



TÍTULO DE PATENTE No. 371479

Titular(es): UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Domicilio: Lascurain de Retana No. 5, Centro, 36000, Guanajuato, Guanajuato, MÉXICO

Denominación: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS TiO₂ CONTROLANDO LA CRISTALINIDAD

Clasificación: **CIP:** C01G23/047; B82B1/00; C01G23/00
CPC: B82Y40/00; B82B1/00; C01G23/00; C01G23/047; C01P2004/11; C01P2004/64

Inventor(es): JOSÉ DE JESÚS IBARRA SÁNCHEZ; MA. GUADALUPE DE LA ROSA ÁLVAREZ

SOLICITUD

Número:
MX/a/2014/014694

Fecha de Presentación:
1 de Diciembre de 2014

Hora:
15:52

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 1 de diciembre de 2034

Fecha de Expedición: 4 de diciembre de 2019

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracción III, 7º BIS 2 y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º fracción V inciso a), sub inciso ii), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), sub inciso ii), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1º, 3º y 5º inciso a) y antepenúltimo párrafo, del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente oficio se signa con firma electrónica avanzada (FIEL), con fundamento en los artículos 7 BIS 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; 3o de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 26 BIS y 26 TER del Acuerdo por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

SUBDIRECTORA DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y QUÍMICA

EMELIA HERNÁNDEZ PRIEGO



Cadena Original:

EMELIA HERNANDEZ PRIEGO|00001000000405397295|Servicio de Administración Tributaria|56||MX/2020/22215|MX/a/2014/014694|Título de patente normal|1797|ALR|Pág(s) 1|rapwqro7kvvdURJvv98U8EgbLCD0=

Sello Digital:

eGX1KamxeNtFOMdqrHaN8yWAd5JFdtmo/EEbdtvoBU/DuXSeW6ssAVj4wJn7uKgOtRaBe6OCb2X47fwNtumXi5HGn
cvmn5y3gcs7qTbe0XeRSa4CXk6ULcciLcXWxJiwJ6Fh1jbr44eESiJyEr3aGZj6uX6R/Csj5invEOa85cDd/39qCBN
JV/awoZl3xUjCQYC183J/p0FVjCvBBVcosLRHuoCv/ce0AeU1ljz076BuW07k3vJjNEqmZ4zY1CWTnVxBXHEv2gYZ
trCx0P1AMMzYShz520t2SeS3WCHHQ8EqMTDLtkQUz2afYham66KrrhrMDS/BFAGDBAwwbDwg==



MX/2020/22215



Síntesis de nanopartículas TiO₂ controlando la cristalinidad

OBJETO DE LA INVENCION

5

El objeto de la presente invención es diseñar e implementar una ruta verde de síntesis de nanopartículas (NPs) de dióxido de titanio controlando la cristalinidad del material, específicamente Anatasa. La originalidad de la presente propuesta reside en el control de la cristalinidad de las nanopartículas de TiO₂ empleando metabolitos extraídos de la alfalfa, los cuales funcionan como aditivos.

10

ANTECEDENTES

Actualmente los esfuerzos se han enfocado por sintetizar NPs de dióxido de titanio con un área superficial grande para aplicaciones catalíticas, así como una distribución de tamaño de partícula estrecha. Para aplicaciones catalíticas las NPs de dióxido de titanio usualmente se preparan por medios de precipitación (o hidrólisis) usando oxisulfato de titanio, sulfato, o tetracloruro. Además estos métodos de precipitación en numerosos de estudios han mostrado que la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de titanio (IV) producen una estabilidad térmica, nanocristalina y capas delgadas libres de contaminantes. Este acercamiento fue particularmente exitoso cuando se combinó con la técnica de sol-gel o de Langmuir-Blodgett. Por ejemplo, la patente US 2013/0122298 especifica el procedimiento de síntesis de NPs de TiO₂ mesoporosas de 20 a 100 nm de tamaño, sin embargo, para un escalamiento el costo de dichas NPs se elevaría de forma importante, debido a que en el procedimiento describe el uso de ácido clorhídrico, el cual es altamente corrosivo y el impacto al medio ambiente es importante. Otra patente reportada para la preparación de NPs de TiO₂ es la US-7,326,399, la cual describe la síntesis de NPs en suspensión acuosa. Sin embargo, el proceso de síntesis es a partir de TiCl₄, el cual es inestable y reacciona de forma violeta con agua, además la reacción de síntesis es altamente exotérmica y produce ácido clorhídrico gaseoso. Otra patente que emplea el TiCl₄ es la US 2009/0061230, la cual describe la síntesis de NPs

15

20

25

de TiO_2 y en la cual la reacción se lleva a cabo a $160\text{ }^\circ\text{C}$ a condiciones de reflujo durante 4 horas, sin embargo, esta reacción es altamente exotérmica y también produce HCl gaseoso. Por último, la patente US8454932 describe un procedimiento para producir NPs de 10 a 100 nm, en la cual también se parte de TiCl_4 como precursor. Sin embargo, para asegurar un 99.9% de Anatasa en el producto final, se hace un tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otro lado, A.V. Kirthi et al. (Materials Letters 65, 2011, 2745–2747) reporta la síntesis de NPs de TiO_2 a partir de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ usando la bacteria *Bacillus subtilis*. Sin embargo las NPs presentan una alta polidispersidad y una variedad de cristalinidad importante, por lo que la metodología es poco repetible. Rajakumar et. al. (Materials Letters 68, 2012) propuso una ruta de síntesis de NPs de TiO_2 , en la cual partía del precursor titanato, $\text{TiO}(\text{OH})_2$, el cual es difícil de obtener y no se describe su síntesis, además de ser poco soluble en agua. Este precursor se mezcla con extractos de *Elipta prostrata* el cual genera NPs que en su mayoría son fase Rutilo. El tamaño de las NPs obtenidas va de 36 a 48 nm.

Otros métodos más radicales para producir NPs de TiO_2 en fase Anatasa son como el reportado por Parra et. al. (Chemical Materials, Vol. 20, No. 1, 2008) donde emplea como precursor Isopropóxido de titanio y emplea como aditivo ácido acético a diferentes relaciones molares. Las NPs obtenidas presentan en gran proporción Anatasa, sin embargo, para beneficiar ésta fase se le aplica un proceso de calcinación al polvo final, el cual es a una elevada temperatura. Por otro lado Malinger et. al. (Chemical Engineering Journal 174, 2011, 445–451) propone un proceso hidrotérmico para producir Anatasa nanométrica en un solo paso, partiendo de TiCl_4 , sin embargo este proceso involucra temperaturas de entre 120 y $220\text{ }^\circ\text{C}$ y como productos de reacción HCl gaseoso. Las NPs obtenidas tienen un tamaño de 4 a 7 nm y en su mayoría es Anatasa con rastros de Brookita.

En general, se puede observar que en la literatura se tienen dos rutas muy marcadas, partiendo de TiCl_4 , la cual es una reacción violenta y exotérmica, la cual produce HCl gaseoso y una ruta a partir de alcóxidos de Titanio (IV) donde es necesario el tratamiento térmico de las NPs, lo cual incrementa su costo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Imagen obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión a una relación Agua/Tetraisopropóxido de Titanio (TIPO) de 500, pH de 1 y una Relación Extracto/TIPO de 0.1.

5

Figura 2. Espectro de difracción de rayos X de NPs de TiO_2 en polvo obtenidas a una relación Agua/Tetraisopropóxido de Titanio (TIPO) de 500, pH de 1 y una Relación Extracto/TIPO de 0.1.

10

Figura 3. Espectro de IR de NPs de TiO_2 en polvo obtenidas a una relación Agua/Tetraisopropóxido de Titanio (TIPO) de 500, pH de 1 y una Relación Extracto/TIPO de 0.1.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Antes de iniciar la síntesis de las nanopartículas, un extracto es preparado empleando un sistema reflujo donde se colocó una relación de 10 a 1 en (volumen/masa) de isopropanol/alfalfa respectivamente durante 60 min, manteniendo la agitación a 100 revoluciones por minuto. Posteriormente el extracto se filtró al vacío. Éste extracto contiene

20 las especies reactivas que reaccionaran con el precursor. La composición del extracto es 10.3 a 11.4% de 2-Fenil-cromen-4-ona (Flavona), 2.3 a 2.7 % de proteína total y el resto de isopropanol.

Las nanopartículas de TiO_2 se preparan por un método general de hidrólisis en alcohol, el

25 cual consiste en mezclar agua destilada con isopropanol o etanol anhidro, en una relación molar de 0.5 a 2.0, esta mezcla es acidificada con ácido nítrico concentrado u ácido sulfúrico concentrado. El pH puede variar desde 1 hasta 3. La cantidad de agua agregada en la mezcla depende de la relación molar de agua con respecto al precursor de titanio (preferentemente un alcóxido: Tetraisopropóxido de Titanio o Etóxido de Titanio), esta relación va desde 250

30 hasta 500. Adicionalmente, se agrega el extracto en una relación volumen

(Extracto/Precursor de titanio) de 0.1 a 0.3. Posteriormente esta mezcla es precalentada a 80–85 °C y se agrega la cantidad de precursor previamente establecido a una velocidad de 1 mL/min. La mezcla reaccionante se somete a reflujo durante 40–50 horas a 80–85 °C con una velocidad de agitación de 250–1000 rpm. La solución se decanta con un tiempo de reposo de 30 a 120 minutos, posteriormente se remueve el sobrenadante, obteniéndose un licor. El licor se centrifuga a 2500–4500 rpm por 30–120 min, donde el sobrenadante se separa de las nanopartículas de TiO₂. Éstas NPs son re–dispersadas en acetona, donde se centrifugan a 2500–4500 rpm por 30–120 min y el sobrenadante se separa de las nanopartículas de TiO₂. Las nanopartículas son re–dispersadas en agua, empleando sonicación para obtener un producto final de nanopartículas de TiO₂ con una concentración de 0.3 a 0.7 g/L, un tamaño de partícula de 10 a 30 nm y un composición cristalina del 99.95 al 99.99 de fase Anatasa y el resto de Rutilo.

La composición final de fase cristalina de las nanopartículas de dióxido de titanio se controla con la relación extracto de alfalfa/Precursor de Titanio, promoviendo en todos los casos fase Anatasa.

EJEMPLOS

Para todos los ejemplos la obtención del extracto es la misma, y a continuación se describe: el extracto se prepara colocando 10 g de alfalfa tamizada en malla 100 en 100 mL de isopropanol en un reactor con manta calefactora y un condensador de vidrio a reflujo durante 60 min y una velocidad de agitación de 100 rpm. Posteriormente el extracto se filtra al vacío tres veces empleando papel Whatman #1 y se almacena a 4 °C. Este extracto contiene 10.5% de 2–Fenil–cromen–4–ona (Flavona), 2.5% de proteína total y el resto de isopropanol.

25

Ejemplo 1

Mezclar 59 mL de agua destilada, 0.74 mL de isopropanol, 0.1 mL de HNO₃ concentrado y 0.2 mL de extracto en un reactor. El sistema reflujo empleado consta de un reactor equipado

30

- con un condensador de vidrio y una parrilla calefactora con agitación magnética. Posteriormente la mezcla es homogeneizada y calentada hasta 82 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se gotean 2 mL de Tetraaisopropóxido de Titanio (TIPO) concentrado a una velocidad de 1 mL/min. La reacción es mantenida a 82 °C por 48 h a una velocidad de agitación de 350 rpm. Al finalizar la reacción la mezcla se lleva a temperatura ambiente y es transferida a un contenedor diferente donde se permite que las NPs se depositen en el fondo durante 60 minutos. El licor madre es removido por decantación y la parte restante es centrifugada a 3000 rpm durante 60 minutos. Posteriormente la mezcla es re-dispersada en acetona y nuevamente se centrifuga a 3000 rpm durante 60 min. Finalmente las NPs son re-dispersadas en agua destilada. El producto final tiene una concentración de 0.4 g/L de nanopartículas de TiO₂, un tamaño de partícula de 10.3 nm y un composición cristalina de 99.98% de fase Anatasa y el resto de Rutilo.

Ejemplo 2

- Mezclar 59 mL de agua destilada, 0.74 mL de isopropanol, 0.01 mL de HNO₃ concentrado y 0.4 mL de extracto en un reactor. El sistema reflujo empleado consta de un reactor equipado con un condensador de vidrio y una parrilla calefactora con agitación magnética. Posteriormente la mezcla es homogeneizada y calentada hasta 82 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se gotean 2 mL de Tetraaisopropóxido de Titanio (TIPO) concentrado a una velocidad de 1 mL/min. La reacción es mantenida a 82 °C por 48 h a una velocidad de agitación de 350 rpm. Al finalizar la reacción la mezcla se lleva a temperatura ambiente y es transferida a un contenedor diferente donde se permite que las NPs se depositen en el fondo durante 60 minutos. El licor madre es removido por decantación y la parte restante es centrifugada a 3000 rpm durante 60 minutos. Posteriormente la mezcla es re-dispersada en acetona y nuevamente se centrifuga a 3000 rpm durante 60 min. Finalmente las NPs son re-dispersadas en agua destilada. El producto final tiene una concentración de 0.47 g/L de nanopartículas de TiO₂, un tamaño de partícula de 15.3 nm y un composición cristalina del 99.99 de fase Anatasa y el resto de Rutilo.

- Ejemplo 3

Mezclar 44.3 mL de agua destilada, 0.74 mL de isopropanol, 0.005 mL de HNO_3 concentrado y 0.2 mL de extracto en un reactor. El sistema reflujo empleado consta de un reactor equipado con un condensador de vidrio y una parrilla calefactora con agitación magnética. Posteriormente la mezcla es homogeneizada y calentada hasta 82 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se gotean 2 mL de Tetraisopropóxido de Titanio (TIPO) concentrado a una velocidad de 1 mL/min. La reacción es mantenida a 82 °C por 48 h a una velocidad de agitación de 350 rpm. Al finalizar la reacción la mezcla se lleva a temperatura ambiente y es transferida a un contenedor diferente donde se permite que las NPs se depositen en el fondo durante 60 minutos. El licor madre es removido por decantación y la parte restante es centrifugada a 3000 rpm durante 60 minutos. Posteriormente la mezcla es re-dispersada en acetona y nuevamente se centrifuga a 3000 rpm durante 60 min. Finalmente las NPs son re-dispersadas en agua destilada. El producto final tiene una concentración de 0.41 g/L de nanopartículas de TiO_2 , un tamaño de partícula de 12.3 nm y un composición cristalina del 99.98 de fase Anatasa y el resto de Rutilo.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Síntesis de nanopartículas de Dióxido de titanio caracterizada porque tienen tamaño de 10 a 30 nm controlando la cristalinidad de fase Anatasa, la cual consiste en:
- 10
- a. Mezclar agua destilada con alcohol y acidificarla.
 - b. Adicionar el extracto de isopropanol/alfalfa en una relación 10:1 volumen masa, para obtener una anatasa con el 99.9% de pureza y precalentar la mezcla de 80 a 85 °C.
 - 15
 - c. Agregar por goteo lento el precursor de titanio.
 - d. Una vez que se ha adicionado todo el precursor, la mezcla se somete a reflujo.
 - e. Posteriormente se centrifuga la mezcla anterior y se separan las nanopartículas de TiO_2 , las cuales se localizan en el fondo.
 - f. Luego las nanopartículas de TiO_2 son redispersadas en agua y se vuelven a centrifugar.
 - 20
 - g. Finalmente se separa el sobrenadante y las nanopartículas son re dispersadas en agua.
2. La síntesis descrita en la reivindicación 1 caracterizada porque la relación molar de agua:alcohol en a) es de 0.5 a 2.0.
- 20
3. La síntesis descrita en la reivindicación 1 y 2, caracterizada porque el alcohol puede ser: isopropanol o etanol anhidro.
4. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la acidificación en a) se lleva a cabo con HNO_3 concentrado o H_2SO_4 concentrado.
5. La síntesis descrita en la reivindicación 1 y 4 caracterizada porque el pH es de 1 a 3.
- 25
6. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la cantidad de agua añadida en a) tiene una relación molar de 250 a 500 con respecto al precursor de titanio.
7. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque el extracto en b) es de alfalfa.

8. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque el precursor de titanio en c) puede ser Tetra isopropóxido de Titanio o Etóxido de Titanio.
9. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque el reflujo en d) se lleva a cabo desde un rango de temperatura de 70 a 85 °C en un tiempo de 40 a 50 horas.
- 5 10. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la temperatura del reflujo en d) es desde un rango de temperatura de 70 a 85 °C.
11. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la agitación en d) es de 250 a 1000 rpm.
- 10 12. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la centrifugación en e) se lleva a cabo de 2500 a 4500 rpm.
13. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la centrifugación en e) se lleva a cabo de 30 a 120 min.
- 15 14. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la re dispersión en f) se lleva a cabo con sonicación.
15. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la centrifugación en f) se lleva a cabo de 2500 a 4500 rpm.
16. La síntesis descrita en la reivindicación 1, caracterizada porque la centrifugación en f) se lleva a cabo de 30 a 120 min.
- 20 17. La síntesis descrita en la reivindicación 1 caracterizada porque las nanopartículas presentan baja polidispersidad.
18. La síntesis descrita en la reivindicación 1 caracterizada porque la cristalinidad de las nanopartículas de dióxido de titanio se controla empleando el extracto de alfalfa.
- 25 19. La síntesis descrita en la reivindicación 1 en donde las partículas obtenidas se encuentran en una solución acuosa altamente estable, hasta por un lapso de 6 meses a una concentración de 0.5 g/L, a temperatura ambiente y teniendo un porcentaje de 99.9% en fase anatasa.

RESUMEN

La técnica que a continuación se describe, detalla las características para un proceso de producción de nanopartículas de TiO_2 de un tamaño de 10 a 30 nm y un composición cristalina del 99.95 al 99.99 de fase Anatasa y el resto de Rutilo. La originalidad de esta invención radica en reducir costos en el proceso de síntesis, debido al manejo de bajas temperaturas al que se lleva la reacción. Esta reducción es debida al uso de aditivos que mejoran el rendimiento de reacción. Estos aditivos son extractos obtenidos de la alfalfa, los cuales se encuentran disueltos en isopropanol. Los aditivos extraídos mediante isopropanol son flavona y proteínas totales. Estos extractos ayudan a controlar las reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo entre el alcóxido (precursor de titanio) y el agua. Sin embargo, si estas dos reacciones no se controlan de manera adecuada, la formación de multifases cristalinas es inestable (mezclas de Anatasa, Rutilo y Brookita) por lo que es necesario un tratamiento térmico posterior, el cual eleva de costo las nanopartículas, debido en que la mayoría de las aplicaciones se emplea fase Anatasa, por su alta área superficial. Estas nanopartículas formadas a través de este método se encuentran en una solución acuosa, una concentración de 0.3 a 0.7 g/L, un tamaño de 10 a 30 nm, un porcentaje de 99.95 a 99.99% de fase Anatasa y el resto de Fase rutilo. La temperatura a la que se lleva esta síntesis es de 80 a 85 °C, lo cual reduce costos de forma importante, debido a que no es una elevada temperatura. El proceso de la invención es capaz de producir nanopartículas uniformes de tamaño, controlando el tamaño desde 10 hasta 30 nm, manipulando el pH de 1 a 3 con ácido nítrico y a través de una relación Extracto/Precursor de titanio de 0.1 a 0.3 se controla la fase cristalina, siendo la fase deseada: Anatasa.

FIGURAS



Figura 1

2/3

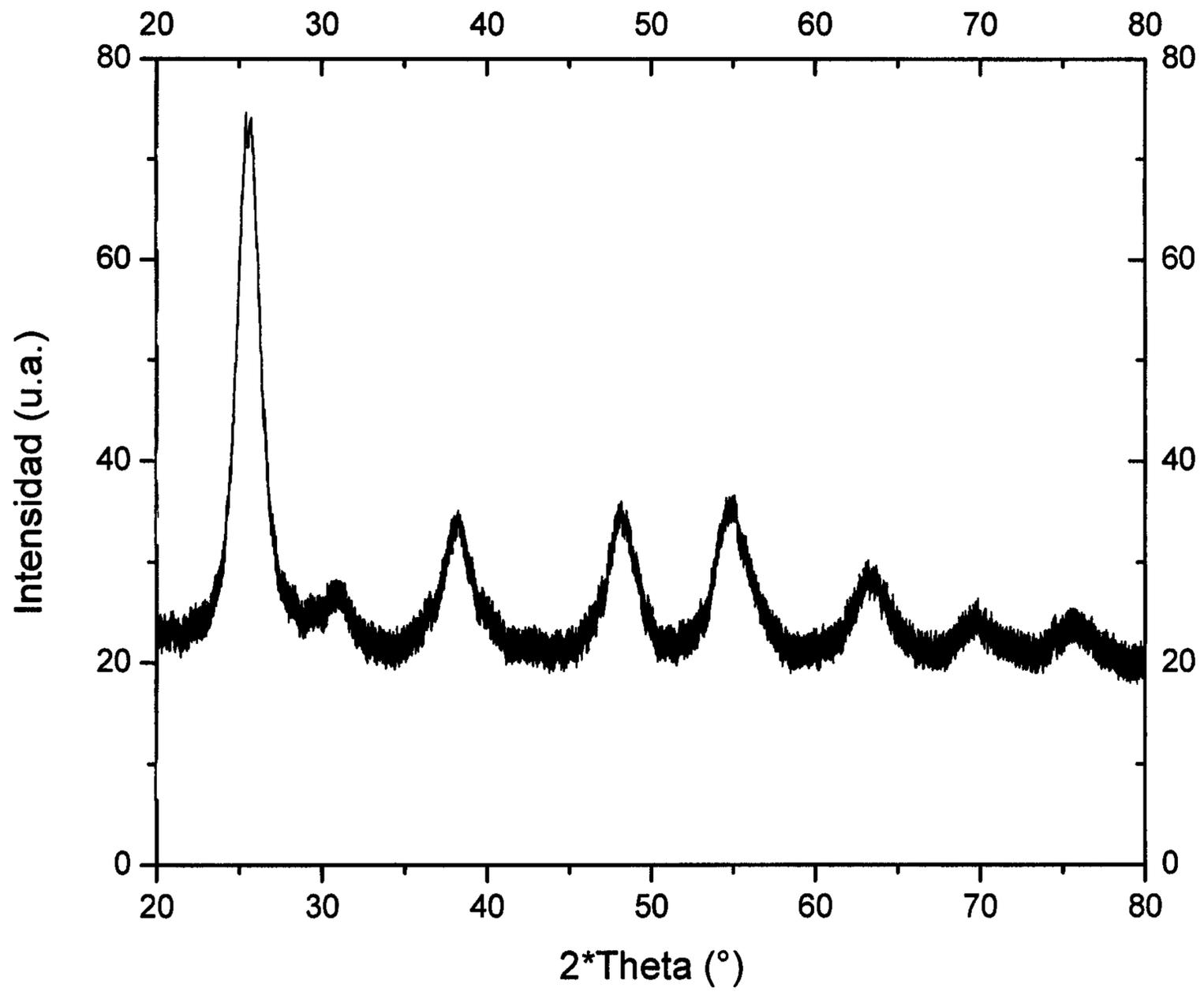


Figura 2

3/3

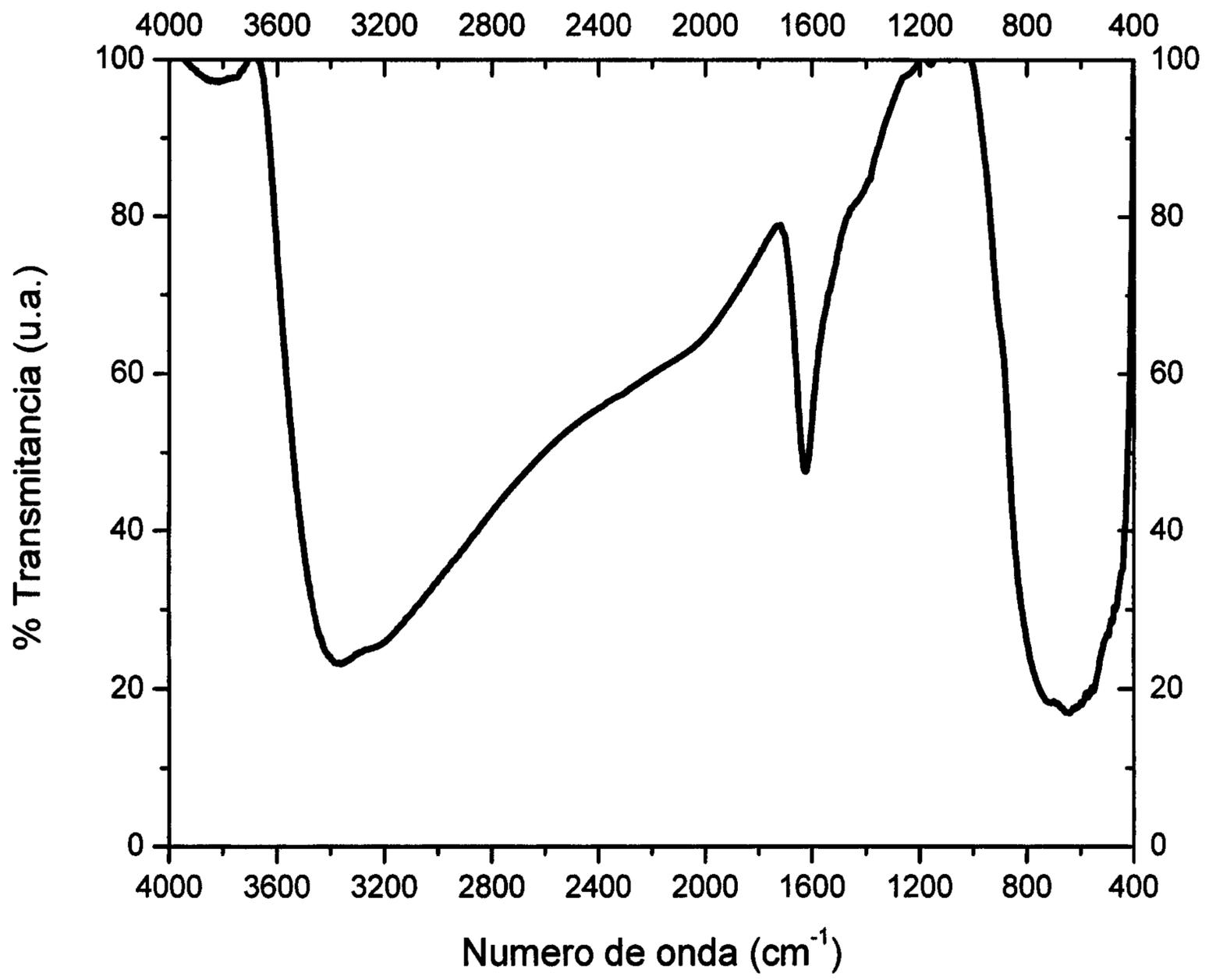


Figura 3