

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 979**

21 Número de solicitud: 201930227

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B09B 3/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

12.03.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.06.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

24.09.2019

Fecha de concesión:

22.01.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.01.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (100.0%)
AVDA. MEDINA AZAHARA, 5
14005 CORDOBA (Córdoba) ES**

72 Inventor/es:

**RODRÍGUEZ-PADRÓN, Daily;
BALU, Alina Mariana;
ROMERO REYES, Antonio Ángel y
LUQUE ÁLVAREZ DE SOTOMAYOR, Rafael**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Nuria

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE HIERRO A PARTIR DE RESIDUOS DE CAFÉ EXPENDIDO**

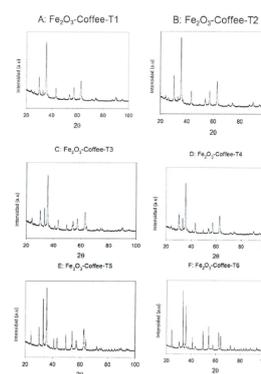
57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro a partir de residuos de café expendido, en ausencia de ácido propiónico, que comprende las siguientes etapas:

- molienda mecanoquímica de los residuos de café junto con un precursor de hierro (relación 4-2),
- secado de los materiales obtenidos en la etapa a),
- calcinación de los materiales secados de la etapa b).

La presente invención se refiere también a las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención, y al uso de las mismas en reacciones de oxidación.

FIGURA 1



ES 2 717 979 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE HIERRO A PARTIR DE RESIDUOS DE CAFÉ EXPENDIDO.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se encuadra en el campo técnico general de los materiales, y en particular se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales magnéticos a partir de residuos de café.

Estado de la técnica

- 10 El café es una de las bebidas con mayor popularidad e importancia comercial en el mundo. Sin embargo, esta bebida, altamente estimulante por su contenido de cafeína, es capaz de generar una gran cantidad de residuos que pueden dar lugar a efectos nocivos para el medio ambiente. De ahí, que los residuos de café hayan atraído la atención de la comunidad científica en los últimos años, en aras de encontrar una forma eficaz de valorización de los
15 mismos.

- Numerosas investigaciones han reportado la presencia de cafeína en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, en aguas superficiales, aguas subterráneas e incluso en ambientes marinos. Los efectos tóxicos de esta droga en diversos bioorganismos han sido ampliamente investigados. Estos estudios muestran que muchas especies son bastante
20 tolerantes a los niveles ambientales de cafeína, sin embargo, los niveles actuales de cafeína se están acercando al umbral de toxicidad para algunos organismos acuáticos. En particular, investigaciones sobre anémonas marinas muestran que la cafeína contribuye al problema del blanqueamiento de los corales.

- En este sentido, se han dirigido muchas investigaciones orientadas a la eliminación de los
25 residuos cafeinados procedentes del café, mediante la extracción de compuestos fenólicos, imidazolininas e inhibidores de la corrosión, a la producción de D-manosa y bioetanol. De manera similar, los residuos de café combinados con bentonita se han propuesto como adsorbentes eficaces en la eliminación de colorantes de efluentes textiles industriales. También se ha reportado el empleo de estos pozos de café para la síntesis de microesferas
30 de ZnO y carbono.

Por otro lado, en los últimos años, las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro han sido ampliamente estudiadas, entre otras razones debido a su fácil recuperación y manipulación, aplicándose numerosos enfoques sintéticos, tales como la síntesis de sol-gel, reacciones sonoquímicas, reacciones hidrotermales, hidrólisis y termólisis de precursores, síntesis por flujo de inyección y síntesis por electrospray.

En este sentido, y en particular, se han empleado procedimientos mecanoquímicos para la síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro. Sin embargo, dichos protocolos requieren la adición de ácido propiónico, el cual forma un complejo de propionato de hierro que por descomposición térmica da lugar a las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro.

El empleo de un compuesto ácido adicional y con propiedades corrosivas, no solo incrementa el costo de la síntesis de nanopartículas magnéticas, sino que también representa un problema desde el punto de vista medioambiental.

Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento para la obtención de nanopartículas magnéticas a partir de residuos que sea respetuoso con el medio ambiente, y que, además proporcione una manera de retirar los residuos cafeinados tales como, los procedentes del café expendido.

Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un procedimiento para la elaboración de nanopartículas magnéticas a partir de residuos del café, sencillo, rápido y sostenible medioambientalmente, que no requiere el uso de disolventes, y que permite la fácil recuperación de las nanopartículas magnéticas así obtenidas, facilitando la reutilización del catalizador.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a procedimiento para la preparación de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro a partir de residuos de café expendido, en ausencia de ácido propiónico (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención), que comprende las siguientes etapas:

- a) molienda mecanoquímica de los residuos de café junto con un precursor de hierro (relación 4-2),
- b) secado de los materiales obtenidos en la etapa a),
- c) calcinación de los materiales secados de la etapa b).

En la presente invención por residuos de café se refiere a cualquier sustancia resultante tras la elaboración del café.

5 En una realización particular, los precursores de hierro de la etapa a) del procedimiento de la presente invención, son seleccionados de entre citrato de hierro (III) y amonio, y nitrato de hierro (III).

En una realización más en particular, la etapa a) de molienda mecanoquímica del procedimiento de la presente invención, se realiza entre 250-350 rpm, durante 5-15 minutos, preferentemente se realiza a 300 rpm, durante 10 minutos.

10 En otra realización particular, la etapa b) de secado, del procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80-120°C durante 18-30 horas. Preferentemente la etapa b) se lleva a cabo a 100°C, durante al menos 24 horas. En otra realización particular, la etapa c) de calcinación, del procedimiento de la presente invención se realiza en atmósfera de nitrógeno, en un rango de temperatura comprendida entre 300-800°C.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención (de aquí en adelante, nanopartículas magnéticas de la presente invención), caracterizadas por que presentan una estructura mesoporosa, con un diámetro comprendido entre 15-22 nm y un área de superficie de 20 m²/g.

20 La estructura de los nanocompuestos magnéticos se ha investigado mediante análisis de difracción de rayos X. Todas las muestras se pueden indexar en dos fases, maghemita y hematita (Fe₂O₃), con un claro aumento de la fase hematita al aumentar la temperatura de calcinación. Los datos de susceptibilidad magnética están en concordancia con los resultados de XRD antes mencionados para los materiales sintetizados y confirman sus características
25 magnéticas. La susceptibilidad magnética disminuye con el incremento de la temperatura de calcinación, sin embargo, es notable que incluso a temperaturas de calcinación de 800 °C, el material conserva sus características magnéticas.

Las propiedades texturales de los nanomateriales sintetizados se han investigado mediante el análisis de isothermas de adsorción de N₂. Los materiales analizados muestran una cierta
30 mesoporosidad, con diámetros que oscilan entre 15 y 22 nm. Los valores de área de superficie se encontraron alrededor de 20 m²/g para los seis materiales, siendo ligeramente más bajos con el incremento de la temperatura de calcinación.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de las nanopartículas magnéticas de la presente invención, como catalizadores.

Más en particular, se refiere al uso de las nanopartículas de la presente invención en reacciones de oxidación, más en particular en la oxidación de isoeugenol a vainillina, tanto
5 utilizando calentamiento convencional como microondas.

En otra realización particular, se refiere al uso de las nanopartículas de la presente invención en la oxidación del difenil-sulfuro.

Descripción de las figuras

10 Figura 1: Muestra los difractogramas de rayos-X para los distintos compuestos de la invención: A: Fe_2O_3 -Coffee-T1, B: Fe_2O_3 -Coffee -T2, C: Fe_2O_3 -Coffee-T3, D: Fe_2O_3 -Coffee-T4, E: Fe_2O_3 -Coffee-T5 y F: Fe_2O_3 -Coffee-T6.

Figura 2: Muestra las Isotermas de adsorción-desorción de: A: Fe_2O_3 -Coffee-T1, B: Fe_2O_3 -Coffee -T2, C: Fe_2O_3 -Coffee-T3, D: Fe_2O_3 -Coffee-T4, E: Fe_2O_3 -Coffee-T5 y F: Fe_2O_3 -Coffee-
15 T6.

Figura 3. Micrografías TEM del compuesto Fe_2O_3 -Coffee-T1, A: Microscopía TEM de alta resolución a escala de 10 nm, B: Microscopía TEM a escala de 50 nm.

Figura 4. Micrografías SEM de los materiales Fe_2O_3 -Coffee-T1, A: Microscopía SEM a escala de 1 μm B: Microscopía SEM a escala de 10 μm .

20 Figura 5. Espectros XPS de los materiales Fe_2O_3 -Coffee-T1. A: Espectro preliminar en toda la región de energía de enlace, B: Espectro deconvolucionado en la región de Fe 2p, las bandas se corresponden con el espectro típico de las especies de Fe (III).

Figura 6. Esquema de la reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina con calentamiento convencional.

25 Figura 7. Esquema de la reacción de producción de vainillina en microondas.

Descripción detallada de la invención*Ejemplo 1: Síntesis de los materiales Fe₂O₃-Coffee-T1,*

El material Fe₂O₃-Coffee-T1 fue sintetizado empleando residuos de café expendido en una cantidad comprendida entre 2-4 g y citrato de hierro (III) y amonio en una cantidad
5 comprendida entre 1-2 g, como precursor de hierro. La síntesis se llevó a cabo en un molino de bolas (modelo Retsch PM100), a 300 rpm durante 15 min.

El material obtenido en el paso anterior fue secado a 100 °C durante 24 h en una estufa y finalmente calcinado en atmósfera de N₂ a 300 °C.

El procedimiento anterior fue repetido de la misma manera, variando únicamente la
10 temperatura de calcinación, de tal forma que se obtuvieron los siguientes compuestos tal y como se muestra en la tabla 1.

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	Susceptibilidad magnética (10⁻⁶ m³Kg⁻¹)
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T1	300	254
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T2	400	203
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T3	500	219
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T4	600	182
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T5	700	166
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T6	800	125

Tabla 1: productos obtenidos en función de la temperatura de calcinación y susceptibilidad
15 magnética de cada uno de los compuestos de la presente invención.

A continuación, se procedió a caracterizar los catalizadores obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X, mediciones de susceptibilidad magnética, confirmando estos resultados, las propiedades magnéticas del óxido de hierro sintetizado (Figuras 1-5). Los datos mostraron que los compuestos de la presente invención, presentaron una estructura
20 cristalina correspondiente con una mezcla de las fases maghemita y hematita, concordando con sus propiedades magnéticas y la susceptibilidad magnética obtenida ($254 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$) (tabla 1). La presencia de especies de hierro en su forma oxidada, con estado de oxidación 3+ fue confirmada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. Además, los compuestos presentaron buenas propiedades texturales, con un área superficial de 20 m²/g.

25

Ejemplo 2: uso de los compuestos de la presente invención en la reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina.

Los compuestos fueron usados en la reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina mediante calentamiento convencional, alcanzando una conversión del 67%. La oxidación de isoeugenol a vainillina se realizó utilizando 0,8 ml de isoeugenol, 1,2 ml de H₂O₂ como agente oxidante, 8 ml de acetonitrilo (CH₃CN) como disolvente y 0,1 g del catalizador sintetizado (0,01 g / ml). La mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante 24 horas utilizando un sistema de síntesis múltiple (Estación de reacción Carrusel, Radleys Discovery Technologies Ltd., Saffron Walden, Reino Unido). Durante la reacción, se tomaron muestras cada 30 minutos y se caracterizaron por cromatografía de gases. Las reacciones también se realizaron en microondas empleando el sistema CEM-Discover con una potencia de 300 W, durante 30 min, obteniendo una conversión del 80% (tablas 2 y 3).

Catalizador	1 uso		2 uso		3 uso		4 uso	
	Conversión	Selectividad (Vainillina)						
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T1	34.0	1.6	53.0	14.5	67.0	26.8	60.8	13.6
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T2	32.8	1.9	62.4	18.5	68.7	22.8	62.5	21.4
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T3	26.0	0.6	59.1	15.5	63.5	23.2	64.4	21.2
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T4	36.6	3.0	57.0	13.9	64.2	26.1	61.4	24.1
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T5	51.2	13.4	69.0	22.0	59.9	17.5	65.5	26.5
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T6	51.5	11.9	60.1	7.6	49.4	6.7	66.5	19.7

Tabla 2: actividad catalítica de los compuestos de la presente invención en la reacción de producción de vainilla con calentamiento convencional en primer, segundo, tercero y cuarto uso.

Catalizador	MW (10 min)		MW (30 min)	
	Conversión	Selectividad (Vainillina)	Conversión	Selectividad (Vainillina)
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T1	21.8	1.3	30.9	3.7
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T2	22.8	1.1	30.7	3.6
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T3	25.1	1.7	73.4	29.9
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T4	24.5	1.9	24.9	2.1
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T5	33.2	4.8	61.9	25.8
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T6	34.2	5.1	79.9	47.0

Tabla 3: actividad catalítica de los compuestos de la presente invención en la reacción de producción de vainilla en microondas durante 10 y 30 minutos.

Ejemplo 3: uso de los compuestos de la presente invención en la reacción de oxidación de difenil-sulfuro.

A continuación, se procedió con el uso de los compuestos de la presente invención en la reacción de oxidación de difenil-sulfuro, con formación selectiva del correspondiente sulfóxido.

- 5 La reacción se realizó en microondas empleando el sistema CEM-Discover con una potencia de 300 W, durante 60 min, utilizando 0,084 mL de difenil-sulfuro, 0.057 mL de H₂O₂ como agente oxidante, 2 mL de etanol como disolvente y 0,02 g del catalizador sintetizado. Durante la reacción, se tomaron muestras cada 15 minutos y se caracterizaron por cromatografía de gases. Después de la hora de reacción se obtuvo una conversión de 71% con la formación
- 10 selectiva de difenil-sulfóxido (Ver Tabla 4).

Catalizador	Conversión	Selectividad (difenil sulfóxido)
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T1	24.5	100
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T2	25.2	100
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T3	40.3	97.2
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T4	66.7	95.4
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T5	70.5	92.3
Fe ₂ O ₃ -Coffee-T6	88.2	90.3

Tabla 4: Actividad catalítica de los compuestos de la presente invención en la reacción de oxidación de difenilsulfuro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro a partir de residuos de café expendido, en ausencia de ácido propiónico, que comprende las siguientes etapas:
 - a) molienda mecanoquímica de los residuos de café junto con un precursor de hierro (relación 4-2)
 - b) secado de los materiales obtenidos en la etapa a),
 - c) calcinación de los materiales secados de la etapa b).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde los precursores de hierro son seleccionados de entre citrato de hierro (III) y amonio, y nitrato de hierro (III).
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde la etapa a) de molienda mecanoquímica se realiza entre 250-350 rpm, durante 5-15 minutos.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa b) de secado, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80-120°C durante 18-30 horas.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa c) de calcinación, se realiza en atmósfera de nitrógeno, en un rango de temperatura comprendida entre 300-800°C.

FIGURA 1

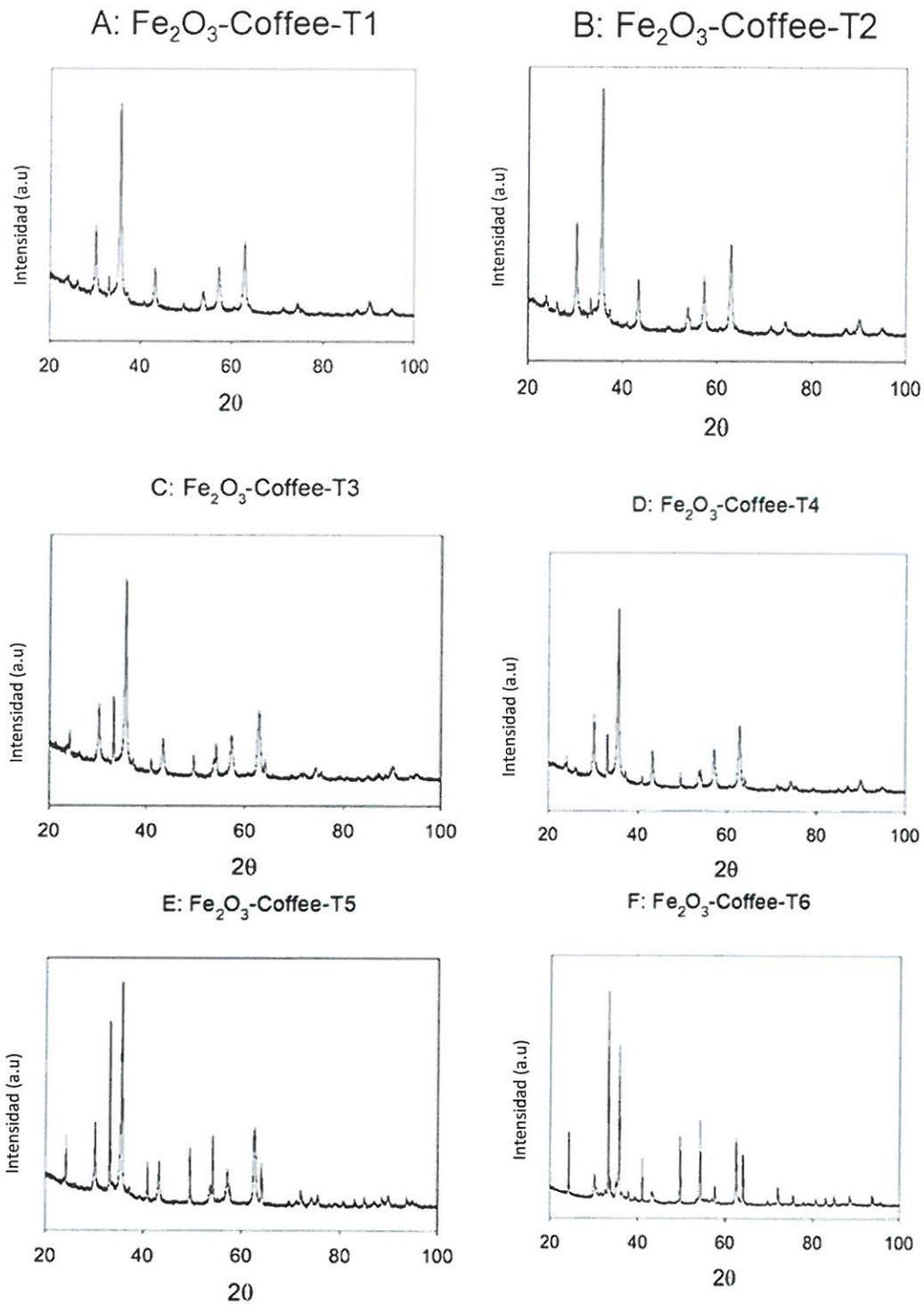


FIGURA 2

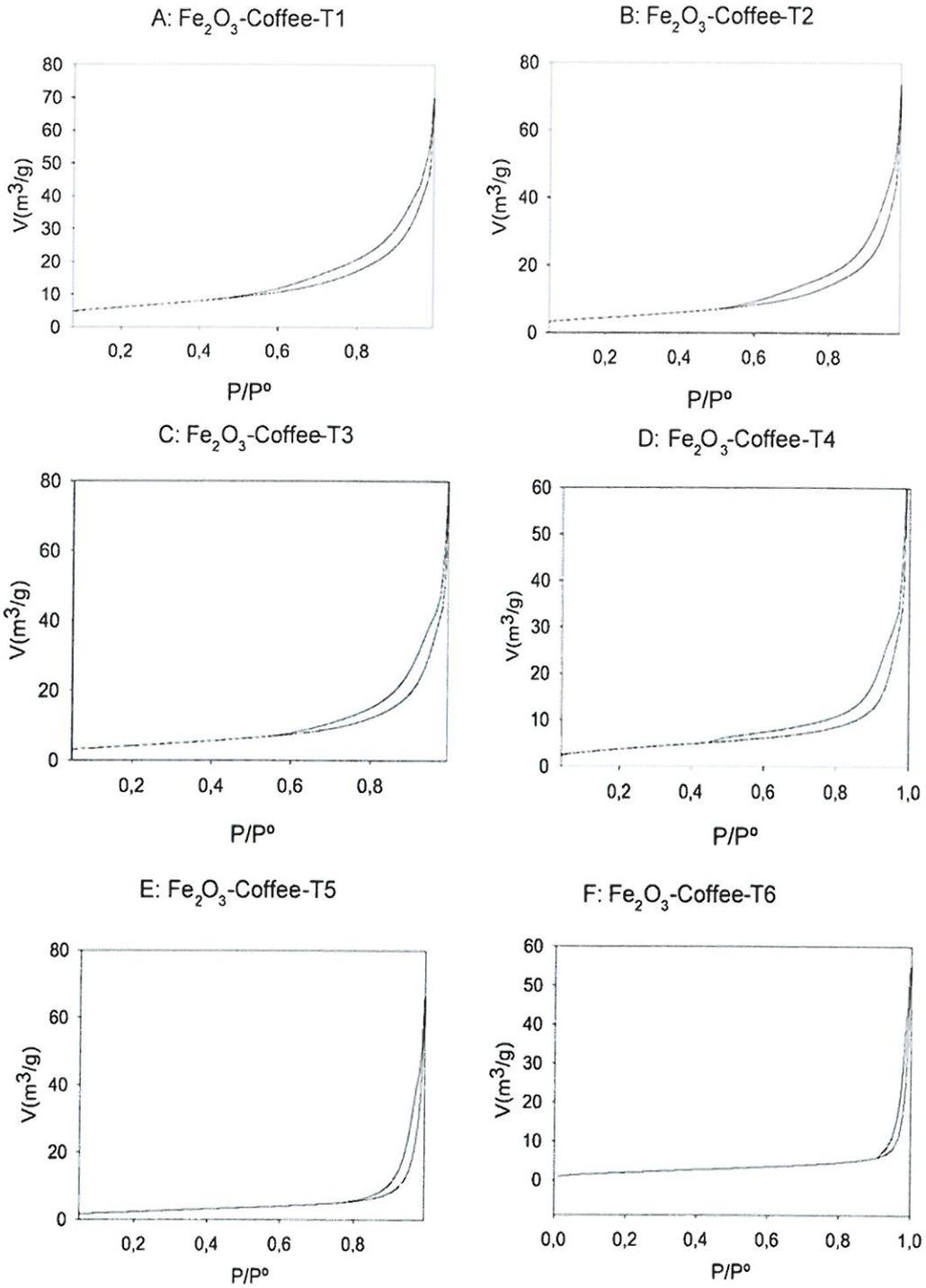


Figura 3

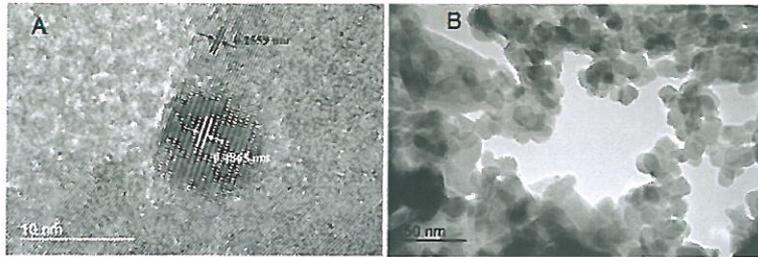


FIGURA 4

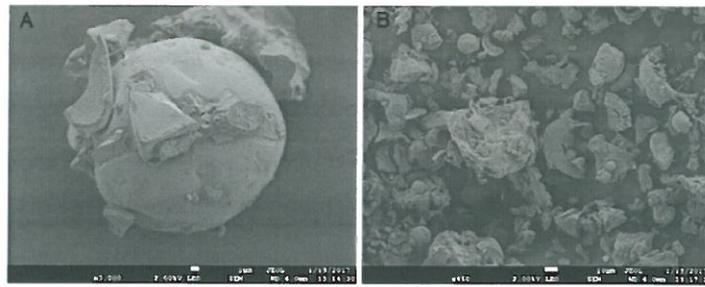


FIGURA 5

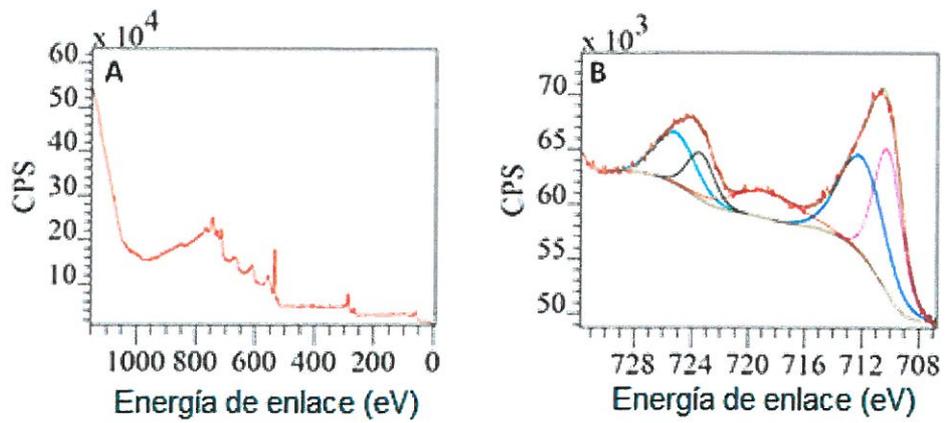


FIGURA 6

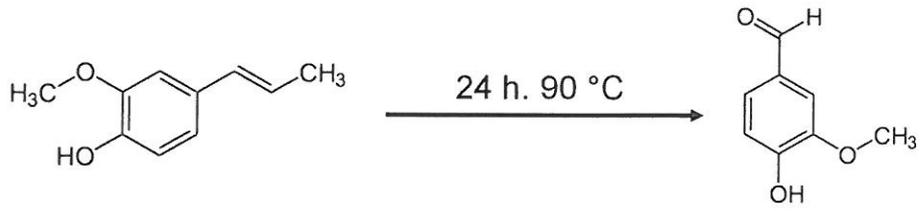


FIGURA 7

