



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 365 372**

② Número de solicitud: 201000348

⑤ Int. Cl.:
B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **10.03.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **30.09.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
30.09.2011

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Barcelona
Centro de Patentes de la UB.
Baldiri Reixac, 4
08028 Barcelona, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑧ Inventor/es: **Bertrán Serra, Enric;
Jover Comas, Eric;
García Céspedes, Jordi y
Bayona Termens, Josep María**

⑨ Agente: **Segura Cámara, Pascual**

⑤ Título: **Procedimiento para recubrir una fibra SPME con nanotubos de carbono y fibra SPME recubierta con nanotubos de carbono.**

⑥ Resumen:

Procedimiento para recubrir una fibra SPME con nanotubos de carbono y fibra SPME recubierta con nanotubos de carbono.

La invención se refiere a un procedimiento para recubrir fibras SPME con CNTs que comprende las siguientes operaciones: (i) depositar una capa de un material metálico sobre la fibra SPME; (ii) aplicar un tratamiento térmico para formar nanopartículas metálicas catalizadoras en una atmósfera reductora; y (iii) aplicar carbono mediante técnicas de deposición química, formándose CNTs encima de las nanopartículas metálicas. La invención también se refiere a una fibra obtenida por este procedimiento.

ES 2 365 372 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recubrir una fibra SPME con nanotubos de carbono y fibra SPME recubierta con nanotubos de carbono.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para recubrir fibras de microextracción de fase sólida (SPME, "solid phase microextraction") con nanotubos de carbono (CNT, "carbón nanotubes").

Estado de la técnica

La microextracción en fase sólida o SPME es una técnica para la preparación de muestras empleada tanto en laboratorio como en campo. Desarrollada en los años noventa, es una técnica simple y económica que evita el uso de disolventes. Además, el SPME tiene una gran eficiencia y selectividad, siendo posible su combinación con técnicas de cromatografía.

La técnica SPME emplea un pequeño tubo dentro del que se dispone una fibra recubierta con una fase de extracción, que puede ser un líquido o un sólido, que extrae diferentes clases de analitos en diferentes tipos de medios, tanto gases como líquidos. Si se deja suficiente tiempo como para llegar a la situación de equilibrio, la cantidad de analito extraído por la fibra es proporcional a su concentración en la muestra. Después de la extracción, la fibra SPME se transfiere a un analizador donde se produce la desorción del analito para su análisis.

La técnica SPME fue desarrollada en la Universidad de Waterloo por el grupo de investigación del Dr. Pawliszyn (cf. J. Pawliszyn, "Solid Phase Microextraction: Theory and Practice", Wiley-VCH, 1997), y se encuentra aún en fase de investigación de posibles mejoras.

Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos de carbono que tienen una estructura cilíndrica con una relación longitud-diámetro de hasta $2,8 \times 10^7$ -1. Estas moléculas de carbono tienen unas propiedades novedosas que los hacen potencialmente útiles en muchas aplicaciones relacionadas con la nanotecnología, la electrónica, la óptica y la ciencia de los materiales. Son extremadamente resistentes y tienen propiedades eléctricas únicas.

Explicación de la invención

La presente invención está dirigida a una fibra SPME sobre cuya superficie se hace crecer una pluralidad de CNTs. Los CNTs quedan así fuertemente ligados a la superficie de la fibra SPME. Además, el hecho de hacer crecer los CNTs sobre la fibra SPME permite obtener características morfológicas imposibles de conseguir de cualquier otra manera y que afectan directamente a las propiedades de la fibra SPME. Por ejemplo, se puede disponer los CNTs alineados perpendicularmente al cilindro o según otras configuraciones favorables. Otra ventaja de esta novedosa fibra SPME obtenida por este procedimiento es que se aumenta enormemente la superficie específica de la fibra SPME, y por lo tanto también su eficiencia. Además, no se emplea ningún tipo de adhesivo, como resina u otros adhesivos orgánicos comunes en procesos de recubrimiento. Esto implica, a diferencia de las fibras SPME convencionales, la ventaja de que no es necesario efectuar una etapa de disolución en un disolvente y se puede directamente realizar la desorción térmica de los analitos debido a su mejor estabilidad térmica.

Por tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la invención, se describe un procedimiento para recu-

brir una fibra SPME con CNTs, caracterizado porque comprende las siguientes operaciones:

(i) Depositar una capa de un material metálico sobre la superficie de la fibra SPME, preferentemente de un grosor de entre 4 y 6 nm. La capa metálica puede cubrir dicha superficie total o parcialmente según las necesidades de la aplicación concreta, ya que este material metálico proporcionará el sustrato sobre el que se harán crecer los nanotubos. Los metales preferidos son hierro, cobalto o níquel, empleándose normalmente sputtering para llevar a cabo esta etapa.

(ii) Aplicar un tratamiento térmico en una atmósfera reductora para formar nanopartículas metálicas catalizadoras. Este tratamiento provoca que los átomos metálicos depositados previamente se agrupen formando nanopartículas, cada una de las cuales servirá como base normalmente para el crecimiento de un nanotubo de carbono (CNT).

(iii) Y aplicar carbono mediante técnicas de deposición química, formándose normalmente un CNT a partir de cada nanopartícula metálica. En principio, se puede emplear cualquier técnica de deposición química conocida, aunque preferentemente se utiliza deposición química en fase vapor (CVD, "chemical vapor deposition") o deposición química en fase vapor activada por plasma (PECVD, "plasma enhanced CVD").

En una realización preferente de la invención, el proceso comprende además la operación de funcionalizar los CNTs para obtener uno de los siguientes: CNTs oxidados, CNTs que contienen nitrógeno y CNTs que contienen azufre.

Un segundo aspecto de la invención describe una fibra SPME que está recubierta por CNTs formados según el procedimiento anterior. Una realización preferente en este caso está dirigida a un dispositivo SPME que comprende dicha fibra.

Breve descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La Fig. 1. muestra un esquema del sistema desarrollado.

Las Figs. 2a y b. muestran detalles de la punta de la fibra según vistas longitudinal y coaxial.

Las Figs. 3a, 3b y 3c muestran detalles al microscopio de una fibra según la invención.

Exposición detallada de un modo de realización

A continuación se describe un ejemplo de la invención haciendo referencia a las figuras adjuntas. En concreto, el ejemplo se refiere a una fibra (3) SPME de sílice fundida recubierta por CNTs de acuerdo con el procedimiento de la invención. Durante el proceso se usó hierro como catalizador (entre 4 y 6 nm de depósito). A continuación, la muestra se calentó a una temperatura superior a 600°C bajo atmósfera reductiva de hidrógeno. El crecimiento de los CNTs se realizó empleando la técnica de CVD.

En el esquema de la Fig. 1 y los detalles de las Figs. 2a y 2b se aprecia el soporte 1 básico del SPME y la funda 2 metálica hueca de protección a la que está fijada la fibra 3 de sílice fundida. Se aprecia cómo la zona en la que se encuentra el recubrimiento 4 de

CNTs, la punta de la fibra 3, tiene un diámetro mayor que el resto de la fibra 3.

La Fig. 3a también muestra la punta de la fibra 3, apreciándose el recubrimiento 4 de CNTs. La Fig. 3b

muestra un detalle del recubrimiento 4 de CNTs y, finalmente, la Fig. 3c muestra una vista coaxial de la fibra 3 donde se observa el espesor del recubrimiento 4 de CNTs.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para recubrir una fibra (3) SPME con nanotubos de carbono (CNTs), que comprende las siguientes operaciones:

(i) depositar una capa de un material metálico sobre la fibra (3) SPME;

(ii) aplicar un tratamiento térmico para formar nanopartículas metálicas catalizadoras en una atmósfera reductora; y

(iii) aplicar carbono mediante técnicas de deposición química, formándose CNTs encima de las nanopartículas metálicas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la operación de deposición de material metálico se lleva a cabo por sputtering.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el grosor de la capa metálica es de entre 4 y 6 nanómetros.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones anteriores, donde el material metálico se selecciona entre el grupo que consiste en hierro, cobalto y níquel.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la técnica de deposición química se selecciona entre deposición química en fase vapor (CVD) y deposición química en fase vapor activada por plasma (PECVD).

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende la operación de funcionalizar los CNTs para obtener CNTs seleccionados del grupo que consiste en CNTs oxidados, CNTs que contienen nitrógeno y CNTs que contienen azufre.

7. Fibra (3) SPME **caracterizada** porque tiene un recubrimiento de CNTs formado según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

8. Dispositivo SPME que comprende una fibra (3) SPME tal como se define en la reivindicación 7.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

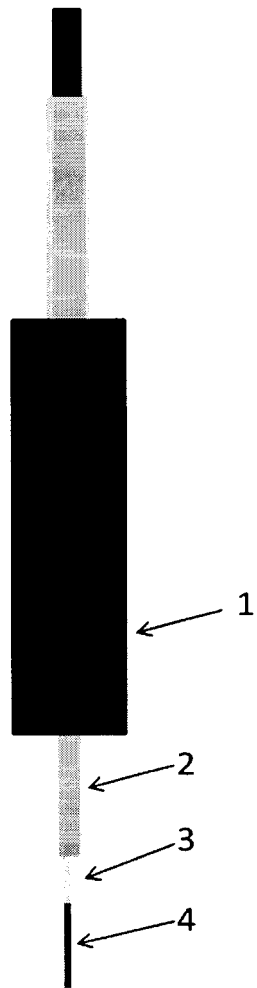


FIG. 1

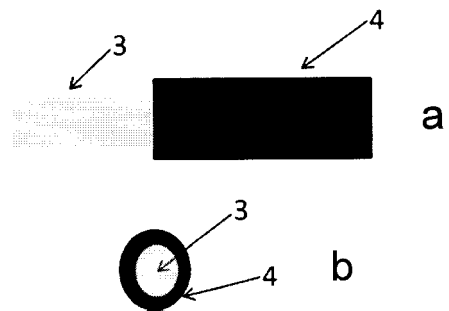


FIG. 2

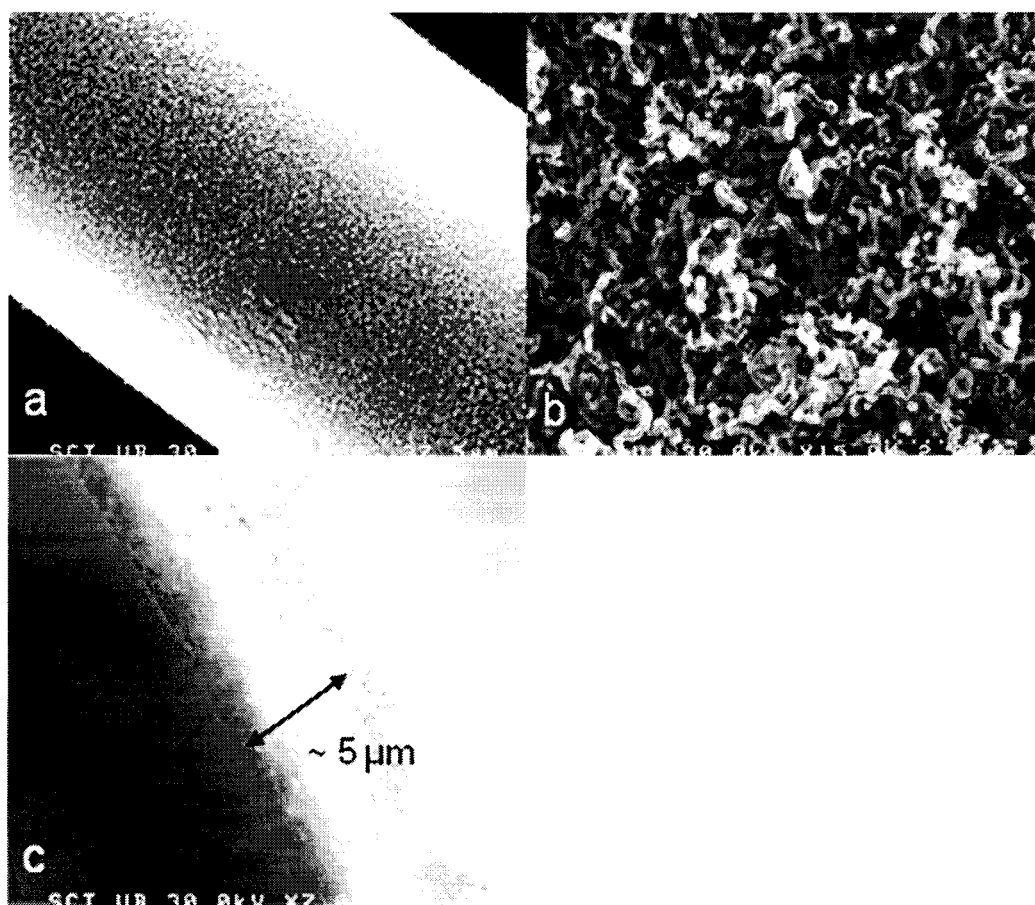


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000348

②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.03.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J20/32** (2006.01)
B01J20/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	QUANLONG LI et al. "Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples" Journal of Chromatography A, 06.01.2009, Volumen 1216, Páginas 1305-1311; resumen y apartado 2.2.	7,8
X	QUANLONG LI et al. "Evaluation of the solid-phase microextraction fiber coated with single walled carbon nanotubes for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in aqueous samples" Journal of Chromatography A, 10.02.2010, Volumen 1217, Páginas 2191-2196; apartados 1 y 2.3.	7,8
A	WEI DU et al. "Novel multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds" Journal of Chromatography A, 13.03.2009, Volumen 1216, Páginas 3751-3757; apartados 2.3 y 2.4.	1-8
A	FABIO AUGUSTO et al. "New sorbents for extraction and microextraction techniques" Journal of Chromatography A, 16.12.2009, Volumen 1217, Páginas 2533-2542; apartado 4.	1-8
A	NOUSHIN RASTKARI et al. "Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater" Analytica Chimica Acta, 04.01.2010, Volumen 662, Páginas 90-96; apartado 2.3 y resumen.	1-8

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
29.06.2011

Examinador
A. Urrecha Espluga

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, HCAPLUS, NPL, XPESP.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.06.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones 7-8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones 7-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	QUANLONG LI et al. "Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples" Journal of Chromatography A, Volumen 1216, Páginas 1305-1311; resumen y apartado 2.2.	06.01.2009
D02	QUANLONG LI et al. "Evaluation of the solid-phase microextraction fiber coated with single walled carbon nanotubes for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in aqueous samples" Journal of Chromatography A, Volumen 1217, Páginas 2191-2196; apartados 1 y 2.3.	10.02.2010
D03	WEI DU et al. "Novel multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds" Journal of Chromatography A, Volumen 1216, Páginas 3751-3757; apartados 2.3 y 2.4.	13.03.2009
D04	FABIO AUGUSTO et al. "New sorbents for extraction and microextraction techniques" Journal of Chromatography A, Volumen 1217, Páginas 2533-2542; apartado 4.	16.12.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para recubrir una fibra SPME (microextracción en fase sólida) con nanotubos de carbono que comprenda las siguientes etapas: depositar una capa de material metálico sobre la fibra SPME por deposición física en fase vapor (sputtering), aplicar un tratamiento térmico en atmósfera reductora para formar nanopartículas metálicas y por último, aplicar carbono mediante técnicas de deposición química, formándose nanotubos encima de las nanopartículas metálicas.

El documento D01 divulga un procedimiento para recubrir fibras SPME con nanotubos de carbono por deposición electroforética. Se obtienen así las fibras recubiertas con nanotubos de carbono sin necesidad de adhesivos (resumen y apartado 2.2).

El documento D02 divulga un procedimiento para recubrir una fibra SPME con nanotubos de carbono por deposición electroforética y posteriormente se somete a un tratamiento térmico a 500°C en atmósfera reductora (H₂) (apartados 1 y 2.3).

El documento D03 divulga un procedimiento para recubrir fibras SPME con una película de un composite nanotubos de carbono-poliánilina por deposición electroquímica (apartados 2.3 y 2.4).

El documento D04 recoge nuevos materiales adsorbentes para microextracción, entre los que se incluyen las fibras SPME recubiertas con nanotubos de carbono por procedimientos sol-gel (apartado 4).

Ninguno de los documentos citados, ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga un procedimiento para recubrir una fibra SPME con nanotubos de carbono que comprenda las etapas recogidas en la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-6 de la solicitud es nuevo e implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).

Respecto a las reivindicaciones 7-8, relativas a la fibra obtenida por el procedimiento, y al dispositivo SPME que la incorpora, se debe señalar que el hecho de que la fibra se obtenga por un procedimiento nuevo, no le confiere novedad ni actividad inventiva al producto, dado que no presenta características técnicas que lo diferencien de los productos divulgados en el estado de la técnica obtenidos por otros procedimientos (ver documentos D01, D02). (Art. 6 y 8 LP).