

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/154926 A1

(43) Fecha de publicación internacional
2 de octubre de 2014 (02.10.2014) **WIPO | PCT**

- (51) **Clasificación Internacional de Patentes:**
B82B 1/00 (2006.01) *B82Y 5/00* (2011.01)
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) **Número de la solicitud internacional:**
PCT/ES2014/070229
- (22) **Fecha de presentación internacional:**
26 de marzo de 2014 (26.03.2014)
- (25) **Idioma de presentación:** español
- (26) **Idioma de publicación:** español
- (30) **Datos relativos a la prioridad:**
P 201330444 26 de marzo de 2013 (26.03.2013) ES
- (71) **Solicitantes:** **UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE** [ES/ES]; Ctra. de Utrera, Km. 1, E-41013 Sevilla (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-41013 Madrid (ES).
- (72) **Inventores:** **ZADERENKO PARTIDA, Ana Paula**; Universidad Pablo de Olavide, Ctra. de Utrera, Km. 1, E-41013 Sevilla (ES). **CARO SALAZAR, Carlos A.**; Universidad Pablo de Olavide, Ctra. de Utrera, Km. 1, E-41013 Sevilla (ES). **SAYAGUÉS DE VEGA, María Jesús**; Universidad Pablo de Olavide, Ctra. de Utrera, Km. 1, E-41013 Sevilla (ES). **ROYO SÁNCHEZ-PALENCIA, José Luis**; Universidad Pablo de Olavide, Ctra. de Utrera, Km. 1, E-41013 Sevilla (ES). **POLVILLO HERNÁNDEZ, Rocío**; Universidad Pablo de Olavide, Ctra. de Utrera, Km. 1, E-41013 Sevilla (ES).
- (74) **Mandatario:** **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:**
— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

(54) **Title:** BIOCIDE NANOSTRUCTURES

(54) **Título :** NANOESTRUCTURAS BIOCIDAS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing nanostructures, comprising the following steps: a) preparing a suspension comprising at least one semiconductive metal oxide, activated carbon and at least one compound of a noble metal; and b) adding a reducing agent to the suspension obtained in step (a).

(57) **Resumen:** Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanoestructuras que comprende las siguientes etapas: a) preparación de una suspensión que comprende al menos un óxido metálico semiconductor, carbón activo y al menos un compuesto de un metal noble; y b) adición de un agente reductor a la suspensión obtenida en la etapa (a).



WO 2014/154926 A1

Nanoestructuras biocidas

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a nanoestructuras que comprenden un óxido de metal semiconductor, carbón activo y nanopartículas de un metal noble con propiedades biocidas. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los biocidas.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El desarrollo de nuevas nanoestructuras con capacidad fotocatalítica ha aumentado exponencialmente en los últimos años (1500 publicaciones desde 2010), sin embargo, la mayoría de los estudios realizados se refieren a aplicaciones en catálisis química y degradación de contaminantes orgánicos, siendo aún minoritarios los estudios relacionados con la degradación de microorganismos. Entre los materiales con capacidad fotocatalítica en desarrollo, el dióxido de titanio continúa siendo de los más estudiados y prometedores, debido a su bajo coste, su carencia de toxicidad y su estabilidad. No obstante, y a pesar de las numerosas ventajas que ofrece, el dióxido de titanio tiene el gran inconveniente de se requiriere luz UV para para inducir la fotocatalisis y, puesto que la luz UV representa una pequeña fracción (5%) de la luz solar comparada al intervalo visible (49%), cualquier desplazamiento de la respuesta del dióxido de titanio del UV al visible supone una enorme mejora para su aplicabilidad.

Existen varios artículos de revisión sobre el uso del dióxido de titanio en la degradación fotocatalítica de diferentes microorganismos, siendo el más reciente el de Foster et al. (Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, Howard A. Foster, Iram B. Ditta, Sajnu Varghese and Alex Steele, Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, Volume 90, Number 6, Pages 1847-1868). En este trabajo los autores realizan

una amplia revisión sobre la aplicabilidad del óxido de titanio en la degradación de diversos tipos de microorganismos, su mecanismo de acción, y limitaciones. Entre las limitaciones asociadas al uso del óxido de titanio en fotocatalisis, destacan que se requiere el uso de luz UVA para inducir la fotoactivación, lo que limita su efectividad. Se sabe que el dopaje del óxido de titanio con algunos materiales, tales como metales y colorantes, permite su fotoactivación con radiación visible, pero la actividad fotocatalítica que se obtiene es generalmente inferior a la correspondiente a la activación con radiación UVA (Fujishima A, Zhang X (2006) Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C R Chim* 9(5–6):750–760), y los tiempos de irradiación necesarios son muy elevados. Un problema adicional en referencia a las nanoestructuras mixtas basadas en nanopartículas de óxido de titanio, es que los estudios se centran en la optimización de las condiciones de fotodegradación para un determinado tipo de microorganismo, fundamentalmente bacterias (Brook LA, Evans P, Foster HA, Pemble ME, Steele A, Sheel DW, Yates HM (2007) Highly bioactive silver and silver/titania composite films grown by chemical vapour deposition. *J Photochem Photobiol* 187(1):53–63; Kubacka A, Ferrer M, Martínez-Arias A, Fernández-García M (2008b) Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: study of *Escherichia coli* inactivation. *Appl Catal B* 84(1–2):87–93;) y, en menor medida, algas (Rodríguez-Gonzalez V, Alfaro SO, Torres-Martanez LM, Cho SH, Lee SW (2010) Silver-TiO₂ nanocomposites: synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination. *Appl Catal B* 98(3-4):229-234), pero no en sistemas capaces de degradar ambos, tanto bacterias como algas. En estos estudios relativos a la fotodegradación de microorganismos en los que se describe el uso de plata como agente dopante, esta suele utilizarse en su forma catiónica, Ag(I), debido a sus propiedades bactericidas. Sin embargo las nanopartículas de plata también han demostrado poseer un efecto biocida (Sintubin, L., Verstraete, W., Boon, N. (2012), Biologically produced nanosilver: Current state and future perspectives. *Biotechnology and Bioengineering* 109 (10) pp. 2422-2436), con la ventaja adicional de aumentar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio. Liu et al. (Liu, J., et al., Preparation and photocatalytic activity

of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites, Applied Clay Science, 2007, Vol.37, págs.275-280.), por ejemplo, describen la obtención de un fotocatalizador compuesto por una mezcla de nanopartículas de plata y nanopartículas de dióxido de titanio soportadas sobre montmorillonita, donde la función de la montmorillonita es aumentar la superficie específica del catalizador, y la de la plata es aumentar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio. Sin embargo, el método de obtención es complejo, la actividad fotocatalítica de la nanoestructura obtenida requiere del uso de luz UV, y su actividad se describe en base a la degradación de un colorante orgánico, no siendo trasladable el resultado a microorganismos. También se conoce el uso de carbón activo como soporte del dióxido de titanio en fotocatalisis, por ejemplo, el documento de patente JP10265209A, que se refiere a un procedimiento de preparación de una nanoestructura mixta que comprende añadir una mezcla de carbón activo y nanopartículas de TiO₂ a una solución de nitrato de plata, con objeto de añadir plata a las nanopartículas de TiO₂ que se encuentran en el carbón activo. En este documento también se divulga el uso de este material con propiedades antibacterianas, sin embargo, el método de preparación es complejo, y en él utilizan una sal de plata en ausencia de agentes reductores que generen nanopartículas, por lo que en la composición final del material se refieren a este elemento como plata o compuestos de plata.

Existe, por tanto, la necesidad de desarrollar nuevos nanomateriales, basados en nanopartículas de óxidos semiconductores, capaces de inducir la fotodegradación tanto de bacterias como de algas con luz visible y en tiempos de exposición a la radiación cortos, y cuyo método de producción sea sencillo y de bajo coste.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanoestructuras que comprenden un óxido metálico semiconductor, carbón

activo y nanopartículas de al menos un metal noble.

La presente invención presenta, las siguientes ventajas respecto al estado de la técnica:

- Fotocatálisis de una gran variedad de bacterias y algas en una misma estructura;
- la fotocatalisis puede ser llevada a cabo bajo luz visible, por lo que no es necesario el empleo de fuentes de luz UV.
- procedimiento de obtención rápido y sencillo sin requerimiento de equipamiento complejo;
- Compatible con otros organismos.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanoestructuras que comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una suspensión que comprende al menos un óxido metálico semiconductor, carbón activo y al menos un compuesto de un metal noble;
- b) adición de un agente reductor a la suspensión obtenida en la etapa (a).

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una suspensión obtenible por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a las nanoestructuras obtenibles por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a una suspensión acuosa que comprende las nanoestructuras tal y como se han descrito anteriormente.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a una película que comprende las nanoestructuras tal y como se han descrito anteriormente.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere a una superficie que comprende la película tal y como se ha descrito anteriormente.

Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere al uso in vitro de las suspensiones descritas anteriormente como biocida en medios acuosos o en materiales.

Un octavo aspecto de la presente invención se refiere al uso in vitro de la película descrita anteriormente como biocida en superficies de materiales.

Un noveno aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación o inhibición de bacterias y/o algas en un material o un medio acuoso que comprende una etapa de contacto entre el medio acuoso o la superficie de dicho material y la suspensión tal y como se ha descrito anteriormente o la película tal y como se ha descrito anteriormente.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanoestructuras que comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una suspensión que comprende al menos un óxido metálico semiconductor, carbón activo y al menos un compuesto de un metal noble;
- b) adición de un agente reductor a la suspensión obtenida en la etapa (a).

Por el término “nanoestructura” se entiende cualquier estructura que posee al menos una de sus 3 dimensiones del espacio en el rango del nanómetro y que está comprendida por más de un tipo diferente de nanopartículas. En el contexto de la invención, la nanoestructuras comprende nanopartículas de óxido metálico semiconductor, carbón activo y de al menos un metal noble.

Por “compuesto de un metal noble” se entiende compuestos que comprenden metales nobles seleccionados de rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio, platino, plata y oro.

Un “óxido metálico semiconductor” es un material con capacidad para hacer saltar electrones de su banda de valencia a su banda de conducción en unas determinadas condiciones, como puede ser la absorción de energía en forma de haz de luz. Ejemplos no limitantes de óxidos metálicos semiconductores en el contexto de la invención son óxido de zinc, óxido de titanio (IV), óxido de zirconio (IV), óxido de cerio (IV), óxido de estaño (IV), óxido de wolframio (IV), óxido de aluminio y óxido de silicio, preferiblemente óxido de titanio (IV).

“Carbón activo” es un término genérico que describe una familia de adsorbentes carbonáceos altamente cristalinos y una estructura poral interna extensivamente desarrollada.

En el contexto de la invención por “agente reductor” se entiende aquella sustancia que es capaz de ceder electrones a la sal del metal para reducirla desde carga positiva a carga neutra, formando el metal en estado 0. Ejemplos no limitantes de agentes reductores en el contexto de la invención son borohidruro sódico, cloruro de hidroxilamina, ácido ascórbico, ácido tánico, ácido gálico, quitosano, citrato trisódico, polivinilpirrolidona, polivinilalcohol, ciclodextrinas formamida y dimetilformamida.

Por “ciclodextrinas” en el contexto de la invención se entiende oligosacáridos cíclicos y se forman en algunos procesos de degradación del almidón.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, el óxido metálico semiconductor se selecciona de óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de cerio (IV) y óxido de estaño (IV), preferiblemente óxido de titanio. Las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio son bien conocidas, su *band gap* de banda de conducción y valencia están lo suficientemente cercanos para que la energía necesaria para pasar electrones de una a otra no sea muy elevada.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el carbón activo tiene un tamaño de partícula de 0,001 a 1 μm , preferiblemente de 0,01 a 0,1 μm .

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el compuesto del metal noble se selecciona de compuestos de plata, compuestos de oro, compuestos de platino y compuestos de paladio, preferiblemente el compuesto del metal noble es un compuesto de plata, más preferiblemente una sal de plata y aún más preferiblemente nitrato de plata (I). El nitrato de plata es una sal que permite una mayor accesibilidad de los agentes reductores a los iones del metal noble y que además tiene una alta solubilidad en agua.

En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el óxido metálico semiconductor es óxido de titano y el compuesto del metal noble es nitrato de plata (I).

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el agente reductor de la etapa (b) se selecciona de borohidruro sódico, cloruro de hidroxilamina, ácido ascórbico, citrato trisódico, polivinilpirrolidona, polivinilalcohol, ciclodextrinas, formamida y dimetilformamida, preferiblemente borohidruro sódico. El borohidruro sódico es un reductor rápido, que forma nanopartículas de plata con un máximo de absorción más amplio que el que

presentan las nanopartículas de otros reductores rápidos, lo que da lugar a una mejoría en las propiedades ópticas de la nanoestructura biocida.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo bajo agitación magnética o bajo irradiación de ultrasonidos, preferiblemente bajo irradiación de ultrasonidos.

Por "irradiación de ultrasonidos" se entiende el hecho de sumergir la suspensión de los elementos de partida en un baño de ultrasonidos, mejorando la dispersión de los mismos y que la reacción química sea mas homogénea.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración del compuesto del metal noble en la etapa (a) es de 0,005 mM a 50 mM, preferiblemente es de 0,1 mM a 2,5 mM.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración del óxido metálico semiconductor en la etapa (a) es de 1 y 10 mM, preferiblemente es de 2 a 5 mM.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración de carbón activo en la etapa (a) es 0,05 a 80 mM, preferiblemente de 20 mM a 60 mM.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la proporción molar de óxido metálico semiconductor:compuesto de metal noble en el paso (a) es de 15:1 a 1:5, preferiblemente de 10:1 a 5:1.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la proporción molar de óxido metálico semiconductor:carbón activo en el paso (a) es de 15:1 a 1:10, preferiblemente de 10:1 a 5:1.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (a') posterior a (a) y anterior a (b) de homogeneización por ultrasonidos.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (b') posterior a (b) de centrifugación.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, todas las etapas del procedimiento se llevan a cabo a una temperatura entre 0°C y 60°C, preferiblemente entre 0°C y 30°C.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (c) posterior a (b') de separación de las nanoestructuras.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una suspensión obtenible por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a las nanoestructuras obtenibles por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a una suspensión acuosa que comprende las nanoestructuras tal y como se han descrito anteriormente.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a una película que comprende las nanoestructuras tal y como se han descrito anteriormente. Preferiblemente, la concentración de las nanoestructuras en la película es de de 0,000001 a 10 g/cm² más preferiblemente a 0,0001 a 0,1 g/cm², y aún más preferiblemente 0,01-0,05 g/cm².

Por “película” en el contexto de la invención se entiende una delgada capa de nanoestructura sobre un soporte.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere a una superficie que comprende la película tal y como se ha descrito anteriormente.

Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere al uso in vitro de las suspensiones descritas anteriormente como biocida en medios acuosos o en materiales.

Los “biocidas” destruyen o inhiben la acción de cualquier organismo considerado nocivo para el hombre, en el contexto de la invención los organismos son bacterias y algas.

En una primera realización del séptimo aspecto de la presente invención se refiere al uso tal y como se ha descrito anteriormente para la eliminación o inhibición de bacterias.

Por “eliminación o inhibición de bacterias” se entiende la destrucción o inhibición de la reproducción de bacterias, es decir, el efecto bactericida o bacteriostático. Por “bacteria” en el contexto de la invención se entiende microorganismos procariotas unicelulares de tamaño micrométrico. Se dividen en cocos (forma esférica), bacilos (forma de barra) y espirilos (forma helicoidal).

En una realización del séptimo aspecto de la presente invención, las bacterias se seleccionan de entre bacterias de género *Escherichia*, *Klebsiella*, *Salmonella*, *Bacillus* y *Micrococcus*. Preferiblemente las bacterias se seleccionan de entre *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus megaterium*, *Micrococcus luteus*.

En otra realización del séptimo aspecto de la presente invención se refiere al uso tal y como se ha descrito anteriormente para la eliminación o inhibición de algas.

Por “alga” en el contexto de la invención se entienden todos los protistas fotoautótrofo, es decir, todos los microorganismos eucariotes no clasificados en alguno de los otros tres reinos eucarióticos: Fungi (hongo), Animalia (animales) y Plantae (plantas) que efectúan la fotosíntesis para obtener energía.

Por “eliminación o inhibición de algas” se entiende la destrucción o inhibición de la reproducción de algas, dando lugar a aguas sin procesos de eutrofización.

En una realización del séptimo aspecto de la invención, las algas se seleccionan de entre algas rojas y algas verdes.

Por algas rojas, también llamadas rodófitas o rodófitas, se entiende las algas fotosintéticas que contienen clorofila a y clorofila d, además de pigmentos tipo ficobilinas y carotenoides. Ejemplos no limitantes de algas rojas son *Porphira laciniata*, *Coralina Rubens*, *Lithotamium calcareum*, *Nyctophyllum punctatum*, *Chondrus crispus*, *Rhodomenia palmata* y *Scinaia furcellata*.

Por algas verdes se entiende a los grupos de algas *Chlorophyta* y *Charophyta*.

Un octavo aspecto de la presente invención se refiere al uso in vitro de la película descrita anteriormente como biocida en superficies de materiales.

En una primera realización del octavo aspecto de la presente invención se refiere al uso tal y como se ha descrito anteriormente para la eliminación o inhibición de bacterias.

En otra realización del octavo aspecto de la presente invención se refiere al uso tal y como se ha descrito anteriormente para la eliminación o inhibición de algas.

Un noveno aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación o inhibición de bacterias y/o algas en un material o un medio acuoso que comprende una etapa de contacto entre el medio acuoso o la superficie de dicho material y la suspensión tal y como se ha descrito anteriormente o la película tal y como se ha descrito anteriormente.

En una primera realización del noveno aspecto de la presente invención, concentración de las nanoestructuras en la suspensión tal y como se ha descrito anteriormente es de 0,000001 a 10 g/ml, preferiblemente de 0,0001 a 0,1 g/ml, más preferiblemente de 0,005 a 0,001 g/ml o en la película tal y como se ha descrito anteriormente es de 0,000001 a 10 g/cm² en película, preferiblemente a 0,0001 a 0,1 g/cm², más preferiblemente 0,01 a 0,05 g/cm².

En otra realización del noveno aspecto de la presente invención, la etapa de contacto se lleva a cabo bajo irradiación con una intensidad de 500 a 3000 lux, preferiblemente de 1000 a 2000 lux.

En otra realización del noveno aspecto de la presente invención, la etapa de contacto se lleva a cabo durante de 5 a 200 min., preferiblemente entre 15 y 100 min.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Espectro UV-Visible de nanopartículas de Ag (---), nanoestructuras Ag•CA (- - -), nanoestructuras Ag•TiO₂ (···) y nanoestructuras de la invención Ag•TiO₂•CA (___). U.A.: Unidades de absorción; W: longitud de onda.

Fig. 2. Imagen TEM de las nanoestructuras obtenidas según el ejemplo 1. La imagen fue tomada con un microscopio Philips CM-200 con una lente de objetivo SuperTwin, un filamento LaB6 y una inclinación de 745 de entrada lateral al soporte de la muestra (punto de resolución 50,24nm).

Fig. 3. Imagen SEM de las nanoestructuras tomadas con un microscopio Hitachi FEG S-4800.

Fig. 4. Diámetro hidrodinámico en μm obtenido por dispersión de luz dinámica (DLS, del inglés *Dynamic Light Scattering*) de las partículas de la invención (ejemplo 1); DH: Diámetro hidrodinámico, %: porcentaje en al muestra de dicho diámetro hidrodinámico.

Fig. 5. Diámetro hidrodinámico en μm obtenido por dispersión de luz dinámica (DLS, del inglés *Dynamic Light Scattering*) de partículas Ag.TiO₂ (ejemplo 2); DH: Diámetro hidrodinámico, %: porcentaje en al muestra de dicho diámetro hidrodinámico.

Fig. 6. Diámetro hidrodinámico en μm obtenido por dispersión de luz dinámica (DLS, del inglés *Dynamic Light Scattering*) de partículas Ag.CA (ejemplo 3); DH: Diámetro hidrodinámico, %: porcentaje en al muestra de dicho diámetro hidrodinámico.

Fig. 7. Fotografía de algas tras el tratamiento del ejemplo 4. 1: Algas sin nanopartículas; 2: Con nanopartículas de plata; 3: Con carbón activo; 4: Con

TiO₂; 5: Con nanopartículas de plata, carbón activo y TiO₂ pero sin formar nanoestructuras; 6: Con las nanopartículas del ejemplo 1.

Fig. 8. A: Fotografía de las algas antes de la adición de la nanoestructura; B: Fotografía de las algas tras la adición de la nanoestructura del ejemplo 1; C: Fotografía de las algas tras la adición de la nanoestructura del ejemplo 1 y tras la irradiación con 1700 lux.

Fig. 9. Fotografía de césped de *Escherichia coli* K12 sobre una placa de medio de cultivo Luria Bertani (LB), sobre las que se dispusieron las nanoestructuras del ejemplo 1 a diferentes concentraciones, por el procedimiento descrito en el ejemplo 5. A: sin irradiar; B: irradiadas con 1700 lux.

Fig. 10. Fotografía de césped de *Klebsiella pneumoniae* sobre una placa de medio de cultivo LB, sobre las que se dispusieron las nanoestructuras del ejemplo 1 a diferentes concentraciones, por el procedimiento descrito en el ejemplo 5. A: sin irradiar; B: irradiadas con 1700 lux.

Fig. 11. Césped de *Salmonella typhimurium* sobre una placa de medio de cultivo LB, sobre las que se dispusieron nanoestructuras del ejemplo 1 a diferentes concentraciones, por el procedimiento descrito en el ejemplo 5. A: sin irradiar; B: irradiadas con 1700 lux. N.a.: no aplica. No se realizó dicho experimento.

Fig. 12. Césped de *Bacillus megaterium* (izquierda) y *Micrococcus luteus* (derecha) sobre una placa de medio de cultivo LB, sobre las que se dispusieron nanoestructuras del ejemplo 1 a diferentes concentraciones, por el procedimiento descrito en el ejemplo 5. A: sin irradiar; B: irradiadas con 1700 lux.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Síntesis de nanoestructuras mixtas Ag•TiO₂•CA

A 20 ml de agua se le añaden 3,4 mg de AgNO₃, 10 mg de TiO₂ y 10 mg de CA. Se agita la suspensión obtenida en baño de ultrasonidos durante 5 min, se introduce en un baño de hielo y se le añaden (gota a gota) 4 ml de una disolución fría de NaBH₄ (10 mM) bajo agitación magnética. Tras la adición la suspensión se vuelve de color naranja-verdoso y las partículas de mayor tamaño (es decir, partículas que no tienen escala nanométrica si no mayor, y que por tanto no tienen un rendimiento de degradación óptimo) decantan en unos minutos. Se recoge el sobrenadante y se somete a dos procesos de centrifugación (5000 rpm, 15 min) y lavado con agua. El sólido obtenido (4,56 mg) se resuspende en 24 ml de agua para su uso en posteriores ensayos.

Cabe resaltar que al mezclar el nitrato de plata con CA o TiO₂ no sucede nada, sólo se producen nanopartículas de plata al añadir el reductor (como lo indica el cambio de color de la suspensión, debido a la aparición del plasmón de la plata)

Se llevó a cabo una caracterización de las nanoestructuras resultantes, mediante espectroscopia UV-Vis (Fig. 1), TEM (microscopía electrónica de transmisión, del inglés *Transmission electron microscopy*) (Fig. 2), SEM (microscopía electrónica de barrido, del inglés *Scanning electron microscope*)(Fig. 3) y por DLS (Fig. 4).

Como se puede ver en la figura 1, el espectro de UV-Vis muestra que el plasmón de superficie de las nanopartículas Ag, a 385 nm, se desplaza en las nanoestructuras a 420 nm en Ag•CA, y a 412 nm en Ag•TiO₂ y Ag•TiO₂•CA. Por plasmón de superficie se entiende la densidad de carga en la superficie de una nanopartícula metálica (oro y plata especialmente) que le confiere propiedades como la de absorber luz visible. Los espectros de estas últimas nanoestructuras son muy similares, presentando la banda de extinción de Ag•TiO₂ un hombro en torno a 550 nm que indica cierto grado de agregación en

la suspensión.

La anchura de las bandas es menor cuando las nanoestructuras poseen en su composición TiO_2 , indicando una menor dispersión en tamaño. En cambio, el plasmón de las nanopartículas desnudas de plata posee el mismo perfil ancho que el de $\text{Ag}\cdot\text{CA}$. Estos datos parecen indicar que el TiO_2 ejerce cierto control sobre el tamaño de las nanopartículas de plata en formación cuando está presente en el medio de reacción.

Estas nanoestructuras se pueden utilizar ya sea en suspensión, resuspendiendo las mismas en la suspensión de algas y/o bacterias que se quieran eliminar o inhibir, o en película, depositando las mismas sobre un sustrato adecuado y extendiéndose para formar una película uniforme.

Ejemplo 2. Ejemplo comparativo: Síntesis de nanoestructuras mixtas $\text{Ag}\cdot\text{TiO}_2$

A 20 ml de agua se le añaden 3,4 mg de AgNO_3 y 10 mg de TiO_2 , y se agita la suspensión obtenida en baño de ultrasonidos durante 5 min y se le añaden (gota a gota) 4 ml de una disolución fría de NaBH_4 (10 mM). Tras la adición la suspensión se vuelve de color naranja, y las partículas de mayor tamaño decantan en unos minutos. Se recoge el sobrenadante y se somete a dos procesos de centrifugación (5.000 rpm, 15 min) y lavado con agua. El sólido obtenido (6,72 mg) se resuspende en 24 ml de agua para su uso en posteriores ensayos.

Se llevó a cabo una caracterización de las nanoestructuras resultantes, mediante espectroscopia UV-Vis (Fig. 1) y por DLS (Fig. 5) Como se puede ver en la Fig. 1, la anchura de esta banda es menor que las de nanopartícula de Ag. Como se ha comentado en el ejemplo 1, las nanoestructuras que poseen en su composición TiO_2 , indicando una menos dispersión en tamaño. La banda de plasmón se sitúa a 412 nm.

Ejemplo 3. Ejemplo comparativo: Síntesis de nanoestructuras mixtas Ag•CA

A 20 ml de agua se le añaden 3,4 mg de AgNO_3 y 10 mg de CA, y se agita la suspensión obtenida en baño de ultrasonidos durante 5 min. Se introduce la suspensión en un baño de hielo y se le añaden (gota a gota) 4 ml de una disolución fría de NaBH_4 (10 mM) bajo agitación magnética. Tras la adición la suspensión se vuelve de color azul-grisáceo y las partículas de mayor tamaño decantan en unos minutos. Se recoge el sobrenadante y se somete a dos procesos de centrifugación (5.000 rpm, 15 min) y lavado con agua. El sólido obtenido (4,08 mg) se resuspende en 24 ml de agua para su uso en posteriores ensayos.

Se llevó a cabo una caracterización de las nanoestructuras resultantes, mediante espectroscopia UV-Vis (Fig. 1) y por DLS (Fig. 6). Como se puede ver en la Fig. 1, la banda de plasmón se sitúa a 420 nm. La banda de plasmón de estas nanoestructuras posee el mismo perfil ancho que el de las nanopartículas desnudas de plata, indicando una mayor dispersión de tamaños.

Ejemplo 4. Aplicación anti-algas

Se prepararon 5 tubos con un fluido con contenido en algas y se suspendieron los siguientes componentes:

- 0,05 mg nanopartículas de plata en 1 ml de agua;
- 0,07 mg carbón activo en un 1 ml de agua;
- 0,07 mg TiO_2 en 1 ml de agua;
- 0,19 mg de nanopartículas de plata, carbón activo y TiO_2 pero sin formar nanoestructuras, es decir, la simple mezcla en disolución de nanopartículas de plata, carbón activo y TiO_2 preparadas por separado en 1 ml de agua; es decir,

0,05 mg de nanopartículas de plata, 0,07 mg de carbón activo y 0,07 mg en 1 ml de agua.

- 0,19 mg de nanoestructuras de la invención (ejemplo 1) en 1 ml de agua.

Se adicionan 1 ml de los componentes o nanoestructuras, a 5ml de agua con 1 g de algas verdes de acuario.

Todas estas muestras se irradiaron con 1700 lux de intensidad cuya longitud de onda abarca todo el espectro visible (300-800 nm, luz blanco de una bombilla) durante 90 minutos.

Como se puede observar en la Fig. 7, únicamente en el caso en el que se suspendieron las nanoestructuras de la invención se obtuvo pérdida de pigmentación y degradación tisular.

Por otro lado también se estudió el efecto de la irradiación. Se suspendieron las nanoestructuras de la invención en dos tubos con fluido con contenido en algas. Uno de ellos se sometió a irradiación y el otro se mantuvo en oscuridad. En la Fig. 8 se puede apreciar que la pérdida de pigmentación y degradación tisular es máxima cuando se irradian las suspensiones.

Ejemplo 5. Inhibición de la proliferación de bacterias por las nanoestructuras de la invención

0,18 mg de nanoestructuras de la invención (ejemplo 1) se resuspendieron en 20 μ l H₂O y se adicionaron a una placa de Petri con una suspensión de agar con la bacteria correspondiente.

Se utilizaron las siguientes bacterias

<i>Escherichia coli</i>	Figura 9
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Figura 10

<i>Salmonella typhimurium</i>	Figura 11
<i>Bacillus megaterium</i>	Figura 12
<i>Micrococcus luteus</i>	Figura 12

Se dejó durante 90 minutos bajo radiación visible y se incubó toda la noche a 37°C para ver la inhibición de crecimiento bacteriana. Como se puede ver en las correspondientes figuras, apareció un halo de mortalidad al realizar la irradiación con la luz. El control (A) muestra una placa sin irradiar.

Ejemplo 6. Compatibilidad con otros organismos

Durante 1 mes se llevo a cabo un experimento con 2 peceras y 8 peces.

En cada una de las peceras se pusieron 2 peces *Danio rerio* o pez cebrá y 6 *Oryzias latipes* o Medaka. Una de las peceras se dejó sin nanoestructuras y en la otra se utilizaron nanoestructuras en película de 0,178 g/cm² en una de las paredes sobre una superficie de 25 cm² aproximadamente.

Al cabo de tres semanas, el agua de la pecera control estaba turbia y algunos ejemplares murieron, mientras que en la pecera con las nanoestructuras permaneció con el agua clara y los peces vivos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de nanoestructuras que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una suspensión que comprende al menos un óxido metálico semiconductor, carbón activo y al menos un compuesto de un metal noble; y

b) adición de un agente reductor a la suspensión obtenida en la etapa (a).

2. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el óxido metálico semiconductor se selecciona de óxido de zinc, óxido de titanio (IV), óxido de zirconio (IV), óxido de cerio (IV), óxido de estaño (IV), óxido de wolframio (IV), óxido de aluminio y óxido de silicio.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el óxido metálico semiconductor es óxido de titanio (IV).

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el carbón activo tiene un tamaño de partícula de 0,001 a 1 μm .

5. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el carbón activo tiene un tamaño de partícula de 0,01 a 0,1 μm .

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto del metal noble se selecciona de compuestos de plata, compuestos de oro, compuestos de platino y compuestos de paladio.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto del metal noble es un compuesto de plata.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto del metal noble es nitrato de plata (I).
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el agente reductor de la etapa (b) se selecciona de borohidruro sódico, cloruro de hidroxilamina, ácido ascórbico, citrato trisódico, polivinilpirrolidona, polivinilalcohol, ciclodextrinas, formamida y dimetilformamida.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la etapa (b) se lleva a cabo bajo agitación magnética o bajo irradiación de ultrasonidos.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la concentración del compuesto del metal noble en la etapa (a) es de 0,005 mM a 50 mM.
12. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la concentración del compuesto del metal noble en la etapa (a) es de 0,1 mM a 2,5 mM.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la concentración del óxido metálico semiconductor en la etapa (a) es de 1 a 10 mM.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la concentración de carbón activo en la etapa (a) es de 0,05 a 80 mM.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la proporción molar de óxido metálico semiconductor:compuesto de metal noble en el paso (a) es de 15:1 a 1:5.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la proporción molar de óxido metálico semiconductor:carbón activo en el paso (a) es de 15:1 a 1:10.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa (a') posterior a (a) y anterior a (b) de homogeneización por ultrasonidos.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa (b') posterior a (b) de centrifugación.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque todas las etapas se llevan a cabo a una temperatura entre 0°C y 60°C.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 caracterizado porque además comprende una etapa (c) posterior a (b') de separación de las nanoestructuras.
21. Suspensión obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
22. Nanoestructuras obtenibles por el procedimiento según la reivindicación 20.
23. Suspensión acuosa que comprende las nanoestructuras de la reivindicación 22.
24. Película que comprende las nanoestructuras de la reivindicación 22.
25. Superficie que comprende la película según la reivindicación 24.

26. Uso *in vitro* de la suspensión descrita en las reivindicaciones 21 o 23 o de la nanoestructura descrita en la reivindicación 22, como biocida en medios acuosos o en materiales.

27. Uso *in vitro* de la película de la reivindicación 24 como biocida en superficies de materiales.

28. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 26 o 27 para la eliminación o inhibición de bacterias.

29. Uso según la reivindicación anterior donde las bacterias se seleccionan de bacterias de entre bacterias de género *Escherichia*, *Klebsiella*, *Salmonella*, *Bacillus* y *Micrococcus*.

30. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 28 o 29 donde las bacterias se seleccionan de entre *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus megaterium*, *Micrococcus luteus*.

31. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 26 o 27 para eliminación o inhibición de algas.

32. Uso según la reivindicación anterior donde las algas se seleccionan de entre algas rojas y algas verdes.

33. Procedimiento para eliminación o inhibición de bacterias y/o algas en un material o un medio acuoso que comprende una etapa de contacto entre el medio acuoso o la superficie de dicho material y la suspensión descrita en las reivindicaciones 21 o 23, de la nanoestructura descrita en la reivindicación 22, o la película de la reivindicación 24.

34. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la concentración de las nanoestructuras en la suspensión es de 0,000001 a 10 g/ml o en la película es de 0,000001 a 10 g/cm².

35. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la concentración de las nanoestructuras en la suspensión es de 0,0001 a 0,1 g/ml o en la película es de 0,0001 a 0,1 g/cm².

36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 33 a 35 donde la etapa de contacto se lleva a cabo bajo irradiación con una intensidad de 500 a 3000 lux.

37. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 33 a 36 donde la etapa de contacto se lleva a cabo durante de 15 a 200 minutos.

FIG. 1

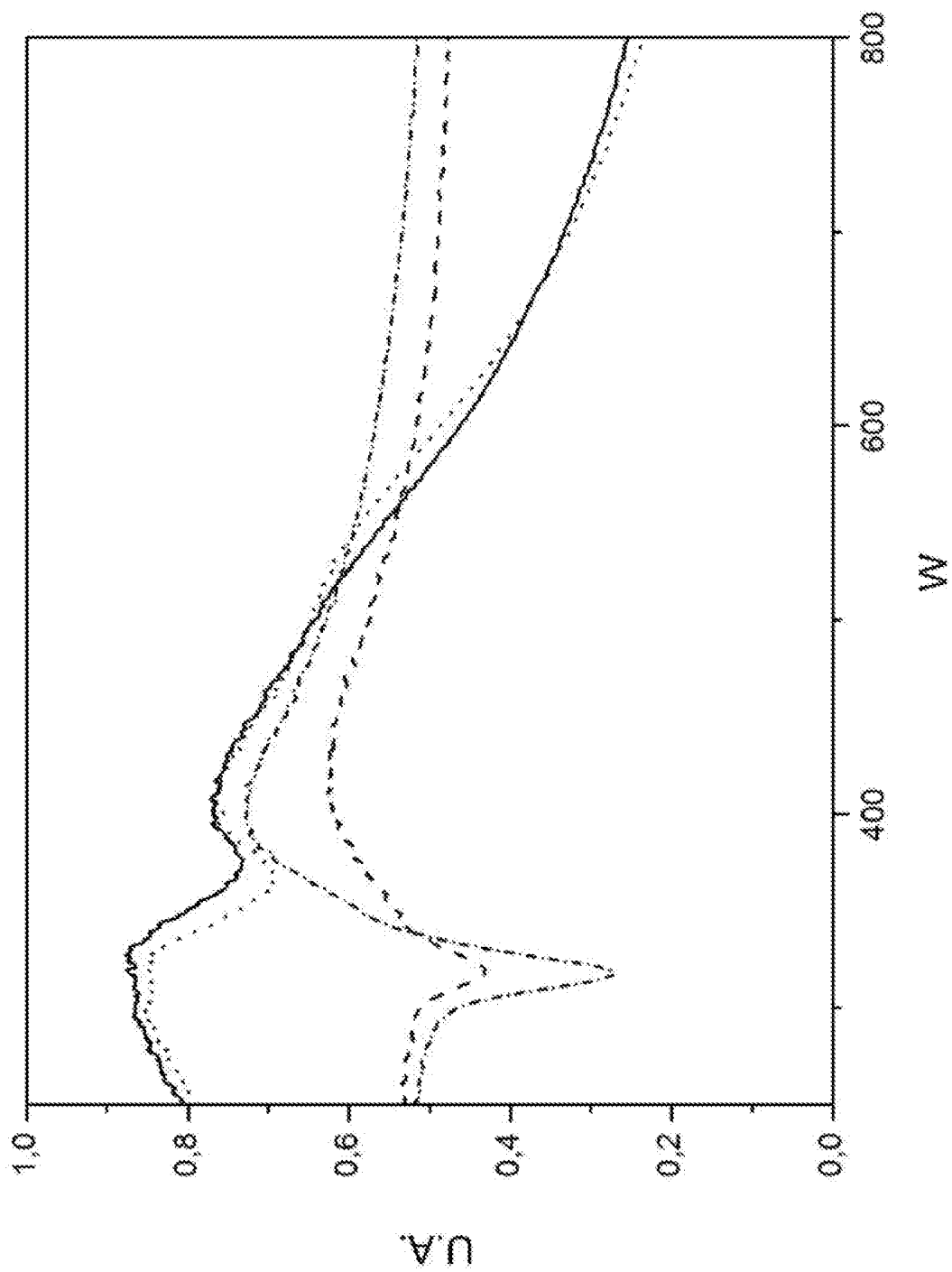


FIG 2.

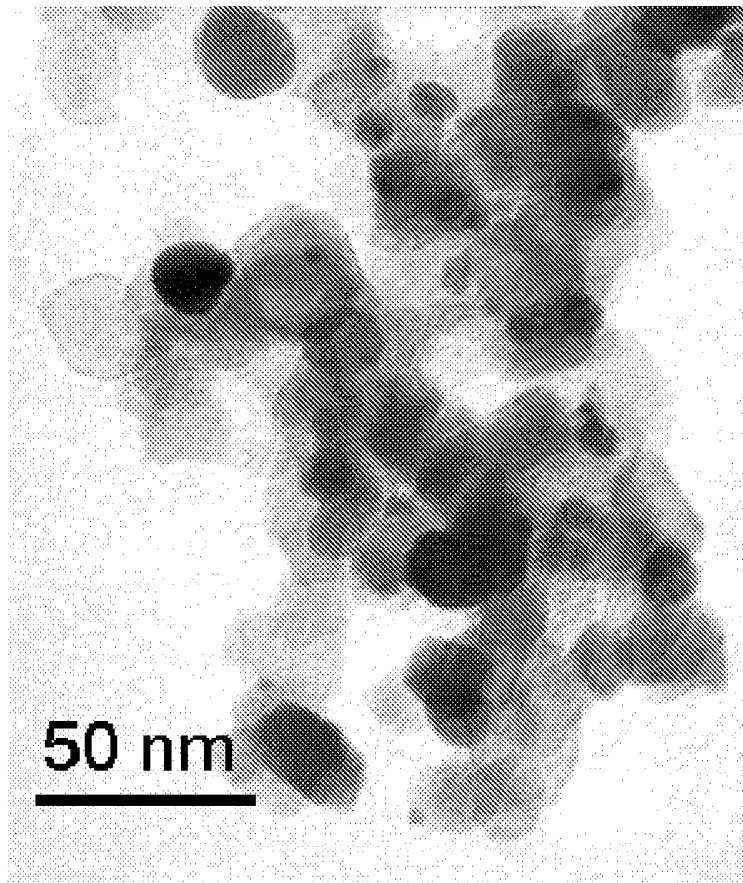


FIG. 3

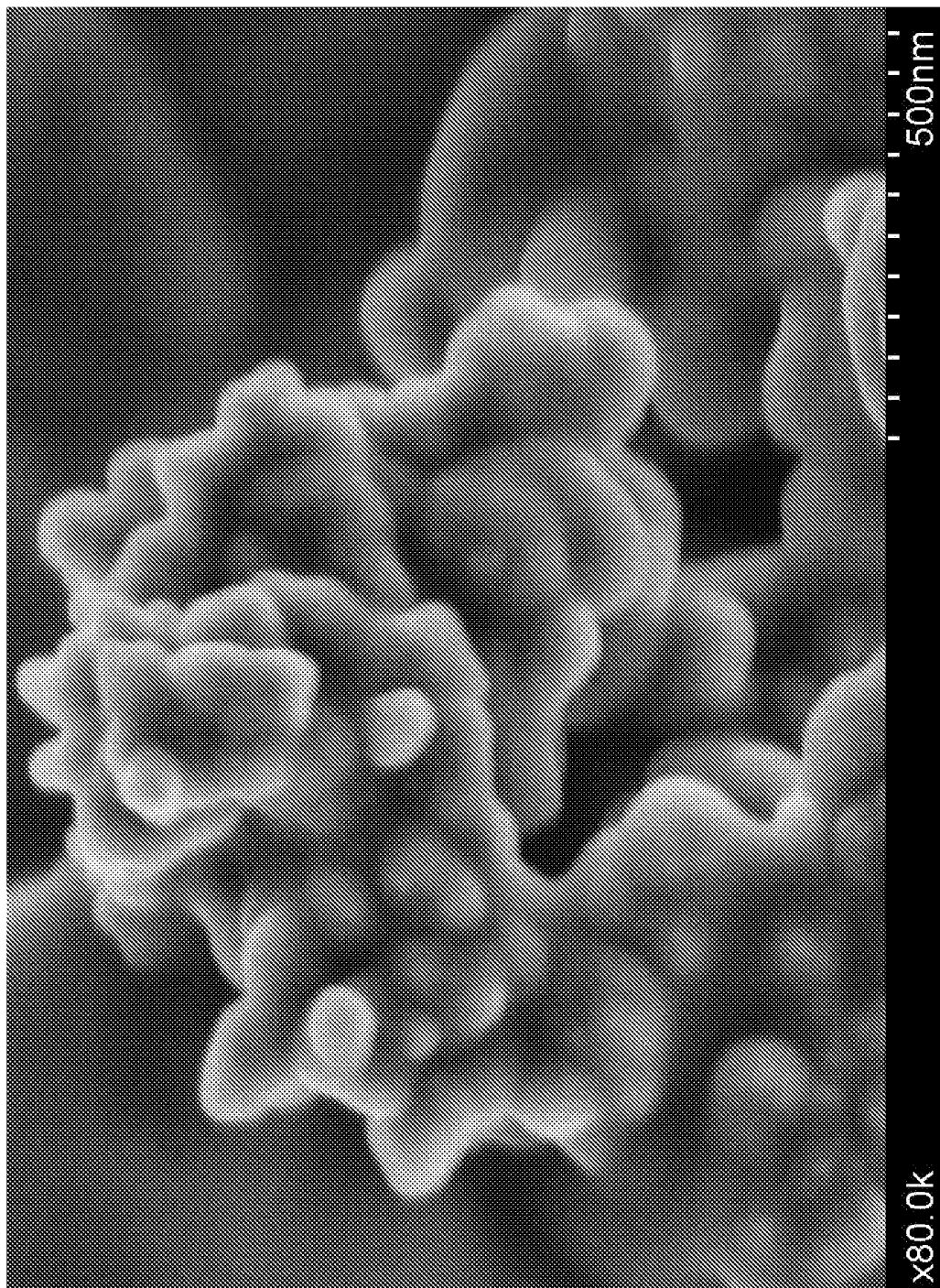


FIG. 4

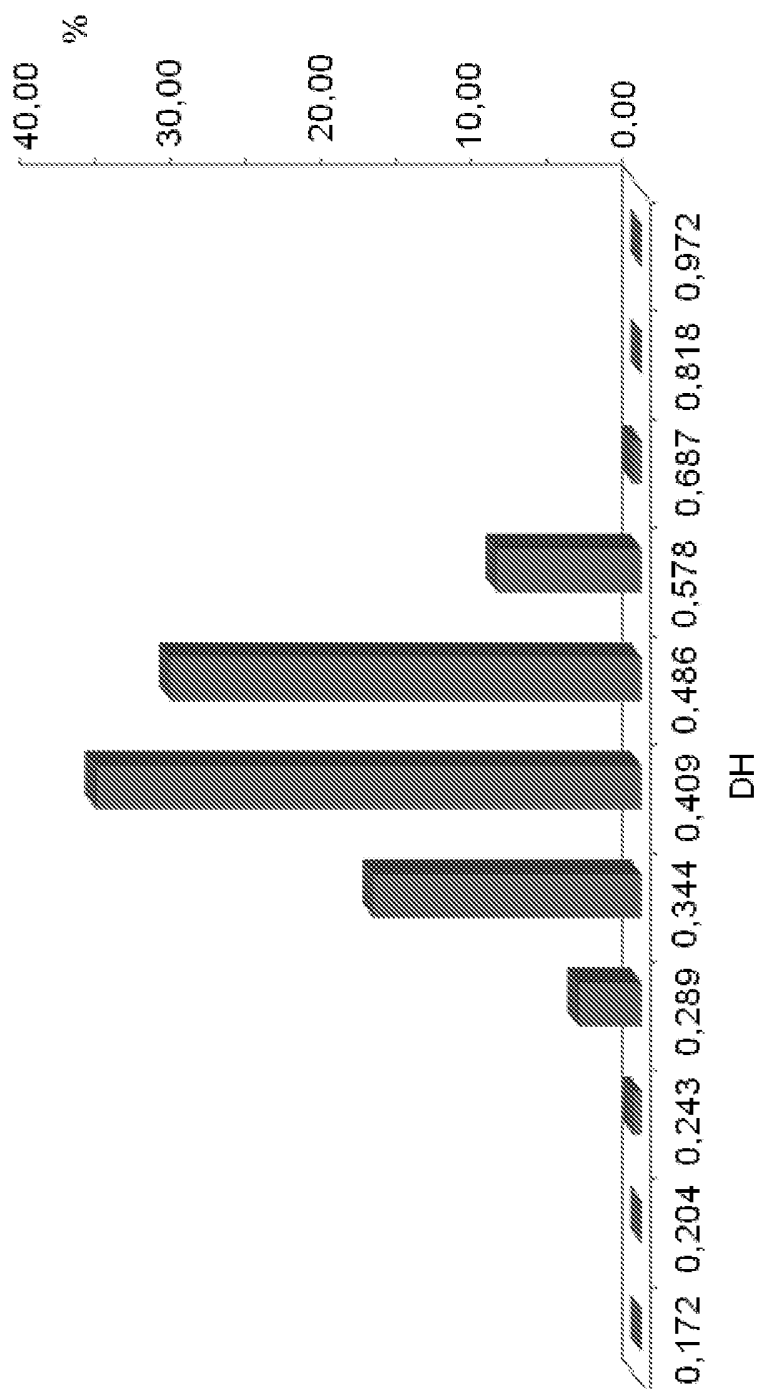


FIG. 5

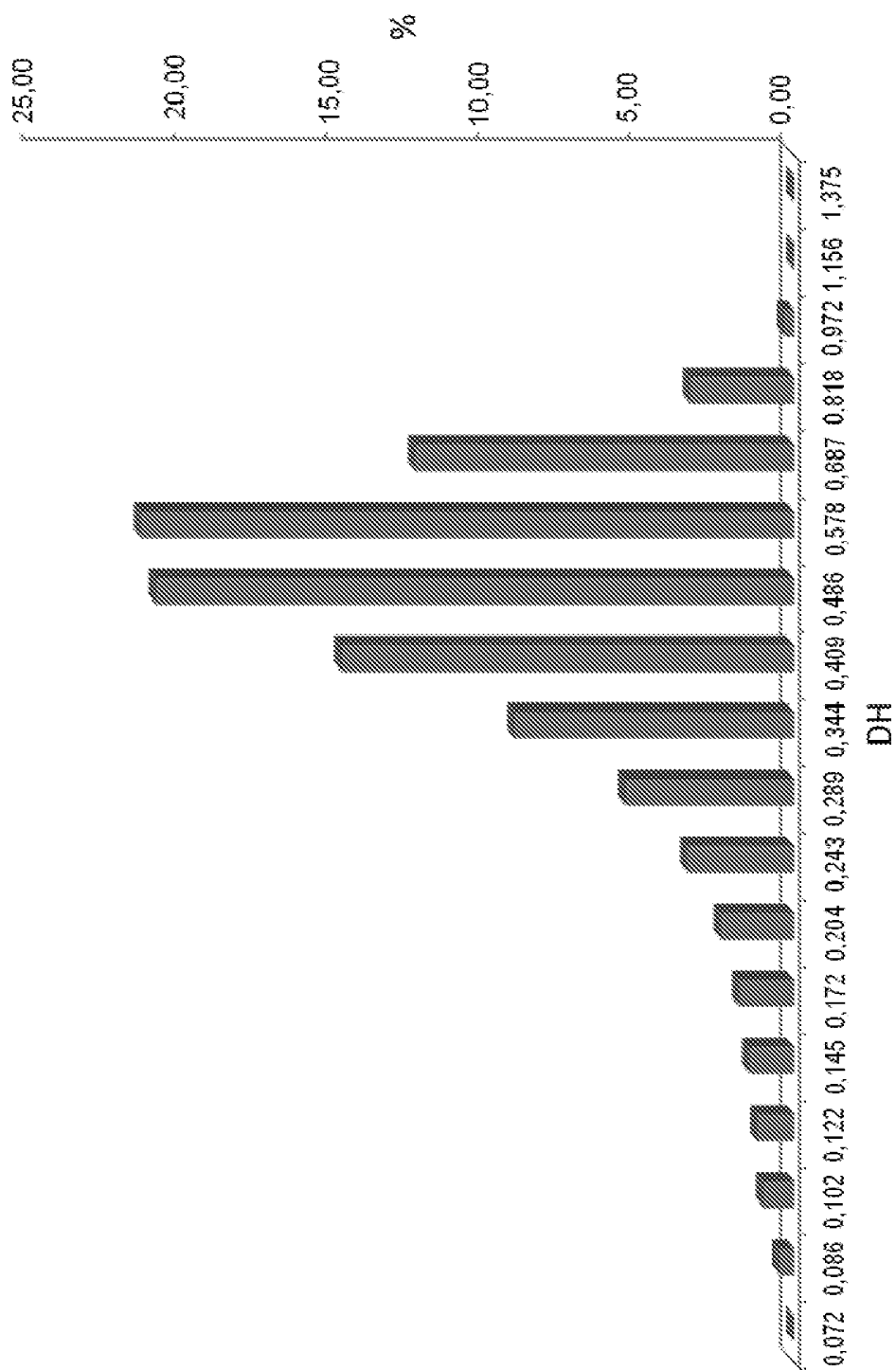


FIG. 6

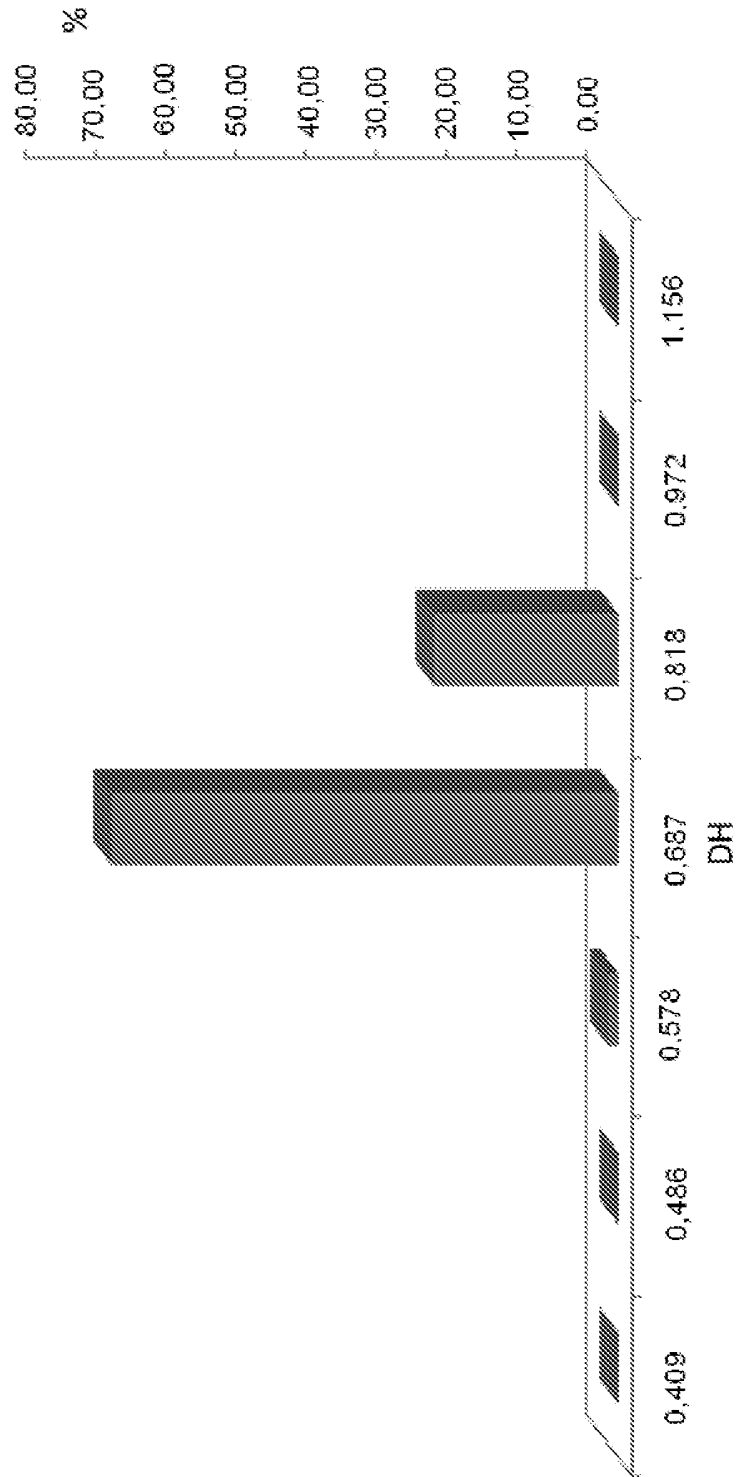


FIG. 7



FIG. 8

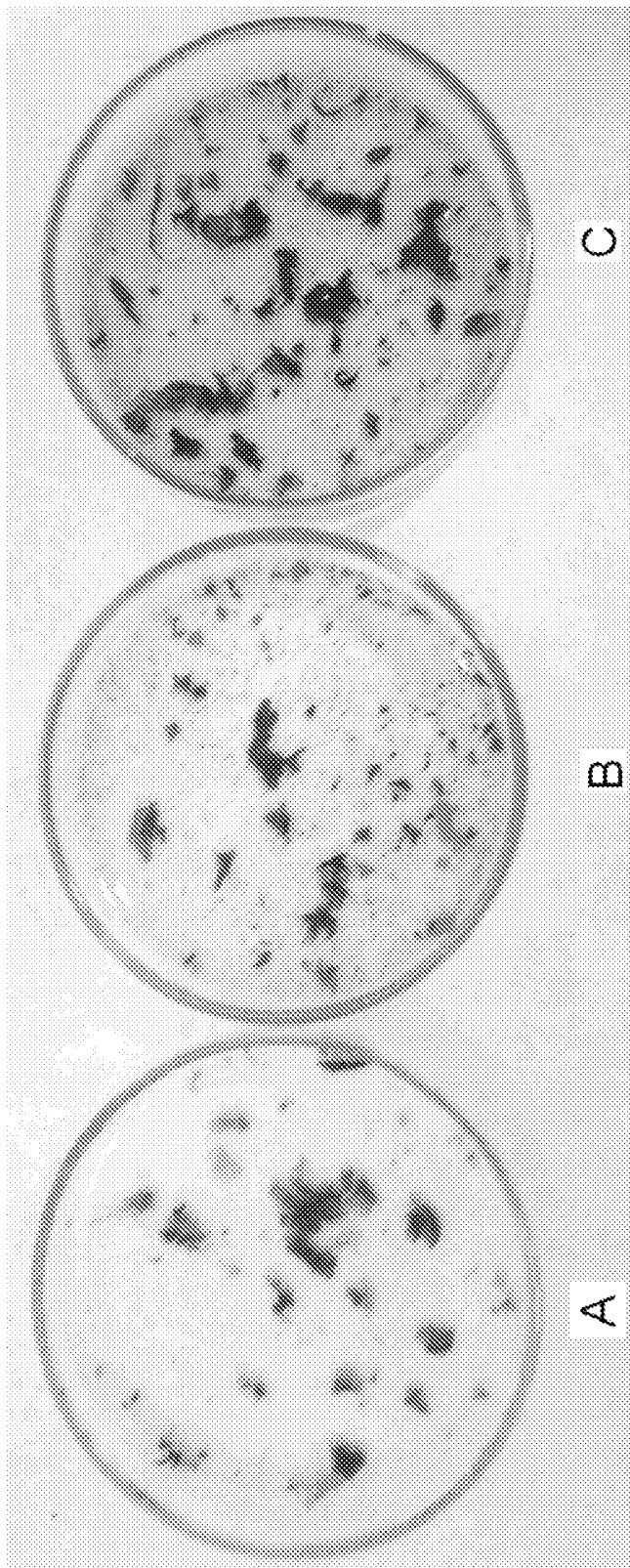


FIG. 9

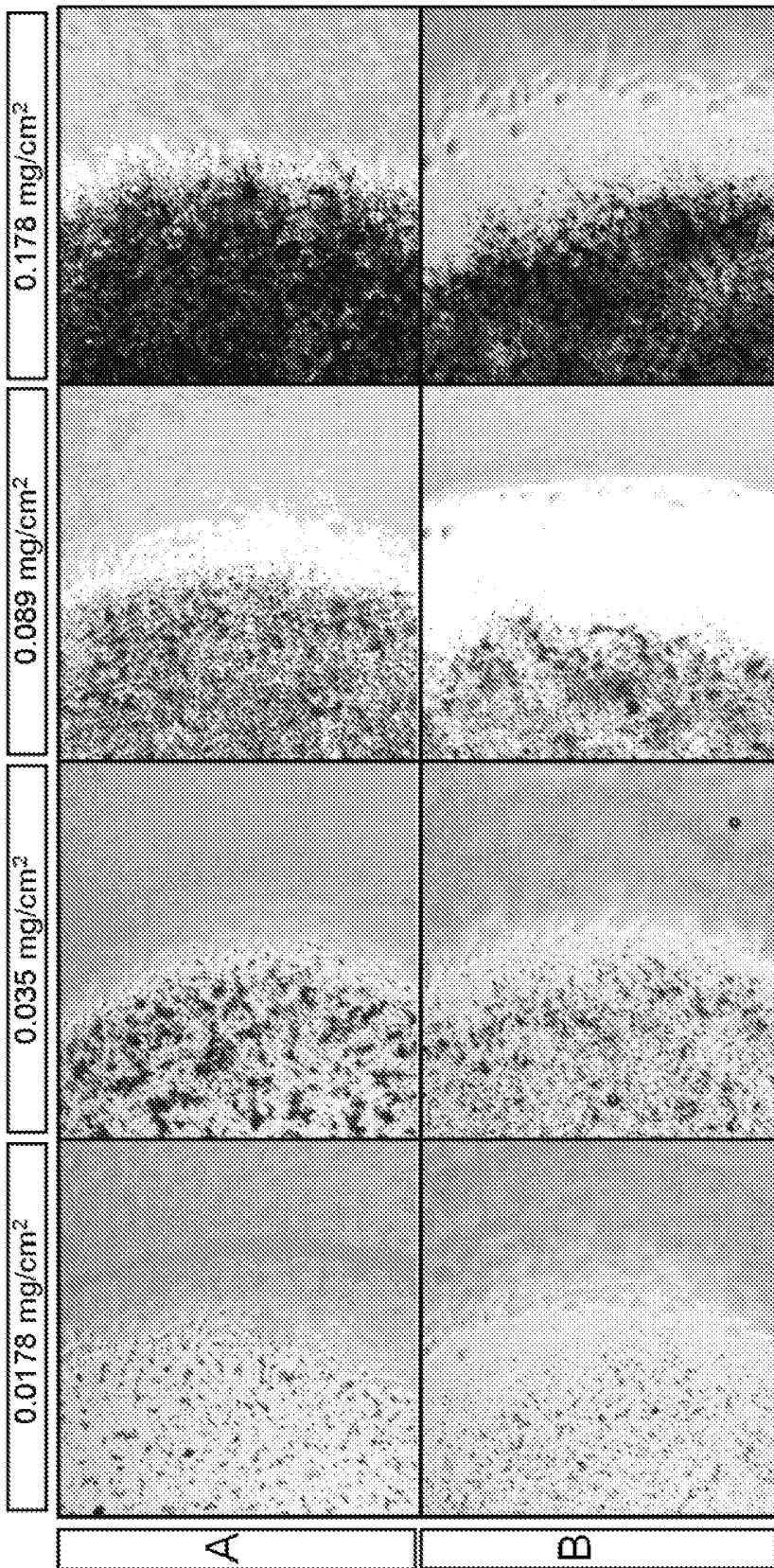


FIG. 10

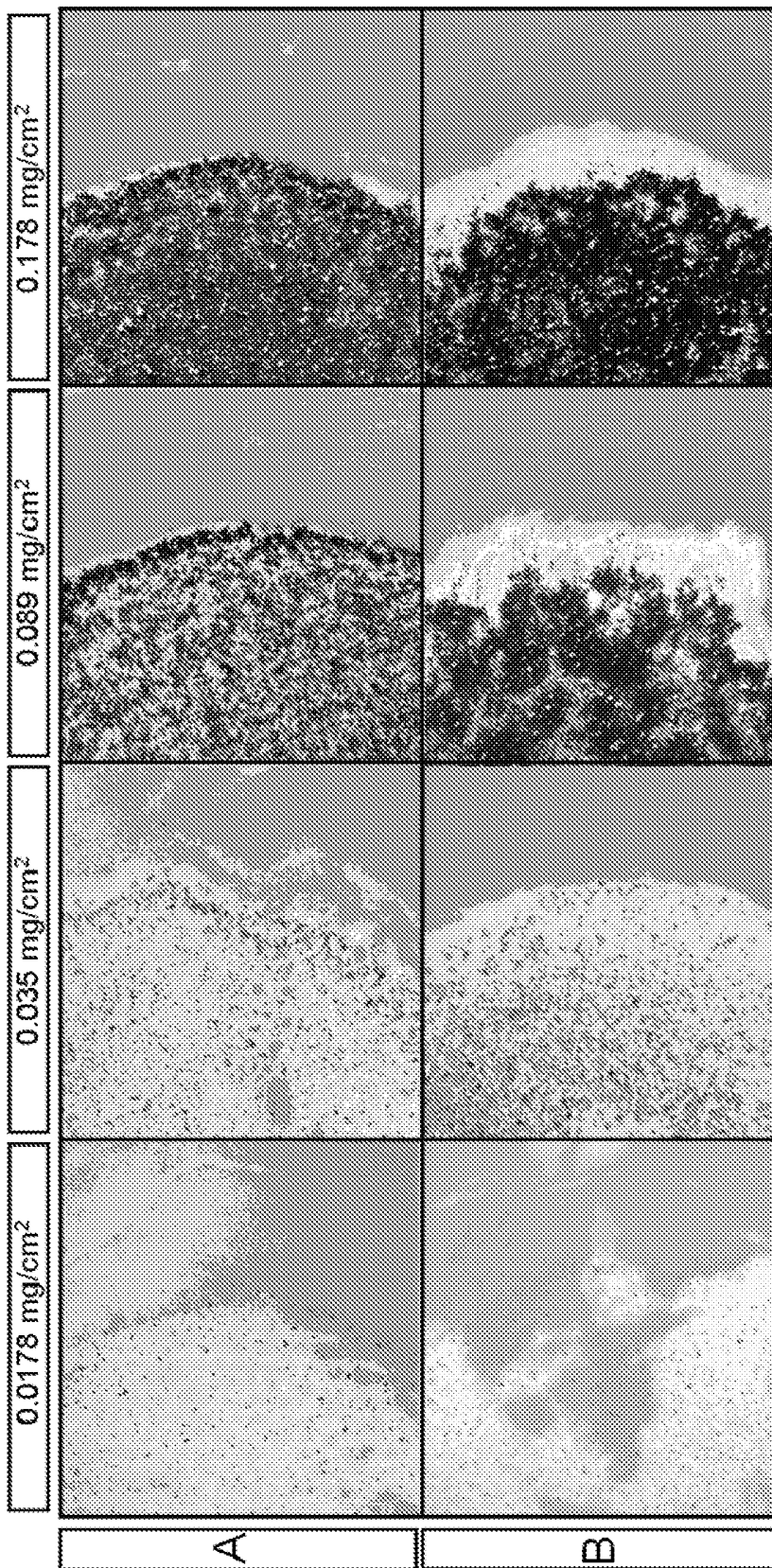


FIG. 11

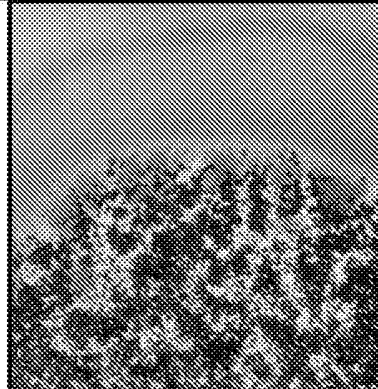
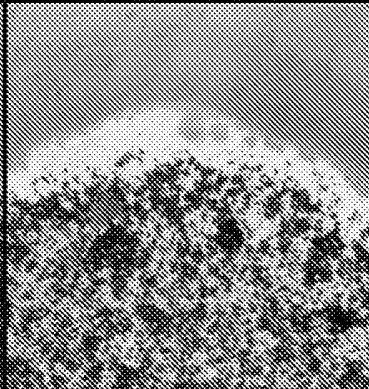
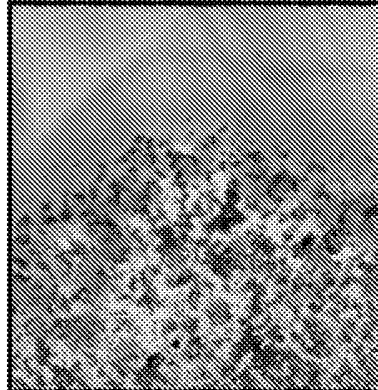
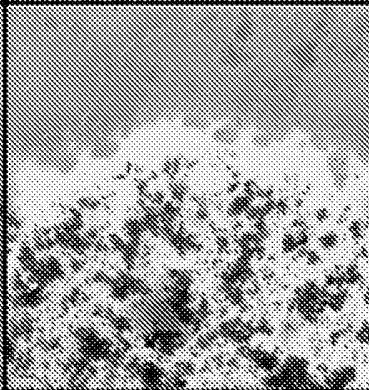
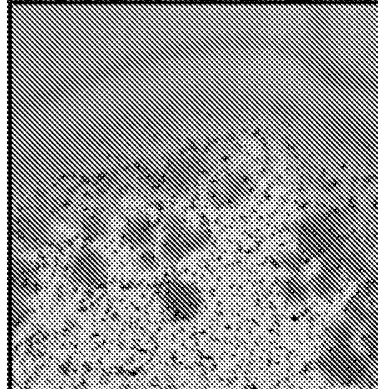
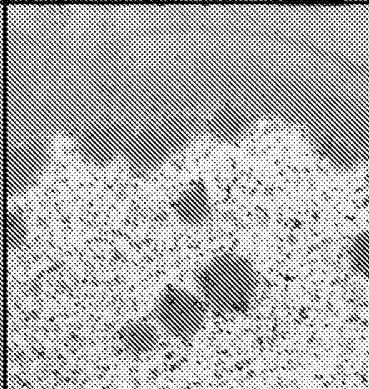
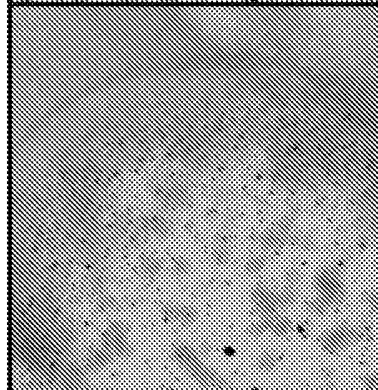
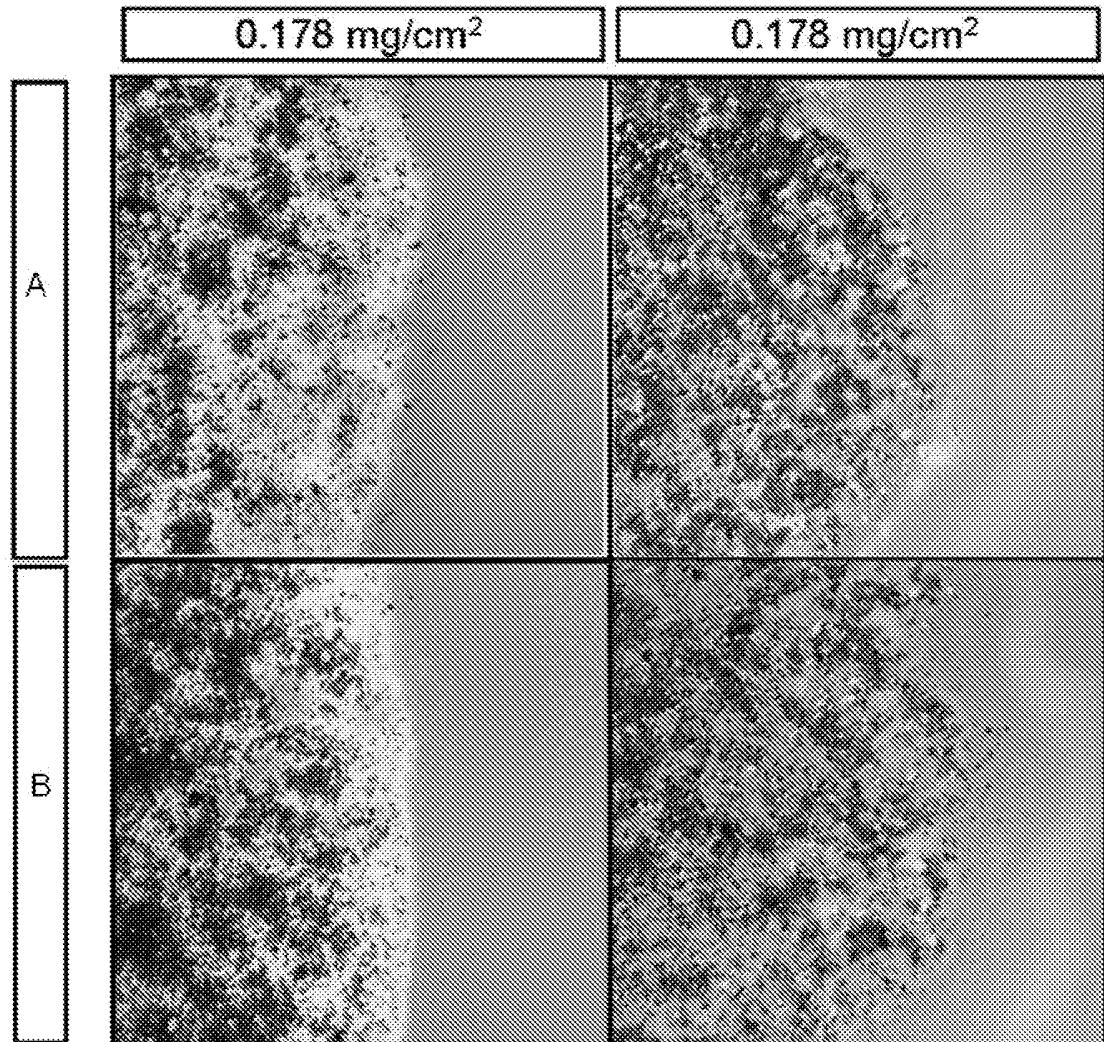
0.178 mg/cm ²		
0.089 mg/cm ²		
0.035 mg/cm ²		
0.0178 mg/cm ²		n.a.
	A	B

FIG. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU et al., Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO ₂ nanoparticles/montmorillonite composites, Applied clay sciences, 37, pag.275-280, (2007)	1-37
A	ZHANG et al, Preparation of an Ag-TiO ₂ photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD, Material chemistry and physics 91, pag. 73-79, (2005)	1-37
A	DEVIPRIYA et al, Solar photocatalytic removal of chemical and bacterial pollutants from water using Pt/TiO ₂ -coated ceramic tiles, International journal of photoenergy, volume 2012, article ID 970474 (2012)	1-37

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
28/04/2014

Date of mailing of the international search report
(05/05/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Ojanguren Fernández

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498468

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070229

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI et al, Inactivated properties of activated carbon-supported TiO ₂ nanoparticles for bacteria and kinetic study, Journal of environmental sciences 20, pag.1527-1533, (2008)	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070229

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B1/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82Y5/00 (2011.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070229

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

B82B, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	LIU et al., Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO ₂ nanoparticles/montmorillonite composites, Applied clay sciences, 37, pag.275-280, (2007)	1-37
A	ZHANG et al, Preparation of an Ag-TiO ₂ photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD, Material chemistry and physics 91, pag. 73-79, (2005)	1-37
A	DEVIPRIYA et al, Solar photocatalytic removal of chemical and bacterial pollutants from water using Pt/TiO ₂ -coated ceramic tiles, International journal of photoenergy, volume 2012, article ID 970474 (2012)	1-37

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28/04/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
05 de Mayo de 2014 (05/05/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Ojanguren Fernández

Nº de teléfono 91 3498468

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2014/070229

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	LI et al, Inactivated properties of activated carbon-supported TiO ₂ nanoparticles for bacteria and kinetic study, Journal of environmental sciences 20, pag.1527-1533, (2008)	1-37

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B82B1/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82Y5/00 (2011.01)