

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 724**

51 Int. Cl.:

<b>H01F 1/113</b>	(2006.01)
<b>B22F 9/24</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/06</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)
<b>C12P 19/04</b>	(2006.01)
<b>C12R 1/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2008 PCT/SE2008/050366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2008 WO08121069**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008 E 08724312 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2140463**

54 Título: **Material de celulosa de nanopartículas magnéticas**

30 Prioridad:

**29.03.2007 SE 0700795**  
**29.03.2007 US 908684 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.10.2017**

73 Titular/es:

**CELLUTECH AB (100.0%)**  
**Teknikringen 38A**  
**114 28 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**OLSSON, RICHARD T.;**  
**AZIZI, MY AHMED SAID SAMIR;**  
**BERGLUND, LARS y**  
**GEDDE, ULF W.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 635 724 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material de celulosa de nanopartículas magnéticas

5 **Antecedentes de la invención**

Las nanopartículas magnéticas con una gran razón de superficie con respecto a volumen constituyen un área de interés creciente. Considerando el área de aplicación potencialmente grande de las nanopartículas magnéticas, como materiales de carga de diversos materiales poliméricos, puede entenderse fácilmente que su representación relativamente escasa en comparación con los materiales de carga de tamaño micrométrico en polímeros es un efecto de las dificultades relacionadas con el procesamiento de nanopartículas de área superficial alta. La explicación radica principalmente en el hecho de que las grandes áreas superficiales también conllevan problemas a la hora de lograr sistemas de nanopartículas distribuidas regularmente debido a la interacción favorecida partícula-partícula en comparación con las interacciones partícula-polímero/líquido. El resultado es a menudo una fuerte aglomeración y agregados de nanopartículas. Los aglomerados, a su vez, afectan a muchas propiedades macroscópicas, tales como mecánicas, ópticas y magnéticas, etc., puesto que estas propiedades a escala macroscópica resultan afectadas por el grado de interacción estrecha a nivel de escala nanométrica. Para sacar partido de los efectos de las nanopartículas magnéticas de tamaño nanométrico empleadas como cargas en materiales de matriz orgánicos, el control sobre la dispersión es por tanto un requisito previo inevitable.

La aglomeración de nanopartículas magnéticas puede explicarse como resultado de fuerzas isotrópicas de corto alcance y fuerzas anisotrópicas de largo alcance, así como escasa compatibilidad entre la superficie de las nanopartículas inorgánicas y el material de matriz. En la bibliografía se han presentado diferentes estrategias para eliminar o reducir las fuerzas interactivas. Por ejemplo, se notificó que el principal motivo de la aglomeración en un sistema de disolventes no polares puede explicarse como una relación con la fuerte influencia de las atracciones de van der Waals a corta distancia, siempre que las interacciones dipolo-dipolo entre las partículas fueran comparativamente débiles (Lalatonne *et al.* (Nature Materials vol. 3, febrero de 2004)). Lalatonne *et al.* demostraron que la creación de aglomerados (agrupaciones de nanopartículas) de maghemita 10 nm podría superarse en gran medida creando un espaciador no polar de número de átomos de carbono suficiente entre las nanopartículas, lo que reducía las interacciones en gran medida en un disolvente no polar.

Por el contrario, cuando los tamaños de partícula aumentan y las fuerzas dipolares se vuelven dominantes, se ha demostrado que aparecen transiciones bruscas desde partículas separadas hasta aglomerados/agregados lineales orientados aleatoriamente. Sin embargo, como la mayoría de líquidos y sistemas de polímeros muestran diversos grados de polaridad, la dispersión de nanopartículas magnéticas no se resuelve simplemente modificando en superficie las nanopartículas con un recubrimiento, debido al hecho de que el recubrimiento de superficie con solubilidad óptima para sistema de polímeros líquido específico no es igual para sistemas diferentes con carácter químico diferente. Además, el procedimiento de recubrimiento de las nanopartículas magnéticas puede hacer potencialmente que la dispersión sea incluso más difícil debido al riesgo potencial de obtener aglomerados recubiertos en lugar de partículas individuales. Los aglomerados se forman rápidamente cuando se produce un material magnético precipitando sales metálicas de transición ya en la fase de precipitación, debido a las fuerzas magnéticas entre las partículas. Se forman aglomerados considerablemente más fuertes cuando las partículas se secan, es decir es extremadamente difícil distribuir estas partículas en polímeros. Por tanto, no puede sacarse partido de las características únicas en relación con las partículas que están en el intervalo de escala nanométrica (1-200 nm) y que consisten en cristales individuales, puesto que se invalidan las propiedades del material funcional relacionadas con la dimensión nanoscópica.

La aglomeración constituye un problema principal puesto que las propiedades magnéticas de un material híbrido a escala macroscópica dependen del grado de aglomeración y están relacionadas con el grado de acoplamiento de intercambio y las fuerzas dipolares entre las partículas en el material híbrido. También se ha investigado el recubrimiento de las nanopartículas. Sin embargo, hay varios problemas con esta técnica, tales como que no hay un único recubrimiento que funcione en todas las situaciones para polímeros diferentes y que no se ha sugerido ninguna solución sobre cómo optimizar el recubrimiento con respecto a que la matriz de polímero tenga una solubilidad óptima.

El documento US20070090323 sugiere que pueden usarse grupos amidados unidos a la superficie para impedir la aglomeración.

E. Sourty *et al.* (Ferrite-loaded membranes of microfibrillar Bacterial Cellulose Prepared by in Situ Precipitation. Chem. Mater., vol. 10, n.º 7, 1998), se refieren a celulosa bacteriana microfibrilar preparada *in situ* y comentan que la preparación de un nanomaterial compuesto uniforme es extremadamente difícil. Se sugiere aplicar tecnología de fabricación de papel usando microfibrillas con ferritas unidas. Sin embargo, la microfotografía electrónica de transmisión ilustra que persiste el problema de la aglomeración.

El documento US20050245658, da a conocer un polímero humectable que tiene grupos que pueden someterse a intercambio iónico para formar óxidos metálicos atrapados dentro de la estructura polimérica. Además, se da a

conocer una técnica para la síntesis de nanomateriales compuestos magnéticos en la que los polímeros tienen grupos que pueden someterse a intercambio iónico unidos.

5 Yano *et al.* (Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibres, *Adv. Mater.* 17, 153-155, 2005), han demostrado que la celulosa bacteriana seca puede impregnarse con resinas tales como epoxídica, acrílica y de fenol-formaldehído a vacío. El nuevo material tenía un peso aumentado y nuevas propiedades físicas. La resina usada por Yano *et al.* daba como resultado un material estable mecánicamente y transparente flexible. Usando un enfoque similar al de Yano *et al.*, puede obtenerse un nuevo material que contiene nanopartículas magnéticas.

10 Marchessault R H *et al.* (*In situ* synthesis of ferrites in lignocellulosics, *Carbohydrate Research*, vol. 224, págs. 133-139, 1992) sintetizaron partículas de ferrita en una pulpa de fibras de celulosa modificadas químicamente. Raymond L. *et al.* (*In situ* synthesis of ferrites in ionic and neutral cellulose gels, *Polymer*, vol. 36, n.º 26, págs. 5035-5043, 1995) usaron varios ciclos de reacción de un procedimiento de tres etapas para preparar ferritas en geles de celulosa.

15 Por tanto, hay una necesidad dentro del campo técnico del material de celulosa de nanopartículas magnéticas de resolver el problema de la aglomeración. Especialmente, dado que los aglomerados afectan a su vez a muchas propiedades macroscópicas, tales como mecánicas, ópticas y magnéticas, etc., puesto que estas propiedades a escala macroscópica resultan afectadas por el grado de interacción estrecha a nivel de escala nanométrica.

### Sumario de la invención

25 El problema anterior se resuelve mediante un método y un material según la invención. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método de formación de un material magnético de este tipo usando un material de celulosa. Otro objeto de la invención es proporcionar un material de nanopartículas magnéticas libres de aglomerado con altas propiedades mecánicas.

30 Por tanto, una ventaja de la invención es proporcionar un método y un material de celulosa de nanopartículas magnéticas nuevos con fases orgánicas e inorgánicas interconectadas ordenadas a escala nanométrica. Además, el nuevo material de celulosa de nanopartículas magnéticas con una red de nanofibras de celulosa como estructura de soporte puede usarse para la producción de nuevos nanomateriales funcionales. Además, puede usarse para la precipitación *in situ* de nanopartículas inorgánicas dentro de la red de celulosa, para producir nanopartículas distribuidas regularmente dentro de una matriz orgánica y para preparar nanomateriales "de tipo espuma" ligeros funcionales con densidad aparente muy baja basados en celulosa bacteriana y proporciona posibilidades para preparar hidrogeles magnéticos basados en celulosa.

35 En una realización, el nuevo método proporciona posibilidades para preparar películas híbridas funcionales de nanopartículas de alto rendimiento mecánico. En otra realización, se proporcionan materiales compuestos de polímero magnético tridimensionales colados. Tales materiales compuestos se obtienen mediante la impregnación de la estructura de soporte por un líquido de polímero, prepolímero o monómero, seguido por solidificación

40 El material de celulosa de nanopartículas magnéticas puede usarse dentro de un amplio intervalo de aplicaciones. Para ilustrar la amplia área de aplicación, a continuación se sugieren varias aplicaciones diferentes sin limitarse en modo alguno. El material de celulosa de nanopartículas magnéticas puede usarse dentro de la industria acústica (membrana de altavoces), sistemas de filtración magnéticos, métodos de análisis químico, métodos de separación, etc.

45 Otras ventajas de la invención son proporcionar productos tales como; filtros/tamices magnéticos superfinos, montajes de filtración magnéticos activados por campo externo, membranas magnéticas de alta sensibilidad de estructuras de soporte catalíticas, películas magnéticas con nanopartículas distribuidas uniforme/regularmente, materiales absorbentes de microondas, espumas magnéticas basadas en nanopartículas, estructura de soporte para amortiguadores basados en ferrofluido y estructuras de molde para la fabricación de nanomateriales compuestos caracterizados por nanopartículas distribuidas regularmente, es decir conmutadores electromagnéticos sensibles, generadores, actuadores magnéticos, medios de almacenamiento magnéticos, etc.

50 El método posibilita producir material de celulosa de nanopartículas magnéticas altamente reproducible.

55 Aún en otra realización, el uso del material de celulosa de nanopartículas magnéticas de polímero proporciona un nuevo tipo de "nanomaterial compuesto" en el que todos los constituyentes están dimensionados en el intervalo de escala nanométrica y la fase de nanopartículas inorgánicas está distribuida dentro del material (red de nanofibras de celulosa). Puesto que el hidrogel de celulosa bacteriana es un material disponible fácilmente con alta integridad mecánica debido a las fibrillas de escala nanométrica, el material inventado con sus posibilidades de modificarse para aplicaciones específicas se vuelve particularmente interesante. También pueden obtenerse modificaciones adicionales además de las que se han descrito anteriormente debido a la fácil impregnación directa de la celulosa bacteriana liofilizada. Pueden usarse diversos monómeros para la polimerización/reticulación *in situ* tras la

impregnación del aerogel liofilizado. Los monómeros reactivos pueden sumergirse eficazmente en el material y reticularse dentro del material con el fin de crear un material de matriz rígido. Tales modificaciones pueden mejorar potencialmente el material funcionalizado.

- 5 Debe indicarse que el efecto de las nanopartículas magnéticas distribuidas regularmente afecta por supuesto principalmente a las propiedades magnéticas del material. Sin embargo, los efectos de las nanopartículas distribuidas regularmente afectan a otras diversas propiedades importantes del material tales como dispersión de la luz, propiedades mecánicas, no reducción de área superficial, etc.
- 10 Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción y los ejemplos siguientes.

### Definiciones

15 Para los fines de esta invención, el término "material de celulosa" pretende englobar celulosa nativa. La celulosa se encuentra en plantas, algunos animales y algunas bacterias como microfibrillas de 2-20 nm de diámetro dependiendo del organismo fuente. El material de celulosa existe en la naturaleza como fase de refuerzo en paredes celulares de plantas y en otros organismos tales como bacterias o animales tunicados. La celulosa se encuentra en el algodón, el papel, la pulpa de madera, etc. Tras la disgregación de las microfibrillas del organismo, el material de celulosa se denomina habitualmente celulosa microfibrilada (MFC). La forma de partida de la celulosa microfibrilada (MFC) es normalmente como una suspensión de MFC en líquido, donde el contenido en MFC sólida es menor del 20 10% en volumen. Se encuentra en forma de microfibrillas cristalinas que consisten en moléculas de políglicano en conformación de cadena extendida. La longitud puede ser de varios micrómetros y, por tanto, la relación de aspecto (relación de longitud frente al diámetro) es muy grande.

25 El término "celulosa bacteriana" pretende englobar cualquier tipo de celulosa producida a través de fermentación o sintetizada de una bacteria del género *Acetobacter* xy tal como *linum*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Argobacterium*, *Sarcina*, *Enterobacter* e incluye materiales denominados popularmente celulosa microfibrilada, celulosa bacteriana reticulada, celulosa microbiana y similares.

30 Además se engloban organismos procariontes tales como el alga cianofita procarionte *Nos-toc*. Además, el término "celulosa bacteriana" tal como se usa en esta invención se refiere a un producto esencialmente libre de células bacterianas residuales obtenidas en condiciones de cultivo con agitación por una bacteria del género *Acetobacter*. Las celulosas bacterianas normalmente están disponibles en un gel producido por las bacterias.

35 El término "celulosa magnética" pretende englobar un material, denominado material que consiste tanto en una fracción/fase de partículas inorgánicas con propiedades magnéticas como en una fase/fracción basada en carbono orgánico.

40 El término "agente de oxidación suave" pretende englobar cualquier tipo de medio de oxidación que pueda oxidar iones ferrosos para dar iones férricos en un grado suficiente para que puedan obtenerse partículas magnéticas (ferritas).

45 El término "iones de metales de transición" pretende englobar iones metálicos tales como todos los elementos en la tabla periódica que pueden usarse para obtener nanopartículas magnéticas basadas en óxido de hierro.

50 El término "compuestos de coordinación y elementos del bloque d" pretende englobar compuestos/elementos metálicos tales como manganeso/hierro/cobalto, zinc, etc. Los elementos del bloque d también se denominan metales de transición, los elementos del bloque d en el periodo 4 son Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

El término "disolución alcalina" pretende englobar NaOH, KOH, LiOH, NH<sub>3</sub>, y similares.

55 El término "complejo de hidróxido/óxido metálico" pretende englobar complejos de coordinación que se crean disolviendo sales metálicas en una fase líquida.

El término "liofilización" pretende englobar un método para sublimar agua sólida (hielo) para dar fase gaseosa.

60 El término "disolución de sal metálica" pretende englobar iones metálicos tales como Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y similares, generados a partir de las sales correspondientes. El término "material de celulosa de nanopartículas magnéticas" pretende englobar un material que comprende una red de fibras, interconectada.

El término "nanopartículas magnéticas unidas físicamente sobre el material de celulosa" pretende englobar nanopartículas magnéticas en la región de tamaño de 1-200 nm.

65 El término "regularmente distribuidas" pretende englobar que las nanopartículas están principalmente separadas, es decir sin formación de aglomerado.

El término "aglomerado" se define en el presente documento como un conjunto de nanopartículas que se adhieren entre sí o que se encuentran muy próximas entre sí, es decir distancia entre partículas  $\leq 5$  nm y el conjunto de nanopartículas está compuesto por 20 o más nanopartículas. Un material aglomerado (no uniforme) tendría más del 30% de las nanopartículas encontrándose en entidades anteriores de 20 o más nanopartículas.

La celulosa bacteriana utilizada en el presente documento puede ser de cualquier tipo asociado con el producto de fermentación de microorganismos del género *Acetobacter*, y estaba disponible anteriormente de CPKelco U.S. con el nombre comercial CELLULON®.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el esquema del método para obtener el material de celulosa de nanopartículas magnéticas (= aerogel ferromagnético). En esta realización, la letra significa A) el material de celulosa en disolución, B) liofilización, C) inmersión del material de celulosa en una disolución ion metálico, D) precipitación de los iones metálicos en el material de celulosa, E) conversión del hidróxido/óxido metálico precipitado en nanopartículas magnéticas, y F) retirada del disolvente.

La figura 2 muestra el difractograma de rayos X que confirma que la fase de partículas cristalinas magnéticas consiste en nanopartículas de ferrita de espinela. Los picos eran el índice coincidente con los índices de Miller correspondientes a las reflexiones de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (tarjeta JCPDS n.º 22-1086). Los datos de rayos X se refieren a muestras obtenidas usando un procedimiento ejemplificado en los ejemplos 1 y 3, que generaron tamaños de partícula promedio de 40 y 95 nm, respectivamente. La curva superior representa los resultados del ejemplo 1 y los resultados inferiores del elemento 3.

La figura 3 muestra una micrografía de FE-SEM de alta resolución que muestra que las partículas no se disponen como aglomerados grandes.

La figura 4 muestra una micrografía de FE-SEM de alta resolución que muestra la naturaleza de injerto (unión) de las nanopartículas a las fibras de celulosa bacteriana.

La figura 5 muestra una micrografía de FE-SEM de baja resolución que muestra la uniformidad de las partículas distribuidas regularmente a través del material. Se observa además que las partículas están unidas físicamente a las fibras. La micrografía está tomada sobre el material obtenido usando el procedimiento experimental explicado resumidamente en el ejemplo 2.

### Descripción detallada de la invención

En el presente documento se proporciona un material de celulosa de nanopartículas magnéticas en el que las nanopartículas magnéticas están distribuidas regularmente sobre el material y están libres del aglomerado. El material de celulosa de nanopartículas magnéticas puede caracterizarse como el conjunto de nanopartículas que se adhieren entre sí o que se encuentran muy próximas entre sí, es decir distancia entre partículas  $\leq 5$  nm y una entidad está compuesta por menos de 20 nanopartículas.

El material de celulosa de nanopartículas magnéticas puede caracterizarse además porque el intervalo de densidad es de entre  $5\text{-}100\text{ kg/m}^3$  y el diámetro de la nanofibra está en el intervalo de  $1\text{-}100$  nm, normalmente en el intervalo de  $4\text{-}20$  nm,  $20\text{-}50$  nm,  $50\text{-}70$  nm y  $70\text{-}90$  nm. Los intervalos de densidades se refieren a la aplicación específica del material de celulosa de nanopartículas magnéticas, por lo que otros intervalos podrían ser  $5\text{-}10\text{ kg/m}^3$ ,  $5\text{-}50\text{ kg/m}^3$ ,  $50\text{-}100\text{ kg/m}^3$ ,  $50\text{-}500\text{ kg/m}^3$  y  $500\text{-}1000\text{ kg/m}^3$ .

Una realización en el presente documento es un material de celulosa de nanopartículas magnéticas que es un hidrogel o un aerogel.

El material de celulosa de nanopartículas magnéticas puede caracterizarse además porque la fracción de volumen de ferrita en el material de celulosa magnética final está en el intervalo del 10-90%. Otros intervalos posibles son 10-30%, 30-50%, 50-70% y 70-90%.

El material de celulosa de nanopartículas magnéticas se caracteriza además porque el tamaño de las nanopartículas magnéticas precipitadas está en el intervalo de  $1\text{-}500$  nm referido al tamaño de partícula promedio en número determinado por microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido o un método similar. El tamaño de las nanopartículas puede controlarse y se refiere a la concentración de los iones metálicos, que se muestra en los resultados en el ejemplo 1-3.

En el presente documento se da a conocer un método para formar material de celulosa de nanopartículas magnéticas que comprende las etapas de:

a) proporcionar material de celulosa en una disolución,

b) añadir el material de celulosa de la etapa (a) a una disolución de iones metálicos,

5 c) precipitar los complejos de hidróxido/óxido metálico formados en la disolución de la etapa extendiendo/distribuyendo los complejos precipitados sobre el material de celulosa (b),

d) añadir los complejos de hidróxido/óxido metálico precipitados a una disolución alcalina que convierte los complejos de hidróxido/óxido en nanopartículas magnéticas, y

10 e) liofilizar o someter a intercambio de disolvente el material de la etapa (d) para mantener las nanopartículas magnéticas libres de aglomerado y distribuidas regularmente unidas físicamente sobre el material de celulosa.

15 La presente invención proporciona un método para formar material de celulosa de nanopartículas magnéticas que comprende una red de nanofibras de celulosa, en el que el método comprende las etapas de:

a) proporcionar material de celulosa que comprende una red de nanofibras de celulosa en forma de un gel,

20 b) añadir el material de celulosa de la etapa (a) a una disolución de iones metálicos seleccionados de los compuestos de coordinación incluyendo átomos divalentes o trivalentes de los elementos del bloque d en la tabla periódica,

25 c) precipitar los complejos de hidróxido/óxido metálico formados en la disolución de la etapa (b) extendiendo/distribuyendo los complejos precipitados sobre el material de celulosa,

d) añadir los complejos de hidróxido/óxido metálico precipitados a una disolución alcalina que convierte los complejos de hidróxido/óxido en nanopartículas magnéticas, y

30 e) liofilizar o someter a intercambio de disolvente el material de celulosa de la etapa (d) para mantener las nanopartículas magnéticas libres de aglomerado y distribuidas regularmente unidas físicamente sobre el material de celulosa.

En una realización, la etapa (a) es proporcionar material de celulosa en una suspensión líquida.

35 En otra realización, la etapa (b) se sustituye con la etapa (b')

b') liofilizar la disolución de celulosa de la etapa (a), con el fin de retirar el H<sub>2</sub>O en el material de celulosa, entonces añadir la disolución liofilizada a una disolución de iones metálicos.

40 Una realización es el método en el que la disolución alcalina en la etapa (d) se elige de NaOH, NH<sub>3</sub> y similares, proporcionando un pH mayor de 7,0.

45 Otra realización es el método en el que los iones metálicos en la disolución se seleccionan de los compuestos de coordinación incluyendo átomos divalentes o trivalentes de los elementos del bloque d en la tabla periódica tales como Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> o complejos de hidróxido de ión metálico o complejos de óxido de ión metálico. El intervalo de concentración podría ser de entre 0,005 molar – disolución saturada.

50 Otra realización es el método en el que la relación estequiométrica entre los complejos de ion metálico está en el intervalo de 1:1,5 a 1:2,5.

Otra realización es el método en el que la etapa (b) se realiza hasta que el material de celulosa está saturado.

55 Todavía otra realización es el método en el que la disolución alcalina en la etapa (d) comprende NaOH y un agente de oxidación suave y en una realización específica, la disolución alcalina en la etapa (d) comprende NaOH y KNO<sub>3</sub>. Además, la disolución alcalina en la etapa (d) tiene un pH inicial de más de 7,0.

Una realización adicional es el método en el que la disolución alcalina en la etapa (d) comprende un agente de oxidación suave disuelto que oxida los iones metálicos para dar su estado preferido en las nanopartículas de ferrita de espinela.

60 Una realización adicional es el método en el que la disolución en la etapa (c) se calienta hasta más de 50°C, a 1 atm. Si se usa amonio, podría usarse temperatura ambiental.

65 Las nanopartículas magnéticas precipitadas pueden denominarse partículas magnéticas, superparamagnéticas, paramagnéticas, ferrimagnéticas o ferromagnéticas y, por tanto, muestran tales propiedades.

Una realización es el método en el que se añade un polímero tras la etapa e).

Una realización adicional es el método en el que la etapa (e) avanza hasta que la difusión de la disolución de oxidación alcalina ha equilibrado/saturado la red y ha convertido los complejos de hidróxido/óxido metálicos en nanopartículas magnéticas, es decir: las nanopartículas magnéticas libres de aglomerado y distribuidas regularmente están unidas físicamente sobre el material de celulosa.

Una realización es el método en el que el material de celulosa es material de celulosa bacteriano. El material de celulosa bacteriano podría tratarse con disolución de NaOH en un baño de agua hirviendo para permitir la retirada total de las bacterias. A continuación, el material se lava con agua desionizada y se almacena a temperatura ambiente antes de su uso.

Una realización adicional es el método en el que el material de celulosa se elige de una planta, un árbol, pulpa o algodón.

Una realización incluso adicional es el método en el que el material de celulosa de nanopartículas magnéticas es un hidrogel o un aerogel. El aerogel también podría describirse como una red de fibrillas porosa de baja densidad.

Por tanto, en una realización, si el material de celulosa es material de celulosa bacteriano, podría tratarse con una disolución de NaOH en un baño de agua hirviendo para permitir la retirada total de las bacterias. A continuación, el hidrogel se lava con agua desionizada y se almacena a temperatura ambiente antes de su uso.

El hidrogel o el aerogel seco se sumerge en una disolución de iones metálicos donde se formarán complejos de hidróxido/óxido metálico y crecerán mediante precipitación uniformemente sobre la red de celulosa. Tras la adición de una disolución oxidante alcalina, los complejos de hidróxido/óxido metálico se convertirán en nanopartículas magnéticas, es decir las nanopartículas magnéticas creadas se distribuyen/se separan regularmente de manera uniforme sobre la red de celulosa tal como se muestra en la figura 4.

En otra realización, el material de celulosa de nanopartículas magnéticas en el que la red de fibras de material de celulosa de nanopartículas magnéticas está impregnado con un líquido de un monómero, un prepolímero o un polímero. Realizaciones adicionales son cuando el material de celulosa de nanopartículas magnéticas y en el que el material de celulosa de nanopartículas magnéticas impregnado está solidificado.

En el caso de las nanopartículas magnéticas, el gran beneficio del nuevo método y el nuevo material de celulosa de nanopartículas magnéticas según la invención es producir material de celulosa de nanopartículas magnéticas libre de aglomerado, nanomateriales compuestos magnéticos. Se considera que los nanomateriales compuestos basados en nanopartículas ferromagnéticas están entre las más difíciles de producir debido a la adición de interacciones magnetoelásticas tales como interacciones de intercambio (isotrópicas y anisotrópicas), de superintercambio, de dipolo-dipolo además de interacciones químicas tales como atracciones de van der Waals. Eliminando estas fuerzas, las interacciones en aglomerados dan como resultado materiales compuestos que se comportan de manera significativamente diferente de los materiales compuestos ferromagnéticos basados en nanopartículas aglomeradas. Un material compuesto basado en nanopartículas no aglomeradas tiene propiedades tales como reflejar las nanopartículas magnéticas individuales con un carácter de dominio único.

En una realización, el método comprende las etapas de usar celulosa bacteriana liofilizada como estructura de soporte para la precipitación *in situ* de nanopartículas magnéticas sobre las nanofibras dentro de la matriz, es decir las partículas se unen a las fibras celulósicas bacterianas. La precipitación se genera mediante hidrólisis forzada térmicamente de una disolución de sal metálica con el fin de crear complejos (hidróxidos/óxidos), que se ha permitido que precipiten en el espacio confinado entre las fibras antes de su conversión para dar su fase magnética final. La técnica de liofilización de la celulosa bacteriana da como resultado un aerogel. El aerogel permite a los inventores superar la dificultad para una distribución homogénea y regular de complejos de sal metálica en el espacio entre las fibras, puesto que la disolución de sal metálica satura fácilmente la estructura de soporte de hidrogel de las nanofibras cuando se sumerge en la disolución de sal metálica. La etapa de liofilización proporciona además una red estable no alterada mecánicamente de nanofibras con alta área superficial disponible para la interacción con reactivos de precipitación. Los espacios de tipo jaula que existen entre las fibras constituyen una especie de nanorreactores, es decir, las dimensiones están en un intervalo submicrométrico.

Podría concluirse que en una realización, el método produce nanopartículas distribuidas de manera extremadamente regular y unidas físicamente en una red basada en nanofibras celulósicas ligeras. El material se caracteriza por un área superficial interactiva alta tanto desde el punto de vista de las nanopartículas como de las nanofibras celulósicas. Los intentos anteriores de preparar nanopartículas en el espacio confinado entre las nanofibras dentro de la matriz de fibras han fallado debido a varios motivos desconocidos. Los inventores han concluido que es esencial tener un control completo sobre las condiciones y los métodos experimentales. Puede concluirse a partir de la bibliografía disponible que la metodología es única en lo que se refiere al uso de la celulosa, tal como celulosa bacteriana. Aspectos importantes en el descubrimiento fueron la combinación de la técnica de liofilización y el establecimiento de las condiciones de reacción. Además, el aerogel de las nanofibrillas de celulosa difiere de otros

aerogeles de cerámica o polímero en la estabilidad mecánica única.

El material de celulosa preferido son celulosas bacterianas disponibles normalmente en un gel producido por bacterias. Es necesario limpiar el gel de bacterias. El gel tiene aproximadamente el 1% en peso de celulosa tal como se produce por las bacterias, y el resto es agua. La celulosa tiene un módulo de Young muy alto, 130 GPa y resistencia mecánica, como consecuencia, el gel es muy estable mecánicamente pese al pequeño contenido en celulosa. Las microfibrillas de celulosa también pueden disgregarse mediante el tratamiento químico de la sustancia que contiene celulosa, normalmente tejido vegetal tal como pulpa de madera o algodón. Esta celulosa a menudo se denomina celulosa microfibrilada (MFC) y a menudo se suministra como una suspensión en agua de aproximadamente el 2%, también tiene un carácter de tipo gel, un gel es un material sólido por definición debido a sus propiedades mecánicas y carece de flujo de líquido, aun cuando contiene un 98% de agua. La celulosa también puede obtenerse de tunicados y entonces se denomina TC, estos son animales marinos asentados en rocas, y se alimentan mediante filtración, y usan una túnica de celulosa como protección. La TC también forma un gel en agua. La celulosa microcristalina se produce mediante hidrólisis ácido de materiales ricos en celulosa. La relación de aspecto es baja, normalmente de 10-20, y por tanto su capacidad de formación de gel es menor que la de MFC. El gel no tiene la misma estabilidad mecánica que MFC o BC. El carácter de gel de la celulosa en agua procede de la interacción entre sí de las nanofibras que se unen entre sí y forman una red física, y esto se facilita por una relación de aspecto grande.

La celulosa en forma de nanofibras denominada MFC, BC, TC, MCC forma un gel en agua ya a baja concentración. El fenómeno se mostrará también en otros líquidos. Retirando el líquido "cuidadosamente" es posible mantener la red física como un material poroso en forma de un aerogel (baja densidad) o xerogel (densidad mayor). La fracción en volumen en el aerogel es baja, normalmente en el intervalo del 0,5-10%.

En un liofilizador disponible comercialmente, se congela rápidamente el gel y entonces se sublima el agua mediante la exposición a presión baja pero todavía a baja temperatura. Queda un aerogel. Si la congelación es rápida, se mantiene la estructura de red en el agua y puede medirse fácilmente la calidad del área superficial específica. Si la congelación es lenta, el aglomerado de nanofibras y el área superficial específica disminuyen, lo que podría afectar a la red que sería menos útil en una aplicación específica determinada.

También puede obtenerse un material de celulosa tal como un aerogel mediante intercambio de disolvente. El gel se traslada a una serie de disolventes. Es posible comenzar a partir de un líquido muy polar, el agua. Entonces, se intercambian líquidos de polaridad decreciente. Para un líquido dado, tal como acetona, la concentración de partida es baja y entonces se aumenta la concentración en las etapas trasladando de un recipiente a otro. Un líquido no polar tiene poca interacción con la celulosa, y entonces puede obtenerse el aerogel simplemente evaporando el disolvente, sin colapso. El secado a temperatura ambiente dará como resultado que toda la red se colapse debido a fuerzas capilares.

La red de fibras en forma de un aerogel puede obtenerse a partir de BC (aerogel de mejor calidad), MFC, TC, MCC (aerogel de peor calidad). En la solicitud se habla principalmente de liofilización, pero también podría aplicarse intercambio de disolvente (cambio de líquido).

El fragmento de aerogel se sumerge en una disolución de sal metálica. Las disoluciones con los fragmentos sumergidos de aerogel se calientan con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sal metálica a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones metálicos dentro de la red de matriz de aerogel. Esta matriz se transfiere entonces a una disolución alcalina. El fragmento se mantiene en esta disolución alcalina durante un tiempo dado. Durante este proceso, se oxidará el ion metálico y se formarán las partículas de óxido inorgánico magnético dentro de la matriz de red de celulosa.

El nuevo método comprende, en una realización, las etapas de usar una red preformada de nanofibras celulósicas, funcionando estos volúmenes de espacio confinado como reactores nanométricos, para la precipitación de nanopartículas magnéticas de óxido inorgánico. Las nanopartículas esféricas podrían ser nanopartículas de ferrita de cobalto de una sola fase con tamaños que varían entre aproximadamente 1 y 500 nm. Ajustando las condiciones de síntesis, es posible controlar el tamaño promedio de las nanopartículas entre 1 y 500 nm, tal como se determina mediante difracción de rayos X (XRD) y micrografía electrónica de barrido (TEM).

La figura 4 muestra una micrografía que representa el material con sus nanopartículas de ferrita de cobalto distribuidas regular/finalmente dispuestas dentro del material. Puede observarse que las nanopartículas magnéticas están distribuidas uniformemente sobre las fibras. Las partículas no están aglomeradas aun cuando las interacciones magnéticas entre estas partículas son grandes debido a los altos valores de coercitividad característicos normalmente de las nanopartículas de ferrita de cobalto de dominio único. La figura 3 muestra que las partículas no están dispuestas como aglomerados. La figura 4 muestra la naturaleza de injerto (unión) de las nanopartículas a las fibras de celulosa bacteriana.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren únicamente de manera adicional la invención y no se pretende que limiten el alcance de la invención que se define por las reivindicaciones.



## Ejemplos

### Ejemplo 1 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

Precipitación de ferrita de cobalto para formar nanocristales sobre las nanofibras de la celulosa bacteriana.

1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en COCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O (0,033 M) y FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,066 M), es decir, proporciones estequiométricas de Co:Fe (1:2).

3. Se calientan las disoluciones con los fragmentos sumergidos de celulosa hasta 90°C y se mantienen a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de hierro/cobalto a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de cobalto/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

4. Se transfiere el fragmento a una disolución a 90°C de NaOH (1,32 M) con KNO<sub>3</sub> (0,15 M); ([Fe<sup>2+</sup>]/[NO<sub>3</sub>]=0,44). Se conserva el fragmento en esta disolución alcalina, que se mantiene a 90°C durante 6 h.

5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 40-70 nm, tal como se determinó mediante FE-SEM. La nota (\*) en la etapa 4, se refiere a la concentración de hierro en la disolución usada para hinchar la celulosa bacteriana, es decir, antes de la transferencia de la celulosa a la disolución alcalina.

### Ejemplo 2 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en COCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O (0,055 M) y FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de Co:Fe (1:2).

3. Se calientan las disoluciones con los fragmentos sumergidos de celulosa hasta 90°C y se mantienen a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de hierro/cobalto a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de cobalto/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

4. Se transfiere el fragmento a una disolución a 90°C de NaOH (1,32 M) con KNO<sub>3</sub> (0,25 M); ([Fe<sup>2+</sup>]/[NO<sub>3</sub>]=0,44). Se conserva el fragmento en esta disolución alcalina, que se mantiene a 90°C durante 6 h.

5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 60-90 nm, tal como se determinó mediante FE-SEM. La nota (\*) en la etapa 4, se refiere a la concentración de hierro en la disolución usada para hinchar la celulosa bacteriana, es decir, antes de la transferencia de la celulosa a la disolución alcalina.

Ejemplo 3 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

- 5 1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.
- 10 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica (saturada) preparada disolviendo COCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O (0,33 M) y FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,66 M), es decir, proporciones estequiométricas de Co:Fe (1:2).
- 15 3. Se calientan las disoluciones con los fragmentos sumergidos de celulosa hasta 90°C y se mantienen a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de hierro/cobalto a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de cobalto/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.
- 20 4. Se transfiere el fragmento a una disolución a 90°C de NaOH (1,32 M) con KNO<sub>3</sub> (1,5 M); ([Fe<sup>2+</sup>]<sup>\*</sup>/[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>)=0,44). Se conserva el fragmento en la disolución alcalina a 90°C durante 6 h.
- 25 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.
- 30 6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.
- 35 7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 80-150 nm, tal como se determinó mediante FE-SEM. La nota (\*) en la etapa 4, se refiere a la concentración de hierro en la disolución usada para hinchar la celulosa bacteriana, es decir, antes de la transferencia de la celulosa a la disolución alcalina.

Ejemplo 4 (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

- 35 1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.
- 40 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en MnCl<sub>2</sub>x4H<sub>2</sub>O (0,055 M) y FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de Mn:Fe (1:2).
- 45 3. Se calientan las disoluciones con los fragmentos sumergidos de celulosa hasta 90°C y se mantienen a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de hierro/cobalto a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de cobalto/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.
- 50 4. Se transfiere el fragmento a una disolución a 90°C de NaOH (1,32 M) con KNO<sub>3</sub> (0,25 M); ([Fe<sup>2+</sup>]<sup>\*</sup>/[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>)=0,44). Se conserva el fragmento en la disolución alcalina a 90°C durante 6 h.
- 55 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.
- 60 6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.
- 65 7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio similar al del ejemplo 2.

Se describe la metodología en términos generales y el experto podría realizar modificaciones que se encontrarán dentro del alcance de protección, es decir, pueden variarse varios parámetros para obtener resultados similares. Esto se comenta discute adicionalmente a continuación.

- 65 No es necesario liofilizar necesariamente la celulosa bacteriana en la etapa 1. En realidad, la celulosa puede usarse húmeda tras la limpieza. La carga de la disolución de sales metálicas se basa entonces en la ósmosis de especies

metálicas en la red de celulosa, sin embargo, con esta metodología llevará más tiempo llenar la red de celulosa con la disolución de sales metálicas y será más difícil garantizar que la red se llena de manera uniforme con especies metálicas.

- 5 El procedimiento de liofilización puede intercambiarse, en todas las etapas, con un procedimiento similar que genere el mismo resultado, es decir, una red abierta porosa no perturbada disponible para el injerto de las nanopartículas en las paredes de la celulosa.

10 También pueden variarse los parámetros químicos. Como ejemplo, puede variarse una disolución de sales metálicas con una composición estequiométrica de Co:Fe = 1:2, al menos entre: Co:Fe = 0,5:2 y Co:Fe = 1,5:2, y en el caso de precipitar nanopartículas de magnetita, se ha usado hierro divalente ( $Fe^{2+}$ ) o una combinación de hierro divalente y trivalente sin limitarse a eso. Cuando el material de partida se selecciona de sales metálicas que contienen iones con un estado de oxidación que es el mismo que el estado de oxidación en las partículas finales, entonces no se necesita  $KNO_3$  como agente de oxidación suave.

15 Se prefiere que la temperatura sea lo más alta posible, tal como por encima de 65°C, 75°C, 85°C, 90°C, etc., puesto que a temperaturas más bajas de alrededor de 50°C, el procedimiento podría generar una fase diferente, es decir, no la fase de espinela pura análoga con el material de ferrita. Sin embargo, la temperatura no se limita a la específica mencionada anteriormente y, la precipitación a temperatura ambiente también se encuentra dentro del alcance de protección.

#### Ejemplo 5 ( $MnFe_2O_4$ ):

25 1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

30 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en  $MnCl_2 \times 4H_2O$  (0,055 M) y  $FeSO_4 \times 7H_2O$  (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de Mn:Fe (1:2).

35 3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de hierro/manganeso a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de manganeso/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

4. Se transfiere el fragmento a una disolución de amoníaco (12,5%, t.a.) con  $KNO_3$  (0,25 M); ( $[Fe^{2+}]/[NO_3^-] = 0,44$ ).\* Se conserva el fragmento en la disolución alcalina durante 6 h.

40 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

45 7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

50 Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 60-150 nm, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM. (\*) anotado en la etapa 4 se refiere a la concentración de hierro en la disolución usada para hinchar la celulosa bacteriana, es decir, antes de la transferencia de la celulosa a la disolución alcalina.

#### Ejemplo 6 ( $Fe_3O_4$ ):

55 1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

60 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en  $FeSO_4 \times 7H_2O$  (0,055 M) y  $FeCl_3 \times 6H_2O$  (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  (1:2).

65 3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sal de hierro a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de amoníaco (12,5%) a t.a. Se conserva el fragmento en la

disolución alcalina a 23°C durante 6 h.

5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

5

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

10

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 30-50 nm, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM. Una cantidad significativa de las partículas fue más pequeña que 30 nm.

15 Ejemplo 7 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):

1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

20

2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,165 M).

25

3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sal de hierro a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

30

4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de NaOH (1,32 M) con KNO<sub>3</sub> (0,25 M) a 90°C. Se conserva el fragmento en la disolución alcalina a 90°C durante 6 h.

35

5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

40

7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 80-150 nm, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM.

Ejemplo 8 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):

45

1. Se hierva un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

50

2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,055 M) y FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> (1:2).

55

3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sal de hierro a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

60

4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de NaOH (1,32 M) a 90°C. Se conserva el fragmento en la disolución alcalina a 90°C durante 6 h.

5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

65

7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 70-90 nm, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM.

Ejemplo 9 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):

- 5 1. Se hierve un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.
- 10 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,165 M).
- 15 3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sal de hierro a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.
- 20 4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de amoniaco (12,5%) a t.a. con KNO<sub>3</sub> (0,25 M). Se conserva el fragmento en la disolución alcalina durante 6 h.
- 25 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.
6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.
7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 120-130 nm, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM.

Ejemplo 10 (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

- 35 1. Se hierve un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.
- 40 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en NiCl<sub>2</sub>x6H<sub>2</sub>O (0,055 M) y FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,11 M).
- 45 3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de níquel/cobalto a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de níquel/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.
- 50 4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de amoniaco (12,5%) a t.a. con KNO<sub>3</sub> (0,25 M). Se conserva el fragmento en la disolución alcalina durante 6 h.
- 55 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.
- 60 6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.
- 65 7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 400-600 nm (tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM) y que estaban separadas por una distancia de aproximadamente 5 µm.

Ejemplo 11 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

- 60 1. Se hierve un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.
- 65 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en COCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O (0,055 M) y FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de Co<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>

(1:2).

5 3. Se calienta la disolución con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantiene a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de cobalto/hierro a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de cobalto/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de NaOH (1,32 M) a 90°C. Se conserva el fragmento en la disolución alcalina a 90°C durante 6 h.

10 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

15 7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

20 Se determinó que las partículas “de tipo plaqueta” unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 100-150 nm de anchura y 30-40 nm de espesor, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM.

Ejemplo 12 (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

25 1. Se hierve un fragmento de la celulosa bacteriana de tipo gel (0,5 x 0,5 x 1,5 cm) con una disolución de NaOH al 10% en volumen (3 h) y se lava posteriormente con agua corriente destilada (6 h) antes de la inmersión en nitrógeno líquido seguido por liofilización durante un periodo de 12 horas.

30 2. Se hincha el fragmento de celulosa seco en una disolución en agua MilliQ recién preparada de sal metálica que consiste en ZnCl<sub>2</sub>x4H<sub>2</sub>O (0,055 M) y FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,11 M), es decir, proporciones estequiométricas de Zn<sup>2+</sup>:Fe<sup>2+</sup> (1:2).

35 3. Se calientan las disoluciones con el fragmento sumergido de celulosa hasta 90°C y se mantienen a 90°C durante 3 h con el fin de forzar térmicamente la precipitación de la disolución de sales de zinc/hierro a las estructuras de hidróxido/óxido relacionadas de los iones de zinc/hierro dentro de la red de matriz de la celulosa bacteriana.

4. Se transfiere el fragmento a una disolución en agua de amoníaco (12,5%) a t.a. con KNO<sub>3</sub> (0,25 M). Se conserva el fragmento en la disolución alcalina durante 6 h.

40 5. Se transfiere el fragmento a agua destilada a temperatura ambiente con el fin de neutralizar la disolución alcalina dentro de la matriz de red de celulosa.

6. Se lava la red de celulosa modificada con partículas con agua corriente destilada durante 6 h.

45 7. Se sumerge la celulosa modificada con partículas en nitrógeno líquido, seguido por liofilización hasta que toda el agua se haya retirado de la red.

50 Se determinó que las partículas unidas a las fibras tenían un tamaño promedio de aproximadamente 100-150 nm en diámetro, tal como se determinó a partir de microscopía FE-SEM.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para formar material de celulosa de nanopartículas magnéticas que comprende una red de nanofibras de celulosa, en el que se distribuyen regularmente nanopartículas de ferrita magnéticas sobre el material, y en el que el método comprende las etapas de:
  - 10 a. proporcionar material de celulosa que comprende una red de nanofibras de celulosa en forma de un gel,
  - b. añadir el material de celulosa de la etapa (a) a una disolución de iones metálicos seleccionados de Co, Mn, Ni, Fe y Zn,
  - c. precipitar los complejos de hidróxido/óxido metálico formados en la disolución de la etapa (b) extendiendo/distribuyendo los complejos precipitados sobre el material de celulosa,
  - 15 d. añadir los complejos de hidróxido/óxido metálico precipitados a una disolución alcalina que convierte los complejos de hidróxido/óxido en nanopartículas de ferrita magnéticas, y
  - e. liofilizar o someter a intercambio de disolvente el material de celulosa de la etapa (d) para mantener las nanopartículas de ferrita magnéticas libres de aglomerado y distribuidas regularmente unidas físicamente sobre el material de celulosa.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución alcalina en la etapa (d) se elige de NaOH, KOH, LiOH, NH<sub>3</sub> y similares, proporcionando un pH mayor de 7,0.
3. Método según la reivindicación 1, en el que los iones metálicos en la disolución se seleccionan de Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> o complejos de hidróxido de ión metálico o complejos de óxido de ión metálico.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución alcalina en la etapa (d) comprende NaOH y un agente de oxidación suave, tal como KNO<sub>3</sub>.
5. Método según la reivindicación 1, en el que se añade un polímero tras la etapa (e).
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de celulosa se elige de una planta, un árbol, pulpa o algodón o material de celulosa bacteriano.
- 35 7. Material de celulosa de nanopartículas magnéticas que comprende una red de nanofibras de celulosa, en el que el intervalo de densidad es de entre 5 kg/m<sup>3</sup>-1000 kg/m<sup>3</sup>, las nanopartículas son nanopartículas de ferrita magnéticas que comprenden iones metálicos seleccionados de Co, Mn, Ni, Fe y Zn, la fracción de volumen de ferrita es de entre el 10%-90%, y el tamaño de las nanopartículas está en el intervalo de 1-500 nm, y en el que los conjuntos de nanopartículas que se encuentran muy próximas entre sí, es decir distancia entre partículas ≤ 5 nm, están compuestos por menos de 20 nanopartículas, y las nanopartículas están distribuidas regularmente sobre la red de celulosa.
- 40 8. Material de celulosa de nanopartículas magnéticas según la reivindicación 7, en el que el material comprende nanofibras con un diámetro en el intervalo de 1-100 nm.
- 45 9. Material de celulosa de nanopartículas magnéticas según la reivindicación 7, en el que el tamaño de las nanopartículas de ferrita magnéticas precipitadas está en el intervalo de 1-500 nm referido al tamaño de partícula promedio en número determinado por microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido o similar.
- 50 10. Material de celulosa de nanopartículas magnéticas según las reivindicaciones 7-9, en el que el material de celulosa es material de celulosa bacteriano.
- 55 11. Material de celulosa de nanopartículas magnéticas según las reivindicaciones 7-10, en el que la red de nanofibras de celulosa de material de celulosa de nanopartículas magnéticas está impregnado con un líquido de un monómero, un prepolímero o un polímero, y, opcionalmente, en el que el material de celulosa de nanopartículas magnéticas impregnado está solidificado.

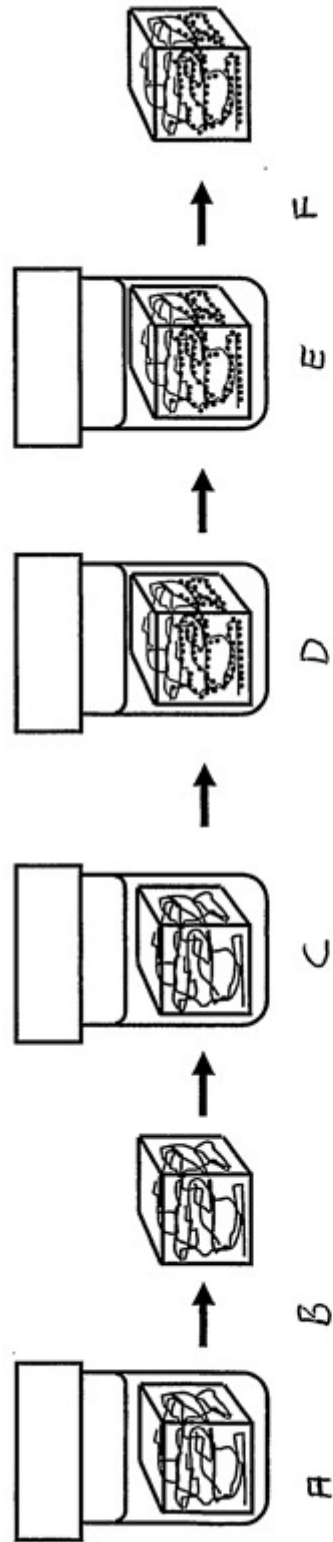


Figura 1



Figura 2

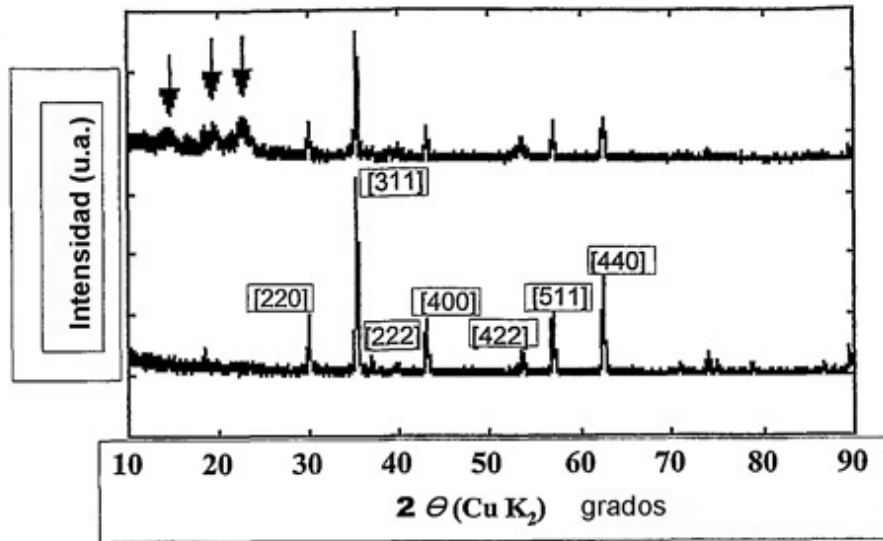


Figura 3

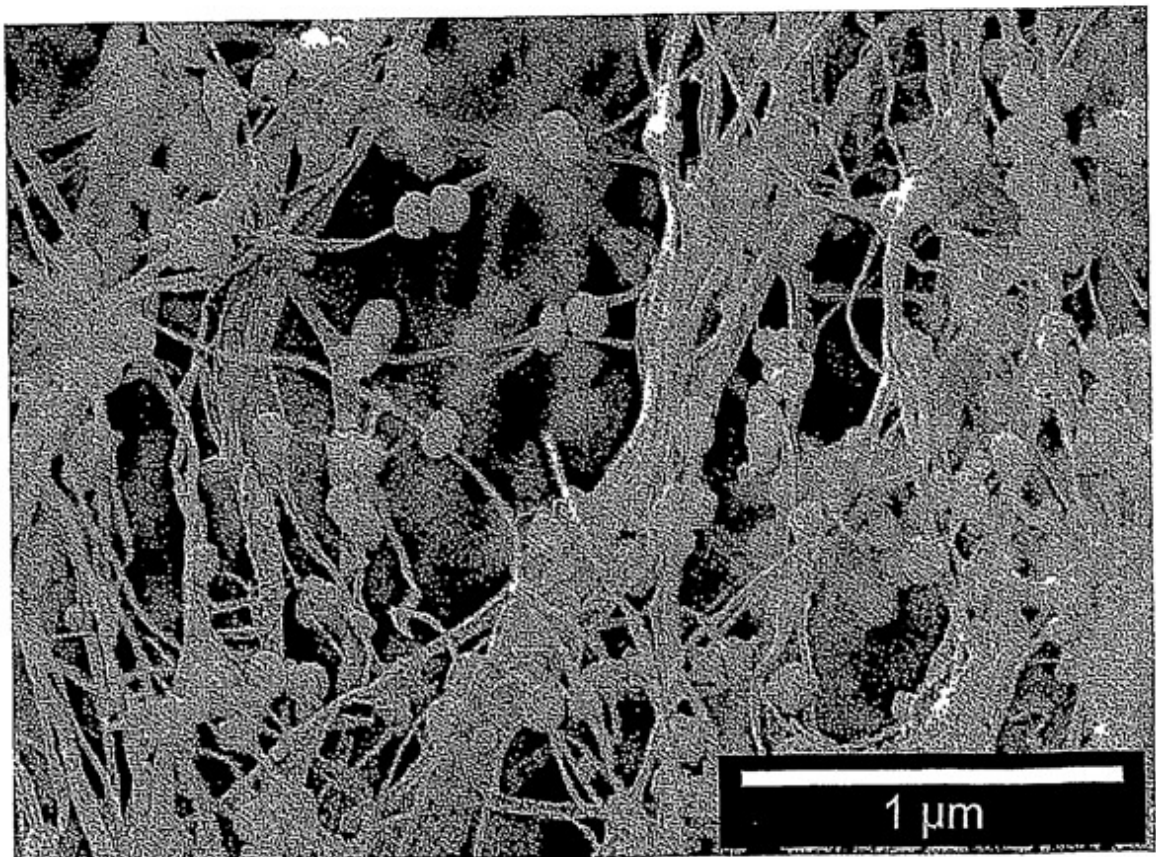


Figura 4

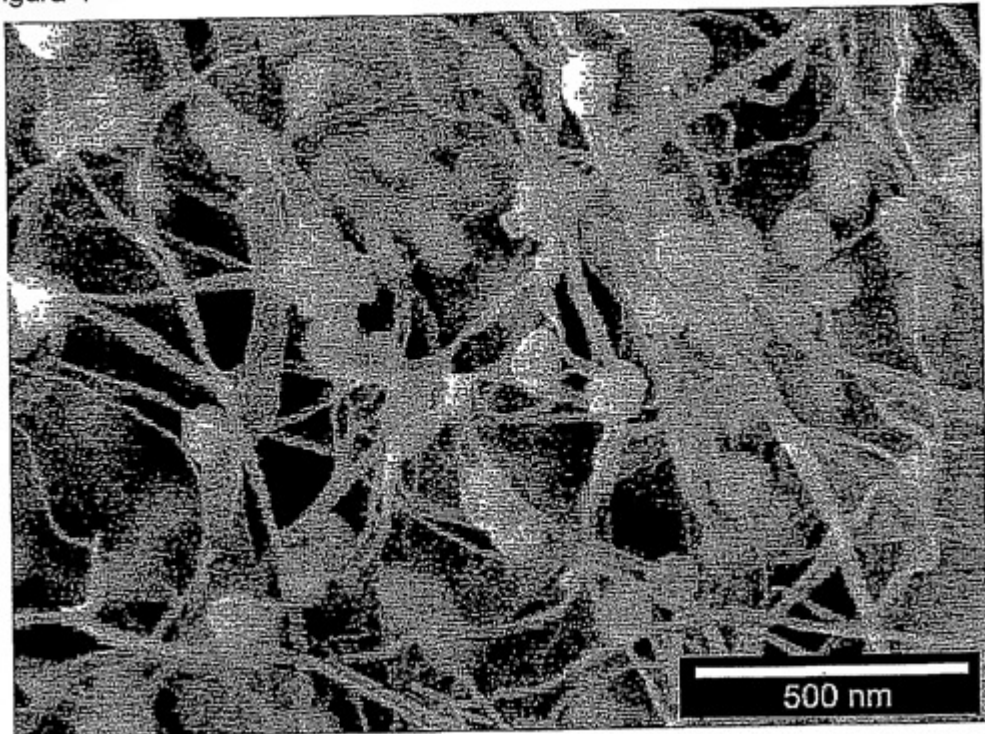


Figura 5

