



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 302 462**

② Número de solicitud: 200603285

⑤ Int. Cl.:
B01J 20/32 (2006.01)
G01N 21/79 (2006.01)
B01D 24/04 (2006.01)
C09B 26/02 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **27.12.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2008**

Fecha de la concesión: **07.05.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **05.06.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
05.06.2009

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Murcia**

⑱ Inventor/es: **Díez Gil, César;
Ratera Bastardas, Emma;
Veciana Miró, Jaume;
Martínez, Rosario;
Zapata, Fabiola;
Caballero, Antonio;
Tárraga, Alberto y
Molina, Pedro**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para la funcionalización de un sustrato, sustrato funcionalizado y dispositivo que lo contiene.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para la funcionalización de un sustrato, sustrato funcionalizado y dispositivo que lo contiene.

La invención se refiere a un procedimiento para la funcionalización de un sustrato a partir de un compuesto molecular, donde dicho sustrato es una membrana porosa, orgánica o inorgánica, insoluble en medio acuoso, y dicho compuesto molecular es un compuesto funcional, insoluble en medio acuoso y soluble en un disolvente orgánico miscible en agua, comprendiendo dicho procedimiento preparar una suspensión acuosa de nanopartículas de dicho compuesto molecular funcional, donde el tamaño de las nanopartículas es igual o inferior al tamaño de poro de dicha membrana, y filtrar dicha suspensión a través de dicho sustrato, de manera que dichas nanopartículas coalescen entre sí y con el sustrato quedando ambos íntimamente unidos.

La invención también se refiere al sustrato así obtenido, a su utilización y al dispositivo que lo comprende.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la funcionalización de un sustrato, sustrato funcionalizado y dispositivo que lo contiene.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un sustrato sólido poroso o fibroso funcionalizado con las propiedades químicas y/o físicas de un compuesto químico molecular o polimérico nano-estructurado que las posee. Con el procedimiento de la presente invención se consigue modificar las propiedades del sustrato de partida y obtener un nuevo sustrato funcionalizado.

El nuevo sustrato así obtenido presenta aplicación como sensor químico de tipo óptico y/o fluorescente, como secuestrador químico o como modificador de las propiedades de una superficie haciéndola, por ejemplo, super-hidrofóbica.

En una realización preferida de la invención se proporciona un sensor químico obtenido según el procedimiento de la invención, así como su utilización en dispositivos sensores y su capacidad para la detección selectiva de sustancias como, por ejemplo, iones metálicos u otras especies iónicas presentes en un medio acuoso.

20 **Antecedentes de la invención**

El recubrimiento de sustratos con el fin de modificar sus propiedades para una determinada aplicación es un fenómeno conocido desde hace mucho tiempo. Actualmente existe una amplia variedad de procesos, relacionados con la mejora y modificación de propiedades de sustratos mediante la modificación de su superficie.

A continuación se incluyen algunas de las técnicas que permiten depositar sustancias sobre la superficie de un sustrato:

La modificación de superficies mediante *deposición física de vapor (P.V.D.)* consiste fundamentalmente en un proceso de recubrimiento por vaporización en el que un material es transferido átomo a átomo de la fase sólida a la gaseosa y de regreso a la fase sólida, construyendo gradualmente, de esa manera, una película sobre la sustancia que se desea recubrir. Esta técnica presenta beneficios evidentes como la producción de recubrimientos duros y resistentes, siendo una técnica ideal para recubrimientos inorgánicos. Este método, si aplicable, se puede usar para recubrir zonas de sustratos de difícil acceso que de otra manera sería bastante difícil conseguirlo. Existen variantes de la técnica *P.V.D.*, algunos ejemplos son: "ion plating", "ion beam", "arc discharge evaporation", entre las más conocidas. Sin embargo, este método acaece de ciertas deficiencias importantes como, por ejemplo, la necesidad de utilizar temperaturas elevadas (hay que volatilizar la sustancia con la que se quiere recubrir el sustrato) y vacío (es necesario realizar todo el proceso bajo vacío para evitar en la mayor cantidad posible la contaminación del recubrimiento por sustancias presentes en el aire). Debido a estas condiciones de trabajo se hace muy difícil el tratamiento de muestras orgánicas, bien se trate de sustratos o recubrimientos, además de ser necesario una gran instrumentación y personal cualificado para su utilización, debido a su complejidad, lo cual implica un elevado coste.

Otra técnica similar es la *deposición química de vapor (C.V.D.)*. En este proceso el sustrato se debe situar dentro de un reactor donde se introducen una serie de gases, los cuales reaccionarán químicamente entre sí dando lugar a un nuevo compuesto sólido que se depositará sobre el sustrato. La homogeneidad de los recubrimientos obtenidos es muy alta pero al igual que en el caso anterior su aplicación está limitada por las altas temperaturas que se requieren (aunque en este caso son bastante inferiores que las utilizadas en la *P.V.D.*). Por lo tanto, este proceso no permite llevar a cabo recubrimientos orgánicos y/o tratamiento de sustratos de esa misma naturaleza. Además, al igual que en el caso anterior su utilización requiere de personal cualificado y una instrumentación cara, de manera que el proceso implica un coste relativamente alto.

La *Electrodeposición* es otra de las técnicas utilizadas para llevar a cabo recubrimientos sobre superficies. Ésta, como su nombre indica, se basa en el uso de la corriente eléctrica para la deposición de sustancias electro-activas sobre la superficie a tratar. Su utilidad queda restringida pues a materiales conductivos y es de aplicación para la obtención de electrodos. Entre sus desventajas se encuentran las limitaciones en el número de sustancias que pueden recubrirse (deben ser siempre sustancias conductoras) y que puedan utilizarse para recubrir (tienen que ser sustancias que se activen con la corriente eléctrica). Esta técnica puede llevarse a cabo para recubrimientos orgánicos con la condición de que dicho compuesto conduzca la corriente. Dos ejemplos prácticos son los descritos en las solicitudes de patentes WO2006023933, WO2006028482, donde se describen dos procedimientos diferentes para la generación de recubrimientos utilizando técnicas basadas en la electrodeposición.

Otro procedimiento utilizado para generar recubrimientos sobre sustratos sólidos es la *Oxidación Térmica*. Este proceso está limitado a todos aquellos materiales que se puedan oxidar y cuyo óxido recoja las características deseadas (por ejemplo, pasivación, aislamiento eléctrico). Su fundamento se basa en la oxidación de la superficie del sustrato a tratar. Es pues imprescindible que dicha modificación otorgue al material las propiedades superficiales deseadas. Las principales desventajas de esta técnica son su uso limitado, sólo sirve para compuestos inorgánicos, y la necesidad de utilizar altas temperaturas (elevado coste). Una de las técnicas más versátiles para el recubriendo de superficies es el

Coating. Esta técnica consiste en depositar sobre el sustrato a recubrir una disolución de la sustancia con la que se desea recubrir, bien mediante un spray o rotando la muestra, de manera que se forma una capa muy homogénea. Una vez evaporado el disolvente se obtiene el recubrimiento. Esto es especialmente útil para polímeros y tiene especial utilidad en la producción de materiales de nueva generación o relacionados con la industria de la tecnología, como derivados de silicio. La patente WO03078145 muestra un ejemplo de la versatilidad de esta técnica de recubrimiento, ya que en este caso la superficie recubierta son unas lentes de contacto, que es un material muy sensible y no es posible recubrirlo por ninguna de las técnicas anteriores, aun así se requiere el uso de un complicado sistema de dispositivos para llevar a cabo la deposición lo que implica la necesidad de tener personal altamente cualificado, además de conllevar el consiguiente gasto económico.

Existen otras formas para modificar las propiedades de superficies como, por ejemplo, la incorporación de grupos funcionales en la superficie mediante co-polymerización como se ha descrito en el artículo *Eur. Polym. J.*, 2006, 42, 1487 de los autores L. N. Pilon, S. P. Armes, P. Findlay i S. P. Rannard, por ejemplo, para la obtención de superficies super-hidrofóbicas de celulosa.

El uso de técnicas convencionales para la creación de materiales con propiedades especiales es un proceso muy utilizado en la industria de hoy en día, sin embargo sus capacidades son limitadas. Pese a que muchas industrias están intentando solventar dichas limitaciones, existen a su vez otras muchas como la de semiconductores, bio-materiales, nuevas tecnologías, etc, que apuestan por el desarrollo de un nuevo concepto de creación de materiales basado en nuevas tecnologías, como la nanotecnología.

Un ejemplo del uso de nano-partículas para recubrir sustratos se encuentra en la patente WO 03/106573 A1, la cual describe un método para recubrir sustratos a partir de nano-polvo transparente conductor para la producción de nano-recubrimientos transparentes y conductores. Para este método, a parte de la nano-partículas es necesario el uso de aditivos, polímeros o tenso activos lo cual hace el proceso de recubrimiento más largo y costoso.

Por lo tanto, no existe todavía una técnica que permita la funcionalización de sustratos de determinadas características como, por ejemplo, porosos o fibrosos, de forma sencilla y eficaz a bajo coste.

Breve descripción de la invención

La invención proporciona, en un primer aspecto, un procedimiento para la funcionalización de un sustrato a partir de un compuesto molecular o polimérico, donde dicho sustrato es una membrana porosa, orgánica o inorgánica, insoluble en medio acuoso, y donde dicho compuesto molecular es un compuesto funcional, insoluble en medio acuoso y soluble en un disolvente orgánico miscible en agua.

Ventajosamente, con el procedimiento de la invención se evita la utilización de complejos procedimientos de anclaje del compuesto molecular en superficies sólidas como los descritos por Langmuir-Blodgett o la utilización de matrices externas como polímeros entrecruzados. Con el procedimiento según el primer aspecto de la invención se asegura una conservación de las propiedades que el compuesto molecular presentaba en disolución, llevando a cabo la funcionalización del sustrato directamente sobre éste y sin realizar modificación química o física de ninguna de las sustancias que intervienen.

También ventajosamente, según el primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la funcionalización de un sustrato que sólo requiere pequeñas cantidades del compuesto molecular lo que sin duda constituye un procedimiento muy económico.

Además, según el primer aspecto de la invención, el sustrato puede ser tan simple como una membrana de celulosa que es económica, biodegradable y renovable. Las membranas de celulosa poseen propiedades mecánicas muy buenas y son absorbentes de agua.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento que comprende:

i) preparar una suspensión acuosa de nanopartículas de un compuesto molecular funcional, donde el tamaño de las nanopartículas es igual o inferior al tamaño de poro del sustrato (membrana porosa), y a continuación

ii) filtrar dicha suspensión acuosa obtenida en la etapa i) a través del sustrato que se quiere funcionalizar, de manera que dichas nanopartículas de compuesto molecular coalescen en dicho sustrato quedando dicho compuesto y dicho sustrato íntimamente unidos.

Un segundo aspecto de la invención es proporcionar un sustrato funcionalizado donde dicho compuesto molecular y dicho sustrato se encuentran íntimamente unidos después de llevar a cabo el procedimiento según el primer aspecto de la invención para su utilización como sensor.

De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, el sustrato funcionalizado, también denominado composite, tiene aplicación en la detección selectiva de diferentes sustancias como, por ejemplo, la detección de iones metálicos u otras especies iónicas como, por ejemplo, fosfatos de interés biológico presentes en medio acuoso.

ES 2 302 462 B1

Un tercer aspecto de la invención es proporcionar un sustrato funcionalizado obtenido según el primer aspecto de la invención para su utilización como agente secuestrante.

Un cuarto aspecto de la invención es proporcionar un dispositivo que comprende un sustrato funcionalizado según el primer aspecto de la invención.

Figuras

La Figura 1 muestra una fotografía de una membrana de éster mixto de celulosa funcionalizada con un compuesto orgánico funcional según la invención.

Se observa que la intensidad de color a través de la membrana es constante lo cual indica el alto grado de uniformidad de dispersión del compuesto molecular funcional en la superficie de la membrana.

Las Figuras 2-a) y b) muestran dos imágenes de membranas funcionalizadas con cantidades diferentes de nanopartículas del compuesto molecular funcional. En particular, muestran dos recubrimientos obtenidos a partir de la filtración de nanopartículas de tamaño \leq de 0,1 micrómetros sobre una membrana de éster mixto de celulosa de tamaño de poro de 0,1 micrómetros y 47 milímetros de diámetro.

La Figura 2-a) muestra un recubrimiento de la membrana de éster mixto de celulosa a partir de la filtración de 5 ml de suspensión de nanopartículas de un compuesto de interés de 100 nm de diámetro.

La Figura 2-b) muestra un recubrimiento de la membrana de éster mixto de celulosa a partir de la filtración de 20 ml de una suspensión de nanopartículas de un compuesto de interés de 100 nm de diámetro.

Estas imágenes fueron obtenidas mediante microscopía de barrido de electrones (SEM) tras un proceso de metalización de la membrana con una fina capa de oro con el fin de obtener una muestra además conductora.

La Figura 3 muestra el cambio de luminiscencia de una membrana después de haber filtrado 10ml de una disolución a diferentes concentraciones de iones mercurio: a) ligando solo b) 10^{-6} M, c) 10^{-5} M, d) 10^{-4} M, e) 10^{-3} M f) 10^{-2} M; (por orden de arriba a abajo y de izquierda a derecha).

La Figura 4 muestra el cambio de luminiscencia de una membrana recubierta de un compuesto molecular funcional (composite) después de filtrar una solución a diferentes concentraciones de iones mercurio. El límite de detección calculado para este reactivo llegó hasta los ppb.

La Figura 5 muestra la curva de intensidad respecto al tamaño de una suspensión acuosa de nanopartículas obtenida mediante la técnica de Dynamic Light Scattering (DLS).

La figura 6 muestra una imagen de SEM donde se muestra la morfología en forma de placa de las nanopartículas.

Descripción detallada de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar una técnica que permita llevar a cabo la funcionalización de sustratos de determinadas características con compuestos moleculares o poliméricos nanoparticulados que poseen propiedades funcionales, de manera que dichas propiedades funcionales queden incorporadas en el sustrato y, por lo tanto, se obtiene un nuevo sustrato funcionalizado, también denominado composite.

Con la presente invención se consigue proporcionar una técnica rentable, de fácil aplicación, sin realizar modificación química o física ni del sustrato ni del compuesto molecular y con sólo pequeñas cantidades del compuesto molecular funcional.

En la presente invención por "Compuesto molecular de interés o funcional" se entiende cualquier compuesto molecular que debido a sus características físico-químicas presenta propiedades funcionales, es insoluble en medio acuoso pero soluble en un disolvente orgánico miscible en agua.

Entre los disolventes orgánicos miscibles en agua más utilizados puede destacarse el tetrahidrofurano, acetonitrilo, etanol, o mezclas de los mismos, aunque otros disolventes orgánicos también quedan comprendidos en el alcance de la presente invención.

El compuesto molecular de interés o funcional presenta características físico-químicas particulares como, por ejemplo, hidrofobicidad, o propiedades optoelectrónicas o magnéticas o propiedades químicas que los hace útiles como sensores, en particular, como sensores químicos de tipo óptico y/o fluorescente o secuestradores de especies iónicas o moleculares.

En la presente invención por "Sustrato" se entiende cualquier membrana porosa orgánica o inorgánica e insoluble en medio acuoso. Opcionalmente, dicha membrana porosa orgánica o inorgánica es a base de fibras.

ES 2 302 462 B1

Entre los sustratos más utilizados pueden destacarse membranas basadas en polímeros orgánicos, naturales o artificiales, cuya estructura entre las más conocidas está formada por fibras entrelazadas como, por ejemplo, la celulosa, el nylon o el policarbonato.

5 De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la funcionalización de sustratos porosos o fibrosos a partir de un compuesto molecular funcional.

En particular, la invención consiste en la obtención de recubrimientos de membranas porosas a partir de suspensiones acuosas de nano-partículas de compuestos moleculares funcionales. Dichas suspensiones se filtran a través del sustrato poroso que se desea funcionalizar, presentado dicha membrana un tamaño de poro del mismo orden o mayor que el tamaño de las nano-partículas del compuesto molecular en suspensión.

Sorprendentemente, durante la filtración tiene lugar un proceso de coalescencia de las nano-partículas en suspensión a lo largo de los poros de la membrana o en su caso de las fibras de la membrana, obteniéndose un perfecto recubrimiento de las paredes de la membrana porosa, manteniéndose al mismo tiempo su capacidad porosa y, por lo tanto, pudiéndose filtrar *a posteriori* soluciones acuosas sin dificultad con el objetivo de detectar o secuestrar de forma selectiva determinadas sustancias químicas.

De acuerdo con la técnica de funcionalización de sustratos según la presente invención no es necesario vaporizar la muestra (casos de P.V.D. y C.V.D.) o aplicar corriente (electrodeposición). Además, se trata de una técnica muy respetuosa con el medio ambiente puesto que las suspensiones de nano-partículas son acuosas y, por lo tanto, no hay residuos de disolventes orgánicos en el proceso, lo cual no era tan evidente en el caso del casting (donde siempre se trabaja en disolución y hay que evaporar el disolvente con el consiguiente problema medioambiental, además del coste económico que supone el gestionar dicho residuo).

Otra ventaja de la presente técnica de funcionalización de sustratos que aquí se describe es la no necesidad de utilizar instrumentación especial, ya que con sólo una bomba de vacío y un agitador, es posible llevar a cabo la invención. Además, tampoco es necesaria la utilización de un aditivo o polímero fijador.

El tipo de sustratos (membranas porosas) y recubrimientos (compuestos moleculares o poliméricos) que se utilizan en la presente invención no son adecuados en los procesos existentes, bien por su baja volatilidad o bien por su baja resistencia a la temperatura de los sustratos o por su naturaleza no conductora.

A su vez el recubrimiento obtenido presenta una muy buena homogeneidad y durabilidad, ya que, al filtrar la suspensión de nano-partículas se produce la fusión de éstas formando una nueva capa sobre la superficie. En una realización preferida dicha capa se entrelaza con las fibras que forman la membrana dejando los poros de la membrana abiertos para posteriores filtraciones. Así pues, el área superficial del compuesto molecular de interés o funcional será muy alta, aumentando así la sensibilidad de un dispositivo que la contenga frente a otros estímulos para su aplicación (como, por ejemplo, iones metálicos u otras especies iónicas como por ejemplo fosfatos de interés biológico).

Después de este recubrimiento, el compuesto orgánico funcional queda retenido dentro de los poros de la membrana de la forma anteriormente descrita y no puede eliminarse fácilmente. Debido a su sencillez, el coste económico de dicha técnica es muy reducido y, por lo tanto, de alto interés comercial.

En particular, la preparación de dicha suspensión acuosa de nanopartículas comprende:

i-a) disolver dicho compuesto molecular funcional en un disolvente orgánico miscible en agua hasta una disolución de por lo menos 10^{-x} M, donde x está comprendida entre -1 y -5;

i-b) verter en forma de gotas de por lo menos 1 μ l de dicha disolución i-a) sobre agua termostaticada y en agitación, de manera que tiene lugar la precipitación del compuesto molecular funcional y la subsiguiente formación de la suspensión de nanopartículas.

Ventajosamente, el tamaño de las nano-partículas puede ser controlado mediante la termostaticación y control de la agitación del agua sobre el que se añaden las gotas de disolución orgánica de nuestro compuesto molecular funcional. El tamaño ideal de las nano-partículas debe ser del mismo orden o un poco más pequeño que el tamaño de los poros de la membrana que se debe recubrir y para ello podrá modificarse la temperatura de la disolución entre 0 y 100°C, y con una agitación superior a las 500 rpm, preferiblemente entre 2000 y 5000 rpm.

La suspensión de nano-partículas obtenida del compuesto molecular funcional se filtra a través de la membrana porosa, orgánica o inorgánica que se quiere funcionalizar. Dicha filtración puede consistir en un filtrado por gravedad o por sobre presión o bien en un filtrado asistido por un medio generador de vacío, trompa de agua o bomba de vacío, etc., con un flujo de filtrado comprendido entre 5 y 100 mL/min.

Así pues, de acuerdo con el procedimiento según el primer aspecto de la invención, se formará un recubrimiento firme de un compuesto molecular funcional sobre una membrana porosa mediante un proceso de filtrado de una suspensión de nano-partículas, obteniéndose una capa delgada del compuesto molecular funcional no sólo en la superficie del sustrato sino también hasta una determinada profundidad del mismo.

Durante el proceso de filtración de la suspensión de nano-partículas se produce una pequeña penetración de éstas hacia el interior de la membrana y seguidamente, se produce la fusión de éstas formando una nueva capa sobre la superficie que a su vez se entrelaza con las fibras que forman la membrana, dejando los poros de la membrana abiertos para posteriores filtraciones. Así pues, el área superficial del compuesto molecular funcional será máxima, aumentando así la sensibilidad de un dispositivo que lo contenga frente a otros estímulos para su aplicación (respuesta frente iones metálicos u otras especies iónicas como por ejemplo fosfatos de interés biológico).

El recubrimiento de la membrana tiene lugar no sólo en la parte más superficial de la membrana sino que debido al tamaño de las nano-partículas filtradas (\leq que el tamaño de los poros de la membrana), el material puede penetrar homogéneamente a través de los poros unos centenares de nanómetros (entre 100 nm y 1000 nm) confiriendo al recubrimiento un elevado grado de firmeza y homogeneidad. Es destacable mencionar que la membrana se prepara sin ningún tipo de aditivos como polímeros de recubrimiento o modificadores que ayudan a fijar compuestos en superficies.

Además, se ha comprobado que incluso rascando con el dedo o sumergiendo la membrana en agua, el recubrimiento no se puede eliminar fácilmente de la membrana, indicativo de la firmeza del recubrimiento.

Por otro lado, la carga o concentración de las nano-partículas depende de la cantidad de mL de suspensión de nano-partículas filtrada a través de la membrana, siendo la carga mínima 10 mL de suspensión de nanopartículas. De este modo, se consigue modificar la sensibilidad de la membrana frente a estímulos externos para su aplicación.

Por lo tanto, según el primer aspecto, las nano-partículas filtradas pueden pasar a través de los poros de la membrana que son ligeramente más pequeños y luego aglomerarse formando dicho recubrimiento de las fibras o poros. Así pues, una vez filtradas las nano-partículas, el compuesto molecular y el sustrato elegido se encontrarán íntimamente unidos debido a la penetración y consiguiente entrelazado de las nano-partículas con las fibras o poros que componen el sustrato y ellas mismas.

Debido a la relación de tamaño entre las nano-partículas y los poros de la membrana, las nano-partículas son firmemente capturadas en la membrana. Sorprendentemente, se ha demostrado que más del 99% de las nano-partículas quedan retenidas en la membrana, con lo que es posible controlar de forma muy fiable la concentración de compuesto funcional retenido en la superficie de la membrana.

Existe una carga máxima de compuesto molecular funcional a partir de la cual el recubrimiento de la membrana es excesivo, lo que conllevaría el cierre total de los poros y por lo tanto no permitiría su utilización como membrana. El recubrimiento máximo depende del tamaño de los poros y del de las nano-partículas que se utilizan.

La penetración del compuesto molecular funcional a través la membrana es inferior a 1 μm .

Después de llevar a cabo la técnica según el primer aspecto de la invención se obtiene un material híbrido (compuesto) compuesto por una membrana porosa con las paredes de los poros recubiertas en su parte más superficial con un compuesto funcional.

Forma parte igualmente objeto de la presente invención la utilización de dicho material híbrido o sustrato funcionalizado obtenido según la técnica descrita aquí como sensor o agente secuestrante, así como para la detección y señalización selectiva de una sustancia química.

Dependiendo de las propiedades físico-químicas del compuesto molecular funcional podrán prepararse membranas especializadas para usos concretos según las necesidades de la aplicación final como, por ejemplo, en el campo de los sensores de iones metálicos u otras especies iónicas como por ejemplo fosfatos de interés biológico.

50 Ejemplo de una realización de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para la obtención de un sensor específico, el composite (material híbrido) generado que se explica a continuación, y que recoge las características de un sensor de mercurio en agua.

Se entiende por un sensor un dispositivo que tiene la capacidad de detectar manifestaciones de cualidades o fenómenos físicos y a su vez de señalar esta detección dando información física, química o biológica sobre nuestro ambiente.

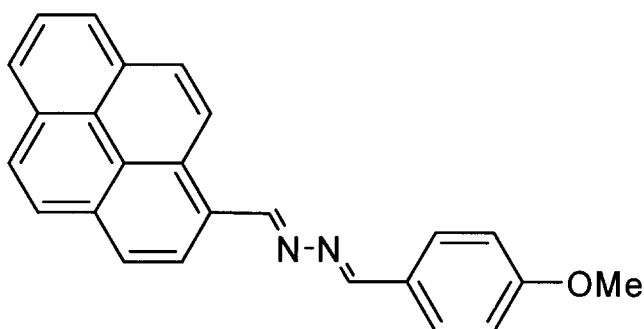
60 Ejemplo 1

Fabricación de tiras de papel analíticas a partir de compuestos orgánicos sensores para la detección de ppbs de mercurio en medios acuosos

Se describe una aplicación real de la invención para la obtención de una membrana sensora selectiva de iones mercurio donde el compuesto molecular de interés, X, utilizado para el recubrimiento es el 1-piren 4-*p*-metoxifenil-2,3-diaza-1,3-butadieno y la membrana porosa, Y, es un éster mixto de celulosa.

Compuesto de interés:

5
10
15



Para la detección selectiva de iones mercurio, dicho compuesto orgánico funcional puede ser cualquier derivado con presencia de puentes aza o similar con propiedades sensoriales, colorimétricas o luminiscentes.

20 Se prepara una disolución 10^{-3} M (3,62 mg) de 1-piren 4-*p*-metoxifenil-2,3-diaza-1,3-butadieno (X) (El compuesto X reconoce selectivamente los iones mercurio formando un complejo de mercurio (II) muy estable el cual da el aumento de luminiscencia. Esta molécula ha sido sintetizada según *J. Am. Chem Soc.* 2005, 127, 15666) en tetrahidrofurano estabilizado (disolvente miscible en agua). Con una micro jeringa, se añaden 100 μ L de dicha disolución, gota a gota, a 10 ml de agua ultra-pura a temperatura ambiente fuertemente agitada (≥ 4000 rpm). Así se genera instantáneamente la susodicha suspensión de nano-partículas de la molécula sensora de iones mercurio.

Con este procedimiento se obtienen nano-partículas del compuesto orgánico descrito más arriba de 100 nm de tamaño y muy monodispersas.

30 Seguidamente, la suspensión es filtrada a través de una membrana de éster mixto de celulosa (Advantech 0,1 micrómetros de tamaño de poro y 47 milímetros de diámetro) mediante un montaje de filtración a vacío y con un flujo de 35 mL/min. El procedimiento de preparación de los 10 mL de suspensión así como de su filtrado se repite 3 veces para la obtención de un óptimo recubrimiento de la membrana así como de un óptimo funcionamiento de la membrana como sensor de iones mercurio en agua. Como resultado se obtiene un composite (material híbrido: membrana orgánica - compuesto orgánico funcional) altamente homogéneo como se observa en la Figura 1.

Una vez preparadas disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$ (desde 10^{-8} M hasta 10^{-3} M), éstas son filtradas a través de las membranas sensoras anteriormente preparadas (utilizamos una membrana para cada disolución de mercurio) utilizando el mismo sistema de vacío y el mismo flujo empleado para la fabricación de las membranas sensoras.

Una vez filtradas las disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de iones mercurio a través de las membranas sensoras, se mide su luminiscencia, lo cual es una indicación del reconocimiento de iones mercurio.

45 Las medidas de luminiscencia se realizan con una lupa de luminiscencia LEICA asociada a una cámara digital. Así, se obtienen imágenes digitales de la luminiscencia para cada membrana (véase Figura 3), las cuales después de ser tratadas con un software nos permiten cuantificar la intensidad de la luminiscencia en cada una de las membranas testadas y, por lo tanto, la relación entre la concentración de mercurio presente en la disolución acuosa para analizar y la luminiscencia de la membrana (véase Figura 4).

50 Con este ejemplo se ha podido comprobar el buen recubrimiento de la membrana con el compuesto orgánico funcional siguiendo la metodología reivindicada en esta invención, así como el buen comportamiento del sensor de mercurio obtenido, con el cual puede llegarse a detectar concentraciones muy pequeñas de iones mercurio presentes en agua (hasta ppb).

55 Para concentraciones de mercurio más elevadas, estas membranas también se pueden utilizar como simple "clip test strips". En este caso, sumergiendo las tiras de papel, recubiertas con la molécula sensora según la invención, en soluciones acuosas de iones mercurio, se puede determinar la concentración de éste simplemente a partir de la medida de fluorescencia del papel. Además, estas tiras de papel son permeables al agua y por esto muestras de agua con sólo trazas de metales se pueden enriquecer en la superficie de la membrana por simple filtración de forma que se pueden llegar a límites de detección de iones mercurio muy bajos.

La disolución del sensor molecular es inapreciable tanto para el "clip test strip" como para el proceso de filtración, debido a la firme retención del sensor molecular en la red fibrosa de la membrana.

65 Tiras de papel ("Test strips") analíticas como las descritas en los ejemplos de esta invención nos ofrecen un procedimiento simple y conveniente para el análisis "on site" y monitorización diaria de calidad de aguas sin la necesidad de utilizar equipos complicados y caros.

ES 2 302 462 B1

En resumen, se ha recubierto firmemente una membrana de éster mixto de celulosa con un compuesto orgánico funcional sin necesidad de ninguna matriz adicional y se ha comprobado su aplicabilidad en el campo de los sensores de mercurio.

5 El punto clave de este método son su simplicidad y aplicabilidad para una gran variedad de compuestos moleculares de interés así como para diferentes tipos de membranas.

10 El recubrimiento de membranas porosas a partir del proceso descrito en esta invención nos ha permitido obtener una superficie específica sensora mucho más elevada y, por lo tanto, aumentar mucho la sensibilidad de este sistema. Además, al ser estas membranas permeables al agua nos permiten detectar concentraciones de especies iónicas de hasta ppb.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 302 462 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la funcionalización de un sustrato a partir de un compuesto molecular o polimérico,
5 **caracterizado** por el hecho de que siendo dicho sustrato una membrana porosa, orgánica o inorgánica e insoluble en medio acuoso, y siendo dicho compuesto molecular un compuesto funcional, insoluble en medio acuoso y soluble en un disolvente orgánico miscible en agua, comprende:
- 10 i) preparar una suspensión acuosa de nanopartículas de dicho compuesto molecular funcional, donde el tamaño de las nanopartículas es igual o inferior al tamaño de poro de dicha membrana, seguido de
- 15 ii) filtrar dicha suspensión acuosa obtenida en la etapa i) a través de dicho sustrato que se quiere funcionalizar, de manera que dichas nanopartículas de compuesto molecular coalescen en el sustrato quedando dicho compuesto y dicho sustrato íntimamente unidos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que en dicha etapa ii) tiene lugar un recubrimiento completo o parcial de las fibras o paredes de los poros del sustrato hasta una profundidad de sustrato de por lo menos 100 nm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha etapa i) de preparación de dicha suspensión acuosa de nanopartículas comprende:
- 25 i-a) disolver dicho compuesto molecular funcional en un disolvente orgánico miscible en agua hasta una disolución de por lo menos 10^{-x} M, donde x está comprendida entre -1 y -5;
- 30 i-b) verter en forma de gotas de por lo menos $1 \mu\text{l}$ de dicha disolución i-a) sobre agua termostaticada y en agitación, de manera que tiene lugar la precipitación del compuesto molecular funcional y la subsiguiente formación de la suspensión de nanopartículas.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por el hecho de que dicho disolvente orgánico miscible en agua se selecciona entre tetrahidrofurano, acetonitrilo, etanol o mezclas de los mismos.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por el hecho de que en la etapa i-b) se controla el tamaño de las nanopartículas.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por el hecho de que la temperatura del agua está comprendida entre 0°C y 100°C y la agitación es de por lo menos 500 rpm.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha etapa ii) de filtración se lleva a cabo por gravedad, por vacío o por sobre presión.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha etapa ii) de filtración se lleva a cabo a un flujo de filtrado comprendido entre 5 ml/min y 100 ml/min.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho sustrato se selecciona entre un material orgánico o inorgánico o bien un polímero natural o sintético.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho sustrato presenta una estructura de fibras entrelazadas.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde dicho sustrato se selecciona entre celulosa, nylon y policarbonato.
- 55 12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** por el hecho de que dicho sustrato presenta un tamaño de poro igual o inferior a 100 nm.
13. Sustrato funcionalizado obtenido según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores como sensor.
- 60 14. Sustrato funcionalizado obtenido según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores como agente secuestrante.
15. Utilización de un sustrato funcionalizado según la reivindicación 13 para la detección y señalización selectiva de una sustancia química.
- 65 16. Dispositivo que comprende un sustrato funcionalizado según la reivindicación 13 ó 14.

FIG 1

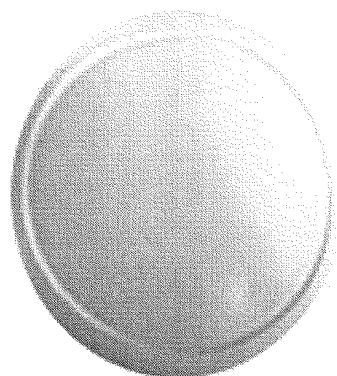
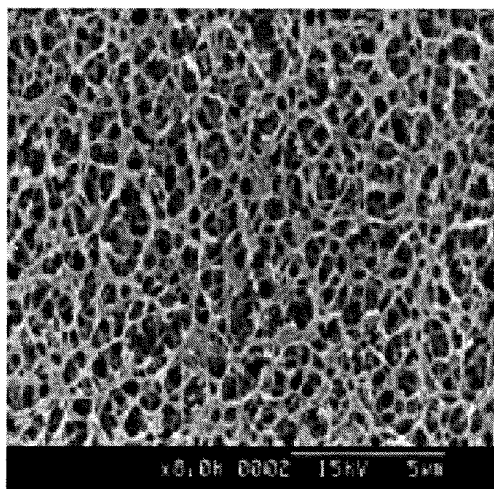


FIG 2

(a)



(b)

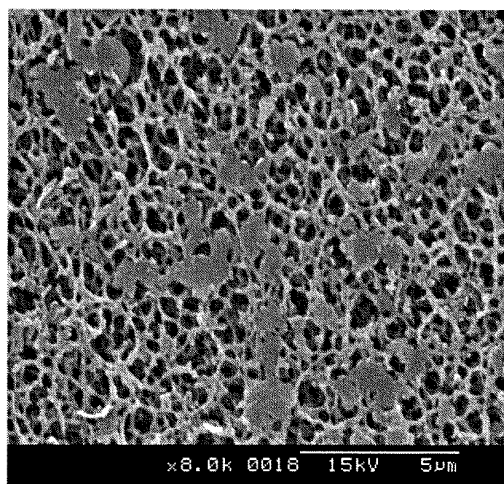


FIG 3

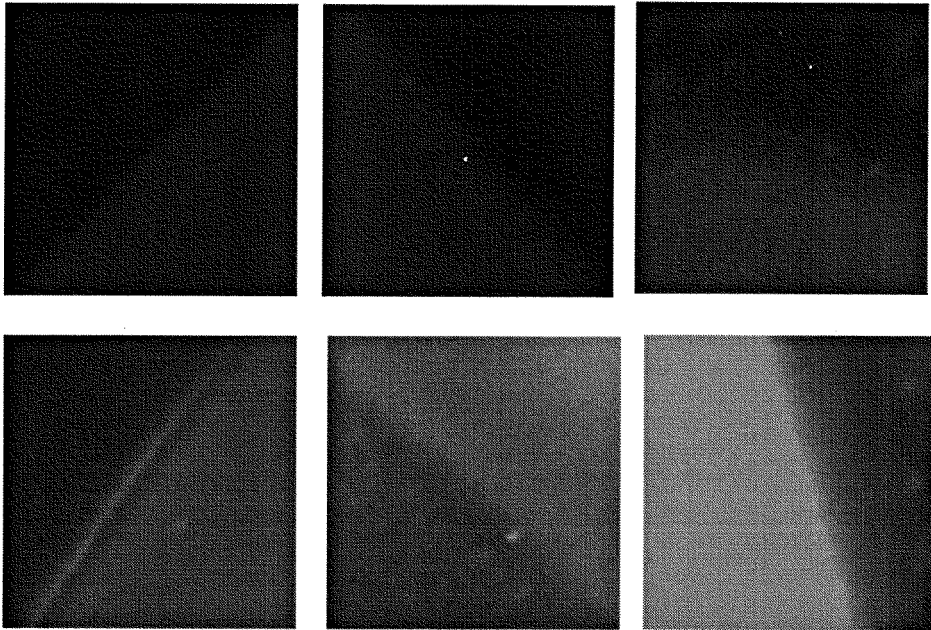


FIG 4

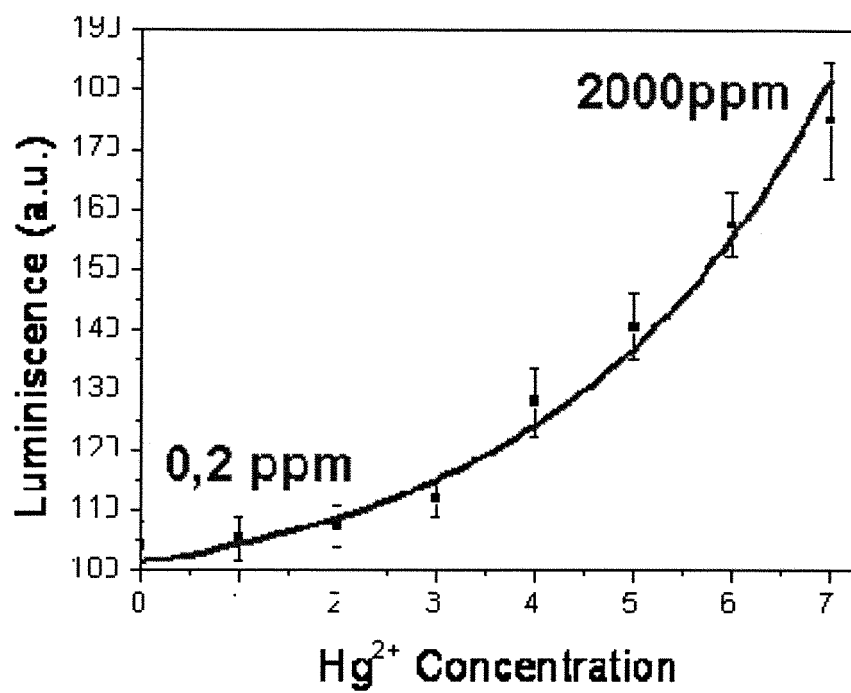


FIG 5

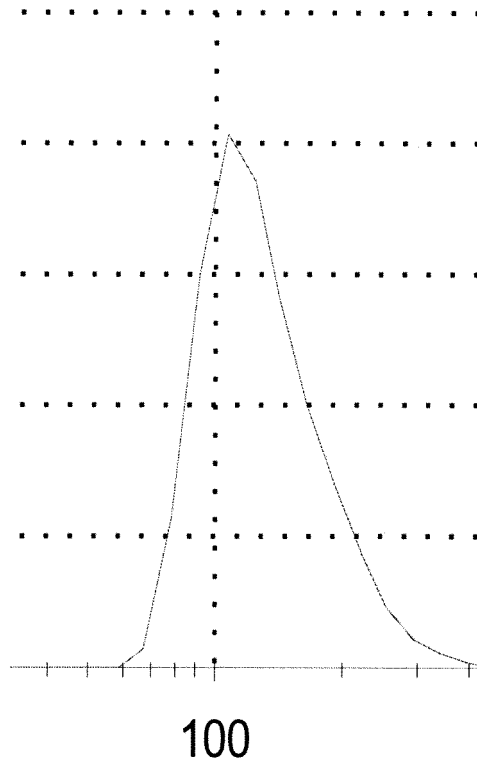
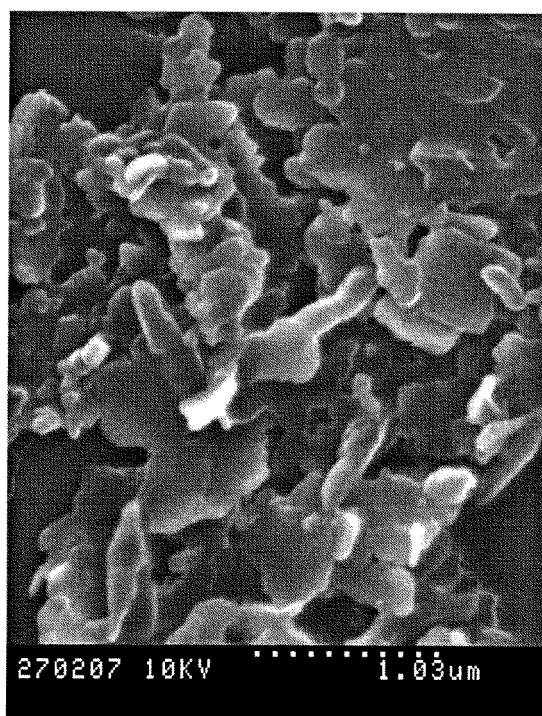


FIG 6





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 302 462

② Nº de solicitud: 200603285

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.12.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TAKAHASHI, Y. et al. "Test Strips for Heavy-Metal Ions Fabricated from Nanosized Dye Compounds". Angewandte Chemie International Edition, Enero 2006, Volumen 45, Número 6, páginas 913-916. Ver Sección Experimental.	1-16
A	PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E. et al. "Mercury Ions Removal from Aqueous Solution Using an Activated Composite Membrane" Environmental Science & Technology, 2005, Volumen 39, Número 19, páginas 7667-7670. Ver Introducción y Sección Experimental.	1-16
A	FLAMINI, A. & PANUSA, A. "Development of optochemical sensors for Hg(II), based on immobilized 2-(5-amino-3,4-dicyano-2H-pyrrol-2-ylidene)-1,1,2-tricyanoethanide". Sensors and Actuators B: Chemical, Volumen 42, páginas 39-46. Ver resumen.	1-16
A	ES 2128576 T3 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 16.05.1999, página 2, línea 54 - página 3, línea 52; página 5, líneas 34-51.	1-12
A	WO 2004064993 A2 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY) 05.08.2004, páginas 3,4.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.03.2008

Examinador

G. Esteban García

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 20/32 (2006.01)

G01N 21/79 (2006.01)

B01D 24/04 (2006.01)

C09B 26/02 (2006.01)