

(19):



República Argentina
Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Industria, Comercio y de la
Pequeña y Mediana Empresa
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial

(11) No de publicación:

AR 103284 A1

(41) Fecha de publicación:

26.04.2017

(51) Int. Cl.:

C01D 1/44

(12)

Solicitud de Patente Independiente

(22) Fecha de presentación: **28/12/2015**

(71) Solicitante(s):

(21) Número de solicitud: **P150104299**

**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET) , AV. RIVADAVIA
1917, (1033) CDAD. AUT. DE BUENOS AIRES, AR
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA) ,
AV. DEL LIBERTADOR 8250, (1429) CDAD. AUT. DE
BUENOS AIRES, AR**

(72) Inventor(es):

**FRANCESCHINI, ESTEBAN; LOMBARDO, VERÓNICA;
ZELCER, ANDRÉS; SOLER ILLIA, GALO JUAN DE ÁVILA
ARTURO**

(54) Título:

**UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS
MESOPOROSOS DE COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y TAMAÑO CONTROLADOS**

(57) Resumen:

Se revela un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado.

En caso de ser Mo		INPI Exp.: 20150104299			
		Trámite: 15231704 PATENTES Importe: \$1676.-			
		Fecha/Hora: 28/12/2015 11:44:16.313			
		Solicitante: PARTICULAR		O IAL	
 REPUBLICA ARGENTINA INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION ☒ SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD ☐ Hoja de					
I. SOLICITANTE (S)			CANTIDAD DE SOLICITANTES		
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)			C.U.I.T./C.U.I.L. / C.D.I.:		30-54666038-5
Consignar Nombre y Apellido o Denominación Social (de uno de ellos el resto en ANEXO)			D.N.I.		
Personas Físicas:		Estado Civil:		Nupcias	
Nombre y apellido del cónyuge:				DNI	
Rivadavia 1917					
Domicilio Real: Calle: N°: Piso y Dpto.					
Localidad:	CABA	C. P. N°	1033	País de Residencia:	AR
Rivadavia 1917			1033		
Domicilio Legal - Calle - N° - Localidad - Provincia			Codigo Postal		
Dirección de e-mail:	patentes@conicet.gov.ar		Teléfono:	49517172	
II. OBJETO					
Título de la invención	UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MESOPOROSOS DE COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y TAMAÑO CONTROLADOS				
Carácter de la Patente / Modelo de Utilidad	INDEPENDIENTE				
Adicional a:	Patente N°		Divisional de la Solicitud N°		
	Solicitud N°				
PRIORIDAD (LEY 17.011)			DEPOSITO DE MICROORGANISMOS		
PAIS	NUMERO	FECHA	FECHA DE DEPOSITO		
			N° DE ACCESO AL DEPOSITO		
			Nombre de la Institución Depositaria		
			Domicilio de la Institución		País
			Datos del Depositante		
			Origen del Material Biológico y Genético		
INPI Administración Nacional de Patentes CONTROL ADMISION INTIMACIÓN ☒ NO ☐ SI					

III. SOCIEDADES				
SOCIEDAD REPRESENTADA POR		Ramiro Nicolás Pedro Picasso		QUIEN
DECLARA BAJO JURAMENTO QUE INVISTE EL CARÁCTER DE		APODERADO		QUE SU
MANDATO SE ENCUENTRA VIGENTE Y LA SOCIEDAD SE HALLA INSCRIPTA EN				
Datos de Inscripción en R.P.C. / I.G.J.	Fecha:	Número	Nº Folio	Tomo:
IV. MANDATO				
Poder inscripto en el I.N.P.I. bajo el número:				
EN ESTE ACTO SE AUTORIZA A: (Apellido y Nombre y N° de DNI)				
BRECKON GILDA DNI 22598196				
☐ Para todas aquellas gestiones de mero trámite tales como practicar desgloses, retirar testimonios, certificados, títulos, copias y notificaciones en el expediente.				
☒ Contestar vistas, desistir solicitud, realizar peticiones (solamente cuando el Autorizado sea Agente de la Propiedad Industrial)				
SE ACOMPAÑA PODER	☒	AGENTE Nº		
V. DECLARACION DE DIVULGACION PREVIA				
A los efectos de lo indicado en el Art. 5º de la Ley 24.481, manifiesta que el presente invento ha sido divulgado previamente: ☐ NO ☐ SI / NO En caso afirmativo en fecha:				
VI. OBSERVACIONES				
Se procede al pago de la tasa de examen de fondo que a tal efecto prevee el decreto 260/96, modificado por el decreto 878/06. La presente solicitud se efectúa en carácter de Gestor de Negocios a favor de la Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA, quienes se presentarán a ratificar en legal término.				
Se deja constancia que los datos vertidos en el presente formulario revisten el carácter de declaración jurada; cualquier falsedad inserta en el mismo acarreará las consecuencias legales correspondientes. NOTA: El pago del arancel correspondiente deberá concretarse al momento de la presentación o durante, las dos primeras horas de atención del subsiguiente día hábil. De no ocurrir el pago en dicho plazo, de pleno derecho de tendrá por no efectuada la presentación, la que no producirá efecto alguno.				
Firma del / los autorizado / s		 RAMIRO P. L. COORDINADOR DIRECCIÓN DE VINCULACIÓN CNEA		
		Firma del solicitante o su apoderado o representante legal		
USO INTERNO				
LA PRESENTACION CONSTA DE FOJAS				
CAMBIO DE DOMICILIO/CORREO ELECTRONICO/TELEFONO:			FECHA	
Domicilio Real- Calle			Nº	
Localidad:		C. P. Nº	País de Residencia:	
Domicilio Legal - Calle - Nº - Localidad - Provincia			Codigo Postal	
Dirección de e-mail:		Teléfono:		
CAMBIO DE APODERADO / AUTORIZADO:			FECHA	
Nuevo Apoderado o Autorizado:				
TRANSFERENCIA O CAMBIO DE RUBRO:				

INPI Exp.: 20150104299



Trámite: 15231704 PATENTES Importe: \$1676.-

N Fecha/Hora: 28/12/2015 11:44:16.313

Solicitante: PARTICULAR

**INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES**



REPUBLICA ARGENTINA

**ANEXO TITULARES**

Hoja

de

**Título de la
invención**

UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MESOPOROSOS DE COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y TAMAÑO CONTROLADOS

**Carácter de la Patente /
Modelo de Utilidad****INDEPENDIENTE**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

C.U.I.T. / C.U.I.L. /
C.D.I. :

CUIT: 30-54666021-0

Consigñar Nombre y Apellido o Denominación Social

D.N.I.

Personas Físicas:

Estado Civil:

Nupcias

Nombre y apellido del cónyuge:

D.N.I.

Av del Libertador 8250

Domicilio Real- Calle;Nº; Piso y Dpto.

Localidad:

Ciudad De Buenos Aires

C. P. Nº

1429

País de Residencia:

AR

**Personas Jurídicas: Datos de
Inscripción en R.P.C. / I.G.J.**

Fecha:

Número

Nº Folio

Tomo:

Dirección de e-mail:

Teléfono:

011 4704-1000

Datos del representante legal

Firma del solicitante o su representante legal

C.U.I.T. / C.U.I.L. /
C.D.I. :

Consigñar Nombre y Apellido o Denominación Social

D.N.I.

Personas Físicas:

Estado Civil:

Nupcias

Nombre y apellido del cónyuge:

D.N.I.

Domicilio Real- Calle;Nº; Piso y Dpto.

Localidad:

C. P. Nº

País de Residencia:

**Personas Jurídicas: Datos de
Inscripción en R.P.C. / I.G.J.**

Fecha:

Número

Nº Folio

Tomo:

Dirección de e-mail:

Teléfono:

Datos del representante legal

Firma del solicitante o su representante legal

Memoria Descriptiva
de la
Patente de invención.

Sobre:

“Un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de
óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial,
porosidad y tamaño controlados”

Solicitada por:

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. (CONICET)
Comisión nacional de Energía Atómica (CNEA)

Inventores:

Galo Juan de Ávila Arturo Soler Illia

Andrés Zelcer

Verónica Lombardo

Esteban Franceschini

Domicilio:

Rivadavia 1917, (C.P.: 1033), Dirección de Vinculación Tecnológica;

Por el plazo de: **20** años.

UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MESOPOROSOS DE COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y TAMAÑO CONTROLADOS

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los métodos de producción de polvos micronizados por aerosol son ampliamente conocidos (ver T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley, 1998, ISBN: 978-0-471-24669-5). Recientemente, se han desarrollado y patentado métodos de producción de polvos mesoporosos usando el procedimiento conocido como autoensamblado inducido por evaporación (AEIE, también llamado EISA por sus siglas en inglés). Estos métodos utilizan, en general, una alta proporción de solventes volátiles e inflamables, tales como alcoholes, lo que o bien restringe su aplicación o bien encarece su síntesis. Esto se debe a que se necesitan circuitos cerrados (tipo "close loop") para evitar la ignición de los solventes en contacto con aire u oxígeno, a las temperaturas de secado. La totalidad de los métodos reportados de síntesis de este tipo de partículas por aerosol

presenta limitaciones para la aplicación a gran escala debido a uno o más de los siguientes problemas: a) se parte de soluciones precursoras con alto contenido de componentes orgánicos volátiles, los cuales representan un riesgo ambiental, b) se utilizan soluciones precursoras con alto contenido de componentes inflamables, lo que representa un riesgo de incendio y c) para controlar la hidrólisis y la condensación de los precursores inorgánicos, se emplean soluciones precursoras de acidez extrema ($\text{pH} < 0$); en especial, estas soluciones suelen contener un alto contenido de ácidos minerales por lo que, además, representan un riesgo ambiental y pueden requerir de materiales especiales para su procesamiento.

En publicaciones previas de los inventores de la presente, se describe la síntesis de películas delgadas mesoporosas de óxido de zirconio controlando la condensación inorgánica por medio de acetilacetonato en mezclas alcohol-agua (A. Zelcer y G. J. A. A. Soler-Illia, *One-step preparation of UV transparent highly ordered mesoporous zirconia thin films* J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 1359 o de micropartículas mesoporosas por aerosol usando mezclas de solventes alcohol-agua, en medio ácido (P. Z. Araujo et al, "Aerosol-assisted Production of Mesoporous Titania Microspheres (MTM) with Enhanced Photocatalytic Activity: The Basis of an Improved Process", ACS Applied Materials and Interfaces, 2010, 2, 1663). No obstante, no se encuentra divulgada la producción de micropartículas por aerosol a partir de soluciones de base acuosa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial, porosidad y tamaño controlados, en donde el tamaño de dichas partículas se encuentra en el rango de entre alrededor de 50nm y alrededor de 20µm, que comprende las etapas de:

- i) combinar en una solución acuosa uno o más precursores metálicos con un surfactante y agentes estabilizantes,
- ii) obtener pequeñas gotas de solución de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,
- iii) evaporar el solvente, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,
- iv) someter a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,
- v) eliminar el surfactante por vías térmicas (y/o) químicas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Se describe un esquema del *Spray Dryer* utilizado donde, (1) inyector de aire, (2) calefactor eléctrico, (3) boquilla de rociado, (4) cámara de secado, (5) ciclón separador, (6) vaso de colección, 7) filtro de salida, (8) bomba.

Figura 2: Se presentan micrografías FESEM para algunos de los óxidos mesoporosos sintetizados.

Figura 3: Figuras A y B: Micrografías TEM (200kV) para los materiales sintetizados. A) TiO_2 mesoporoso y B) $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporoso. C) micrografía FESEM de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporoso, D) Detalle de la mesoporosidad de una partícula de ZrO_2 .

Figura 4: Distribución de tamaño de poros correspondiente a un aerosol de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (superior) y un aerosol de TiO_2 (inferior). En los insertos, se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial, porosidad y tamaño controlados, en donde el tamaño de dichas partículas se encuentra en el rango de entre alrededor de 50nm y alrededor de 20 μm , que comprende las etapas de

i) combinar en una solución acuosa uno o más precursores metálicos con un surfactante y agentes estabilizantes,

ii) obtener pequeñas gotas de solución de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,

iii) evaporar el solvente, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,

iv) someter a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,

v) eliminar el surfactante por vías térmicas o químicas.

En realizaciones particulares de la invención, el surfactante es un polímero en bloque el cual, de preferencia, se selecciona entre los éteres de alcoholes grasos de polioxietileno y los poloxámeros. En una realización especialmente preferida de la invención, el surfactante se selecciona entre los comercializados como Pluronic® y Brij®.

En otras realizaciones particulares de la invención, los agentes estabilizantes a utilizar se seleccionan entre los agentes ácidos y los agentes complejantes. De manera particular, el agente ácido se selecciona entre los ácidos orgánicos como, por ejemplo, los ácidos acético, glicólico y láctico, etc., y los ácidos inorgánicos como, por ejemplo, los ácidos nítrico, clorhídrico, etc. En otras realizaciones particulares, el agente complejante se selecciona entre 2,3-pentanodionato, glicolato, acetoacetato y lactato.

De esta manera, el procedimiento de la invención presenta las siguientes características y ventajas distintivas.

a) El método de producción por aerosol es escalable industrialmente y permite la producción continua.

b) El tamaño medio de las partículas puede ajustarse mediante la correcta elección de las condiciones de preparación, tanto de la solución precursora (concentraciones, etc) como del proceso de generación del aerosol (boquilla, flujos de aire y solución precursora, temperaturas, etc.)

c) Las partículas son dispersables en líquidos.

d) Al utilizarse únicamente agua como solvente o una baja proporción de solventes orgánicos (menos de 25% en masa), se elimina el riesgo de ignición. Esto permite trabajar bajo atmósfera de aire (a diferencia de otros métodos que requieren gases inertes), resultando un método seguro y de bajo costo

e) Al no usar solventes orgánicos, se emplea una menor cantidad de orgánicos volátiles (VOC), resultando menos perjudicial para el medio ambiente.

f) Permite la utilización de ácido acético u otros ácidos orgánicos en lugar de ácidos inorgánicos (HCl, etc).

De esta manera, el procedimiento de la invención resulta ser más amigable con el medio ambiente y permite llevar a cabo el proceso usando equipos de acero, el cual es normalmente es atacado por el HCl

g) Se pueden usar soluciones menos ácidas que las empleadas en otros métodos reportados

h) El tamaño y volumen poroso total se pueden controlar variando la proporción y tipo de anfífilo

i) El procedimiento permite utilizar simultáneamente precursores de distintos metales, por lo que se pueden obtener tanto óxidos puros como mixtos, modificando únicamente la composición inicial de las soluciones acuosas precursoras, manteniendo los otros componentes inalterados.

j) El procedimiento presenta una alta eficiencia y la relación gramo metal en el óxido obtenido en función del gramo de metal en la solución precursora llega a ser del 95 %.

Así, de manera particular, la presente invención proporciona un método para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado. La dimensión de las partículas así obtenidas se encuentra en el rango comprendido de entre alrededor de 50nm y alrededor de 20µm y, de manera particular, entre alrededor de 0,5 y alrededor de 3 micrómetros.

Los materiales obtenidos mediante el método de la invención presentan una elevada área superficial y poros monodispersos, cuyo diámetro puede controlarse entre 2 y 20 nm mediante el uso de un tensioactivo que actúa como molde supramolecular de poros. En particular, el método utiliza el autoensamblado de surfactantes inducido por la evaporación (AEIE, ref: C. Brinker et al, Adv. Mater. **1999**, 11, 579) para formar micropartículas mesoporosas a partir de soluciones acuosas con muy bajo contenido de material orgánico. Si bien el procedimiento general de producción de microesferas mesoporosas ha sido reportado (ref: C. Boissiere et al., Adv. Mater. 2011, 23, 599-623. "*Monodisperse mesoporous silica microspheres formed by evaporation-induced self-assembly of surfactant templates in aerosols*" patente US 7,879,304, Ward y col.), hasta el momento siempre se han usado mezclas de solventes volátiles, con los consabidos riesgos de uso y el encarecimiento del proceso. Por lo tanto, la presente invención comprende el control de la condensación inorgánica mediante un aditivo que compleja los centros metálicos, el uso de tensioactivos para el control del tamaño de poro y el uso de solventes de base acuosa en aerosol, para obtener un óxido particulado de porosidad calibrada en el orden de los nanómetros. El método de producción por aerosol es escalable industrialmente mientras que los precursores a ser utilizados son económicos.

De acuerdo con la invención, resulta posible utilizar una gran variedad de precursores inorgánicos para variar la naturaleza del óxido y una amplia gama de tensioactivos porógenos para controlar tamaño de poro y área superficial.

El uso de un complejante orgánico permite usar condiciones más suaves de producción y evitar el uso de ácidos fuertes

que podrían deteriorar el equipo de aerosol. La ventaja principal de partir de soluciones acuosas, es que se minimiza el uso de solventes y componentes orgánicos. Estos componentes pueden ser fuente de contaminación (orgánicos volátiles, VOC), por lo que el método puede ser considerado de "química verde" y al estar en baja proporción (menos de 25% en masa) se elimina el riesgo de ignición, resultando en un método más seguro. Adicionalmente, estas partículas pueden ser funcionalizadas, tanto en el interior del poro como en su exterior (ref: F. de Juan y E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* **2000** 12, 430), lo que le otorga propiedades ventajosas de interés.

Los polvos micronizados altamente porosos obtenidos de acuerdo con el método de la invención podrían ser utilizados en una gran variedad de industrias. A modo de ejemplo ilustrativo, se pueden mencionar:

- a) Catálisis: óxidos de composición variable con alta área superficial y porosidad controlada, para todo tipo de reacciones heterogéneas. (Por ejemplo, para ser utilizados en las industrias alimenticia, petrolera, etc.)
- b) Cosmética: pigmentos, materiales de índice de refracción controlado, pantallas protectoras, etc.
- c) Pinturas, recubrimientos y tratamiento de superficies: pigmentos, antioxidantes, refuerzos mecánicos (cargas).
- d) Medicina: excipientes avanzados o transporte y liberación controlada de principios activos y fármacos.
- e) Energía: electrodos y membranas de celdas de combustible, celdas solares. Purificación (CO PROX) y generación (reacción de WGS) de hidrógeno.
- f) Otros campos: sensores permeoselectivos, conservación de alimentos, eliminación de olores, preparación de precursores

cerámicos avanzados, sorción de iones, remediación ambiental etc.

De acuerdo con el método de la invención, se utiliza una solución de partida acuosa, de acidez comparativamente baja. El mecanismo propuesto produce partículas esféricas de óxidos metálicos de tamaño monodisperso, utilizando el AEIE de surfactantes en aerosoles de soluciones con bajo contenido de material orgánico.

En una realización particular de la invención, un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada puede comprender las siguientes etapas:

i) Preparar soluciones precursoras estabilizadas disolviendo precursores metálicos (alcóxidos de zirconio y de titanio, cloruros o nitratos de cerio y de itrio, o una mezcla de los mismos) en un solvente complejante. El solvente está compuesto por una mezcla de acetilacetonato (sinónimos: pentanodiona, acac) y un ácido (siendo este, de preferencia, ácido acético aunque podrían utilizarse otros ácidos, incluso ácidos minerales)

ii) Diluir la solución precursora en agua o en una solución acuosa, para obtener una solución diluida para producir aerosoles. En particular, el contenido total de orgánicos volátiles en esta solución diluida es de menos del 25% en masa, pudiendo llegar, de preferencia, a ser menos que el 10%.

iii) Disolver surfactantes (*Pluronic* P123® o *Pluronic* F127®) a esta solución diluida, ya sea luego del paso ii) o habiéndolos disuelto previamente en el agua utilizada para realizar la dilución en dicho paso.

iii) Obtener pequeñas gotas de la solución diluida de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,

iv) Evaporar el solvente de las gotas así obtenidas, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,

v) Someter las esferas a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,

vi) Eliminar el surfactante por vías térmicas (y/o) químicas.

Así, a partir de la realización particular arriba mencionada pueden observarse alguna de las ventajas comparativas de la presente invención que surgen de la diferencia en la composición de la solución precursora. En particular, su menor contenido de componentes orgánicos volátiles (menor inflamabilidad y riesgo de explosión, así como menor contaminación) y la posibilidad de eliminar totalmente el uso de ácidos inorgánicos, en especial ácido clorhídrico, los cuales atacan a los aceros utilizados como material de preferencia en las cañerías y en la construcción de equipos de aerosol. El reemplazo de los solventes orgánicos por agua como medio de síntesis permite, además, trabajar con aire en condiciones donde se produciría la combustión de solventes orgánicos en ausencia de una atmosfera inerte.

El tamaño de las partículas, de los poros, la composición y el grado de cristalinidad del material pueden controlarse cambiando la composición de la solución precursora, las condiciones de generación del aerosol y el tratamiento

térmico. El procedimiento de la invención permite la producción continua de material pudiendo sintetizar grandes cantidades con un rendimiento que llega a ser superior al 95%.

Tal como se comentó más arriba, los desarrollos de partículas esféricas de materiales mesoporosos por medio de un proceso de aerosol se basan en el autoensamblado inducido por evaporación (AEIE, también llamado EISA por sus siglas en inglés). Esto ha dado lugar a una nutrida bibliografía y numerosas patentes, (ver referencias en Ward et al. *Monodisperse mesoporous silica microspheres formed by evaporation-Induced Self-Assembly of Surfactant Templates in Aerosols* US PATENT 7,879,304 B1). El control del proceso de evaporación requiere del uso de mezclas de solventes que generalmente llevan alcoholes de bajo peso molecular (cf. *Spray pyrolysis synthesis of mesoporous NbRuY₂O₇ as electrocatalyst supports in fuel cells*, US 8,333,941 B1, *Making nanocrystalline mesoporous spherical particles*; US 20120001357 A1). Así, la divulgación de los documentos arriba mencionados, se incorporan a la presente, como referencia, en su totalidad.

Partir de mezclas con alto contenido de solventes inflamables implica una limitación tecnológica: se necesita operar bajo atmósfera estanca y controlada de bajo contenido de oxígeno, para evitar explosiones debidas al calentamiento de los solventes por encima del *flash point*. Esto encarece el procesado por las medidas de seguridad necesarias, y el uso de gases inertes en vez de aire. Por el contrario, el método de acuerdo con la presente invención está adaptado para su uso en soluciones acuosas, lo que permite la formación de aerosol en condiciones en las que no ocurre la inflamación

(el porcentaje en masa de componentes orgánicos se encuentra por debajo del 25% e incluso de 10%). Además, el control de la condensación por medio de un agente de complejación, técnica utilizada en las tecnologías sol-gel, permite utilizar soluciones de menor acidez y ácidos orgánicos. Esto da como resultado soluciones precursoras que son menos agresivas en general y, en particular, con el cuerpo del equipo generador de aerosol. Esto permite usar equipos de más bajo costo, ya que no se requiere la utilización de piezas teflonadas.

En realizaciones particulares de la invención, algunas de las cuales se incorporan en los ejemplos de realización que se incorporan a continuación, se ha ensayado la posibilidad de producir una diversidad de partículas de diferentes óxidos MO_2 ($M=Ti, Zr, Ce$, u óxidos mixtos) en un equipo de spray-drying comercial (Büchi Mini Spray Dryer B-290), con altos rendimientos (ca. 95%).

Para describir mejor la invención, a continuación se incluyen ejemplos de realización. Estos ejemplos se brindan solamente a efectos ilustrativos y de ninguna manera limitan el alcance de la misma. Así, la presente invención comprende cualesquiera y todas las variaciones que resultan evidentes como resultado de las enseñanzas provistas en la presente.

EJEMPLOS

A continuación se describe el método general de preparación, acompañado de ejemplos entre los numerosos sistemas explorados, que ilustran la manera de preparar los compuestos y de controlar su porosidad.

Se prepararon soluciones precursoras de aerosoles de óxidos metálicos mesoporosos utilizando, como mezcla complejante, una solución de Ácido acético glacial:Acetilacetato(ACAC) 1:1 (en masa). A una masa de 2,775 g de esta mezcla se le agregaron 1.2×10^{-3} moles de los precursores metálicos y 42,86 g de agua milliQ. Por último se agregó un 0.43 % p/p de Pluronic F127® como agente estructurante.

Los precursores metálicos utilizados se eligieron según el material a sintetizar. En sistemas usados como ejemplo, se utilizó la siguiente composición inicial:

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Zr (propoxido 70% en isopropanol), Ti (isopropoxido), $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A partir de diferentes mezclas de estos precursores se sintetizaron aerosoles de ZrO_2 , ZrCeO_4 , ZrY_2O_5 , TiO_2 .

Se utilizó un equipo comercial de producción de aerosoles, el Büchi B-290 Mini Spray Dryer, esquematizado en la Figura 1.

Estos materiales fueron sintetizados sistemáticamente y caracterizados por diferentes técnicas (SEM, EDS, BET, TEM), mostrando así que el método es reproducible. Todos los materiales fueron calcinados inmediatamente luego de su síntesis en estufa a 350 °C, durante dos horas, para remover los surfactantes.

A continuación se muestran resultados de la síntesis de cuatro tipos de materiales de diferente composición, la cual fue llevada a cabo tal como se describe arriba, utilizando los siguientes parámetros de síntesis del sistema aerosol Büchi B-290:

Aspiración: 100%

Flujo de gas carrier: 40%

Temperatura del inlet: 220 °C

Flujo del inyector: 10%

Se obtuvieron imágenes SEM de todos los materiales sintetizados utilizando un FESEM Supra 40 (ZeissCompany). Algunos ejemplos de los materiales obtenidos se muestran en la Figura 2. En ella puede observarse que las partículas formadas presentan una morfología esférica, mayoritariamente con un diámetro de aproximadamente 500 nm, obtenido a partir de los histogramas construidos analizando al menos 150 partículas en las micrografías SEM. La mayor parte de las partículas (86-98%) presentan tamaños submicrométricos.

De los análisis EDS se obtiene que los óxidos formados no contengan impurezas metálicas, correspondiendo las composiciones obtenidas con las relaciones molares iniciales de los precursores utilizados en la preparación de la solución. De esta manera, se demuestra que el control de la composición puede ser predeterminado.

En la Figuras 3a y 3b se muestran micrografías TEM (60kV) para los materiales sintetizados. Puede observarse una mesoporosidad regular en todas las partículas, extendida a todo el volumen de las mismas, en todos los casos. En la Figura 3c se muestra la ampliación de una micrografía de FESEM tomada a una partícula de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ donde se observa la rugosidad sobre la superficie de la partícula originada por la mesoporosidad obtenida por la utilización de Pluronic F127® como surfactante.

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 muestran que los sistemas poseen diámetros de poros de entre 4-8 nm,

coincidente con lo observado en las imágenes TEM. En la Figura 4 se muestra un ejemplo para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ preparado usando F127 como surfactante, en donde se observa una distribución de tamaños de poros estrecha. Utilizando diferentes tensioactivos como Pluronic F127 o P123, Brij 56 o Brij 58, Tween, CTAB, o variando su concentración en las soluciones de partida, puede regularse el tamaño de poro entre 2 y 10 nm. Recurriendo a agentes de hinchado de poros, puede accederse a diámetros mayores.

Dependiendo del tipo de material sintetizado, los rendimientos alcanzaron valores por encima de 95% (masa obtenida/masa calculada).

REIVINDICACIONES

1) Un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial, porosidad y tamaño controlados, en donde el tamaño de dichas partículas se encuentra en el rango de entre alrededor de 50nm y alrededor de 20µm, caracterizado porque comprende las etapas de:

i) combinar en una solución acuosa uno o más precursores metálicos con un surfactante y agentes estabilizantes,

ii) obtener pequeñas gotas de solución de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,

iii) evaporar el solvente, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,

iv) someter a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,

v) eliminar el surfactante por vías térmicas o químicas.

2) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el surfactante es un polímero en bloque.

3) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque dicho polímero en bloque se selecciona entre los éteres de alcoholes grasos de polioxietileno y los poloxámeros.

4) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 1, caracterizado porque dichos agentes estabilizantes se seleccionan entre los agentes ácidos y los agentes complejantes.

5) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación anterior, caracterizado porque dicho agente ácido se selecciona entre los ácidos orgánicos.

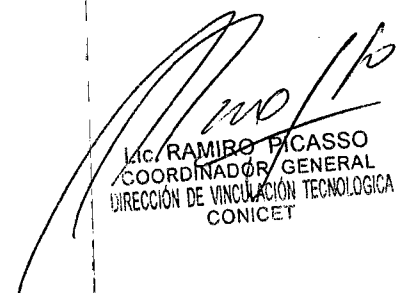
6) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación anterior, caracterizado porque dicho ácido orgánico se selecciona entre los ácidos acético, glicólico y láctico.

7) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 4, caracterizado porque dicho agente ácido es un ácido inorgánico.

8) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación anterior, caracterizado porque dicho ácido inorgánico se selecciona entre los ácidos nítrico y clorhídrico.

9) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 1, caracterizado porque dichos precursores metálicos se seleccionan entre las sales metálicas, los alcóxidos metálicos o una mezcla de los mismos

10) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 4, caracterizado porque dicho agente complejante se selecciona entre 2,3-pentanodionato, glicolato, acetoacetato y lactato.


LIC. RAMIRO PICASSO
COORDINADOR GENERAL
DIRECCIÓN DE VINCULACIÓN TECNOLÓGICA
CONICET

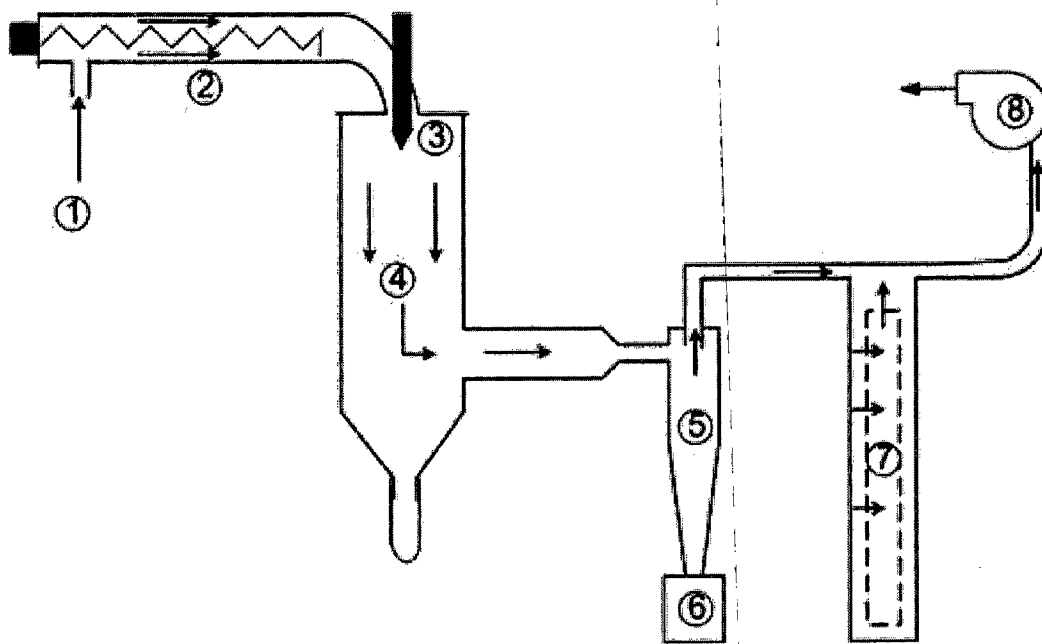


FIGURA 1

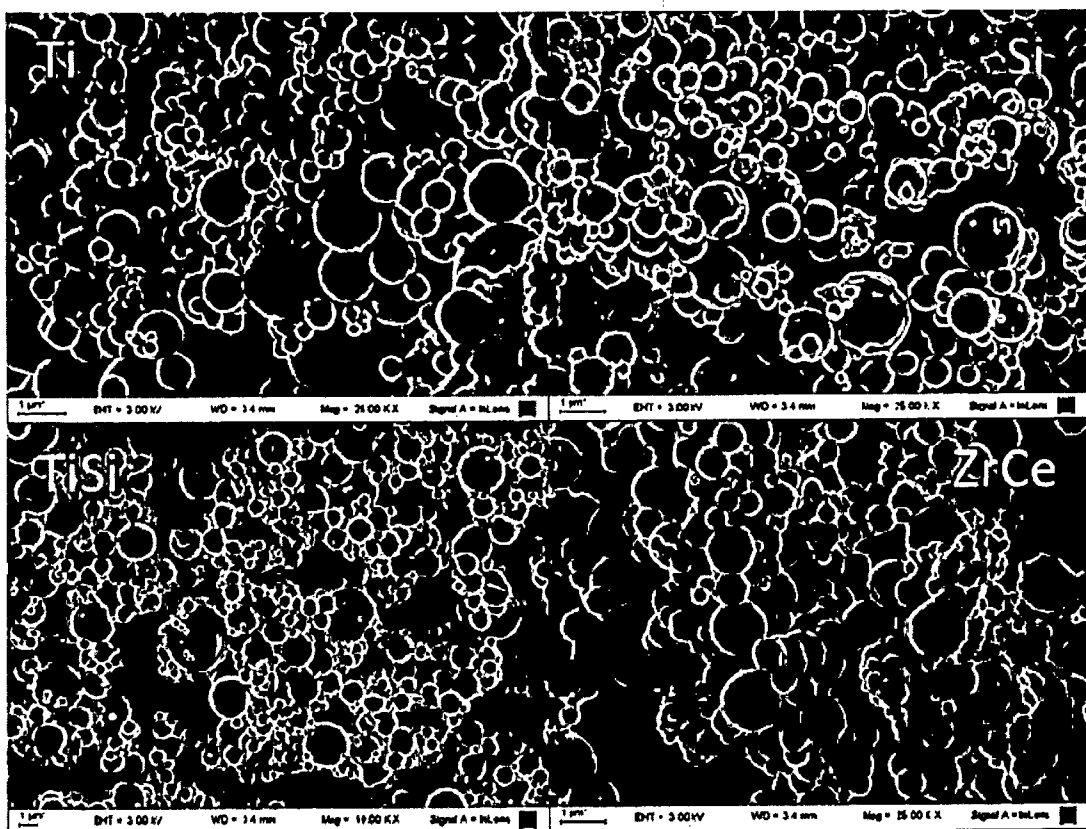


FIGURA 2

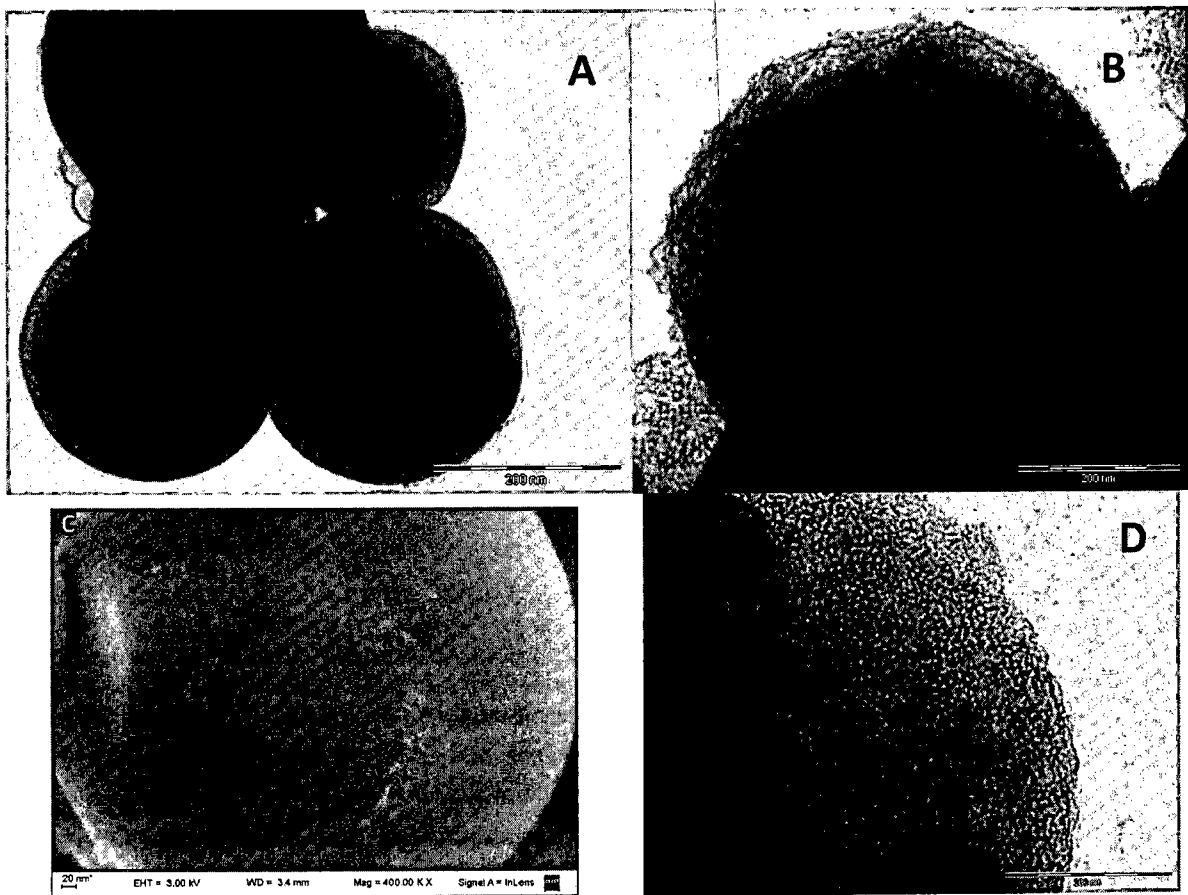


FIGURA 3

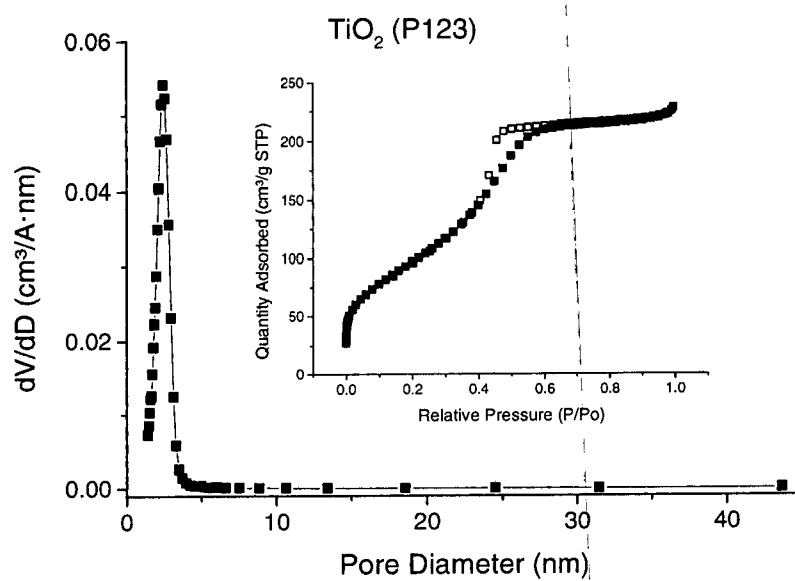
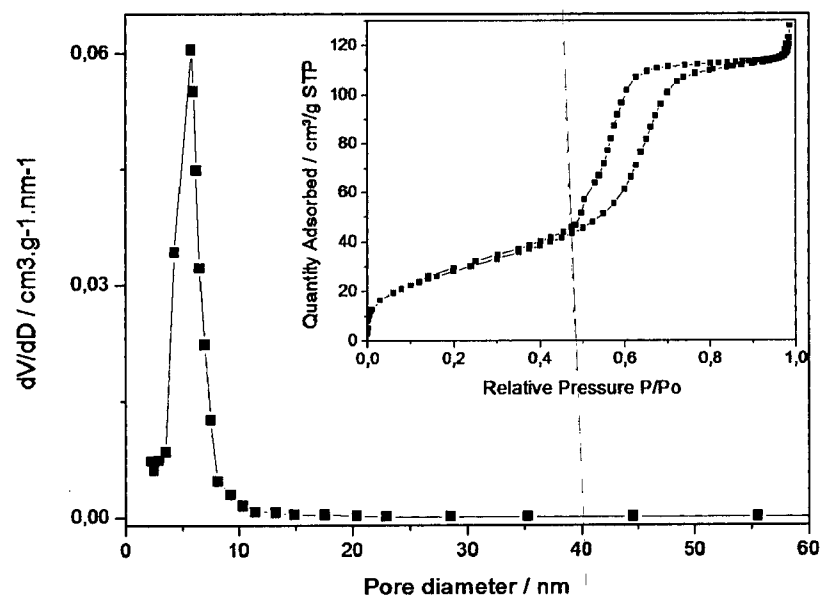


FIGURA 4

RESUMEN

Se revela un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado.

PARA USO E
DE

INPI Exp.: 20150104299



Trámite: 15231704 PATENTES Importe: \$1676.-

Fecha/Hora: 28/12/2015 11:44:16.313

Solicitante: PARTICULAR



REPÚBLICA ARGENTINA

INSTITUTO NACIONAL DE PATENTES INDUSTRIAL
ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES



HOJA TECNICA

(10) PUBLICACION N°: AR (12) ☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD
(21) SOLICITUD N° (51) INT. CL:

(22) FECHA DE SOLICITUD		(71) SOLICITANTE (S):
(30) DATOS DE PRIORIDAD		Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)
(41) FECHA DE PUBLICACION		
BOLETIN N°		(72) INVENTOR (ES):
(61) ADICIONAL A:		Galo Juan de Ávila Arturo Soler Illia
(62) DIVISIONAL DE:		Andrés Zelcer
(74) AGENTE N°:		Verónica Lombardo
		Esteban Franceschini
(83) DEPOSITO DE MICROORGANISMOS		

(54) TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MESOPOROSOS DE COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y TAMAÑO CONTROLADOS

(57) RESUMEN:

Se revela un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado.

FIGURA MAS REPRESENTATIVA N°: