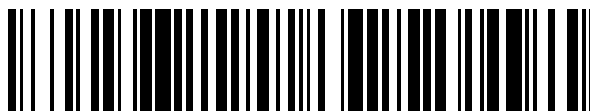


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 634**

51 Int. Cl.:

C01B 19/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2014 PCT/EP2014/062865**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2014 E 14739061 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3010852**

54 Título: **Método de preparación de nanopartículas de selenio elemental**

30 Prioridad:

19.06.2013 EP 13003121
04.11.2013 FR 1302552

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2019

73 Titular/es:

PANCOSMA S.A. (100.0%)
6, Voie Des Traz
Le Grand-Saconnex, CH

72 Inventor/es:

BRAVO, DAVID y
MARKUS, LENZ

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 726 634 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

Método de preparación de nanopartículas de selenio elemental

- 5 La invención se refiere a la preparación de nanopartículas de selenio elemental, en particular, un producto que contiene nanopartículas de selenio.

Antecedentes de la invención

- 10 Las solicitudes de Patente de Estados Unidos publicadas con los números US 2012/0202062 y US 2012/0207846 describen la producción de nanopartículas de selenio elemental estable amorfo. Se preparan por reacción de una fuente de selenio con un agente reductor u oxidante en un medio líquido a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C y en presencia de una macromolécula.
- 15 En los párrafos [0047] de estas solicitudes mencionadas anteriormente se escribe que el producto de la reacción, que se puede realizar en medio líquido, es un polvo de nanopartículas que se puede aislar mediante una simple retirada del agua del medio de reacción. Esto se puede realizar por evaporación, filtración o cualquier medio evidente para el experto en la materia.
- 20 La solicitud GB 1 574 194 A se refiere a la preparación de un polvo de selenio seco y purificado. En este método, se seca mediante atomización una suspensión acuosa de gránulos de selenio obtenida por enfriamiento de selenio fundido en agua.
- 25 En el método que se describe en el documento de patente de Estados Unidos publicado con el número US 6 398 125 B1, se pulveriza selenio fundido mediante dos etapas consecutivas de atomización, formando de ese modo gotitas finas de selenio líquido suspendidas en un fluido de atomización. Las gotitas se solidifican mediante enfriamiento.
- 30 El artículo de Ling Kong *et al.*, ("The suppression of prostate LNCaP cancer cells growth by Selenium nanoparticles through Akt/ Mdm2/AR controlled apoptosis", *Biomaterials* 32 (2011), páginas 6515-6522) desvela un método de preparación de la suspensión de nanopartículas de selenio a partir de una solución que comprende selenito de sodio y glutatión mediante adaptación del pH de la solución a un valor de 7,1 añadiendo hidróxido de sodio.

Exposición resumida de la invención

- 35 El objeto principal de la invención es proponer mejoras tanto de los productos como de los métodos que se describen en las solicitudes de patente que se han mencionado anteriormente.
- 40 Los inventores han descubierto con sorpresa que el secado de las nanopartículas podía no ser más que una simple extracción de agua pero que, en ciertas condiciones, podría contribuir de forma significativa a aumentar el rendimiento de las nano-partículas. Estudiando este fenómeno imprevisto, los inventores observaron que se podía producir una reducción del selenito de sodio residual en el transcurso del secado, lo que conduce derecho a aumentar la cantidad de nanopartículas de selenio elementales producidas.
- 45 En efecto, para un experto en la materia (químico o tecnólogo), la realización de un secado por atomización no puede contribuir a la reducción del selenito de sodio en selenio elemental. La atomización en caliente consiste en una extracción rápida del agua de una muestra de ensayo líquida para transformarla en polvo. Normalmente no hay reacción química ya que la atomización es una organización física de las micropartículas que constituyen el polvo. Por lo tanto, en principio no es posible que un método de ese tipo contribuya a la reducción del selenito de sodio. Un resultado de ese tipo en consecuencia sería totalmente imprevisto.
- 50 Por lo tanto, la invención se aprovecha de este descubrimiento inesperado, proponiendo un método de preparación de un polvo que contiene nanopartículas de selenio tal como se define en la reivindicación 1.
- 55 Por último, también se propone un método de enriquecimiento de un producto que contiene nanopartículas de selenio, gracias a una etapa de secado por atomización.
- A continuación, se describirán otras características y ventajas de la invención en detalle en la siguiente exposición que se proporciona en referencia a las figuras adjuntas, las cuales representan de forma esquemática:
- 60
- figuras 1 a 2: nanopartículas de selenio elemental en una muestra de ensayo de polvo del producto obtenido a partir de proteína de soja; y
 - figuras 3: des nanopartículas de selenio elemental en una muestra de ensayo de polvo del producto obtenido a partir de glicina.
- 65

Exposición detallada de la invención

De acuerdo con un método de la invención, un producto que contiene nanopartículas de selenio se obtiene a partir:

- 5
- de al menos un compuesto orgánico y
 - de al menos una fuente de selenio,

etapa de secado que se realiza por atomización.

10 El compuesto orgánico puede ser de naturaleza muy variada. Se puede tratar por ejemplo de una fuente de fibras.

En particular, éste puede ser un compuesto aminado.

15 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, el producto que contiene nanopartículas de selenio se obtiene esencialmente a partir:

- de al menos un compuesto reductor, tal como un compuesto aminado,
- de al menos una fuente de selenio y
- opcionalmente de al menos un modificador de pH.

20

Las nanopartículas tienen un tamaño superior a 300 nm y de preferencia como máximo de 600 nm.

De acuerdo con otro modo de realización preferente de la invención, el producto que contiene nanopartículas de selenio se obtiene esencialmente a partir:

25

- de al menos un compuesto reductor, tal como un compuesto aminado, con la excepción de las macromoléculas,
- de al menos una fuente de selenio y
- opcionalmente de al menos un modificador de pH.

30 En este modo de realización, el compuesto aminado es de preferencia un compuesto de cadena relativamente corta, es decir, que no se trata en principio de una macromolécula. Sin embargo, se puede tratar de una macro molécula degradada, por ejemplo, una proteína tal como una proteína de soja, de plasma, de leche o huevo, que se haya sometido a una digestión con la ayuda de una enzima, tal como una proteasa.

35 Sea cual sea el modo de realización con el compuesto aminado también puede ser un aminoácido, en particular glicina.

Como fuente de selenio, se puede mencionar toda fuente de selenio apropiada, en cuanto a que reacciona con la materia orgánica durante la preparación. De preferencia se usa selenito de sodio (Na_2SeO_3) o seleniato de sodio (Na_2SeO_4).

40

En ciertas condiciones, en particular cuando la fuente de selenio es muy ácida, se puede prescindir de modificador de pH.

45 Cuando un modificador de pH es necesario, éste puede ser cualquier producto que pueda aumentar o disminuir el pH. Para aumentar el pH, por lo tanto se puede usar una base de Bronsted, en particular hidróxido de sodio.

Para disminuir el pH, se puede usar un ácido de Bronsted tal como el ácido fosfórico.

50 En ocasiones se podría usar una poli-base o un poliácido, si ahí son apropiadas las condiciones preparatorias y la finalidad del producto.

El producto obtenido de acuerdo con el método de la invención contiene generalmente nanopartículas de selenio con un tamaño que puede variar de 1 a 1000 nm, en particular de 100 a 600 nm.

55

El método de acuerdo con la invención de preparación de un producto que contiene nanopartículas de selenio tiene la particularidad de comprender una etapa de secado por atomización.

60 Los inventores en efecto han observado que la atomización, y en particular la atomización a alta temperatura, puede ir acompañada de una descomposición térmica que es una reacción oxidante en el transcurso de la cual el compuesto aminado se descompone y pierde electrones. Al desarrollarse este fenómeno en un entorno cerrado y saturado (es decir, normalmente en una torre de atomización), podría parecer que los electrones liberados son capturados por el selenito de sodio residual (ya que no se reduce por la reacción el medio líquido), lo que podría provocar la aparición de nanopartículas de selenio elemental suplementarias que conducen a una mejora del rendimiento global.

65

El método de acuerdo con la invención se puede aplicar a cualquier producto que ya contenga nanopartículas de selenio. Por lo tanto, puede servir para refinar, es decir, enriquecer, no sin importar el producto que contenga nanopartículas de selenio, en particular el producto que se describen las solicitudes de patentes de Estados Unidos que se han mencionado anteriormente.

5 De acuerdo con modo de realización de la invención, el método de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

- 10 a) se prepara una solución o suspensión del o de los compuesto(s) aminado(s),
 b) se añade, con agitación, al menos un modificador de pH,
 c) se añade, con agitación, al menos una fuente de selenio, y
 d) el conjunto se somete a un secado por atomización.

15 Por supuesto, las etapas a) a c) se pueden realizar en un orden diferente.

El secado por atomización generalmente se realiza a una temperatura superior a 100 °C, de preferencia de al menos 120 °C, más preferentemente de al menos 160 °C, en particular de al menos 180 °C y de forma totalmente especial de al menos 200 °C.

20 Ejemplos

Requisito previo para los métodos de análisis: selenio total, especies de selenio, nanopartículas

25 El análisis se desarrolla en 3 etapas. Las muestras de ensayo del producto a analizar se disuelven en agua regia (« aqua regia »).

En el transcurso de una primera etapa, se determina el contenido de selenio total de las muestras de ensayo gracias a la espectrometría ICP-MS (« Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry »).

30 En el transcurso de una segunda etapa se desvela la especie del selenio acoplado en línea una cromatografía iónica con ICP-MS; la comparación de los tiempos de retención con patrones conocidos proporciona la especie del selenio en la muestra de ensayo y permite calcular la fracción de cada especie en proporción del contenido total de selenio.

35 Por último, en el transcurso de una tercera etapa, se investiga la estructura del selenio gracias a la microscopía electrónica de barrido (SEM para « Scanning Electron Microscopy en inglés ») y la microscopía NanoSight que permite analizar y visualizar nanopartículas entre 10 y 1000 nm. De forma previa al análisis, las muestras de ensayos centrifugan con poli-tungstato de sodio cuya densidad es 3 g/cm³, lo que permite retirar las matrices no deseadas. Para el análisis SEM, las imágenes mediante " electrones secundarios" visualizan la morfología de las partículas que contienen selenio y su topografía de superficie. Un detector de electrones retrodifundidos determina la composición de estas partículas. Por último, el microscopio « NanoSight » usa la luz láser difractada y el movimiento browniano de las partículas con el fin de analizar su tamaño su distribución.

45 Descripción del método realizado

Este método se descompone en dos etapas sucesivas: la preparación de una fase líquida y su atomización.

1) Uso de proteína de soja

50 Toda la preparación se desarrolla con agitación. Una mezcladora se llena con 1 428 l de agua. Los brazos de la mezcladora se ponen en marcha. Se añade una de 420 kg de proteína de soja. El producto se transfiere en tanques de método. Estas operaciones se repiten dos veces por tanque. Los tanques del método se ponen a calentar a 70 °C. Una masa de 16,74 kg de enzima (proteasa) se vierte en el tanque. Cuando la temperatura alcanza 70 °C, la mezcla se deja en agitación durante 5 horas. La temperatura entonces se aumenta a 90 °C. Cuando la temperatura alcanza 85 °C, se añaden 35 kg de sosa cáustica y la solución se mezcla durante 1 minuto. Cuando la temperatura alcanza 88 °C, una masa de 22,73 kg de selenito de sodio al 45 % se añade a la solución, a continuación esta se agita durante 1 minuto. A continuación, la mezcla se mantiene en reposo, sin agitación, durante 10 minutos. Cuando la temperatura alcanza 90 °C, se añaden 17 kg de sosa cáustica a la solución y esta se agita durante 1 minuto. A continuación la mezcla se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos y hasta la aparición del color naranja oscuro deseado. A partir del momento en el que se obtiene este color, el calentamiento se detiene. El contenido del tanque se transfiere rápidamente a un depósito de almacenamiento para atomización. Se añade una masa de 500 l de agua. Tres horas después, 150 l de agua se añaden en el tanque de almacenamiento.

65 2) Uso de glicina

La siguiente preparación es una alternativa de la preparación precedente en la que la glicina sustitúa la proteína de

soja y el pH se disminuye. También se podría aumentar mediante la adición de sosa cáustica, al igual que en la preparación precedente, el pH también se podría disminuir.

Un primer tanque se llena con 325 l de agua. Con agitación, una masa de 100 kg de glicina se vierte en la mezcladora. El sistema de agitación del tanque del método se pone en marcha. El producto se transfiere del primer tanque hacia el tanque del método. El calentamiento del PAN que se pone en marcha con un objetivo de temperatura de 55 °C. Se añade una masa de 0,75 l de ácido fosfórico. La temperatura aumenta de forma progresiva a 55 °C y el pH se estabiliza de forma progresiva. La temperatura de los tanques del método se aumenta a 88 °C. La temperatura aumenta de forma progresiva. Cuando alcanza 88 °C, se vierte una masa de 2,28 kg de selenito de sodio. El sistema de calentamiento se detiene. Opcionalmente, se añaden 1,84 kg de lecitina de soja. Está en que se conecta a la bomba de la torre de atomización. El secado por atomización puede comenzar.

Atomización

La temperatura elegida para la atomización de las fases líquidas obtenidas como se ha indicado anteriormente fue de aproximadamente 220 °C.

Resultados

Reducción del selenito en nanopartículas de selenio elemental durante la fase líquida y la fase sólida

a) Producto obtenido a partir de proteína de soja

Se usó el modo de operación que se ha descrito anteriormente y se tomaron muestras de ensayo de líquidos que correspondían a las diferentes etapas, así como un intercambio del polvo obtenido después del secado por atomización.

Con el fin de cuantificar la intensidad del color rojo de del polvo, se selecciona una clasificación subjetiva en la que 0 representa una muestra de ensayo que no parece de color rojo y 10 una muestra de ensayo de color totalmente rojo. Los valores intermedios de 0 a 10 indican una intensidad creciente del color rojo.

La tabla 1 que sigue a continuación indica el contenido de selenio nano elemental (en porcentaje del selenio total) de las muestras de ensayo de líquido antes de la atomización, así como la intensidad del color rojo.

TABLA 1: antes de la atomización		
Descripción de la muestra de ensayo	% de selenio nano - elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
Antes de la adición de selenito	0 %	0
Después de la 1ª adición de sosa cáustica	0 %	0
Después de la adición de selenito de sodio	49 %	5
Después de la 2ª adición de sosa cáustica	36 %	4
Después de la parada del sistema de calentamiento	30 %	4
Después de la parada del sistema de calentamiento	33 %	4
Después de enfriamiento	40 %	5
Valor medio después de la adición del selenito de sodio	38 %	

Se observa que una media de un 38 % del selenito se redujo en selenio elemental.

La tabla 2 que sigue a continuación indica el contenido de selenio nano elemental (en porcentaje del selenio total) de las muestras de ensayo de polvo después de la atomización, así como la intensidad del color rojo.

TABLA 2: después de la atomización		
Muestra de ensayo de polvo	% de selenio nano-elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
1	65,1	8
2	63,1	8
3	62,2	8
4	62,5	8
5	62,5	8
Media (desviación estándar)	63,1 (1,12)	

5 Por lo tanto, el análisis indica que más de un 60 % del selenio se reduce en selenio elemental en estas muestras de ensayo. Esto demuestra que la atomización no consiste solamente en retirar el agua de la muestra de ensayo, sino que permite un refinado del producto y su mejora significativa contribuyendo a una reducción suplementaria de selenito de sodio. Esto permite aprovechar mejor el método usando el selenito de sodio que no había reaccionado durante la fase líquida.

10 Por lo tanto, parece claramente que el secado por atomización del líquido que contiene las nanopartículas de selenio elemental no tiene como único efecto eliminar el agua. La atomización permite la reducción suplementaria del selenito en selenio elemental y por lo tanto la mejora notable y el refinado del producto. Por lo tanto, permite un aumento de más de un 20 % del selenio elemental en el producto, conduciendo a un contenido de más de un 63 %.

15 Las figuras 1 y 2 representan nanopartículas de selenio elemental en una muestra de ensayo de polvo del producto obtenido a partir de proteína de soja. En la figura 1, la escala es de 1 μm y en las figuras 2 y 3, la escala es de 200 nm.

b) Producto obtenido a partir de glicina

20 La glicina se seleccionó por varias razones. Por una parte, no se describe como un aminoácido reductor; por lo tanto, su puesta en contacto con el selenito de sodio durante la preparación de la fase líquida del método no debería permitir la aparición de selenio elemental. Por otra parte, la temperatura de descomposición térmica de la glicina es relativamente baja.

25 Podría parecer que durante la atomización, una parte de la glicina se descompone térmicamente, lo que libera electrones y contribuye a la reducción del selenito de sodio.

30 La solución obtenida durante la fase líquida del método es de color blanco transparente. Esto sugiere que no se desarrolla ninguna reacción de reducción en el transcurso de esta fase. Esto es coherente con el hecho de que la glicina no es un aminoácido reductor. La ausencia de selenio elemental en las muestras de ensayo líquidas se confirma mediante los análisis químicos que se detallan en la tabla 3 que sigue a continuación, que indica el contenido de selenio nano-elemental (en porcentaje del selenio total) de las muestras de ensayo de líquido antes de la atomización.

TABLA 3: antes de la atomización		
Descripción de la muestra de ensayo	% de selenio nano - elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
Antes de la adición de selenito – antes de la adición de ácido	0 %	0
Antes de la adición de selenito – después de adición de ácido	0 %	0
Después de la adición de selenito – muestra de ensayo 1	15 %	0

35

(continuación)

TABLA 3: antes de la atomización		
Descripción de la muestra de ensayo	% de selenio nano - elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
Después de la adición de selenito – muestra de ensayo 2	14 %	0
Después de la parada del sistema de calentamiento	11 %	0
Después de la parada del sistema de calentamiento	13 %	0
Después de enfriamiento	10 %	0
Valor medio después de la adición del selenito de sodio	13 %	

A continuación, el líquido se secó siguiendo protocolo de fabricación que se ha descrito para el producto a base de proteína de soja. Cuando el polvo sale de la torre de atomización, es de color perfectamente rojo, lo que sugiere que una parte significativa del selenito de sodio se redujo en selenio elemental durante el secado.

5

Como se indican en la tabla 4 que sigue a continuación, los análisis químicos confirman que más de un 60 % del selenio de las muestras de ensayo después del secado se presenta en forma de selenio nano-elemental.

TABLA 4: después de la atomización		
Muestra de ensayo de polvo	% de selenio nano elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
1	66,9	8
2	66,4	8
3	58,0	8
4	63,3	8
5	62,9	8
Media (desviación estándar)	63,5 (3,6)	

10 Esto demuestra de forma evidente que el secado de una muestra de ensayo que contiene selenito de sodio y materia orgánica no es más que una simple eliminación de agua. En efecto, incluso a partir de un líquido totalmente desprovisto de selenio elemental, el secado contribuye a la reducción de aproximadamente un 50 % del selenito de sodio.

15 Las nanopartículas de selenio elemental se representan en la figura 3.

Se debe indicar que en este ejemplo el propio el secado permite reducir una proporción de selenito aproximada a la que se describe en las solicitudes de patentes que se han mencionado anteriormente sobre la única base de la reacción en medio líquido. Esto subraya de nuevo el refinado permitido por el secado.

20

Ensayos a otras temperaturas de atomización

El mismo estudio se reprodujo con un método de secado por atomización usando una temperatura más baja. Se realizaron varios ensayos con temperaturas de secado diferentes: 120 °C o 160-180 °C o 190-200 °C.

25

De nuevo, el líquido antes de la atomización siempre era de color blanco transparente confirmando que la glicina no reducía prácticamente el selenito de sodio debido a su ausencia de capacidad de reducción.

La tabla 5 que sigue a continuación indica el contenido de selenio nano elemental (en porcentaje del selenio total) de las muestras de ensayo de líquido antes de la atomización y la intensidad del color rojo.

TABLA 5: antes de la atomización		
Descripción de la muestra ensayo	% de selenio nano - elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
Antes de la adición de selenito – antes de la adición del ácido	0 %	0
Antes de la adición de selenito – después de la adición del ácido	0 %	0
Después de la adición de selenito	5 %	0

5 Después de la atomización, el color de la muestra de ensayo evolucionó gradualmente del color blanco al color rojo (190-200 °C) pasando por el color rosa pálido (para 120 °C), lo que sugiere que el selenito de sodio se reducía de forma progresiva mediante el aumento de la temperatura. Esto se confirmó mediante análisis químico que muestra que la proporción de selenio elemental en forma de nano-partículas progresa de un 43 % a 120 °C, a un 47 % a 180 °C y un 48 % a 200 °C.

10 La tabla 6 que sigue a continuación indica el contenido de selenio nano elemental (en porcentaje del selenio total) de las muestras de ensayo de polvo después de la atomización en función de la temperatura de atomización, así como la intensidad del color rojo.

TABLA 6: después de la atomización		
Temperatura de atomización	% de selenio nano - elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
120 °C	43,5	3
180 °C	47,2	5
200 °C	48,0	5

15 Estos ensayos demuestran que, de manera sorprendente, el secado por atomización contribuye de forma muy significativa a la reducción del selenito de sodio en selenio elemental y permite el refinado de un producto que contiene nanopartículas de selenio elemental.

Ensayo con glicina y con un contenido de selenio superior

20 Todos los estudios precedentes se realizaron con un contenido de selenio de un 1 %. Con el fin de determinar si el contenido de selenio total del producto puede influir en el comportamiento del selenio. En particular, la cuestión del presente estudio consistía en determinar si un contenido de selenio superior a un 1 % podía influir en la proporción de selenio reducido durante la fase líquida, o durante el secado.

Descripción del método llevado a cabo

30 Un tanque se llena con 924,47 l de agua. El calentamiento del tanque se pone en marcha. Cuando la temperatura alcanza 60 °C, con agitación, una masa de 275 kg de glicina se vierte en la mezcladora. La temperatura aumenta a 90 °C. La agitación se mantiene durante 3 minutos y a continuación se detiene. Una masa de 4,57 kg de ácido fosfórico se añade. La temperatura aumenta progresivamente a 90 °C. Cuando alcanza 90 °C, se vierte una masa de 20,34 kg de selenito de sodio. El sistema de calentamiento se corta. La agitación se mantiene durante 1 minuto y después se detiene. Están que se conectada la bomba de la torre de atomización. El secado por atomización puede comenzar.

35 La temperatura elegida para la atomización de las fases líquidas obtenidas como se ha indicado anteriormente fue de aproximadamente 220 °C.

Resultados

5 El modo de operación que se ha descrito anteriormente se llevó a cabo y tomaron muestras de ensayo de líquidos antes de la pulverización, así como dos muestras de ensayo de polvo obtenidas después de secado por atomización. Una muestra de ensayo de polvo se tomó al principio de la fabricación y la segunda al final de la fabricación.

10 Como en los ejemplos precedentes, con el fin de cuantificar la intensidad del color rojo del polvo, se mantuvo una clasificación subjetiva en la que 0 representa una muestra de ensayo que no parece de color rojo y 10 una muestra de ensayo de color totalmente rojo. Los valores intermedios de 0 a 10 indican intensidad creciente del color rojo.

La tabla 7 que sigue a continuación indica el contenido de selenio nano-elemental (en porcentaje del selenio total) de las muestras de ensayo de líquido antes o después de la atomización, así como la intensidad del color rojo.

TABLA 7: antes y después de la atomización		
Descripción de la muestra de ensayo	% de selenio nano - elemental (% de selenio total)	Intensidad del color rojo
Antes de pulverización	9 %	0
Después de pulverización Al comienzo de la fabricación	71 %	10
Después de pulverización Al final de la fabricación	69 %	10

15 Antes de la atomización, la solución es transparente lo que sugiere la casi ausencia de reducción en la fase líquida confirmando que la glicina no reduce prácticamente al selenito de sodio debido a su ausencia de capacidad reductora. Esto se confirmó con los análisis que no encuentran más que un 9 % de selenio elemental con respecto al contenido total de selenio. Esto confirma los ejemplos precedentes pero con un contenido de selenio muy
20 claramente superior y aumentado a un 3 %.

25 Después de la atomización, las muestras de ensayo son polvos de color muy rojo. No hay diferencia visual de color rojo entre las muestras de ensayo tomadas al principio o al final de la fabricación. Esto se confirmó mediante el análisis químico que muestra que la proporción de selenio elemental en forma de nano-partículas es de aproximadamente un 70 % del contenido total de selenio.

El producto a base de glicina contiene un 3,05 % de selenio total del cual aproximadamente un 2,17 % es selenio nano elemental, para la gran mayoría obtenida durante la atomización.

30 Este último ejemplo confirma que, de manera sorprendente, el secado por atomización contribuye de forma muy significativa a la reducción del selenito de sodio en selenio elemental y permite además el refinado de un producto que contiene nanopartículas de selenio elemental. Es complementario a los ejemplos precedentes ya que demuestra que la obtención durante la atomización se puede obtener incluso con un contenido muy claramente superior de
35 selenio.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un polvo que contiene nanopartículas de selenio, en el que se parte:
- 5 - de al menos un compuesto orgánico y
 - de al menos una fuente de selenio,
- y se lleva a cabo una etapa de secado por atomización.
- 10 2. Método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- a) se prepara una solución o suspensión de al menos un compuesto(s) reductor(es),
 b) se añade opcionalmente, con agitación, al menos un modificador de pH,
 c) se añade, con agitación, al menos una fuente de selenio, y
15 d) el conjunto se somete a un secado por atomización.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa a) comprende la digestión de una macromolécula por una enzima.
- 20 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 y 3, en el que el o los modificador(es) de pH es/son una/varias base (s).
5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el modificador de pH comprende hidróxido de sodio.
- 25 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el o los modificador(es) de pH es/son uno/varios ácido(s).
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el modificador de pH comprende ácido fosfórico.
- 30 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la fuente de selenio comprende selenito de sodio.
9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el secado por atomización se realiza a una temperatura superior a 100 °C, de preferencia de al menos 120 °C, más preferentemente incluso de al menos
35 160 °C.

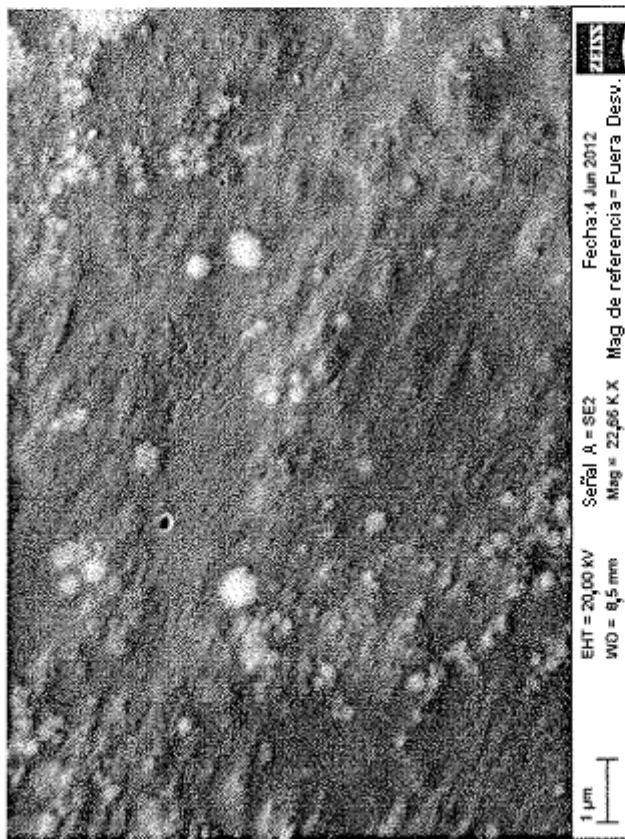
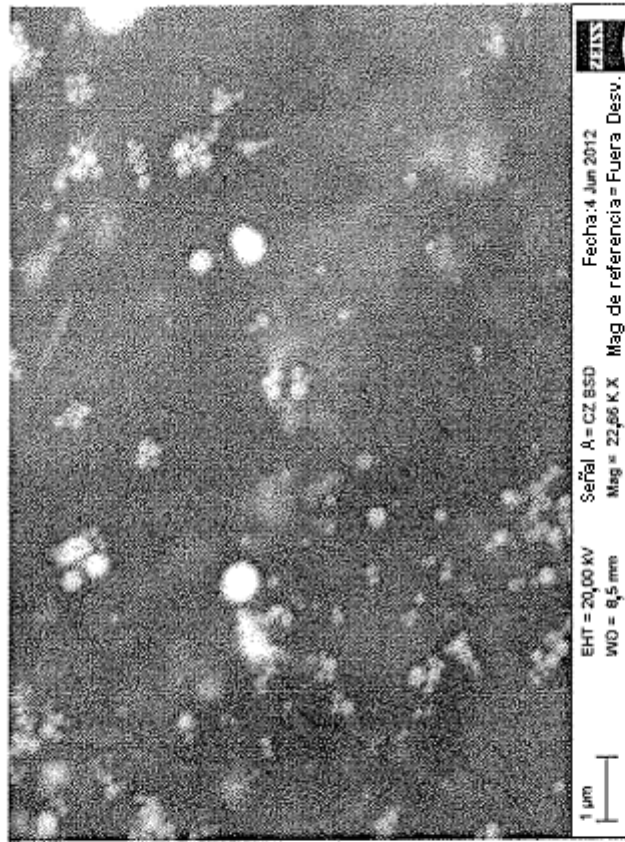


Fig. 1

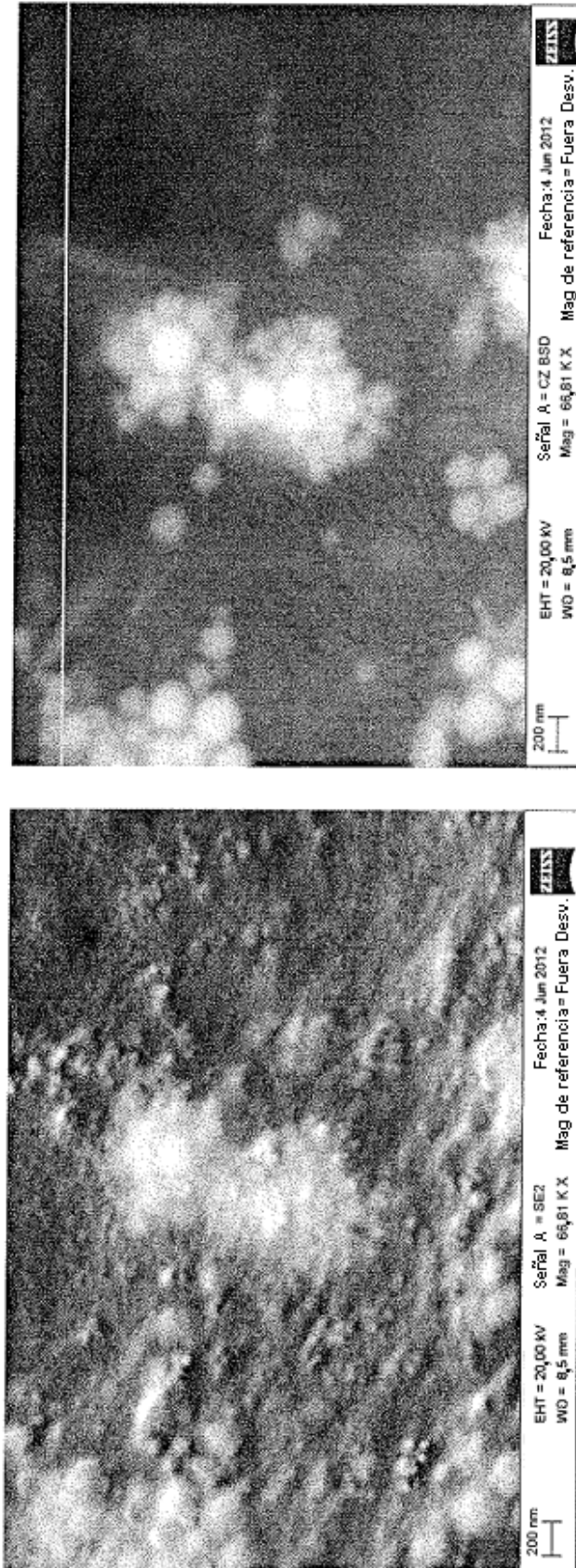


Fig. 2

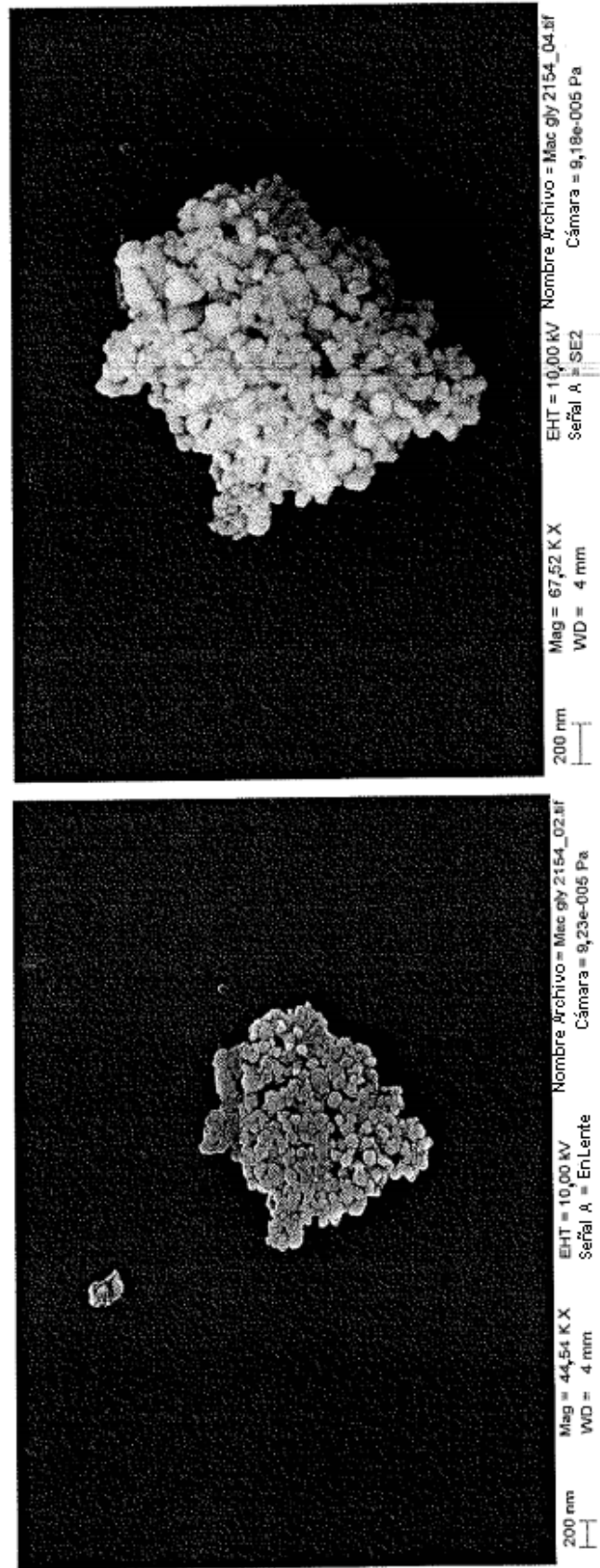


Fig. 3