obstante, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) han resultado efectivos para la mineralización de compuestos orgánicos persistentes 35 presentes en aguas residuales. Los AOPs se caracterizan por la generación de especies

altamente reactivas, como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), capaces de oxidar la materia orgánica hasta su mineralización, transformándola en dióxido de carbono y agua. La fotocatalisis heterogénea pertenece a la familia de los AOPs y ofrece una alta eficiencia de mineralización, velocidades de degradación elevadas, capacidad de reutilización y  
5 baja demanda energética [Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., Yang, L., *Chemosphere*, 275, 130104 (2021)].

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los semiconductores más empleados como fotocatalizador debido a su alta resistencia a la fotocorrosión, su bajo coste y su  
10 habilidad para absorber radiación solar, siendo su fase cristalina anatasa, el polimorfo con más actividad fotocatalítica [Weng, B., Qi, M.-Y., Han, C., Tang, Z.-R., Xu, Y. J., *ACS Catal.*, 9, 5, 4642 (2019); Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S. C., *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 25, 1 (2015)]. Cuando el  $\text{TiO}_2$  es excitado con luz (radiación UV-A) de energía igual o superior a su banda  
15 prohibida (3,2 eV), se genera en su superficie un par electrón-hueco, el cual es capaz de reducir oxígeno al anión radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y de oxidar el agua al radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), respectivamente [Herrmann, J.-M., *Catal. Today*, 53, 1, 115 (1999)]. Estas especies altamente reactivas son responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos. Sin embargo, en el  $\text{TiO}_2$  se observa una gran eficiencia de recombinación de  
20 los electrones y los huecos fotogenerados. Este problema puede ser solventado reduciendo el tamaño de partícula e incrementando el área superficial ya que se acorta el transporte de pares electrón-hueco desde el seno del material a su superficie [Li, T.; Abdelhaleem, A., Chu, W., Pu, S., Qi, F., Zou, J., *Chem. Eng. J.*, 411, 128450 (2021)]. El  $\text{TiO}_2$  comercial de referencia es el llamado Degussa P25. Este material se presenta  
25 como un polvo blanco compuesto por nanopartículas de un tamaño medio de 21 nm, con una proporción de fases cristalinas de 80:20 anatasa:rutilo y una área superficial BET de  $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., Abe, R., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 216, 2, 179 (2010)]. La alta eficiencia fotocatalítica exhibida por el  
30 P25 explica su utilización en fotorreactores de lecho fluidizado donde las aguas contaminadas se tratan con fotocatalizador en suspensión. No obstante, el uso de fotocatalizadores nanométricos conduce a problemas técnicos como la aglomeración de partículas, con la consecuente pérdida de área fotoactiva, o la necesidad de procesos de centrifugación o ultrafiltración, lo que supone mayor uso energético y de recursos para las industrias. Por estas razones, la inmovilización de los fotocatalizadores es de  
35 gran interés para el escalado industrial [Oblak, R., Kete, M., Štangar, U. L., Tasbihi, M., *J. Water Process Eng.*, 23, 142 (2018)].

El soporte más utilizado para la inmovilización del TiO<sub>2</sub> es el dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>). Este sustrato tiene un bajo coste, una química de superficie muy estudiada, alta capacidad de adsorción, alta estabilidad termal y química, y no absorbe luz ultravioleta [Axinte, E., *Mater. Des.*, 32, 4, 1717 (2011); Ullah, S., Ferreira-Neto, E. P., Pasa, A. A., Alcântara, C. C. J., Acuña, J. J. S., Bilmes, S. A., Martínez Ricci, M. L., Landers, R., Fermino, T. Z., Rodrigues-Filho, U. P., *Appl. Catal. B Environ.*, 179, 333 (2015)]. Por una parte, se han usado métodos para depositar diferentes cantidades de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre materiales de vidrio de SiO<sub>2</sub>. Entre ellas cabe destacar la formación de esponjas de poliuretano las cuales aumentan la superficie del vidrio al que posteriormente se impregna de TiO<sub>2</sub> por inmersión en una suspensión de Degussa P25. En este caso, la actividad fotocatalítica del material fue evaluada en la reducción fotocatalítica de Cr (VI) en presencia de EDTA [Löffler, F. B.; Altermann, F. J.; Bucharsky, E. C.; Schell, K. G.; Vera, M. L.; Traid, H.; Dwojak, A.; Litter, M. I., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 17, 4, 1930 (2020)]. Sin embargo, la inmovilización directa de P25 sobre sustratos de vidrio no resulta en recubrimientos robustos y duraderos con suficiente estabilidad mecánica, pudiendo retirar los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> mediante simple exfoliación. Por ello, el tetraisopropóxido de titanio (IV) (TTIP) y el tetraetil ortosilicato (TEOS) han sido usados como precursores de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, respectivamente, para sintetizar materiales más robustos. Uno de ellos ha sido la preparación de un gel al que se le añadió posteriormente P25. La mezcla resultante fue soportada sobre un vidrio de portaobjetos para microscopio mediante inmersión. El material fue utilizado para la fotodegradación en batch de 2-metilisoborneol y Geosmin, compuestos orgánicos responsables del olor y el sabor en agua [Yaparathne, S.; Tripp, C. P.; Amirbahman, A., *J. Hazard. Mater.*, 346, 208 (2018)], sin embargo, no se evaluó el grosor de la capa de nanopartículas de P25 depositadas sobre el vidrio además de que el soporte no presentaba ninguna porosidad ni la ergonomía adecuada para un proceso en continuo. También se han utilizado fibras de vidrio submicrométricas para preparar fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> mediante las técnicas sol-gel y electrohilado. Por ejemplo, este núcleo condensado de SiO<sub>2</sub> fue revestido con una capa de SiO<sub>2</sub> mesoporoso mediante el método de Stöber modificado para dar lugar a una estructura de núcleo@corteza. Finalmente, a este material se le adhirió una gran capa de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado utilizando cloruro de titanio (IV) (TiCl<sub>4</sub>) como precursor de titanio en un autoclave. El material resultante adquirió configuración de núcleo@doble-corteza y fue testeado en la fotodegradación de rodamina B [Ma, Z.; Chen, W.; Hu, Z.; Pan, X.; Peng, M.; Dong, G.; Zhou, S.; Zhang, Q.; Yang, Z.; Qiu, J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 15, 7527 (2013)].

Este material resultó ser muy eficiente por presentar una gran superficie fotoactiva pero en él no se había optimizado ni el tamaño de cristal que según muchos estudios es de un tamaño de  $\text{TiO}_2$  de entre 10 y 25 nm, ni el espesor de la capa de titanio para obtener la máxima eficiencia fotocatalítica [Topcu, S.; Jodhani; G.; Gouma, P. I., *Front. Mater.* 3, 35 (2016)]. Además, por la disposición de las nanoestructuras de la superficie del fotocatalizador es muy probable que se produzca la lixiviación del dióxido de titanio. Por otra parte, el tamaño submicrométrico de su soporte, aun flexible y poroso, produciría sobrepresiones si fuera utilizado en flujo continuo. También se han utilizado fibras micrométricas de lana de vidrio recubiertas por una película de  $\text{TiO}_2$  sintetizada mediante deposición de fase líquida con un precursor de titanio de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ . La caracterización por microscopía de barrido electrónico (SEM) del material mostró fracturas en la película de  $\text{TiO}_2$  depositada en la lana de vidrio, lo que compromete su estabilidad mecánica y su flexibilidad [Kishimoto, H.; Takahama, K.; Hashimoto, N.; Aoi, Y.; Deki, S., *J. Mater. Chem.*, 8, 9, 2019 (1998)]. Además, en este caso, la capa de  $\text{TiO}_2$  era también micrométrica, muy lejos del espesor óptimo fotocatalítico.

En otros estudios se han utilizado esferas submicrométricas de  $\text{SiO}_2$  recubiertas con diferentes capas de  $\text{TiO}_2$ , pero en este tipo de materiales solo existe un caso donde se haya optimizado el revestimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , pero a un tamaño de cristal de 5 nm, lejos del intervalo óptimo, aunque aun así observaron que una capa de unos 25-30 nm de estos nanocristales producía buenos resultados fotocatalíticos [Ullah, S.; Ferreira-Neto, E.P.; Pasa, A.A.; Alcántara, C.C.J.; Acuña, J.J.S.; Bilmes, S.A.; Martínez Ricci, M.L.; Landers, R.; Fermio, T.Z.; Rodrigues-Filho, U.P., *Appl. Catal. B*, 179, 333 (2015)]. Sin embargo, este tipo de material submicrométrico, además de poder presentar lixiviación del dióxido de titanio por ser sintetizado por el método hidrotérmal, sigue presentando las mismas dificultades para su separación del agua tratada que las propias nanopartículas P25, es decir necesitan centrifugación o filtración para su eliminación y no pueden usarse en flujo continuo por generar sobrepresiones debidas a su tamaño.

Por otra parte, es conocida la preocupación creciente por la contaminación ambiental, que puede deberse a la presencia de materia orgánica disuelta y/o en suspensión, habitualmente como resultado de procesos antropogénicos. En particular, los compuestos orgánicos volátiles (COVs, por sus siglas) son contaminantes presentes en fluidos gaseosos producidos normalmente por la emisión de vehículos y procesos industriales. Algunos COVs como el benceno, el tolueno o el formaldehído son compuestos carcinogénicos y nocivos para los seres vivos [ Mustafa, M. F., Lui, Y.,

Duan, Z., Guo, H., Xu, S., Wang, H., Lu, W., J. Hazard. Mater. 327, 35, (2017)]. Una estrategia ampliamente utilizada es la eliminación de COVs mediante recubrimientos fotoactivos, los cuales son capaces llevar a cabo procesos de oxidación avanzada con una gran eficiencia en la eliminación de este tipo de contaminantes [Hodgson, A. T., Destailats, H., Sullivan, D., Fisk, W. J., Indoor Air, 17, 305, (2007)]. De hecho, el uso de recubrimientos fotoactivos para la descontaminación y/o autolimpieza de superficies (como ventanas, cementos, etc) ha sido ampliamente estudiada e implementada en algunos productos comerciales [Ollis, D. F., C. R. Acad. Sci. Paris – Chem, 3, 405, (2000); Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L., Appl. Catal. B, 61, 90 (2005); Puzenat, E., Pichat, P., J. Photochem. Photobiol., A, 160, 127, (2003)]. En este ejemplo concreto, las partículas fotoactivas de TiO<sub>2</sub> fueron soportadas en materiales capaces de resistir la abrasión mecánica o el desgaste debido al paso del tiempo. De hecho, habitualmente se contemplan tres requisitos clave para la fabricación de fotocatalizadores con objeto de producir la eliminación de COVs: (1) que el fotocatalizador presente una estructura que facilite la difusión de los COVs hacia los sitios activos del fotocatalizador y de los productos de oxidación hacia el medio de reacción, (2) que el fotocatalizador incremente el tiempo efectivo de residencia de los COVs cerca de él y finalmente, (3) que todos los sitios activos del fotocatalizador se encuentren expuestos a la radiación [Kibanova, D., Cervini-Silva, J., Destailats, H., Environ. Sci. Technol. 43, 1500, (2009)].

Algunos otros ejemplos contemplan la invención de materiales y/o sistemas para la eliminación de COVs:

1) El documento ES1279076 describe un fotorreactor en continuo, para el tratamiento de aire contaminado por patógenos y compuestos orgánicos volátiles, compuesto por tubos de cuarzo transparente recubiertos de dos o más semiconductores: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, actuando este último como material de relleno para crear una mayor fricción y superficie de contacto. La fuente de irradiación empleada está compuesta por hileras de lámparas UV germicidas de 8 W.

2) El documento ES2871201A1 reporta un dispositivo y un procedimiento de tratamiento de aire contaminado por COVs y microorganismos (bacterias, virus). El procedimiento consta de un tratamiento doble compuesto por plasma atmosférico y por fotocátalisis. El dispositivo consta de una cámara donde dos electrodos crean una diferencia de potencial, la cual provoca la ruptura dieléctrica de aire que a su vez produce una descarga de plasma que elimina parte de los COVs y microorganismos del aire. El flujo

de aire resultante del primer tratamiento fluye hasta otra cámara que alberga barreras de mallas de dióxido de titanio irradiadas por lámparas de luz ultravioleta, donde se realiza la segunda eliminación gradual de COVs y microorganismos, así como los subproductos de plasma arrastrados por el flujo de aire del primer tratamiento.

5 3) El documento ES2339081A1 exhibe un equipo de purificación de gases tóxicos de origen orgánico con aplicación en chimeneas o campanas extractoras de industrias. El catalizador se prepara a partir de una mezcla de  $\text{TiO}_2$  con una disolución acuosa de  $\text{CuSO}_4$ . El material resultante,  $\text{CuTiO}_2$ , se calcina a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. Después, este material se impregna en las paredes de un reactor. El sistema de tratamiento de los  
10 COVs se basa en hacer fluir un flujo de aire que arrastra los vapores de una disolución de contaminantes al reactor con el fotocatalizador impregnado. A continuación, se aplica una fuente de irradiación UV en el reactor y se monitoriza la salida de gases del sistema por cromatografía de gases.

15 La presente invención pretende superar los inconvenientes de los fotocatalizadores soportados con  $\text{TiO}_2$  para su uso en la depuración de fluidos en flujo continuo consiguiendo además una alta eficiencia fotocatalítica. El nuevo fotocatalizador combina en su soporte las propiedades de flexibilidad y porosidad de las fibras de lana de vidrio con la decoración de esferas de  $\text{SiO}_2$  que dotan al soporte de una mayor superficie. Por  
20 otra parte, la capa de  $\text{TiO}_2$  que recubre homogéneamente las fibras de lana de vidrio y las esferas de  $\text{SiO}_2$  es fotocatalíticamente activa. Además, mejora la eficiencia fotocatalítica de la mayoría de los materiales descritos ya que posee una capa cristalina de  $\text{TiO}_2$  con espesores optimizados formado por estructuras cristalinas unidas covalentemente entre ellas. Así el material compuesto por la unión covalente de esferas  
25 y lana de vidrio formado por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  que se describe como nuevo fotocatalizador supone un salto técnico cualitativo con respecto al mencionado estado de la técnica. Además, debido a las reacciones de hidrólisis y condensación en el método de síntesis, la unión entre el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  es covalente, lo que impide la lixiviación de dióxido de titanio durante el tratamiento de fluidos (como por ejemplo aguas residuales). Así, este  
30 material novedoso presenta una mejorada eficiencia fotocatalítica respecto a todos los materiales descritos hasta el momento con  $\text{TiO}_2$  soportado ya que se ha optimizado la superficie de contacto y el grosor de la capa de  $\text{TiO}_2$  en un material transparente a la luz UVA. También tiene una gran capacidad de reutilización para procesos de oxidación de materia orgánica y una alta capacidad de mineralización total (cuando sea necesario se  
35 pueden alcanzar valores de mineralización superiores al 99%) de materia orgánica, como son los compuestos orgánicos contaminantes en fluidos (como por ejemplo el azul

de metileno y el fenol presente en aguas residuales o el metil tertbutil eter (MTBE) en corrientes gaseosas).

**Descripción de la invención:**

5

La presente invención describe un nuevo fotocatalizador formado por esferas de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> soportadas en fibra de vidrio recubierta por TiO<sub>2</sub> que pretende superar en primer lugar, las desventajas de los tratamientos convencionales, tales como los tratamientos biológicos, físicos y químicos, de fluidos contaminados por una gran variedad de moléculas orgánicas y en segundo lugar, las deficiencias de los fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> soportado como por ejemplo, i) la imposibilidad de su uso en descontaminación de fluidos en flujo continuo; ii) la lixiviación del TiO<sub>2</sub>; iii) la pérdida de área fotoactiva por la naturaleza micrométrica del TiO<sub>2</sub> de los soportes utilizados y iv) la baja eficiencia fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> debido al espesor de su capa, así como su procedimiento de obtención y su uso para la oxidación de materia orgánica en diferentes fluidos..

10

15

Así, la presente invención se refiere a un nuevo fotocatalizador para la oxidación parcial o total de cualquier materia orgánica contenida en fluidos, en el que dicho catalizador es un material compuesto por esferas de núcleo@corteza SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> donde dichas esferas comprenden el núcleo (a) de SiO<sub>2</sub> recubierto por una corteza (b) de TiO<sub>2</sub>. Dichas esferas se encuentran unidas covalentemente a una capa de TiO<sub>2</sub> (c) que recubre al soporte de lana de vidrio (d) ((GW, siglas en inglés) y donde la corteza (b) de TiO<sub>2</sub> de las esferas y la capa de TiO<sub>2</sub> (c) de la lana de vidrio se encuentran en la fase fotoactiva (ver Figura 1).

20

25

Según una realización particular, la fase fotoactiva es preferentemente, fase anatasa en al menos un 50% de la fase cristalina del TiO<sub>2</sub>, más preferentemente superior al 70%.

30

Las esferas tipo núcleo@corteza SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> de la presente invención presentan un núcleo (a) de SiO<sub>2</sub> de un diámetro seleccionado entre 100 y 1000 nm (preferentemente entre 300 y 800 nm y más preferentemente entre 400 y 700 nm) y una corteza (b) de TiO<sub>2</sub> de un grosor seleccionado preferentemente entre 8 y 50 nm y más preferentemente entre 10 y 30 nm.

35

Según una realización preferida, en las esferas tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , el núcleo (a) de  $\text{SiO}_2$  y la corteza (b) de  $\text{TiO}_2$  están unidos covalentemente.

Además, según otra realización preferida, la capa (c) de  $\text{TiO}_2$  que recubre el soporte de fibra de vidrio (d) está unida covalentemente a ella.

Las ventajas de la unión covalente entre el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  radican en que el soporte ( $\text{SiO}_2$ ) y la capa fotoactiva (formada por cristales de  $\text{TiO}_2$ ) forman una estructura única. La fotocatalisis será solo heterogénea ya que no se producirá lixiviación de los cristales de  $\text{TiO}_2$  al medio homogéneo (fluido). Además, de esta forma se favorece la recuperación y posterior reutilización del fotocatalizador.

Esta capa de  $\text{TiO}_2$  (c) que recubre el soporte de la fibra de vidrio (d) tiene un grosor seleccionado preferentemente entre 8 y 50 nm, y más preferentemente entre 10 y 30 nm.

Según la presente invención la fibra de vidrio (d) puede ser cualquier fibra de vidrio comercial que presente, preferentemente, un diámetro seleccionado preferentemente entre 1 y 50 micras, y más preferentemente entre 20 y 40 micras.

Según la presente invención, en el fotocatalizador descrito, las esferas de tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  se unen covalentemente a la capa (c) de  $\text{TiO}_2$  lo que como ya se ha comentado anteriormente, minimiza la lixiviación de los cristales de  $\text{TiO}_2$  al medio homogéneo (fluido) favoreciendo además la recuperación y posterior reutilización del fotocatalizador.

Las ventajas de los grosores de la capa de  $\text{TiO}_2$  de la unión covalente con  $\text{SiO}_2$  tanto en esferas de tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  como en la lana de vidrio radica en que la mayor parte de la capa fotoactiva (formada por cristales de  $\text{TiO}_2$ ) aprovecha la luz para generar la separación de cargas y por consiguiente la formación de especies oxidantes. La unión covalente de esferas con lana de vidrio, ambas recubiertas por  $\text{TiO}_2$  tiene la ventaja de aumentar en gran medida la superficie del fotocatalizador sin procesos de lixiviación de las esferas recubiertas de  $\text{TiO}_2$ .

La presente invención también se refiere al procedimiento de obtención del fotocatalizador descrito anteriormente.

La preparación del fotocatalizador se puede dividir en diferentes etapas sintéticas consecutivas y comprende, al menos:

- 5
- una primera etapa (etapa 1) de preparación de esferas tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,
  - una segunda etapa (etapa 2) de preparación del soporte de lana de vidrio- $\text{TiO}_2$ ,
  - una tercera etapa (etapa 3) en la que se hacen reaccionar los productos obtenidos en la etapa 1 y en la etapa 2 para obtener el fotocatalizador.

10 Es en la tercera etapa donde lleva a cabo la unión covalente del soporte lana de vidrio- $\text{TiO}_2$  con las esferas núcleo@corteza  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  obteniendo así el fotocatalizador final objeto de la presente invención.

15 Así, la preparación de esferas tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  que se lleva a cabo en la etapa 1, comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 20
- a. añadir un precursor de  $\text{SiO}_2$ , preferentemente ortosilicato de tetraetilo (TEOS), a una disolución hidroalcohólica fría de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y agitar,
  - b. a continuación, agitar a temperatura ambiente durante al menos 1 hora, aislar, lavar y secar,
  - c. adicionar lentamente el precursor de  $\text{TiO}_2$  a una suspensión alcohólica del producto aislado en "b" a una temperatura por debajo del punto de ebullición y agitar,
  - d. hacer pasar una corriente de agua diluida por la mezcla obtenida.
- 25

Según la presente invención el término "corriente de agua diluida" se refiere a corrientes que no sean 100% agua. El grado de dilución dependerá de la cantidad de producto y de las condiciones de operación.

30 Según una realización particular, el producto obtenido en la etapa 1 se puede, además, someter a un proceso de aislamiento de las esferas núcleo@corteza obtenidas, lavado de las mismas y posterior calcinación.

35 Según la presente invención el proceso de calcinación se refiere en todos los casos y las diferentes etapas, a calentar el material entre 400 y 600 °C durante al menos 3 horas.

Según otra realización particular de la presente invención, la formación de las microesferas tipo *núcleo@corteza* se lleva a cabo mediante el método de Stöber [Stöber, W., Fink, A., J. Coll. Interf. Sci. 26 62 (1968)] y variando proporciones de precursor de SiO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH y la temperatura se obtienen los diferentes tamaños esferas micrométricas de SiO<sub>2</sub>. Posteriormente, estas esferas de SiO<sub>2</sub> se utilizan como un núcleo esférico sobre el que se hace crecer una corteza de TiO<sub>2</sub> que se encuentra unida de manera covalente al núcleo de SiO<sub>2</sub>.

Según una realización particular, en la etapa 1 de formación de esferas núcleo@corteza SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, una disolución de precursor de TiO<sub>2</sub> (por ejemplo tetraisopropóxido de Ti (IV), TTIP, siglas en inglés) se dispersa en un alcohol (preferentemente etanol o mezclas etanol/2-propanol) y se añade a una suspensión alcohólica de esferas submicrométricas de SiO<sub>2</sub> y posteriormente se calienta la mezcla por debajo del punto de ebullición, preferentemente entre 40 y 80 °C. La mezcla se mantiene a esa temperatura en agitación bajo una corriente de agua diluida durante al menos 1 hora, preferentemente entre 10 y 40 h, y más preferentemente entre 15 y 20 h. Después, las esferas obtenidas se centrifugan a 3000 rpm de 15 min a 50 min, se lavan con H<sub>2</sub>O y se calcinan a una temperatura necesaria para obtenerlas en fase fotoactiva, preferentemente entre 400 y 600 °C durante al menos 3 horas. Según esta realización particular, la concentración de precursor de TiO<sub>2</sub> (preferentemente TTIP) que se usa puede variar entre 0,5 y 2 g TTIP/g esferas de SiO<sub>2</sub> dependiendo del tamaño de las esferas de SiO<sub>2</sub> y del espesor de la corteza de TiO<sub>2</sub> que se quiera obtener en las esferas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Según la presente invención, la etapa 2 del procedimiento de obtención de fotocatalizador comprende, al menos, los siguientes pasos:

- a. someter el soporte de lana de vidrio (d) a un pretratamiento ácido seguido de lavados y posterior tratamiento básico y secado,
- b. a una mezcla alcohólica del producto obtenido en a) se le adiciona el precursor de TiO<sub>2</sub> y se calienta por debajo del punto de ebullición agitando la mezcla,
- c. a la mezcla obtenida en b) se le hace pasar una corriente de agua diluida.

Esta etapa 2 se puede llevar paralelamente a la etapa 1.

Según una realización particular, el producto obtenido en la etapa 2 se puede, además, someter a un proceso de aislamiento del producto obtenido, lavado y posterior calcinación.

5 Según una realización particular de la presente invención, en la etapa 2 para la preparación del soporte de lana de vidrio-TiO<sub>2</sub>, la lana de vidrio debe someterse a un pretratamiento ácido seguido de diversos lavados hasta obtener unas aguas de lavado con pH cercano a la neutralidad. Seguidamente, la lana de vidrio se somete a un  
10 tratamiento básico, preferentemente con NH<sub>4</sub>OH, seguido de diversos lavados con alcohol. La lana de vidrio ya pretratada se suspende en un alcohol (preferentemente etanol o mezclas etanol/2-propanol) previamente calentada por debajo del punto de ebullición, preferentemente entre 40 y 80 °C y se le añade una disolución de precursor de TiO<sub>2</sub> (por ejemplo, TTIP) en el mismo alcohol en una proporción preferentemente entre 3 y 200 mg de TTIP/ g lana de vidrio. La mezcla resultante se mantiene a esa  
15 temperatura en agitación durante al menos 1 hora para posteriormente añadir una corriente de agua diluida que se mantiene, al menos, una hora, preferentemente entre 10 y 40 y más preferentemente entre 15 y 20 horas. Después, a esta mezcla se le añade una suspensión de etanol o mezclas etanol/2-propanol con esferas de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> previamente sintetizadas (entre 3 y 350 mg de esferas de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/ g lana de vidrio  
20 inicial) y la mezcla resultante se mantiene entre 40 y 80 °C bajo agitación y con una corriente de agua diluida durante al menos, una hora, preferentemente entre 10 y 40 y más preferentemente entre 15 y 20 horas. Posteriormente, se filtra el material micrométrico, se lava con H<sub>2</sub>O y se seca. Finalmente se calcina a temperaturas entre 400 y 600 °C durante al menos 3 horas.

25 Según el procedimiento de preparación del fotocatalizador de la presente invención, una vez concluidas la etapa 1 y la etapa 2 descritas anteriormente, se lleva a cabo la etapa 3 que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 30
- a. hacer reaccionar las esferas tipo núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenidas en la etapa 1 con el producto obtenido en la etapa 2, calentar por debajo del punto de ebullición y agitar,
  - b. a la mezcla obtenida en a) se le hace pasar una corriente de agua diluida,
  - c. aislar y calcinar el producto obtenido.

35

Según una realización particular de la presente invención, el fotocatalizador compuesto por el material de lana de vidrio cubierto con  $\text{TiO}_2$  y unido a esferas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  obtenido en la etapa 3, se puede someter a procesos de decoración adicionales repitiendo los procesos de revestimiento con esferas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  para incrementar aún más la superficie fotoactiva del fotocatalizador. En este caso, se prepara una suspensión del material obtenido con lana de vidrio cubierto con  $\text{TiO}_2$  unido a esferas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  en etanol o etanol/2-propanol previamente calentada entre 40 y 80 °C y se añade una disolución de TTIP en 2-propanol (se usan valores entre 3 y 200 mg de TTIP/g material micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  según el grosor de la cobertura que se desee). La mezcla resultante se mantiene caliente en agitación al menos 1 hora y posteriormente se somete a una corriente de agua diluida durante al menos, una hora, preferentemente entre 10 y 40 y más preferentemente entre 15 y 20 horas. Después, a esta mezcla de reacción se le añade una suspensión de etanol o etanol/2-propanol previamente calentada entre 40 y 80 °C con esferas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  previamente sintetizadas (3 y 350 mg de esferas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /g lana de vidrio inicial). A la mezcla resultante, manteniendo la temperatura y bajo agitación se le añade una corriente de agua diluida durante al menos, una hora, preferentemente entre 10 y 40 y más preferentemente entre 15 y 20 horas. Posteriormente, se filtra el material micrométrico, se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  y se seca para después calcinarse.

En la literatura han sido publicados diferentes procedimientos para la preparación de fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  soportado [Loffler, F. B., Bcharsky, E. C., Schell, K. G., Vera, M. L., Traid, H., Dwojak A., Litter, M. I., Int. J. Appl. Ceram. Technol. 17 1930 (2020); Sudheera, Y., Carl P, T., Aria, A., J. Hazard. Mater. 346 208 (2017); Ma, Z., Chen, W., Hu, Z., Pan, X., Peng, M., Dong G., Zhou, S., Zhang, Q., Yang, Z., Qiu, J., ACS Appl. Mater. Interfaces 5 15 7527 (2013)]. Sin embargo, la presente invención describe un nuevo fotocatalizador que integra dos materiales compuestos unidos covalentemente entre sí. Así, la unión covalente del  $\text{TiO}_2$  a la lana de vidrio y a las esferas de  $\text{SiO}_2$  previene la lixiviación del  $\text{TiO}_2$ , y la unión covalente de las esferas submicrométricas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con el soporte de lana de vidrio- $\text{TiO}_2$  impide la liberación de las esferas al medio, así como aumenta el área fotoactiva del material final.

Además, la presente invención se refiere al uso del catalizador de la presente invención y obtenido según el procedimiento de obtención descrito anteriormente en fotorreactores de flujo continuo o tipo lote ("batch"), en procesos para la oxidación parcial o total de cualquier tipo de materia orgánica presente en fluidos.

Según una realización particular, el fotocatalizador de la presente invención es adecuado para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos. El fotocatalizador micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , oxígeno y luz UV, oxida la materia orgánica presente en el agua hasta poder llegar a la oxidación total (mineralización completa) gracias a su gran capacidad para formar radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), especie característica de los procesos de oxidación avanzada.

Según otra realización particular el fotocatalizador de la presente invención es adecuado para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (COVs) tales como el tolueno o xilenos, emitidos cuando se usan disolventes en ambientes industriales.

Según otra realización particular, las pruebas del fotocatalizador en un fotorreactor cilíndrico de flujo continuo permitieron demostrar su gran capacidad fotooxidante ya que conseguían la mineralización total del fenol disuelto en agua (concentración inicial:  $10^{-5}$  M), contaminante orgánico modelo, en tan solo 3,5 minutos, tiempo de residencia de la fase líquida en el fotorreactor cilíndrico de flujo continuo.

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.

**Breve descripción de las figuras:**

Figura 1. Representación esquemática (no a escala) del nuevo fotocatalizador en la que se especifican cada una de las partes: a) núcleo de  $\text{SiO}_2$ ; (b) corteza de  $\text{TiO}_2$  del núcleo que en conjunto forman las esferas núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ; c) capa de  $\text{TiO}_2$  que recubre al soporte micrométrico de lana de vidrio y (d) soporte micrométrico de lana de vidrio.

Figura 2. Imágenes de TEM de esferas submicrométricas de  $\text{SiO}_2$  (A) y esferas submicrométricas núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (B). Columna derecha: Distribuciones de tamaño correspondientes.

Figura 3. Imágenes de FESEM de esferas submicrométricas de SiO<sub>2</sub> (A) y esferas submicrométricas núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (B).

Figura 4. Difractograma de rayos-X (A) y espectro Raman (B) de las esferas submicrométricas núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

5 Figura 5. Imágenes de microscopía de haz de iones focalizados (FIB + Ga<sup>+</sup>) de la lana de vidrio (GW) (A), de la superficie de la GW recubierta con TiO<sub>2</sub> (GW-TiO<sub>2</sub>) (B), de una trinchera hecha en la superficie del material GW-TiO<sub>2</sub> (C) y del fotocatalizador micrométrico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (D).

10 Figura 6. Espectro de reflectancia difusa de las esferas núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (traza continua) y del fotocatalizador (traza discontinua), donde F(R) es la función de Kubelka-Munk.

Figura 7. Espectros de absorción del MB a diferentes tiempos de irradiación usando un fotorreactor Luzchem con lámparas de UVA ( $\lambda_{\max}$  ca. 352 nm) partiendo de una disolución de MB ( $C_0 = 1,5 \times 10^{-5}$  M) y la presencia del fotocatalizador (17,5 mg mL<sup>-1</sup>).

15 Figura 8. Seguimiento por TOC de la eliminación total de la carga orgánica generada por fenol en agua (10<sup>-5</sup> M) frente al tiempo de reacción usando el fotocatalizador del ejemplo 1 en un fotorreactor en flujo continuo.

## DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

20 A continuación, se describen algunos ejemplos de realización de la invención correspondientes a la preparación de un fotocatalizador de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> con su caracterización y su utilización en el tratamiento de fluidos conteniendo compuestos modelo de contaminantes orgánicos.

### Ejemplo 1: Preparación de un fotocatalizador compuesto micrométrico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

25 Se añaden 60 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) a una disolución de 250 mL de NH<sub>4</sub>OH 28 % en 1500 mL de etanol a 0°C y se agita durante 2 horas. Después, se atempera el medio de reacción y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas adicionales. Seguidamente, la mezcla de reacción se centrifuga, se lava con etanol y se seca a vacío. Se suspenden 10 g del material aislado (esferas de SiO<sub>2</sub>) en 900 mL de etanol hasta dispersión completa mediante sonicación, y se calienta a 75°C. Una vez

alcanzada esta temperatura, se añaden 10 mL de una disolución de TTIP estabilizado en 80 mL de 2-propanol (gota a gota) al medio de reacción. Más tarde, se circula un flujo de aire húmedo ( $1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) durante 20 horas bajo agitación vigorosa. A continuación, la suspensión final se centrifuga a 4000 rpm durante 20 minutos, se lava con etanol y agua, y se seca a vacío. Finalmente, el material resultante se calcina durante 2 horas a  $500^\circ\text{C}$  para obtener las microesferas núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con área BET de  $27,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , carga del 19,72 % (w/w) de  $\text{TiO}_2$  y fase cristalina fotoactiva anatasa.

Paralelamente, se lavan 30 g de lana de vidrio con 1000 mL de HCl 6 M durante 12 horas. Después, se lava consecutivamente con agua hasta que las aguas de lavado presenten pH 6. A continuación se trata con 500 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M, seguido de etanol (750 mL), y se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. 25 g de la lana de vidrio, con área BET de  $0,02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , se suspenden en 1000 mL de etanol y se calientan a  $75^\circ\text{C}$ . Seguidamente, se añaden 0,6 mL de TTIP estabilizado en 16 mL de 2-propanol al medio de reacción y se agita durante 2 horas. Más tarde, se circula un flujo de aire húmedo ( $1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) durante 20 horas para obtener el material lana de vidrio- $\text{TiO}_2$ . A continuación, una suspensión de 1,2 g de esferas núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  en 500 mL de etanol se sonica durante 1 hora y se añade a la mezcla de reacción de la lana de vidrio- $\text{TiO}_2$ . Seguidamente, se circula un flujo de aire húmedo ( $1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) durante 20 horas adicionales. Finalmente, se filtra el material final, se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  y etanol, se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante 8 horas y se calcina a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El material aislado se somete a un segundo recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  y decoración de esferas núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con el mismo procedimiento para obtener finalmente el fotocatalizador compuesto micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con un área BET  $0,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Ejemplo 2: *Fotodegradación en batch del azul de metileno utilizando el fotocatalizador del ejemplo 1.*

La actividad fotocatalítica de la invención (fotocatalizador compuesto micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) fue evaluada en la fotodegradación de un compuesto orgánico contaminante modelo presente en aguas residuales de industrias, azul de metileno (MB, siglas en inglés). MB presenta una banda amplia de absorción (550-700 nm) en el espectro visible, por lo que su degradación fue monitorizada por espectroscopía UV-vis siguiendo la desaparición de esta banda de absorción. De esta forma, una disolución de 4 mL de MB en agua Milli-Q (concentración inicial:  $1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) fue introducida en un tubo de vidrio tipo borosilicato de 1,5 cm de diámetro interno. Seguidamente, se introdujeron en el recipiente 70 mg del fotocatalizador compuesto micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y se mantuvo la mezcla de reacción en oscuridad durante 10 minutos. Después, se irradió el

medio de reacción con lámparas halógenas de 8 W que emitían luz centrada a 350 nm, durante 2 horas. La Figura 7 muestra la desaparición de la banda de absorción del MB con el tiempo durante la irradiación en presencia del fotocatalizador compuesto micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  del ejemplo 1.

5 Ejemplo 3: *Eliminación total de la carga orgánica generada por fenol en agua usando el fotocatalizador  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  del ejemplo 1 en un fotorreactor de flujo continuo.*

La capacidad de mineralización de la invención fue evaluada mediante fotodegradación de fenol, un compuesto orgánico carcinógeno presente en aguas residuales.

Primero, se introdujeron 7,52 g del fotocatalizador compuesto micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  en un fotorreactor tubular de vidrio de  $35\text{ cm}^3$ . A continuación se hizo circular en continuo 10 agua Milli-Q con un caudal de  $10\text{ mL min}^{-1}$  a través del fotorreactor durante 45 minutos en oscuridad, hasta alcanzar el estado estacionario. Seguidamente, se hizo circular por el sistema de tratamiento de aguas, una solución de fenol  $10^{-5}\text{ M}$  (720 ppb C) preparada en agua Milli-Q con un caudal de  $10\text{ mL min}^{-1}$ , durante 45 minutos en oscuridad. A 15 continuación, manteniendo el flujo de disolución de fenol  $10^{-5}\text{ M}$  con un caudal de  $10\text{ mL min}^{-1}$ , se encendieron los LEDs, las luces con una banda de emisión centrada en 365 nm del fotorreactor, durante 1 hora. La fotorreacción entre el fotocatalizador micrométrico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y el fenol se monitorizó en continuo midiendo el carbono orgánico total mediante el sistema de carbono orgánico total (TOC) acoplado al 20 fotorreactor en continuo. El flujo de agua que salía del fotorreactor se diluía con una relación 1:3 antes de llegar al detector de carbono orgánico total (TOC). Así, en la Figura 8 se muestra la evolución de la reacción. En ella se puede observar que hay un tiempo de retardo de respuesta del TOC de unos 30 min el cual se observa tanto al adicionar el fenol al flujo de agua como al encender las luces LED. Así, teniendo en cuenta esto, 25 se puede observar claramente que hay una mineralización completa del fenol del agua a flujo continuo, es decir que toda la materia orgánica que tiene el contaminante en el agua se elimina completamente al pasar por la zona iluminada del fotorreactor. Cabe destacar que, en estas condiciones de reacción, el tiempo de residencia de la disolución de fenol  $10^{-5}\text{ M}$  en la zona iluminada del fotorreactor era de solo 3,5 minutos.

30

REIVINDICACIONES

1. Fotocatalizador para oxidación parcial o total de cualquier materia orgánica contenida en fluidos, caracterizado porque es un material compuesto por esferas de núcleo@corteza SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> unidas covalentemente a una capa de TiO<sub>2</sub> (c) que recubre un soporte de lana de vidrio (d) y donde la corteza (b) de TiO<sub>2</sub> de las esferas y la capa de TiO<sub>2</sub> (c) de la lana de vidrio se encuentran en la fase fotoactiva.
2. Fotocatalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque las esferas de tipo núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> son esferas donde el núcleo (a) es SiO<sub>2</sub> y está recubierto por una corteza (b) de TiO<sub>2</sub>.
3. Fotocatalizador según la reivindicación 2, caracterizado porque la corteza (b) de TiO<sub>2</sub> de las esferas de tipo núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> tiene un grosor seleccionado entre 8 a 50 nm.
4. Fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el núcleo (a) de SiO<sub>2</sub> de las esferas de tipo núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> tienen un tamaño de diámetro seleccionado entre 100 y 1000 nm.
5. Fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en las esferas de tipo núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> el núcleo (a) de SiO<sub>2</sub> y la corteza (b) de TiO<sub>2</sub> están unidos covalentemente.
6. Fotocatalizador según reivindicación 1, caracterizado porque la capa (c) de TiO<sub>2</sub> que recubre el soporte de fibra de vidrio (d) está unida covalentemente a ella.
7. Fotocatalizador según reivindicación 6, caracterizado porque la capa (c) de TiO<sub>2</sub> que recubre el soporte de la fibra de vidrio (d) tiene un grosor seleccionado entre 8 y 50 nm.
8. Fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque la fibra de vidrio (d) presenta un diámetro seleccionado entre 1 a 50 micras.
9. Fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las esferas de tipo núcleo@corteza de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se unen covalentemente a la capa (c) de TiO<sub>2</sub>.

10. Procedimiento de obtención del fotocatalizador según la reivindicación 9, caracterizado porque comprende, al menos, las siguientes etapas:

- 5           etapa 1: preparación de esferas tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  
etapa 2: preparación del soporte de lana de vidrio- $\text{TiO}_2$ ,  
etapa 3: se hacen reaccionar los productos obtenidos en la etapa 1 y en la etapa 2 para obtener el fotocatalizador.

10   11. Procedimiento de obtención del fotocatalizador según la reivindicación 10, caracterizado porque la etapa 1 comprende, al menos, los siguientes pasos:

- a) añadir un precursor de dióxido de silicio a una disolución hidroalcohólica fría de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y agitar,  
15       b) agitar a temperatura ambiente durante al menos 1 h, aislar, lavar y secar,  
          c) adicionar lentamente el precursor de  $\text{TiO}_2$  a una suspensión alcohólica del producto aislado en "b" a una temperatura por debajo del punto de ebullición y agitar,  
          d. hacer pasar una corriente de agua diluida por la mezcla obtenida.

20   12. Procedimiento de obtención del fotocatalizador según la reivindicación 11, caracterizado porque la etapa 1 comprende, además, aislar las esferas, lavarlas y calcinarlas.

25   13. Procedimiento de obtención del fotocatalizador según la reivindicación 10, caracterizado porque la etapa 2 comprende, al menos, los siguientes pasos:

- a) someter el soporte de lana de vidrio (d) a un pretratamiento ácido seguido de lavados y posterior tratamiento básico y secado,  
30       b) a una mezcla alcohólica del producto obtenido en a) se le adiciona el precursor de  $\text{TiO}_2$  y se calienta por debajo de l punto de ebullición agitando la mezcla,  
          c) A la mezcla obtenida en b) se le hace pasar una corriente de agua diluida.

14. Procedimiento de obtención del fotocatalizador según la reivindicación 13, caracterizado porque la etapa 2 comprende, además, aislar el producto obtenido, lavarlo y calcinarlo.
- 5 15. Procedimiento de obtención del fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque la etapa 3 comprende, al menos, los siguientes pasos:
- 10 a) mezclar las esferas tipo núcleo@corteza de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  obtenidas en la etapa 1 con el producto obtenido en la etapa 2, calentar por debajo del punto de ebullición y agitar.
- b) a la mezcla obtenida en a) se le hace pasar una corriente de agua diluida.
- c) aislar y calcinar el producto obtenido.
- 15 16. Uso del fotocatalizador según las reivindicaciones 1 a 9 obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 10 a 15 en fotorreactores de flujo continuo o tipo batch, en procesos para oxidar parcial o totalmente cualquier materia orgánica presente en fluidos.

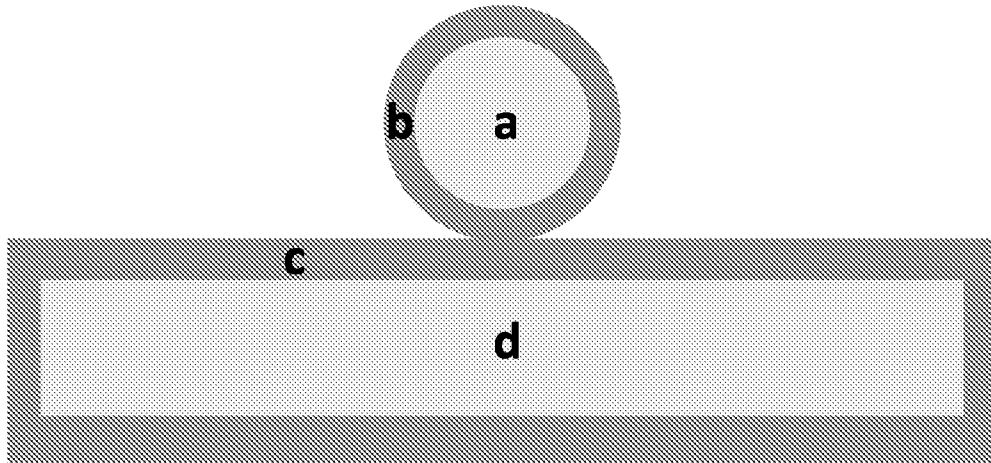


Figura 1

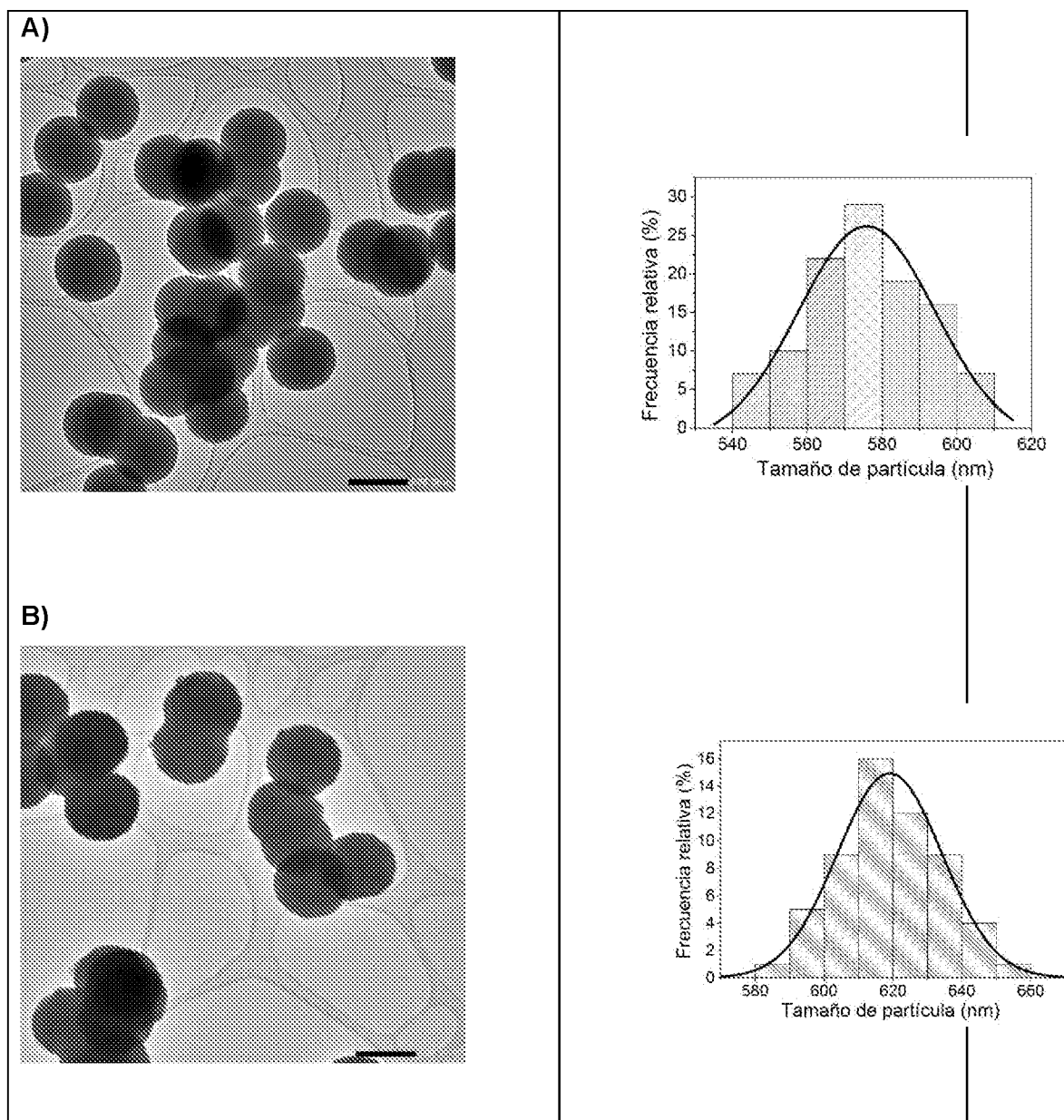
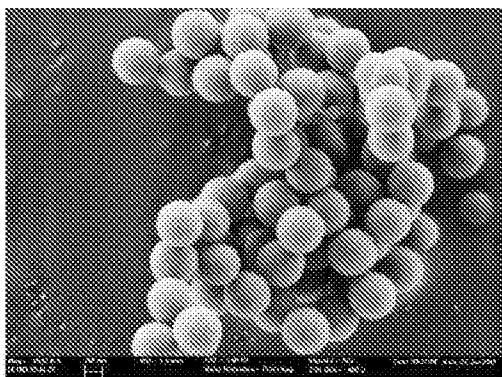


Figura 2

A)



B)

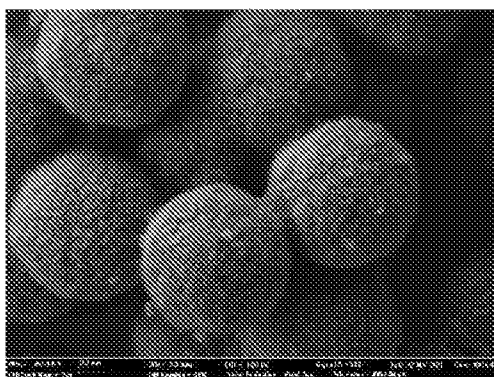
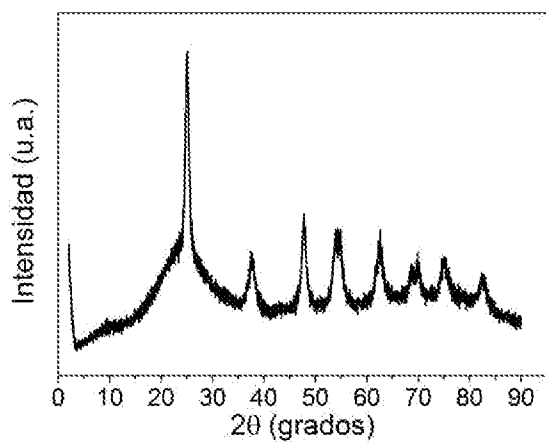


Figura 3

A)



B)

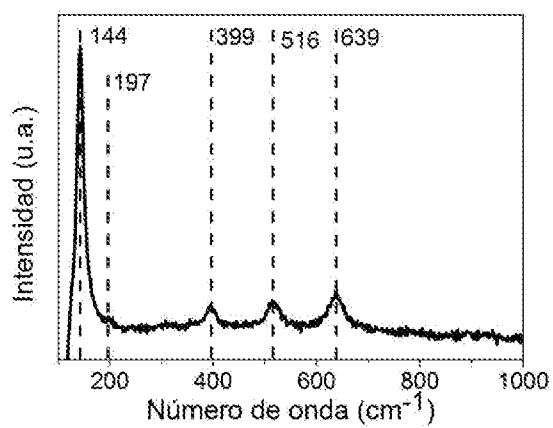


Figura 4

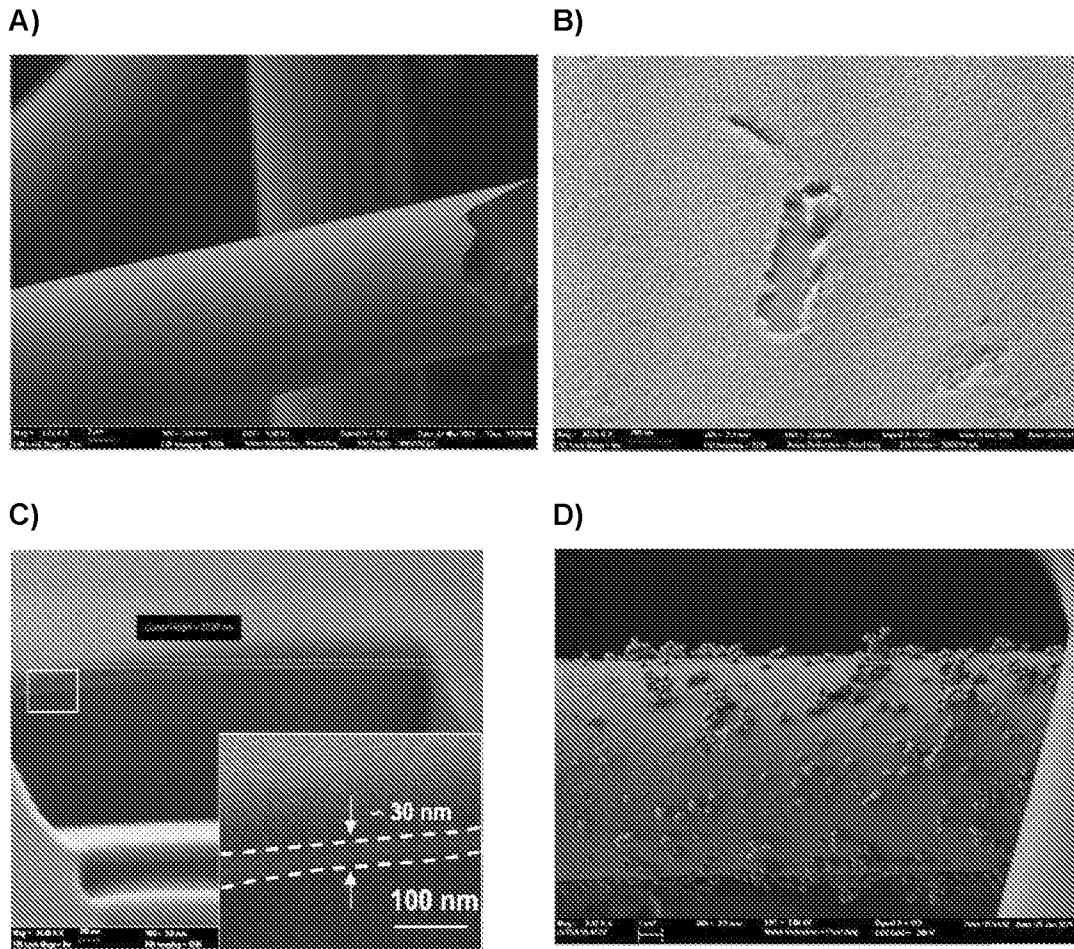


Figura 5

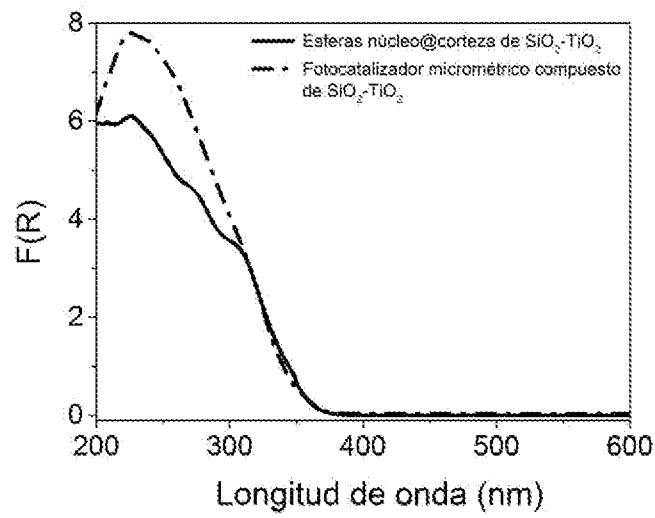


Figura 6

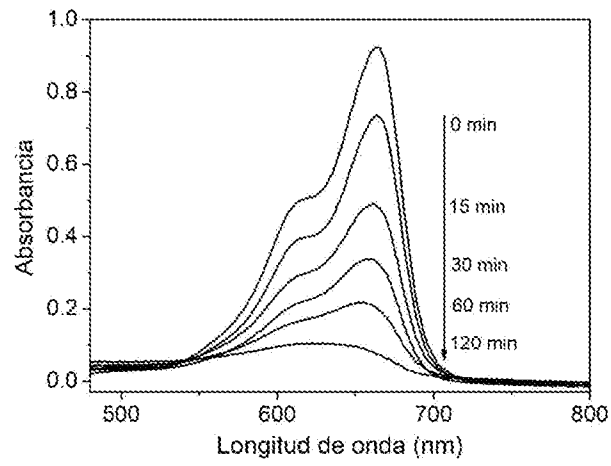


Figura 7

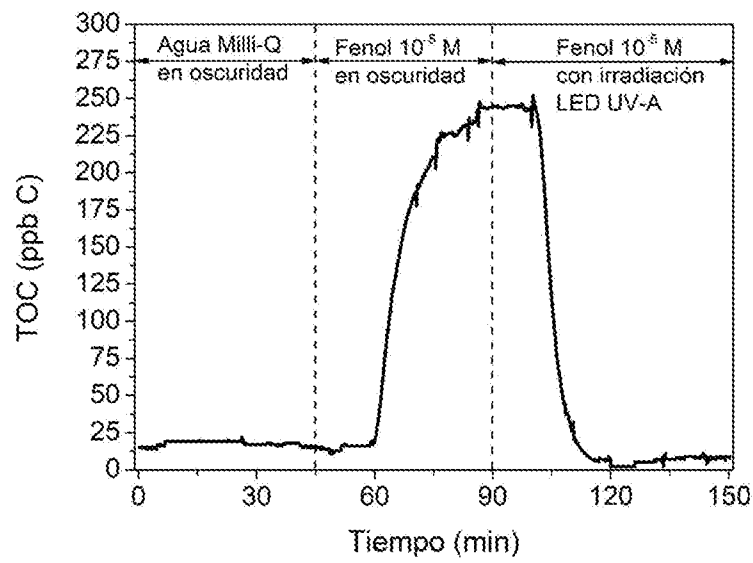


Figura 8