

TÍTULO DE PATENTE NO. 345421

Titular(es): CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Domicilio: Blvd. Enrique Reyna No. 140, 25253, Saltillo, Coahuila, MÉXICO
Denominación: MÉTODO DE ALTA PRODUCTIVIDAD PARA PREPARAR NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR PRECIPITACIÓN EN MICROEMULSIONES INVERSAS.
Clasificación: Int.Cl.8: B01F3/08; B22F9/24
Inventor(es): RAÚL GUILLERMO LÓPEZ CAMPOS; HENED SAADE CABALLERO; MARÍA ESTHER TREVIÑO MARTÍNEZ; JESÚS ALEJANDRO ESPINOZA MUÑOZ

SOLICITUD

Número:
MX/a/2009/011436

Fecha de presentación:
19 de octubre de 2009

Hora:
13:22

PRIORIDAD

País:

Fecha:

Número:

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 19 de octubre de 2029

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.

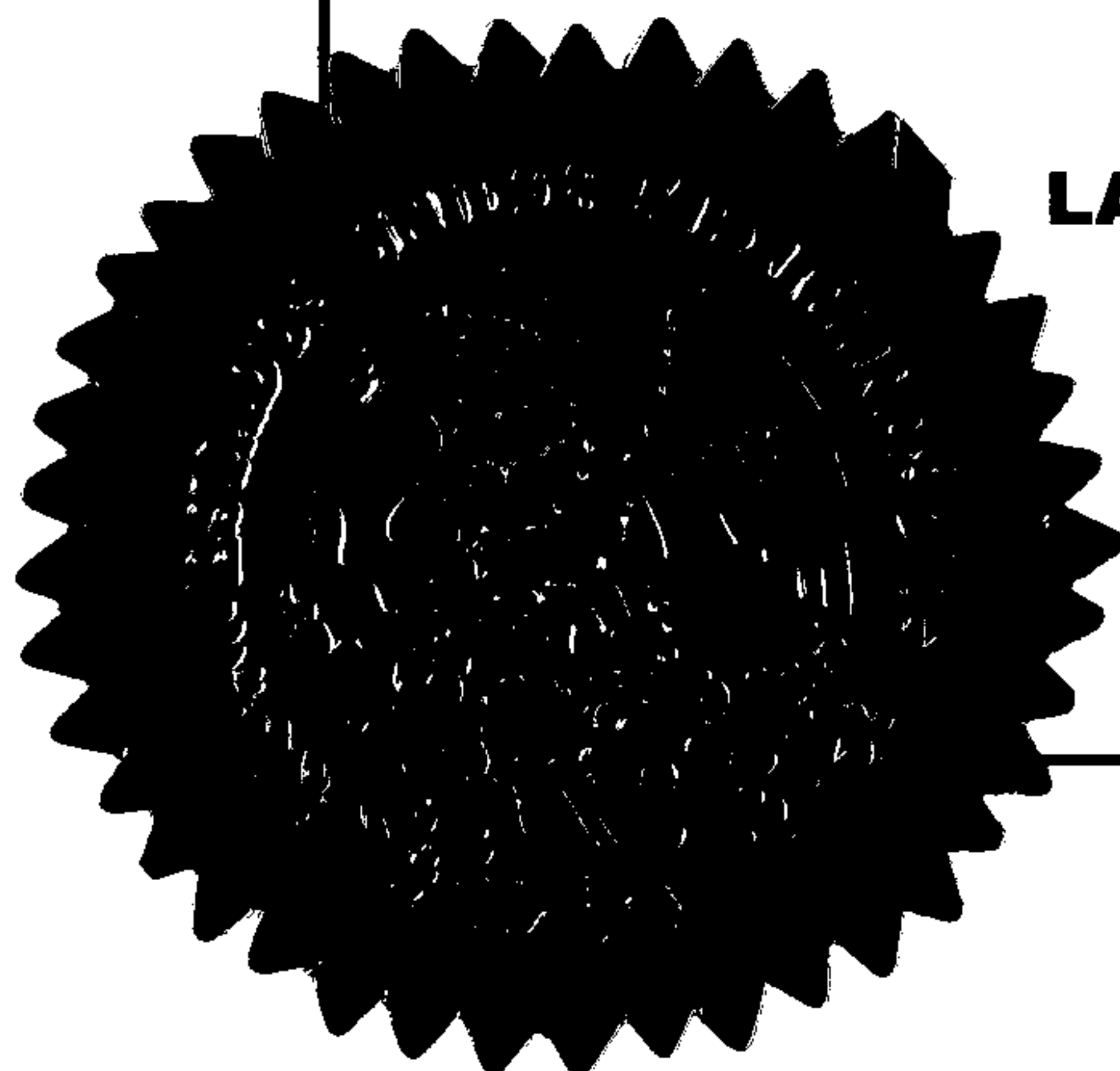
De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracciones III y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/06/1994, 25/10/1996, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/06/2010, 26/09/2010, 27/01/2012 y 09/04/2012); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) 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. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

Fecha de expedición: 1 de diciembre de 2016

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES

NAHANNY CANAL REYES



MÉTODO DE ALTA PRODUCTIVIDAD PARA PREPARAR
NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR PRECIPITACIÓN EN
MICROEMULSIONES INVERSAS

5 DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para producir nanopartículas mediante el uso de microemulsiones. Más concretamente, se refiere a un método de alta
10 productividad para producir nanopartículas de plata por precipitación en microemulsiones inversas.

ANTECEDENTES

Los estudios relacionados con la síntesis y aplicación de materiales en presentación
15 de partículas con longitudes características menores que 100 nm cobran cada vez mayor interés, entre éstas, las nanopartículas de plata son particularmente interesantes debido a su uso en aplicaciones tales como espectroscopia Raman de superficie mejorada [Z.Q. Tian y cols. en J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 9463; A. Champion y P. Kambhampati en Chem. Soc. Rev., 1998, 27, 241], catálisis [N. Pradhan y cols. en
20 Colloids Surf., 2002, 196, 247; H. Nakatsuji y cols. en Surf. Sci., 1997, 384, 315] y agente bactericida [Q.L. Feng y cols. en Biomed. Mater. Res., 2000, 52, 662; J.W.

Kim y cols. en *Polymer*, 2004, 45, 4741]. Las microemulsiones inversas se han utilizado extensamente en las últimas dos décadas como nano-reactores para la preparación de partículas esféricas pequeñas bien definidas y de una gran variedad de diversos materiales inorgánicos [K. Osseo-Asare en el Cap. 18 del *Handbook of*
5 *Micromulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1999]. Con referencia al método de síntesis de nanopartículas a partir de precipitaciones en microemulsiones inversas, es conveniente definir primeramente el término microemulsión, con el cual se conoce a una dispersión isotrópica, microestructurada y termodinámicamente estable de dos líquidos inmiscibles entre sí (por ejemplo, agua y
10 aceite), estabilizados por uno o mas surfactantes. De acuerdo a su microestructura, las microemulsiones se clasifican en:

- Microemulsiones normales: aquellas cuya estructura consiste de micelas hinchadas de fase orgánica o aceite dispersas en la fase acuosa o agua.
- 15 • Microemulsiones inversas: aquellas cuya estructura consiste de micelas hinchadas de agua o fase acuosa dispersas en la fase orgánica o aceite.
- Microemulsiones bicontinuas: aquellas cuya estructura consiste de nanotubos interconectados hinchados de fase acuosa o agua dispersos en la fase orgánica o aceite.

Aunque se han reportado varios métodos de preparación de nanopartículas de plata, el de precipitación en microemulsiones inversas es tal vez el único que permite obtener partículas con diámetros menores que 10 nm y baja polidispersidad, es decir, estrechas distribuciones de tamaño [M. Anderson y cols. en *Langmuir*, 2005, 21, 11387; P. Barnickel y A. Wokaun en *Molecular Physics*, 1990, 69, 1; C. Petit y Cols. en *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 12974; L.A. Pavlyukhina y cols. en *Inorganic Materials*, 1998, 34, 109; R.P. Bagwe y K.C. Khilar en *Langmuir*, 2000, 16, 905; Z. Zhang y cols. en *J. Phys.* 2000, 104, 1176].

- 10 Hasta donde se conoce, Barnickel y Woakun fueron los primeros en obtener nanopartículas de plata mediante precipitación en microemulsiones inversas [Molecular Physics, 1990, 69, 1]. Estos autores prepararon una microemulsión inversa con una solución de nitrato de plata (AgNO_3) como fase acuosa a la cual agregaron una solución acuosa del agente reductor borohidruro de sodio (NaBH_4).
- 15 Obtuvieron partículas de plata de diámetro cercano a los 5 nm y con una distribución de tamaños relativamente ancha. Con respecto a los trabajos posteriores se pueden mencionar los siguientes aspectos.

En general las concentraciones de la fase acuosa de la microemulsión inversa que
20 contiene el AgNO_3 son bajas (< 10 %). Además, la concentración de AgNO_3 en la fase acuosa es también baja (< 0.2 M). Sólo en algunos reportes se indica la

temperatura a la cual se efectuó la precipitación y en todos ellos se señala que fue a temperatura ambiente [M. Anderson y cols. en Langmuir, 2005, 21, 11387; J.W. Kim y cols. en Polymer, 2004, 45, 4741; Bagwe y K.C. Khilar en Langmuir, 2000, 16, 905].

5 Más recientemente nuestro grupo presentó una solicitud de patente [MX2007016100 con fecha de publicación del 12 de junio de 2009] en la cual se trataba de proteger la preparación de nanopartículas de plata con diámetros promedio menores que 10 nm mediante la precipitación en microemulsiones bicontinuas. La ventaja con respecto al método de precipitación en microemulsiones inversas se manifestaba en su mayor
10 productividad, dada la mayor concentración de fase acuosa que aceptan las microemulsiones bicontinuas.

Se utilizaron tres procedimientos para poner en contacto la solución acuosa de AgNO_3 y la solución acuosa del agente reductor (NaBH_4 o hidracina): i) mezcla de una microemulsión de la solución de AgNO_3 con una microemulsión de la solución
15 del agente reductor; ii) agregado de la solución del agente reductor a una microemulsión de la solución de AgNO_3 y iii) agregado de la solución de AgNO_3 a una microemulsión de la solución del agente reductor. De acuerdo a Zhang y cols. el procedimiento *ii* es el más adecuado para obtener partículas de tamaño uniformes a temperatura ambiente. Sobre la apariencia de la mezcla después de la reacción hay
20 poca información.

Relativo a la productividad de la técnica de precipitación de plata en microemulsiones inversas no hay mención alguna en estos reportes. Sin embargo, un cálculo rápido basado en las concentraciones máximas de la fase acuosa de AgNO_3 en la microemulsión y de la concentración molar de esta sal en dicha fase, indica que la

5 máxima productividad sería cercana a los 0.4 g de AgNO_3 por 100 g de mezcla de reacción [L.A. Pavlyukhina y cols. en *Inorganic Materials*, 1998, 34, 109]. Finalmente, en cuanto a la caracterización del producto obtenido de la precipitación, una de las técnicas más empleadas es la espectroscopia de absorción UV-visible, ya que la plata dispersa coloidalmente muestra un pico de absorción típico a 400 nm.

10 Otra técnica comúnmente empleada es la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y, en menor medida, la dispersión de rayos-X, ya que las nanopartículas de plata cristalizan en una fase cúbica centrada (fcc).

El método anteriormente descrito permite la obtención nanopartículas de plata de baja dispersión en la distribución de sus tamaños, con una desventaja: la baja

15 productividad por lote de reacción, debido a las bajas concentraciones de fase acuosa (menores que 10 % en peso) que normalmente se usan en las microemulsiones inversas para precipitar nanopartículas de plata. De acuerdo a la literatura especializada, se evita el empleo de grandes concentraciones de fase acuosa debido a que en estas condiciones la capa de surfactante de las micelas pierde rigidez, lo cual

20 favorece el intercambio micelar y conduce a partículas más grandes y de mayor polidispersidad en sus tamaños [W. Zhang *et al.* en *Materials Science and*

Engineering B, 2007, 142, 1 y M. M. Husein y N. N. Nassar en Current Nanoscience, 2008, 4, 370]. Además, de acuerdo a Husein y Nassar, esta disminución en la rigidez de la capa de surfactante conduce también a un incremento en la fracción de colisiones inter-partículas que terminan en agregación y, por lo tanto, en partículas de mayor tamaño.

Según lo anteriormente expuesto, hasta ahora no ha sido posible obtener nanopartículas de plata, con diámetros menores que 10 nm y de baja polidispersidad, mediante precipitación en microemulsiones inversas con grandes concentraciones de fase acuosa. Sin embargo, esto podría ser posible si se hace una selección adecuada del compuesto que constituiría la fase orgánica de la microemulsión. Como principal característica, este compuesto debería tener un volumen molecular pequeño, lo cual permitiría a sus moléculas introducirse entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante e impartirles rigidez, aún a grandes concentraciones de fase acuosa.

Además del uso de un compuesto constituyente de la fase orgánica con un volumen molecular pequeño, es necesario que la concentración de la solución acuosa del agente reductor y el flujo de dosificación sean lo suficientemente pequeños para no causar desestabilización en el sistema, lo cual conduciría a la formación de partículas muy grandes, del orden de las decenas de nanómetros. Si el flujo de dosificación es demasiado grande, la solución acuosa agregada no se alcanza a estabilizar en las micelas hinchadas. Si la concentración del agente reductor es muy grande, la

velocidad de reducción es demasiado rápida. En ambos casos el sistema se desestabiliza momentáneamente, lo cual conduce a la formación de partículas de plata con tamaños indeseables.

- 5 Por lo anteriormente expuesto, los inventores ven la necesidad de ofrecer un método para preparar nanopartículas de plata mediante el uso de microemulsiones inversas con grandes concentraciones de fase acuosa, con el cual es posible alcanzar un mayor rendimiento y una distribución estrecha del tamaño de las nanopartículas.
- 10 Con base en lo descrito y con el propósito de dar solución a las limitantes encontradas, es objeto de la presente invención la preparación de nanopartículas de plata utilizando un método que cuenta con los pasos de: a) preparar una microemulsión inversa mezclando agua, uno o mas precursores metálicos solubles en agua, uno o mas disolventes orgánicos no miscibles con el agua y, uno o mas
15 surfactantes, para obtener un sistema cuya estructura consiste de micelas hinchadas con la fase acuosa dispersas en una fase oleosa; b) agregar uno o más agentes reductores ya sea en su presentación natural o en una solución acuosa para que ocurra una reacción de reducción de los precursores metálicos en las micelas hinchadas con la fase acuosa, a fin de formar las nanopartículas de plata; y c) separar las
20 nanopartículas de plata de la microemulsión inversa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El método inicia con la preparación de una microemulsión inversa mezclando un alcance del 15 % en peso al 29.99 % en peso de la solución acuosa del precursor

5 metálico, con un alcance del 20 % en peso al 50 % en peso de al menos un disolvente orgánico no miscible en agua y, un alcance del 25 % en peso al 31 % en peso de al menos un agente surfactante para estabilizar la microemulsión. De esta manera, se obtiene una microemulsión inversa donde las micelas inversas están hinchadas con una mezcla de agua con al menos un precursor metálico soluble en agua. De forma

10 alternativa y con el propósito de contribuir a la estabilización de la microemulsión, se pueden emplear agentes co-surfactantes. Una vez estabilizada la microemulsión inversa, se lleva a una temperatura aproximada de 20 °C a 80 °C y se le agrega al menos un agente reductor con el fin de producir una reacción de reducción de los

15 precursores metálicos contenidos en la fase acuosa de las micelas, propiciando la formación de nanopartículas de plata, generalmente esféricas. Finalmente, se separan las nanopartículas de plata de la microemulsión inversa, preferentemente mediante un proceso de precipitación con la adición de acetona, seguido por un proceso de lavado con una mezcla agua-acetona, centrifugación y secado.

20 COMPOSICIÓN DE LA MICROEMULSIÓN INVERSA

Precursor metálico soluble en agua

El precursor metálico soluble en agua puede ser una o más sales de plata, uno o más compuestos a base de sales de plata, uno o más halogenuros de plata, uno o más compuestos con base en halogenuros de plata y mezclas de los mismos.

- 5 Entre las sales de plata se pueden emplear cualquiera de sus tipos que consisten de acetatos, carbonatos, cloratos, fosfatos, nitratos, nitritos, compuestos derivados y mezclas de los mismos.

- 10 Entre los halogenuros de plata se pueden emplear cualquiera de sus tipos que consisten de fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, ástatos, compuestos derivados y mezclas de los mismos.

Disolventes orgánicos

- 15 El disolvente orgánico puede ser cualquiera no miscible con agua, como metacrilato de metilo, acetato de vinilo, estireno o tolueno, entre otros, o mezclas de los mismos.

Surfactantes

- 20 El surfactante puede ser de tipo catiónico como el bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, de tipo aniónico como el dodecil sulfato de sodio y el bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio, o de tipo no iónico como el nonilfenol etoxilado con "n" moles de óxido de

etileno, donde “n” debe ser mayor que 6. También pueden ser utilizadas mezclas de dos surfactantes en diferentes relaciones. Asimismo, el surfactante se puede mezclar con un co-surfactante. Como ejemplo de co-surfactante están los alcoholes de cadena corta como el n-pentanol, n-butanol y n-propanol. Las relaciones en peso de surfactante/co-surfactante pueden ser de 5/95 a 95/5.

Agentes reductores

El agente reductor consiste de un borohidruro alcalino o hidracina y mezclas de los mismos.

10

Habiéndose descrito la invención de forma general, se describe a continuación un ejemplo de realización que sirve únicamente de ilustración de la forma de proceder y no pretende en ningún caso ser limitativo.

15 EJEMPLO

Se preparó una microemulsión inversa de estructura de micelas hinchadas con la fase acuosa. Primero se preparó una solución acuosa obtenida de la mezcla de agua con el precursor metálico, que en este caso fue nitrato de plata en una concentración de 0.5 M. Luego, un alcance del 15 % en peso al 29.99 % en peso de la solución acuosa del precursor metálico fue mezclada con un alcance del 20 % en peso al 40 % en peso del disolvente orgánico no miscible en agua que en este caso fue tolueno; la disolución se

20

estabilizó con un alcance del 25 % en peso al 31 % en peso de un agente surfactante que en este caso consistió de una mezcla de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio y dodecil sulfato de sodio en una relación en peso de 2/1.

La reacción de precipitación en la microemulsión inversa se llevó a cabo a una
5 temperatura de 70 a 80 °C en un reactor de cristal equipado con un condensador para reflujo. La reacción de reducción se inició con la dosificación a un flujo constante de la solución acuosa de borohidruro de sodio (NaBH_4) en una concentración de 2.9 M; el tiempo total de dosificación fue de 110 min, lo cual equivale a un flujo de 0.06 g/min. La mezcla de reacción se tornó negra a los pocos minutos de iniciado el
10 agregado el agente reductor. Al término de la dosificación se permitió que procediera la reacción por 30 min adicionales. Al finalizar la reacción se agregó acetona para propiciar la precipitación de las nanopartículas de plata, las cuales fueron recuperadas por un proceso de lavado con una mezcla agua-acetona, centrifugación y un proceso de secado.

15

Las nanopartículas de plata obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y en todos los casos se observaron las principales señales del patrón de difracción de rayos X de los cristales de plata, con lo cual se confirma que es posible la obtención de partículas de plata mediante precipitación en microemulsiones inversas con
20 grandes concentraciones de fase acuosa.

Tabla 1. Composición de las microemulsiones inversas y rendimiento obtenido cuando fueron utilizadas como medio para la obtención de nanopartículas de plata.

Clave	Composición de la microemulsión (% p)			Peso de microemulsión (g)	Solución acuosa de NaBH ₄ (2.9 M) (g)	Producto obtenido (g)	Contenido de plata en el producto obtenido (%)	Productividad (g plata / 100 g de mezcla de reacción)
	AOT/ SDS (2/1 p/p)	Tolueno	Solución acuosa de AgNO ₃ 0.5 M					
R-1	30.15	39.95	29.90	100.1868	6.6	1.40	> 99	1.3
R-2	30.01	40.00	29.99	100.05	6.6	1.53	> 99	1.4

Las nanopartículas de plata también fueron caracterizadas por microscopía

 5 electrónica de barrido por transmisión y se encontró que los diámetros de partícula

 obtenidos, de entre 8 y 9 nm de diámetro, y las polidispersidades, expresadas como

 desviación estándar, corresponden a los valores típicos de las partículas obtenidas

 mediante precipitación en microemulsiones inversas. En la Tabla 2 se presentan los

 resultados obtenidos en la caracterización de las nanopartículas para la determinación

 10 de su tamaño.



Tabla 2. Valores de los diámetros promedio número e índice de dispersión de las partículas obtenidas mediante precipitación en microemulsiones inversas.

Clave	Dn (nm)	Desviación standar (nm)
R-1	8.6	1.7
R-2	8.8	2.6

5

10

15

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficiente la invención, los autores consideran como una novedad, y por lo tanto reclaman como de su exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

5

1. Un método para preparar nanopartículas de plata que se caracteriza por comprender los pasos de:

a) preparar una microemulsión inversa de estructura de micelas hinchadas de fase acuosa, dicha microemulsión inversa incluye: una solución acuosa de uno o más precursores metálicos base plata solubles en agua, en concentraciones de 15 % en peso a 29.99 % en peso de la microemulsión, uno o más disolventes orgánicos no miscibles en agua en concentraciones de 20 % en peso a 40 % en peso de la microemulsión y uno o más agentes surfactantes en concentraciones de 25 % en peso a 31 % en peso de la microemulsión.

b) agregar uno o más agentes reductores dosificados sobre la microemulsión a una concentración y flujo de dosificación tales que no cause desestabilización y permita que la reacción de reducción de dichos precursores metálicos ocurra dentro de las micelas hinchadas de fase acuosa a fin de formar nanopartículas de plata y

c) separar dichas nanopartículas de plata de dicha microemulsión inversa.

20

2. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque dicho precursor metálico es seleccionado del grupo que consiste de sales metálicas, compuestos con base en sales metálicas, halogenuros metálicos, compuesto con base en halogenuros metálicos y mezclas de los mismos.
- 5 3. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque dichas sales metálicas son sales de plata que consiste de acetatos, carbonatos, cloratos, fosfatos, nitratos, nitritos, compuestos derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
4. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque dichos halogenuros metálicos son sales de plata seleccionadas del grupo que consiste de fluoruros, 10 cloruros, bromuros, yoduros, ástatos, compuestos derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque dicho disolvente orgánico no miscible en agua es seleccionado del grupo que consiste de metacrilato de metilo, acetato de vinilo, estireno, tolueno o mezclas de los mismos.
- 15 6. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque dicho surfactante puede ser de tipo catiónico como el bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, de tipo aniónico como el dodecil sulfato de sodio y el bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio, o de tipo no iónico como el nonilfenol etoxilado con "n" moles de óxido de etileno, 20 donde "n" debe ser mayor que 6. También pueden ser utilizadas mezclas de dos surfactantes en diferentes relaciones.

7. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el surfactante se puede mezclar con un co-surfactante. Como ejemplo de co-surfactante están los alcoholes de cadena corta como el n-pentanol, n-butanol y n-propanol. Las relaciones en peso de surfactante/co-surfactante pueden ser de 5/95 a 95/5.
- 5 8. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente reductor es seleccionado del grupo que consiste de un borohidruro alcalino, hidracina y mezclas de los mismos.
9. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro de dichas nanopartículas de plata es dado fundamentalmente por el diámetro de dichas micelas hinchadas de fase acuosa.
- 10 10. El método de la reivindicación 9, caracterizado porque el diámetro de dichas nanopartículas de plata es de un alcance de 1 nm a 15 nm.
11. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el paso para separar las nanopartículas de plata de dicha microemulsión inversa es realizado por la desestabilización de la microemulsión inversa donde se obtuvieron dichas nanopartículas de plata.
- 15

RESUMEN

Un método para preparar nanopartículas de plata que cuenta con los pasos de: a) preparar una microemulsión inversa de estructura de micelas hinchadas de fase acuosa, la microemulsión inversa está formada por grandes concentraciones de agua, uno o más precursores metálicos solubles en agua en grandes concentraciones, uno o más disolventes orgánicos de volumen molecular pequeño no miscibles en agua, y uno o más surfactantes; b) agregar uno o más agentes reductores en bajas concentraciones y a bajos flujos de dosificación sobre la microemulsión inversa para producir una reacción de reducción de los precursores metálicos en las micelas hinchadas de fase acuosa a fin de formar nanopartículas de plata; y c) separar las nanopartículas de plata de la microemulsión inversa.