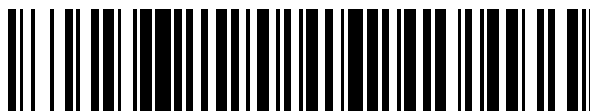


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 153**

51 Int. Cl.:

B01J 23/34 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.12.2010** **PCT/EP2010/070872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011** **WO11080304**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2010** **E 10798358 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019** **EP 2519348**

54 Título: **Método de producción de polvo fotocatalítico que comprende dióxido de titanio y dióxido de manganeso activo bajo ultravioleta y luz visible**

30 Prioridad:

30.12.2009 GR 20090100724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.09.2019

73 Titular/es:

**FOUNDATION FOR RESEARCH AND
TECHNOLOGY - HELLAS / FORTH (100.0%)
N. Plastira 100, Vassilika Vouton
70013 Heraklion, Crete, GR**

72 Inventor/es:

**KIRIAKIDIS, GEORGE;
BINAS, VASSILIS y
TUDOSE, VALENTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 725 153 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de polvo fotocatalítico que comprende dióxido de titanio y dióxido de manganeso activo bajo ultravioleta y luz visible

5 La presente invención se refiere a un método de producción de material fotocatalítico, y a un material fotocatalítico para usar bajo luz ultravioleta (UV) y visible. La invención aborda también reacciones redox fotocatalíticas producidas por UV y luz visible.

El TiO_2 está considerado para ser uno de los fotocatalizadores más eficaces y respetuosos con el medio ambiente debido a su alta estabilidad química, y se utiliza ampliamente para la fotodegradación de varios contaminantes tanto en fase líquida como en fase gaseosa (ver, por ejemplo, los documentos EP-1 504 816 y US A 2002147108).

10 La fotocatálisis basada en materiales semiconductores tiene un mecanismo simple que involucra algunas etapas. Cuando la luz, con una energía al menos igual con el intervalo de banda, es absorbida por un semiconductor, una cantidad de electrones igual al número de fotones absorbidos experimenta una transición desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando huecos detrás. Los electrones excitados en la banda de conducción y los huecos positivos en la banda de valencia son móviles; migran hacia la superficie y se vuelven disponibles para la transferencia de carga y, por lo tanto, son capaces de iniciar reacciones químicas en la superficie, generalmente mediante la producción de radicales hidroxilo y superóxido altamente oxidativos. Por lo tanto, la actividad fotocatalítica dependerá del tipo de fuente de luz aplicada, las propiedades de absorción en el semiconductor específico, la tasa de recombinación electrón-hueco y las tasas de oxidación y reducción en la superficie del material. La banda de energía de TiO_2 puro a base de materiales fotocatalíticos es mayor que 3 eV, lo que es energéticamente equivalente a los fotones en la región UV del espectro. Para hacer un fotocatalizador de luz visible se puede utilizar un dopante o fotosensibilización.

El objeto de la invención es introducir un material fotocatalítico y un método para producir dicho material con una actividad fotocatalítica relativamente alta bajo exposición a la luz visible y UV, ya sea natural o artificial.

25 El fotocatalizador se obtiene por precipitación de dióxido de titanio en un sol de dióxido de manganeso. El método de la invención comprende las etapas de proporcionar una mezcla que incluye a) sol de dióxido de manganeso hidratado, b) disolución de titanio y c) disolución de NH_3 , y, el procesamiento de lo anterior.

El fotocatalizador producido con el método de la presente invención incluye titanio y manganeso. El manganeso actúa como dopante y como fotosensibilizador. El fotocatalizador es activo tanto en luz UV como visible, y es capaz de descomponer contaminantes orgánicos e inorgánicos. Por ejemplo, el fotocatalizador se puede usar para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como el acetaldehído (CH_3CHO), formaldehído (CH_2O), benceno, tolueno, etc. y compuestos inorgánicos volátiles tales como NO_x , CO_2 ambos, bajo luz UV y visible. En general, el fotocatalizador se puede usar tal como se obtiene o se puede incrustar en una matriz (es decir, hormigón, cemento, mortero, estuco, pintura, etc.) o inmovilizado en una superficie/cuerpo sólido. El fotocatalizador se puede utilizar para eliminar la contaminación del aire o el agua.

35 Preferiblemente, la disolución de titanio usada como precursor para el fotocatalizador es una disolución acuosa de oxisulfato de titanio.

El pH de la mezcla de sol de dióxido de manganeso hidratado, disolución de titanio y NH_3 La disolución puede estar entre 6 y 8, y preferiblemente 7.

40 La mezcla de sol de dióxido de manganeso hidratado, disolución de titanio y la disolución de NH_3 se procesa para obtener un polvo que incluye dióxido de titanio y dióxido de manganeso. El polvo así obtenido se puede recocer a una temperatura entre 600 °C y 900 °C, y preferiblemente a una temperatura alrededor de 700 °C. Además, el polvo se puede filtrar y lavar con agua destilada con el documento EP 1 564 185 A1, el ejemplo de trabajo 1-4 describe la preparación de peróxido de titanio de tipo amorfo dopado con manganeso por precipitación de una disolución de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y tetracloruro de titanio TiCl_4 . En general, el documento describe compuestos de metal-titanio que no tiene actividad fotocatalítica (véanse en particular las reivindicaciones y el párrafo [0015]), pero pretende reducir la disociación molecular de enlaces del material orgánico debido a la luz solar (ver párrafo [0010]).

50 Jiang et al. [Low-temperature selective catalytic reduction of NO on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by different methods, Journal of hazardous materials, Elsevier, Amsterdam, NL, vol. 162, no. 2-3, 15 March 2009 (2009-03-15), páginas 1249-1254] se refiere a catalizadores para reducción catalítica a baja temperatura. El documento describe tres métodos de preparación del catalizador $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$: (i) un método sol-gel, mediante el cual $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ se prepara mezclando titanato de butilo, etanol, agua, ácido acético y nitrato de manganeso para formar un sol amarillo transparente (sección 2.1.1.), (ii) un método de impregnación (sección 2.1.2) y (iii) un método de co-precipitación a partir de una disolución de nitrato de manganeso y sulfato de titanio mediante la adición de agua de amoníaco (sección 2.1.3.). Los catalizadores producidos de acuerdo con los métodos descritos en Jiang et al. se probaron bajo el flujo de un gas a 55 temperaturas de 343 K a 523 K (sección 2.2.).

El documento US A 20022147108 (los párrafos [0133] y [0125]) describen un método para producir un fotocatalizador por precipitación de dióxido de titanio en una disolución de nitrato de manganeso $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$ que comprende (i) obtener el nitrato de manganeso hidratado, (ii) proporcionar una mezcla que incluye a) el nitrato de manganeso hidratado, b) disolución de titanio y c) disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, y (iii) procesar la mezcla para obtener una película de fotocatalizador que incluya dióxido de titanio dopado con Mn $[\text{TiO}_2]$ sobre un sustrato de vidrio. La Tabla 1 de la columna izquierda en la página 2 señala que el resultado es una película compuesta de TiO_2 dopada con Mn^{3+} .

Zhang L. et al (MnO₂-doped anatase TiO₂ – An excellent photocatalyst for degradation of organic contaminants in aqueous solution", Catalysis Communications, Elsevier Science, Amsterdam, NL, vol. 10, no. 10, 20 May 2009 (2009-05-20), páginas 1414-1416, XP026093827, ISSN: 1566-7367, 001: 10.1016/J.CATCOM. 2009.03.015A) presentan un polvo fotocatalizador compuesto por partículas, por lo que el tamaño de las partículas es de entre 200 nm y 1200 nm e incluye formulaciones de dióxido de titanio y dióxido de manganeso, por lo que el fotocatalizador tiene predominantemente la estructura cristalina anatasa.

El objeto de la invención es introducir un material fotocatalítico y un método para producir dicho material con una actividad fotocatalítica relativamente alta bajo exposición a la luz visible y UV, ya sea natural o artificial.

De acuerdo con la invención, un método para producir un fotocatalizador precipitando dióxido de titanio en un sol de dióxido de manganeso comprende (i) obtener el sol de dióxido de manganeso hidratado, (ii) proporcionar una mezcla que incluye a) el sol de dióxido de manganeso hidratado, b) titanio disolución y c) disolución de NH_3 , y (iii) procesamiento de la mezcla para obtener un polvo que incluye dióxido de manganeso y dióxido de titanio.

Un polvo fotocatalizador según la invención está compuesto por partículas, por lo que el tamaño de las partículas está entre 1 nm y 100 nm e incluye formulaciones de dióxido de titanio y dióxido de manganeso, por lo que el fotocatalizador tiene predominantemente la estructura cristalina anatasa.

El fotocatalizador producido con el método de la presente invención incluye titanio y manganeso. El manganeso actúa como dopante y como fotosensibilizador. El fotocatalizador es activo tanto bajo luz UV como visible, y es capaz de descomponer contaminantes orgánicos e inorgánicos. Por ejemplo, el fotocatalizador se puede usar para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como el acetaldehído (CH_3CHO), formaldehído (CH_2O), benceno, tolueno, etc. y compuestos inorgánicos volátiles tales como NO_x , CO_2 ambos bajo, UV y luz visible. En general, el fotocatalizador se puede usar tal como se obtiene o se puede incrustar en una matriz (es decir, hormigón, cemento, mortero, estuco, pintura, etc.) o inmovilizado en una superficie/cuerpo sólido. El fotocatalizador se puede utilizar para eliminar la contaminación del aire o el agua.

Preferiblemente, la disolución de titanio usada como precursor para el fotocatalizador es una disolución acuosa de oxisulfato de titanio.

El pH de la mezcla de sol de dióxido de manganeso hidratado, disolución de titanio y disolución NH_3 puede estar entre 6 y 8, y preferiblemente 7.

La mezcla de sol de dióxido de manganeso hidratado, disolución de titanio y disolución NH_3 se procesa para obtener un polvo que incluye dióxido de titanio y dióxido de manganeso. El polvo así obtenido se puede recocer a una temperatura entre 600 °C y 900 °C, y preferiblemente a una temperatura alrededor de 700 °C. Además, el polvo se puede filtrar y lavar con agua destilada hasta que esté libre de iones sulfato o de amonio, lo que produce un polvo de color gris pardo. Antes del recocido, el polvo se puede procesar triturando o moliendo para refinar sus partículas.

Una realización del método incluye las siguientes etapas: proporcionar una disolución coloidal que contiene un sol de dióxido de manganeso hidratado y una disolución de titanio; agitar la disolución coloidal; añadir NH_3 disolución para obtener un gel; madurar el gel agitando; separar el gel con una centrifuga o filtrar para obtener polvo; lavar el polvo, secar el gel para obtener un producto seco, triturar o moler el producto seco hasta que se rompe en un polvo fino; y recocer el polvo fino.

El tamaño de las partículas del fotocatalizador puede ser de alrededor de 20 nm. La relación atómica de Mn:Ti varía entre 0,01:100 y 33:100, preferiblemente menor o igual a 1:100.

El material fotocatalítico de acuerdo con la invención tiene una estructura particular. El material se comprende de dióxido de titanio y dióxido de manganeso y se obtiene mediante un método que implica la precipitación de óxido de titanio en un sol de dióxido de manganeso. Este material fotocatalítico es adecuado para la descontaminación del aire y el agua y todas las demás aplicaciones de los fotocatalizadores en forma de polvo.

Una realización de la invención se describe con referencia a las figuras 1 a 6, por lo que:

la figura 1 ilustra el método de las etapas de fabricación para un material fotocatalítico de acuerdo con la invención,

la figura 2 muestra la oxidación de NO a NO_2 en presencia de fotocatalizador bajo exposición a la luz visible;

la figura 3 muestra la degradación del azul de metileno en disolución acuosa en presencia de fotocatalizador bajo exposición a la luz visible;

la figura 4 muestra una imagen del microscopio electrónico de transmisión del 1% de MnO_2 - TiO_2 con partículas que tienen un tamaño entre 1 nm y 100 nm; y

la figura 5 y la figura 6 muestran los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) de la formación de la fase anatasa de 0,1% de MnO_2 @ TiO_2 En diferentes temperaturas de calcinación (Temperatura ambiente (RT) - 800 °C).

- 5 El material fotocatalítico, que es un compuesto de dióxido de manganeso - dióxido de titanio, se preparó mediante un método de sol gel modificado. En este método, el gel de dióxido de titanio hidratado se precipitó sobre un sol de dióxido de manganeso hidratado. Un fotocatalizador, según la invención, puede sintetizarse siguiendo los pasos del método descritos a continuación e ilustrados en la Figura 1. Diferentes precursores como el tetraisopropóxido de titanio (IV), es decir, $\text{Ti} \{ \text{OCH} (\text{CH}_3)_2 \}_4$ y oxisulfato de titanio (IV), es decir, $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, puede emplearse para la producción de un material fotocatalítico de la invención. En ambos casos, es decir, independientemente del uso de tetraisopropóxido de titanio (IV) o de oxisulfato de titanio (IV) como precursor, el material fotocatalítico se puede obtener con las mismas propiedades físicas, la misma estructura y casi la misma actividad fotocatalítica basada en la síntesis involucrada. Sin embargo, el tetraisopropóxido de titanio (IV) es caro y la síntesis requiere solventes orgánicos que aumentan el precio del producto final; también la síntesis es más difícil de escalar, en contraste con el precursor oxisulfato de titanio (IV) (TiOSO_4). El precursor TiOSO_4 genera un producto menos puro, pero esto se supera lavando a fondo el producto con agua para filtrar todas las impurezas solubles.

El método para producir un fotocatalizador que se ilustra en la figura 1 incluye las siguientes etapas:

- ✓ proporcionar una disolución coloidal que contiene un sol de dióxido de manganeso hidratado y una disolución de titanio,
- 20 ✓ agitar la disolución coloidal (1) a temperatura ambiente durante un período entre 24 a 68 horas, preferiblemente alrededor de 48 horas,
- ✓ añadir una disolución de NH_3 para obtener un gel con pH entre 6 y 8,
- ✓ envejecimiento del gel agitando (3) durante un período de entre 24 y 68 horas, preferiblemente alrededor de 48 horas,
- 25 ✓ separar el gel utilizando una centrifugadora o filtrando para obtener polvo,
- ✓ lavar (5) el polvo con agua destilada hasta que esté libre de sulfato y amonio,
- ✓ filtrar o centrifugar el polvo (6),
- ✓ secar (7) el polvo para obtener polvo fino,
- ✓ romper el polvo en un polvo fino (8) triturando o moliendo, y
- 30 ✓ recocer (9) el polvo fino.

- El fotocatalizador obtenido precipitando dióxido de titanio en un sol de dióxido de manganeso se muestra en el diagrama de flujo de la síntesis empleando TiOSO_4 dado en la figura 1. El sol de dióxido de manganeso hidratado se obtiene mezclando los volúmenes requeridos de acetato de manganeso, es decir, $\text{Mn} (\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,1M - M indica molaridad - y permanganato de potasio, es decir, KMnO_4 , disoluciones 0,1M y agitando la mezcla durante 12 a 36 horas a temperatura ambiente. En general, la concentración de acetato de manganeso y permanganato de potasio puede variar entre 0,01 M y 4 M. El sol obtenido se mezcla con una disolución de TiOSO_4 . La cantidad de TiOSO_4 se calcula de manera que se logre la relación deseada entre Mn y Ti. La cantidad de agua requerida para la preparación de la disolución se calcula de modo que la concentración de TiOSO_4 en la disolución final está entre 10^{-3} - 4×10^{-1} M. La disolución coloidal se agita (1) a temperatura ambiente durante un período de entre 24 y 68 horas, preferiblemente alrededor de 48 horas, para obtener el equilibrio de adsorción. Durante esta fase se produce un intercambio de Mn con Ti y el sol final es una mezcla de ambos dióxidos. Después de esto el Ti restante⁴ Los iones se ven obligados a precipitar añadiendo una disolución de NH_3 para que el pH final sea 7 (2). El gel que se obtiene de la precipitación (2) envejece al agitar (3) durante un período de 24 a 68 horas, preferiblemente alrededor de 48 horas. Después el gel se separa (4) utilizando una centrífuga o, alternativamente, se filtra al vacío para obtener el polvo. Posteriormente, el polvo se lava (5) con agua destilada hasta que esté libre de iones sulfato y de amonio. El polvo está libre de iones sulfato y de amonio cuando la prueba de sulfato y amonio es negativa. Si la prueba es positiva, se repite el procedimiento (5). Después del lavado, el polvo, que está libre iones de sulfato y de amonio, se somete a centrifugación o filtración (6) y después se seca (7). El polvo seco se rompe en un polvo fino (8) triturando o moliendo. Para aumentar la cristalinidad del fotocatalizador, se requiere el recocido (9). Para estas formulaciones, la temperatura de recocido está entre 200 °C y 900 °C, preferiblemente 700 °C, durante 1 a 10 horas. Por este método hemos hecho formulaciones con la relación atómica Mn: Ti que varía entre 0,01:100 y 33:100. La microscopía electrónica de barrido - SEM - y la microscopía electrónica de transmisión - TEM -) revelaron que el tamaño de partícula del fotocatalizador está entre 1

nm y 100 nm, con las mediciones más frecuentes son de alrededor de 20 nm. La Figura 4 muestra el tamaño de las partículas en el caso del fotocatalizador de dióxido de titanio dopado con MnO_2 al 1%.

La actividad fotocatalítica se probó tanto en fase líquida como en fase gaseosa. El fotocatalizador fue capaz de descomponer el metanol y el acetaldehído en fase gaseosa, para acelerar la fotooxidación del NO en fase gaseosa - ver figura 2, Mn: Ti 1: 100 - y reducir el colorante de azul de metileno (MB) en disolución acuosa - ver Figura 3. En particular, la Figura 3 ilustra la degradación del azul de metileno en materiales fotocatalíticos con diferentes concentraciones dopadas de dióxido de manganeso. El fotocatalizador dopado con 0,1% MnO_2 mostró mayor actividad fotocatalítica en la degradación de MB bajo luz visible. En ese caso, el fotocatalizador se activó bajo UV - no se muestra en la figura 3 - y la exposición a la luz visible. La línea indicada con MB en la figura 3 muestra la degradación del azul de metileno sin fotocatalizador.

A continuación, se describe un ejemplo de la implementación del método para obtener un material fotocatalítico dopado con manganeso con una concentración del 0,1%: Generalmente para sintetizar $0.1\% \text{ MnO}_2 @ \text{TiO}_2$ se prepara una disolución (a partir de ahora disolución A) de sol de dióxido de manganeso hidratado. Para hacer la disolución A, se agrega a 600 ml de agua, 3 ml de acetato de manganeso, es decir, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, con una concentración de 0,1 M y, por consiguiente, 2 ml de permanganato de potasio, es decir, KMnO_4 , con una concentración de 0,1 M. La disolución A se deja agitar durante 24 horas a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, 140 g del precursor que contiene Ti de oxisulfato de titanio (IV) hidratado, es decir, $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, se disuelve en 1,2 l de agua bajo agitación durante 2 h. Después se añaden 200 ml de disolución de hidróxido de amonio (25% de NH_3), después, seguido de una agitación vigorosa durante 24 h para preparar un sol de dióxido de titanio, después la disolución B. Para obtener el equilibrio de adsorción, la disolución A se agrega a la disolución B bajo agitación vigorosa durante 48 horas. La mezcla se filtra y se lava con agua destilada hasta que esté libre de iones sulfato y de amonio, lo que produce un polvo gris pardo. El precipitado blanco se seca a 100 °C durante 4 h y se deja calcinar a 700 °C durante 2 h (velocidad de calentamiento = 15 °C/min). Las etapas sintéticas se muestran en la figura 1. El polvo se recoció a varias temperaturas y se caracterizó mediante difracción de rayos X; véase la figura 5 y la figura 6. Las figuras muestran patrones de difracción de rayos X (XRD) en diferentes temperaturas de calcinación del 0,1% $\text{MnO}_2 @ \text{TiO}_2$. La muestra en el rango de temperaturas de calcinación tiene predominantemente la fase anatasa. La cristalinidad del material fotocatalítico se puede correlacionar con los defectos en masa. Los defectos en masa son los sitios donde se produce la recombinación de hueco-electrones. Menos defectos de la red inducen una disminución en la tasa de recombinación de hueco-electrones, lo que aumenta la actividad fotocatalítica. Para TiO_2 el tipo de red es importante porque las diferentes fases cristalinas tienen diferentes actividades fotocatalíticas, siendo la fase anatasa la más activa. Tanto el microscopio electrónico de barrido como el de transmisión (SEM y TEM) confirman que el material se comprende de pequeños granos irregulares aglomerados juntos. Las partículas pueden desaglomerarse fácilmente mediante molienda apropiada. Todos los polvos recocidos han mostrado la misma composición después del recocido y la misma estructura granular.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un fotocatalizador precipitando dióxido de titanio en un sol de dióxido de manganeso que comprende (i) obtener el sol de dióxido de manganeso hidratado, (ii) proporcionar una mezcla que incluye a) el sol de dióxido de manganeso hidratado, b) disolución de titanio y c) disolución de NH_3 , y (iii) procesar la mezcla para obtener un polvo que incluye dióxido de manganeso y dióxido de titanio.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la disolución de titanio es una disolución acuosa tanto de oxisulfato de titanio como de tetraisopropóxido de titanio.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el pH de la mezcla está entre 6 y 8.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pH de la mezcla es de alrededor de 7.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla se procesa para obtener un polvo que incluye dióxido de titanio y dióxido de manganeso y el polvo se filtra y se lava con agua destilada.
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, por el que la mezcla se procesa para obtener un polvo que incluye dióxido de titanio y dióxido de manganeso y el polvo se recuece a una temperatura entre 600°C y 900°C .
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la mezcla se procesa para obtener un polvo que incluye dióxido de titanio y dióxido de manganeso y el polvo se recuece a una temperatura de alrededor de 700°C .
8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla se procesa para obtener un polvo y el polvo se procesa mediante molienda o trituración.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, el método que incluye las siguientes etapas:
 - a) proporcionar una disolución coloidal que contiene sol de dióxido de manganeso hidratado y disolución de titanio;
 - b) agitar la disolución coloidal (1);
 - c) añadir NH_3 disolución para obtener un gel;
 - d) madurar el gel agitando (3);
 - e) separar el gel utilizando una centrifugadora o filtrando para obtener un polvo;
 - f) lavar (5) el polvo;
 - g) centrifugar o filtrar el polvo (6);
 - h) secar (7) el gel para obtener un producto seco;
 - i) romper el producto seco (8) hasta que se rompa en un polvo fino por molienda o trituración;
 - j) recocer (9) el polvo fino.
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el precursor del sol de dióxido de manganeso hidratado es una mezcla de acetato de manganeso y permanganato de potasio.
11. Polvo de fotocatalizador producido por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, compuesto por partículas, por lo que el tamaño de las partículas es de 1 nm a 100 nm e incluye las formulaciones de dióxido de titanio y dióxido de manganeso, por lo que el fotocatalizador tiene predominantemente la estructura cristalina anatasa.
12. Fotocatalizador según la reivindicación 11, en el que el tamaño de las partículas es de aproximadamente 20 nm.
13. Fotocatalizador según la reivindicación 11 o 12, por lo que la relación atómica Mn:Ti varía entre 0,01:100 y 33:100, preferiblemente menor o igual que 1:100.
14. Fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, embebido en una matriz o inmovilizado sobre una superficie sólida o en un cuerpo sólido.

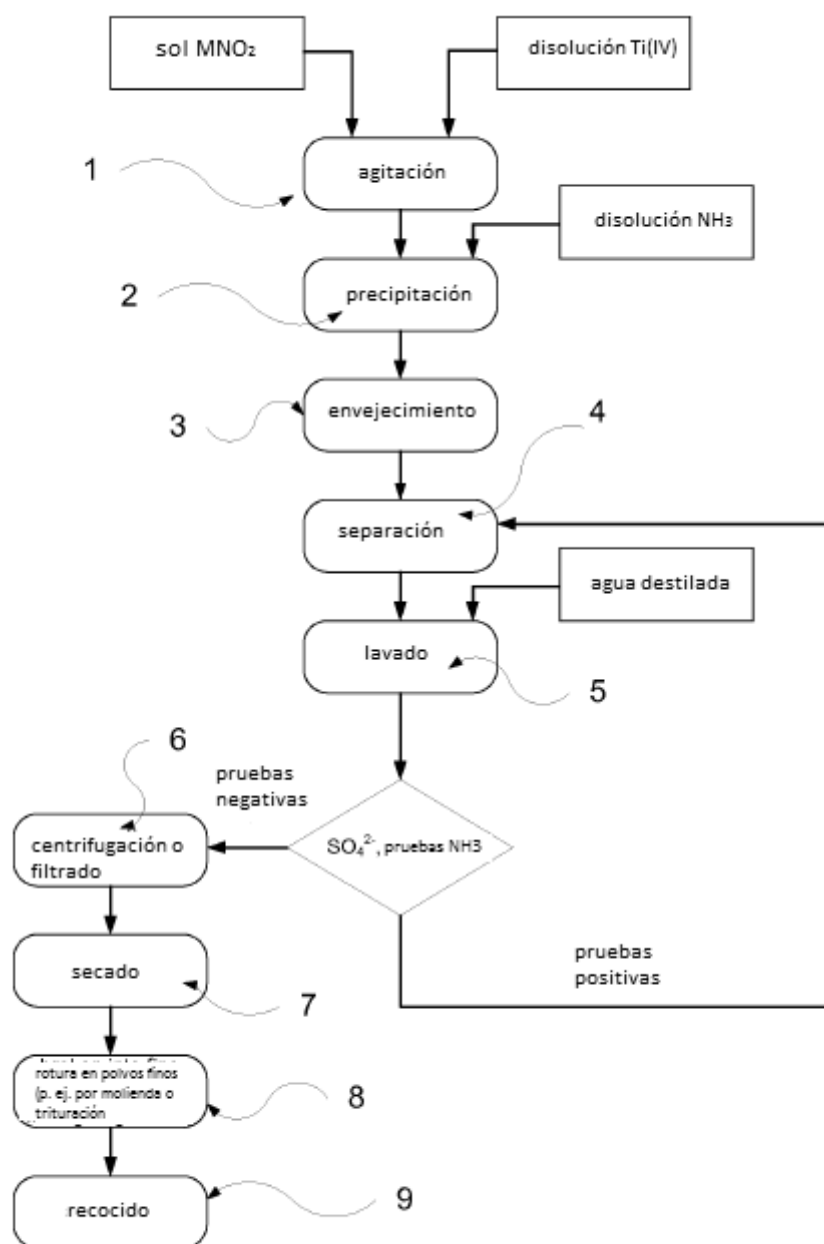


Figura 1

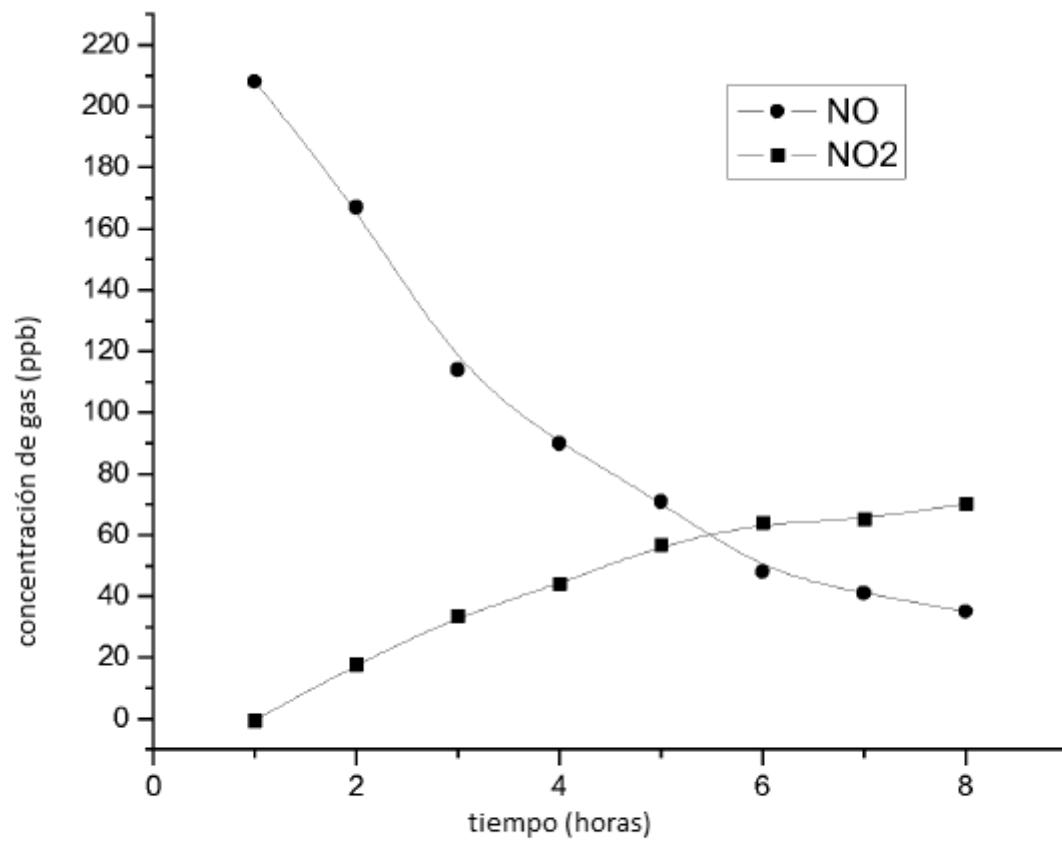


Figura 2

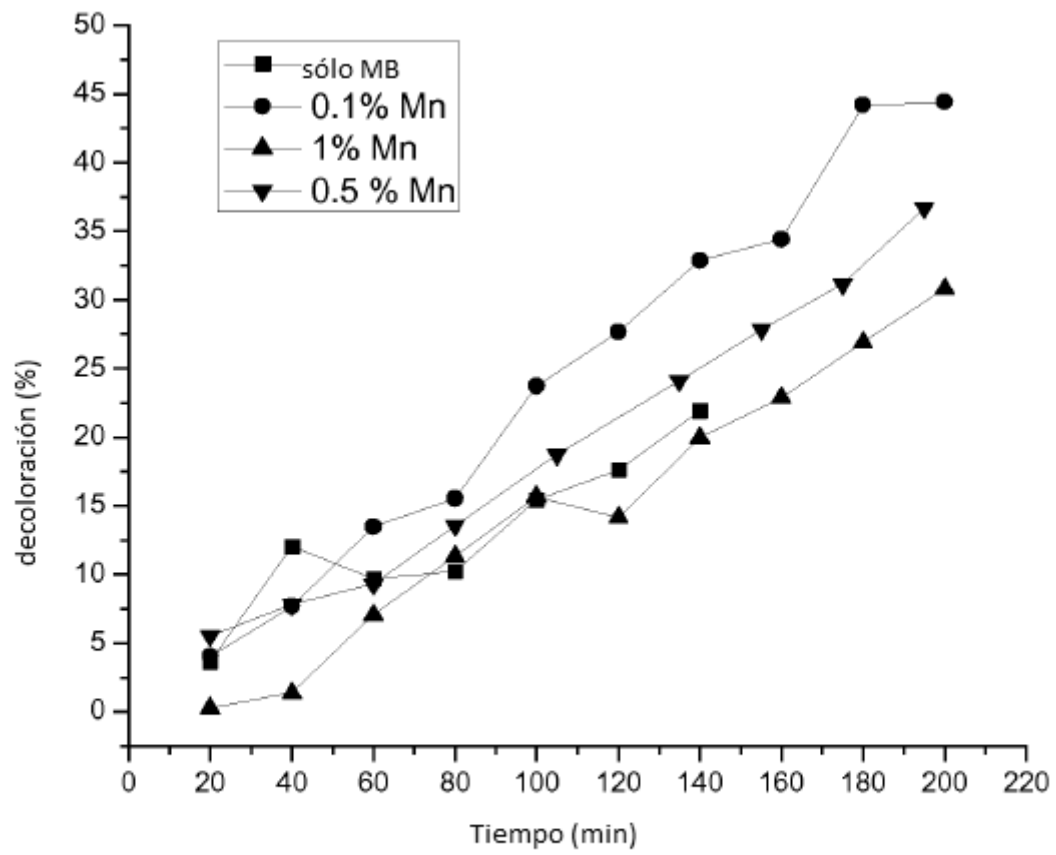


Figura 3

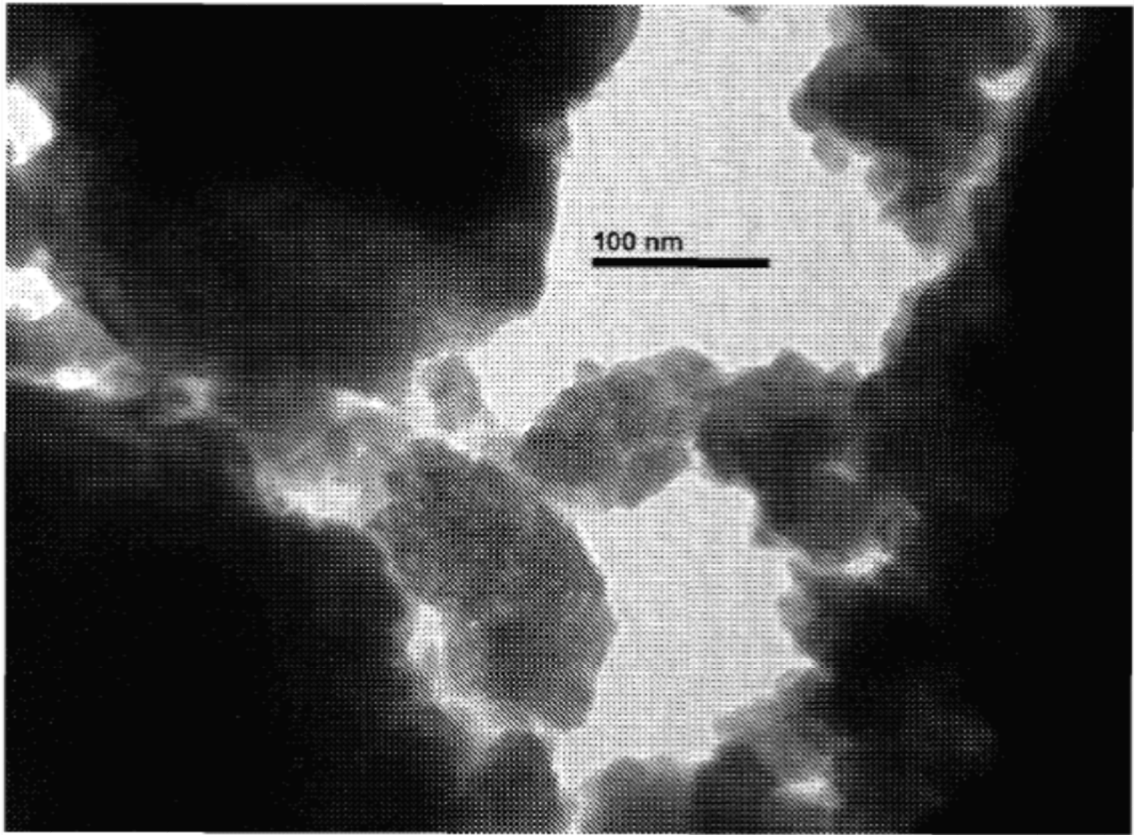


Figura 4

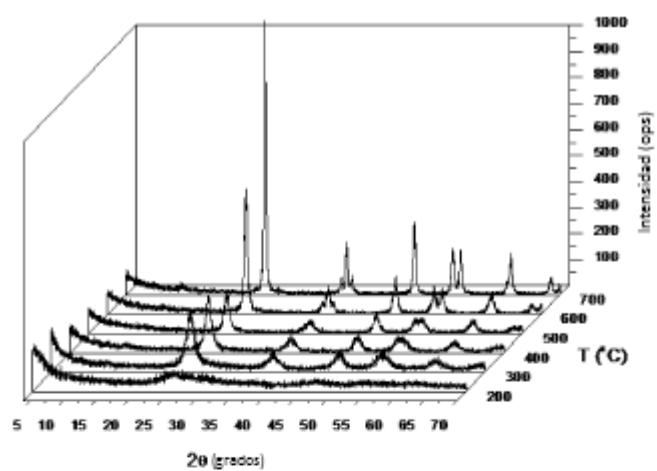


Figura 5

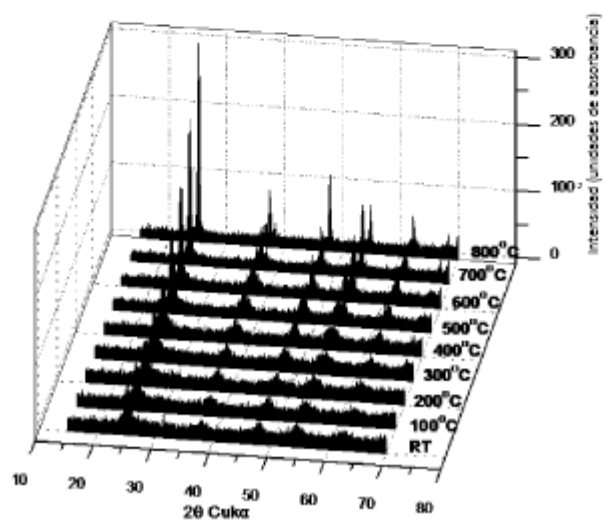


Figura 6