

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 777**

51 Int. Cl.:

H01F 1/00 (2006.01)

H01F 1/44 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

B22F 9/28 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

B82Y 25/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2016 PCT/FI2016/050658**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17051075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2016 E 16782083 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3353796**

54 Título: **Nanopartículas magnéticas funcionalizadas y un método para la preparación de las mismas**

30 Prioridad:

23.09.2015 FI 20155680

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

18.06.2020

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**HESAMPOUR, MEHRDAD;
KYLÖNEN, LASSE;
AUVINEN, ARI y
ANGHELESCU-HAKALA, ADINA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 767 777 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

Nanopartículas magnéticas funcionalizadas y un método para la preparación de las mismas

Campo

- 5 La presente descripción se refiere a nanopartículas magnéticas que son funcionalizadas para ser altamente dispersables en el agua, y a un método para la preparación de las mismas. Estas nanopartículas son adecuadas para el uso en el tratamiento de aguas, en particular, en procedimientos osmóticos.

Antecedentes de la técnica

Puede obtenerse agua purificada a partir de agua impura por procedimientos de separación osmótica. La ósmosis es el movimiento de un disolvente a través de una membrana semipermeable hacia una concentración más alta de soluto.

- 10 La ósmosis puede usarse directamente para conseguir la separación de agua de una disolución que contiene solutos no deseados tales como impurezas. La ósmosis directa (FO) es un procedimiento osmótico que, como la ósmosis inversa (RO), usa una membrana semipermeable para efectuar la separación de agua de solutos disueltos. La fuerza impulsora en FO es un gradiente de presión osmótica, de tal modo que se usa una disolución "extractora" de alta concentración en relación con la de la disolución de alimentación, para inducir un flujo neto de agua a través de la membrana hacia la disolución extractora, separando eficazmente así el agua de alimentación de sus solutos. En 15 contraste, el procedimiento de ósmosis inversa usa presión hidráulica como fuerza impulsora para la separación, que sirve para contrarrestar el gradiente de presión osmótica que favorecería de lo contrario el flujo de agua desde el permeado hacia la alimentación. En FO la disolución extractora diluida puede usarse como tal o enviarse a un procedimiento de separación secundario para la retirada del soluto extractor.

- 20 La ósmosis directa es un área de investigación en desarrollo, que se centra en aplicaciones en desalinización, purificación de aguas, tratamiento de aguas y similares. Un área de investigación en FO y regeneración de disoluciones extractoras implica la retirada directa de solutos extractores por medio de p.ej. un campo magnético. Se suspenden en disolución partículas magnéticas pequeñas de nanoescala, es decir, nanopartículas magnéticas (MNP), creando una presión osmótica suficiente para la separación de agua de una alimentación diluida. Una vez que la disolución 25 extractora que contiene estas partículas ha sido diluida por el flujo de agua de FO, pueden ser separadas de esa disolución mediante el uso de un imán.

- A fin de aumentar la dispersabilidad de las MNPs, las superficies de las mismas pueden ser modificadas por funcionalización. Las MNPs hidrófilas actuales para uso en ósmosis directa se preparan a menudo usando un método de descomposición térmica que requiere temperatura elevada. Además, los métodos disponibles implican típicamente 30 la utilización de disolventes orgánicos de alto punto de ebullición.

- Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO2011/099941 describe una nanopartícula magnética hidrófila que incluye un núcleo magnético compuesto de MFe_2O_4 o Fe_2O_3 y una pluralidad de polímeros hidrófilos unidos covalentemente al núcleo magnético. Los polímeros hidrófilos preferidos son diácidos de poli(etilenglicol), ácidos poliacrílicos, poli(estireno)-bloque-poli(ácido acrílico)s, poli(ácido acrílico-co-maleico)s, poli(acrilamida-co-ácido 35 acrílico)s y poli(acetato de vinilo-co-ácido crotonico)s. Las nanopartículas magnéticas hidrófilas se preparan haciendo pasar un gas inerte a un disolvente orgánico hidrófilo que contiene una sal de hierro que contiene oxígeno y un polímero hidrófilo. El disolvente orgánico tiene un punto de ebullición de 150 °C o superior. El disolvente se calienta hasta una temperatura de 150 °C - 500 °C para obtener nanopartículas magnéticas hidrófilas. La nanopartícula magnética hidrófila tiene un valor de flujo de agua de 8-40 l/m²h que disminuye 10 % o menos después del uso como soluto extractor. 40

Un problema principal en las disoluciones extractoras a base de nanopartículas magnéticas existentes es el gran consumo de energía en la tecnología de ósmosis directa debido a la preparación de nanopartículas magnéticas hidrófilas adecuadas.

- 45 Hay varias publicaciones que describen métodos para la preparación de MNPs hidrófilas para uso como solutos en base a técnicas de descomposición térmica que implican temperaturas elevadas y disolventes orgánicos de alto punto de ebullición. De manera similar, están disponibles publicaciones que describen el uso de métodos de co-precipitación mediante un álcali a temperaturas elevadas.

Los inconvenientes en ambos de estos métodos son el alto consumo de energía y la utilización de disolventes orgánicos.

- 50 Por lo tanto, hay una necesidad de un método que venza estas desventajas para hacer a la ósmosis directa una tecnología competitiva y atractiva para el uso en p.ej. purificación de aguas.

Compendio de la presente descripción

Un objeto de la presente descripción es proporcionar nanopartículas magnéticas altamente hidrófilas y un método para la preparación de las mismas.

Otro objeto de la presente descripción es proporcionar un método para fabricar nanopartículas magnéticas altamente hidrófilas que puedan ser regeneradas fácilmente sin un tratamiento de calor intensivo.

Aún, otro objeto de la presente descripción es proporcionar nanopartículas magnéticas altamente hidrófilas que puedan ser separadas eficazmente a temperaturas bajas.

5 Estos objetos se logran con el método y producto descritos por las reivindicaciones independientes.

El método típico según la invención para fabricar una nanopartícula magnética revestida funcionalizada covalentemente, que incluye formar una corteza de una capa de revestimiento de un polímero hidrófilo por encima de un núcleo metálico magnético revestido con un revestimiento de carbono, que comprende las etapas de

10 (i) proporcionar una partícula que comprende un núcleo metálico magnético revestido con un revestimiento de carbono, y

(ii) someter la superficie de la partícula de la etapa (i) a funcionalización covalente generando grupos amino reactivos sobre dicha superficie por medio de química de diazonio, y

(iii) llevar a cabo una unión irreversible de un iniciador de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) sobre la superficie obtenida de la etapa (ii), y

15 (iv) formar una capa de un polímero hidrófilo sobre la superficie obtenida de la etapa (iii) mediante una reacción de polimerización por radicales con transferencia de átomos iniciada por superficie (SI-ATRP) con un monómero que comprende N-isopropilacrilamida (NIPAM).

20 Las nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente típicas comprenden un núcleo metálico magnético, un revestimiento de carbono sobre dicho núcleo, y una corteza de una capa de revestimiento de un polímero de poli(N-isopropilacrilamina) (PNIPAM) hidrófilo. Preferiblemente, las partículas se fabrican por el método según la invención.

Las reivindicaciones dependientes describen algunas de las realizaciones preferidas.

25 En un aspecto la presente descripción proporciona un método para fabricar nanopartículas magnéticas revestidas. Estas nanopartículas están funcionalizadas covalentemente, y la estructura de las mismas incluye una corteza de una capa de revestimiento de un polímero hidrófilo formada por encima de un núcleo metálico magnético que está revestido con un revestimiento de carbono. El método para fabricar estas nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente comprende las etapas de proporcionar primero una partícula que comprende un núcleo metálico magnético que está revestido con un revestimiento de carbono. En segundo lugar, la superficie de esta partícula se somete a funcionalización covalente, lo que se consigue generando grupos amino reactivos sobre dicha superficie usando química de diazonio. La tercera etapa implica llevar a cabo una unión irreversible de un iniciador sobre la superficie, tal como un iniciador de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP). Y finalmente, se forma una capa de un polímero hidrófilo sobre la superficie por una reacción de polimerización por radicales con transferencia de átomos iniciada por superficie (SI-ATRP) con un monómero.

35 En otro aspecto, se proporcionan nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente que comprenden un núcleo metálico magnético, un revestimiento de carbono sobre dicho núcleo, y una corteza de una capa de revestimiento de un polímero hidrófilo sobre el mismo. Estas nanopartículas se obtienen preferiblemente por el método descrito anteriormente.

Aún, en un aspecto adicional la presente descripción proporciona el uso de las nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente de la presente descripción para el tratamiento de aguas.

40 El método de la presente descripción permite la funcionalización de nanopartículas magnéticas con un polímero hidrófilo, preferiblemente poli(N-isopropilacrilamina) (PNIPAM), de una manera controlada.

45 Las nanopartículas metálicas magnéticas obtenidas por el método de la presente descripción tienen una magnetización de saturación significativamente más alta que p.ej. los óxidos usados típicamente. Por lo tanto, la separación de las partículas es rápida y eficaz en presencia de un campo magnético. El área de superficie específica, así como la movilidad de las partículas, es alta debido a su tamaño extremadamente pequeño. Un revestimiento de carbono grafitico fino, tal como de 2 a 5 nm, permite la funcionalización covalente de las partículas. Debido al revestimiento, las partículas metálicas son estables en un intervalo de pH amplio, a una temperatura alta, tal como a una temperatura por encima de 200 °C, y en la mayoría de los disolventes.

50 El uso de disolventes orgánicos no es necesario en el método de la presente descripción. Las reacciones pueden tener lugar en un disolvente acuoso, tal como agua.

Además, el método de la presente descripción no requiere el uso de descomposición térmica ni temperaturas elevadas. Se obtienen considerables ahorros de energía, ya que la funcionalización puede tener lugar a baja temperatura.

Se proporcionan nuevas alternativas para la disolución extractora mediante el uso de las nanopartículas magnéticas de la presente descripción, que pueden ser generadas fácilmente sin un tratamiento de calor intensivo aplicando un campo magnético externo.

5 Las nanopartículas magnéticas funcionalizadas de la presente descripción tienen una superficie hidrófila y una alta relación de área de superficie a volumen. Por lo tanto, puede generarse una alta presión osmótica, debido a la afinidad a las moléculas de agua y al pequeño tamaño. Además, la funcionalización covalente de las superficies de las nanopartículas magnéticas con cadenas de polímero cortas aumenta su estabilidad química e impide su agregación. La agregación reducida mejora la eficacia de las nanopartículas magnéticas funcionalizadas como disolución extractora en la técnica de ósmosis directa.

10 **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 representa imágenes TEM de nanopartículas magnéticas de cobalto revestidas con carbono según la presente descripción.

La Figura 2 muestra la estabilidad de dispersiones en agua de nanopartículas funcionalizadas según la presente descripción.

15 La Figura 3 muestra la estabilidad de dispersiones en agua de nanopartículas funcionalizadas según la presente descripción después de la inicialización.

La Figura 4 muestra resultados de cribado de la temperatura crítica inferior de disolución (LCST) para MNPs funcionalizadas con poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) según la presente descripción.

Descripción detallada de la descripción

20 En el método de la presente descripción se funcionalizan nanopartículas magnéticas (MNPs) con un polímero de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) hidrófilo. El método de preparación implica el revestimiento de las nanopartículas primero con una capa de revestimiento, tal como carbono. Las nanopartículas revestidas son expuestas posteriormente a funcionalización covalente con un polímero.

25 La funcionalización covalente se realiza usando una técnica de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP). Para poder usar la ATRP, se necesita formar un iniciador de ATRP sobre la superficie. Esto es habilitado funcionalizando covalentemente primero la superficie de las nanopartículas metálicas magnéticas revestidas con carbono mediante química de diazonio.

Las etapas del procedimiento aplicado se describen y discuten en detalle en los siguientes párrafos.

30 En una realización las reacciones de las etapas de funcionalización covalente, iniciación y ATRP tienen lugar en un disolvente acuoso.

Preparación de nanopartículas metálicas revestidas con carbono

En el método de la presente descripción, se preparan primero por revestimiento con carbono nanopartículas metálicas magnéticas revestidas usadas como soportes magnéticos para el polímero hidrófilamente activo.

35 En una realización el núcleo metálico magnético se prepara por un método de reducción con hidrógeno, preferiblemente por reducción con hidrógeno de haluros metálicos, tales como cloruros.

40 En el método de reducción con hidrógeno el revestimiento de carbono se prepara alimentando un polvo de un haluro metálico en una columna de evaporación calentada que incluye un material interno inerte para la potenciación de la superficie de reacción. El precursor en polvo es llevado por un flujo de gas inerte a una zona de reacción de la columna de evaporación, a la que se añade hidrógeno. El revestimiento de carbono se forma introduciendo un gas adecuado adicional que contiene carbono en este reactor.

45 En una realización se aplica un reactor de cuarzo de una sola pieza que comprende la columna de evaporación. El polvo del precursor metálico, tal como CoCl_2 , es alimentado por un alimentador de polvos a la columna de evaporación calentada compuesta de gránulos de alúmina porosa. La temperatura de la columna se elige para cumplir con los requisitos del polvo de metal usado. Por ejemplo, para polvo de CoCl_2 , 800 °C es una temperatura adecuada. El precursor metálico evaporado es llevado junto con un flujo de gas nitrógeno a la zona de reacción del reactor. El uso de la columna de evaporación maximiza el área de evaporación del precursor. El revestimiento de carbono sobre las nanopartículas metálicas, tales como nanopartículas de cobalto, se obtiene alimentando una mezcla de gas eteno-nitrógeno a la zona de reacción junto con hidrógeno. Cuando se usa Co la temperatura en la zona de reacción es aproximadamente 950 °C. El eteno se descompone en metano (CH_4), etano (C_2H_6) y carbono (C) en la zona de reacción del reactor. La reacción es preferiblemente incompleta, y 50 % en moles o más del eteno alimentado permanece sin reaccionar. La superficie metálica de las nanopartículas metálicas magnéticas cataliza la reacción de descomposición del eteno y la formación de la capa de carbono. El revestimiento de carbono formado suprime el crecimiento adicional de las nanopartículas metálicas magnéticas, y ayuda a controlar el diámetro medio de las

nanopartículas de núcleo formadas. Después de la zona de reacción, el flujo de gas de eteno-nitrógeno es inactivado purgando el reactor con gas nitrógeno a temperatura ambiente. Al final de la línea del reactor las nanopartículas metálicas revestidas con carbono son recogidas en bolsas de filtro de PTFE.

5 En una realización el gas que contiene carbono se selecciona de un amplio intervalo de hidrocarburos simples, preferiblemente de alcanos, alquenos o alquinos, a condición de que sean gaseosos a temperatura ambiente. Lo más preferiblemente, el revestimiento de carbono se prepara por descomposición catalítica de eteno.

10 La concentración del gas que contiene carbono alimentado al reactor depende de la calidad y dimensiones deseadas de las nanopartículas. Puede usarse para adaptar las nanopartículas. Preferiblemente, la cantidad del gas que contiene carbono en la zona de reacción es de 0,05 a 2 % en volumen, más preferiblemente de 0,07 a 1,5 % en volumen, tal como de 0,09 a 1 % en volumen.

15 En una realización, se producen dos lotes de nanopartículas de Co revestidas con carbono. En el primer lote la concentración de eteno (C₂H₄) en la zona de reacción es 0,9 % en volumen. En el segundo lote la concentración es 0,09 % en volumen. El diámetro de las nanopartículas de Co se estima a partir de las imágenes de microscopía electrónica. La mediana del diámetro de las partículas primarias es aproximadamente 28 nm con la concentración de eteno más alta y aproximadamente 97 nm con la concentración de eteno más baja.

20 En una realización el revestimiento de carbono es un revestimiento de carbono grafitico. Preferiblemente, el espesor del revestimiento de carbono grafitico es de 2 a 5 nm, más preferiblemente de 3 a 4 nm. El carbono grafitico permite la funcionalización covalente de las partículas, impidiendo así la pérdida de ligandos. Debido al revestimiento, las partículas metálicas son estables en un intervalo de pH amplio, a alta temperatura, preferiblemente al menos por encima de 200 °C, y en la mayoría de los disolventes.

Las nanopartículas metálicas magnéticas revestidas con carbono tienen la ventaja de proporcionar una área de superficie grande para modificaciones superficiales posteriores y una fácil separación para la aplicación final.

En una realización las nanopartículas metálicas magnéticas usadas como partículas de núcleo son preferiblemente nanopartículas metálicas ferromagnéticas.

25 En una realización el núcleo metálico magnético de las nanopartículas revestidas comprende cobalto, níquel, hierro o cualquier mezcla de los mismos. Los metales ferromagnéticos ofrecen propiedades magnéticas al menos tres veces más altas que las ferritas, lo que permite una separación rápida de las partículas incluso de volúmenes grandes de líquido. Las concentraciones adecuadas del precursor para estos metales necesitan ser determinadas experimentalmente para cada metal por separado, ya que son dependientes de las propiedades del precursor del metal.

30 En una realización, las nanopartículas metálicas comprenden hierro. El uso de hierro es ventajoso debido a su bajo precio y buena disponibilidad. Además, la reacción del precursor de carbono en la superficie de las partículas de hierro es mucho más rápida que p.ej. en el cobalto.

35 En otra realización, las nanopartículas metálicas comprenden cobalto. Los precursores de cobalto tienen, en particular, una velocidad de reacción rápida, que da como resultado un tamaño de partícula pequeño.

En otra realización, las nanopartículas metálicas comprenden níquel, que proporciona una alternativa claramente más asequible al cobalto.

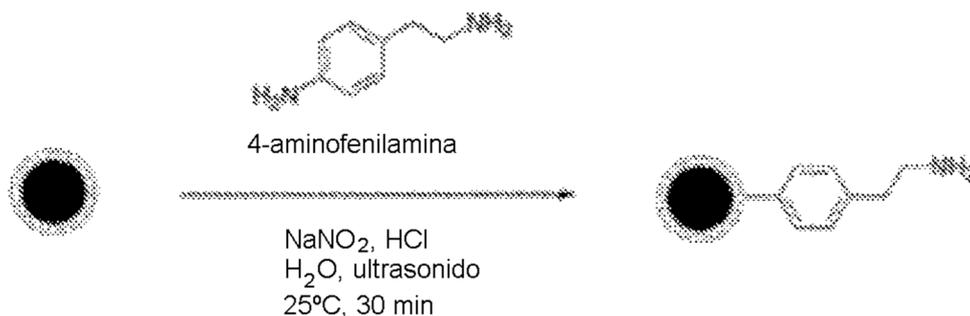
Los precursores para las partículas de núcleo metálicas magnéticas comprenden preferiblemente cloruros de los metales preferidos, tales como CoCl₂, FeCl₂, FeCl₃ y NiCl₂.

40 En una realización el diámetro de partícula primaria medio numérico de dichas partículas es de 20 a 150 nm, preferiblemente de 25 a 100 nm.

Funcionalización covalente de nanopartículas metálicas magnéticas revestidas con carbono por química de diazonio

45 Por química de diazonio se quieren decir las reacciones químicas que implican un compuesto de diazonio. Los compuestos de diazonio son un grupo grande de compuestos orgánicos con la fórmula general R-N≡N⁺ X⁻, donde R puede ser cualquier residuo orgánico tal como alquilo o arilo y X es un anión inorgánico u orgánico tal como un halógeno.

50 Después de revestir con carbono las nanopartículas metálicas magnéticas, las nanopartículas según la presente descripción se funcionalizan covalentemente por química de diazonio, lo que permite una unión irreversible de un polímero como se representa mediante el siguiente esquema de reacción, ilustrado aplicando 4-aminofenilamina como compuesto de ejemplo:



Funcionalizar covalentemente las nanopartículas magnéticas revestidas con carbono por química de diazonio genera grupos amino reactivos que permiten la unión irreversible de un iniciador de ATRP.

5 En una realización de la presente descripción, la unión covalente de la amina adecuada, tal como 4-aminofenilamina, se realiza por química de diazonio para nanopartículas de metal, tal como Co, revestidas con carbono.

El producto de la reacción se confirma midiendo los picos relevantes usando espectroscopía de infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR).

10 En una realización de la presente descripción el espectro FTIR de la nanopartícula metálica funcionalizada covalentemente revestida con carbono después de la reacción de diazonio exhibe los siguientes picos de absorción característicos: aproximadamente 1.631 cm⁻¹ (absorción de N-H), aproximadamente 1.380 cm⁻¹ (absorción de C-N), aproximadamente 823 cm⁻¹ (anillo aromático).

15 En el método según la presente descripción, las MNPs se dispersan en agua destilada usando un baño ultrasónico. Se prepara una mezcla de una amina adecuada, tal como 4-aminofenilamina, agua destilada y un ácido, tal como ácido clorhídrico. La mezcla se añade a la dispersión de MNPs bajo sonicación. Se añade lentamente una disolución acuosa fría de una sal de nitrato, tal como nitrito de sodio, NaNO₂, a la mezcla de MNPs y la amina, generando así iones de diazonio. El tiempo de reacción es preferiblemente menos que 1 h, más preferiblemente menos que 45 min, tal como 30 min. Puede observarse formación de gas.

20 Después de la reacción, las MNPs pueden ser separadas por decantación magnética. Las MNPs separadas se purifican por lavado, preferiblemente mediante agua, etanol, acetato de etilo y acetona, seguido de sonicación. Finalmente, las muestras se secan, preferiblemente en un desecador de vacío.

El rendimiento de la reacción es 50 % o más, preferiblemente 55 % o más, más preferiblemente más que 60 %. El rendimiento de la reacción se calculó dividiendo la cantidad del producto final por la suma de la cantidad de los reactivos usados, a saber

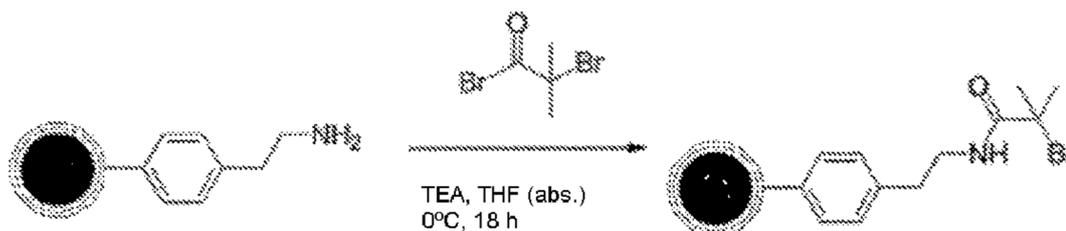
$$\text{Rendimiento} = m_{\text{producto}} \times 100 / (m_{\text{MNP}} + m_{\text{amina}})$$

25 La eficacia de la recuperación puede ser potenciada recuperando el producto múltiples veces. La eficacia global para el producto final es al menos 90 %, preferiblemente incluso por encima de 90 %.

El grupo amina generado forma un compuesto intermedio superficial atractivo para la formación del iniciador de ATRP.

Unión covalente del iniciador de ATRP

30 En una realización, el haluro precursor del iniciador de ATRP, tal como bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, se une covalentemente en la superficie de la nanopartícula magnética funcionalizada con amino formada previamente mediante una reacción de amidación, a saber



35 En esta reacción las MNPs con grupo amino se dispersan en un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano en atmósfera de nitrógeno y sonicación. La temperatura de la reacción es mantenida en aproximadamente cero con mezcla constante. El haluro se añade con un disolvente de amina, tal como tetrahidroamina, y la mezcla de reacción se mezcla durante varias horas, tal como 18 h, antes de la separación de las MNPs.

En la presente descripción el precursor del iniciador preferido se selecciona del grupo que consiste en bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, 2-bromobutirato, 2-bromopropionato de etilo y cloruro de 2-cloropropionilo.

5 En una realización el bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo es un precursor del iniciador preferido, dado que produce radicales iniciadores más rápido que el 2-bromobutirato y el 2-bromopropionato de etilo, debido a una mejor estabilización de los radicales generados después de la etapa de abstracción del halógeno. Además, el enlace C-Br es más débil que el C-Cl para sufrir la escisión homolítica. Por lo tanto, el iniciador preferido seleccionado es también más eficaz que p.ej. el cloruro de 2-cloropropionilo.

10 Lo más preferiblemente, el iniciador es el producto de reacción de 4-aminofenilamina que se une covalentemente a la superficie de la MNP para la generación de grupos amino reactivos que permiten una unión irreversible del iniciador. Una iniciación rápida asegura la consistencia del número de cadenas propagantes, conduciendo a distribuciones de peso molecular estrechas. La forma o estructura del iniciador determina típicamente la arquitectura del polímero hidrófilo.

El rendimiento de la reacción puede calcularse dividiendo la cantidad del producto final por la suma de la cantidad de los reactivos usados:

$$15 \quad \text{Rendimiento} = m_{\text{producto}} \times 100 / (m_{\text{MNP func. con amino}} + m_{\text{iniciador de ATRP}})$$

El rendimiento de la reacción es al menos 80 %.

El producto de reacción de la iniciación covalente se confirma midiendo los picos relevantes usando espectroscopía de infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR).

20 En una realización de la presente descripción el espectro FTIR de la nanopartícula metálica funcionalizada covalentemente revestida con carbono después de la reacción de diazonio y la unión covalente del iniciador de ATRP, bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, exhibe los siguientes picos de absorción característicos: aproximadamente 1.633 cm⁻¹, aproximadamente 1.384 cm⁻¹, aproximadamente 1.210 cm⁻¹, aproximadamente 1.151 cm⁻¹ y aproximadamente 807 cm⁻¹.

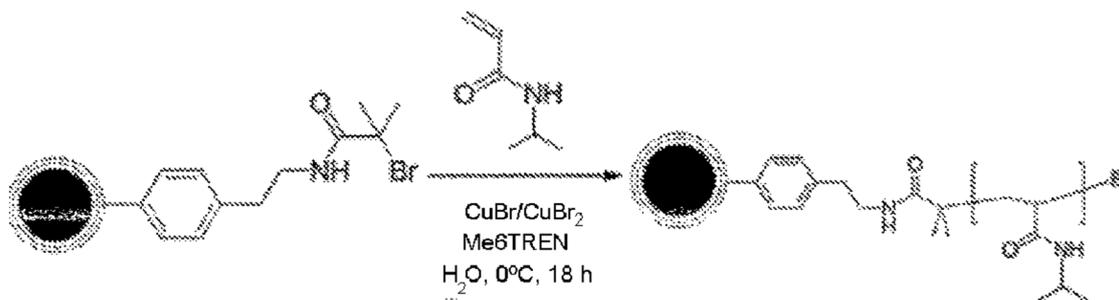
Posteriormente, la superficie de la nanopartícula está lista para ser sometida a la polimerización ATRP.

25 Polimerización ATRP de un monómero hidrófilo

30 La polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) es una desactivación reversible por polimerización con transferencia de átomos basada en establecer un equilibrio dinámico rápido entre una especie activa y otra inactiva. Como define la IUPAC, la ATRP es una polimerización por radicales con desactivación reversible controlada en la que la desactivación de los radicales implica una transferencia de átomos reversible o una transferencia de grupos reversible catalizada habitualmente, aunque no exclusivamente, por complejos de metales de transición. De manera general, es un medio para formar un enlace carbono-carbono mediante un proceso redox reversible catalizado por un complejo de un metal de transición, que tiene lugar con una abstracción concurrente de un átomo de halógeno de la especie inactiva. Como el nombre implica, la etapa de transferencia de átomos es la etapa clave en la reacción, responsable de un crecimiento uniforme de las cadenas del polímero.

35 Por SI-ATRP se quiere decir una reacción ATRP asistida por superficie en donde el catalizador o el iniciador está unido a una superficie.

40 En la presente descripción un iniciador de ATRP preferido, tal como bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, contiene un enlace C-haluro, tal como un enlace C-Br, que es escindido homolíticamente y reversiblemente, generando especies radicales activas para una polimerización por radicales controlada. La polimerización ATRP de un polímero termosensible, tal como poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), a partir del monómero de NIPAM en la superficie de las nanopartículas magnéticas de cobalto revestidas con carbono tiene lugar como sigue:



El método "injerto desde" es la manera más prometedora para la preparación de materiales de núcleo/corteza bien definidos. En el método "injerto desde", la cadena principal macromolecular se modifica químicamente a fin de

introducir sitios activos capaces de iniciar la funcionalidad. Los sitios iniciadores pueden ser incorporados por copolimerización, pueden ser incorporados en una reacción de post-polimerización, o pueden ser ya una parte del polímero. Si el número de sitios activos a lo largo de la cadena principal participa en la formación de una rama, entonces el número de cadenas injertadas a la macromolécula puede ser controlado por el número de sitios activos.

Si bien el número de cadenas injertadas puede ser controlado, puede haber una diferencia en las longitudes de cada cadena injertada, debido a efectos de impedimento cinético y estérico. Se han realizado reacciones de "injerto desde" a partir de polietileno, poli(cloruro de vinilo) y poliisobutileno. Se han usado diferentes técnicas, tales como injerto aniónico, injerto catiónico, ATRP y polimerización por radicales libres en la síntesis de injerto desde copolímeros.

Usando polimerización por radicales con transferencia de átomos iniciada por superficie (SI-ATRP), pueden enlazarse covalentemente a la superficie de las nanopartículas magnéticas "cepillos" de polímeros lineales con baja polidispersidad y poca afinidad a reacciones secundarias.

Como se describió anteriormente, hay cuatro componentes variables importantes en el método ATRP, a saber, el monómero, iniciador, catalizador y disolvente. La ATRP conduce sucesivamente a polímeros de peso molecular medio numérico alto y a un índice de polidispersidad estrecho cuando la concentración del radical propagante equilibra la velocidad de terminación de radicales. La velocidad de propagación es única para cada monómero individual. Por lo tanto, es importante que los otros componentes de la polimerización, iniciador, catalizadores, ligandos y disolventes, sean optimizados a fin de que la concentración de la especie inactiva sea mayor que la concentración del radical propagante y sin embargo no demasiado grande para ralentizar o detener la reacción.

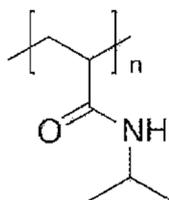
En una realización el monómero puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido acrílico (AA), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (PAMPSA), N-isopropilacrilamida (NIPAM), ácido metacrílico (MAA) y acrilamida (AM) y mezclas de los mismos. El uso de AA y MAA requiere la polimerización de monómeros protegidos seguido de una etapa de desprotección, en comparación con el uso de PAMPSA, NIPAM o AM. La polimerización de AM en condiciones de ATRP típicas muestra una constante de equilibrio de ATRP más baja en comparación con los otros monómeros. NIPAM proporciona una hidrofiliidad y termosensibilidad particularmente buenas, y el uso de la misma en las MNPs correspondientes impide la agregación, proporciona un efecto positivo sobre el rendimiento de la disolución extractora en FO, y ayuda a la regeneración de las MNPs cuando se aplica un campo magnético externo debido a un cambio en la conformación del polímero con la temperatura.

En una realización preferida el monómero en la presente descripción el monómero es un monómero termosensible, tal como N-isopropilacrilamida (NIPAM). Preferiblemente, el monómero es un monómero termosensible que tiene una temperatura crítica baja de disolución (LCST), tal como por debajo de 35 °C.

En otra realización el monómero en la presente descripción el monómero es un polielectrolito, tal como poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) (PAMPSA).

Cuando se polimeriza, NIPAM produce un polímero que es hidrófilo y termosensible, y puede obtenerse por ATRP sin la etapa de desprotección. Por otra parte, PAMPSA es un polielectrolito aniónico fuerte sin sensibilidad al pH.

Lo más preferiblemente, el monómero comprende N-isopropilacrilamida (NIPAM). Cuando está polimerizado, la poli(N-isopropilacrilamida), PNIPAM, tiene sustituyentes que pueden estabilizar eficazmente los radicales propagantes. El PNIPAM es un hidrogel sensible al pH y termosensible, que tiene la siguiente estructura:



En disoluciones diluidas, sufre una transición espiral a glóbulo. El PNIPAM posee una solubilidad inversa tras un calentamiento. Cambia su hidrofiliidad e hidrofobicidad abruptamente en su temperatura crítica inferior de disolución (LCST). A temperaturas más bajas el PNIPAM se ordena a sí mismo en disolución, a fin de unirse por enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua ya dispuestas. Las moléculas de agua deben reorientarse alrededor de las regiones no polares del PNIPAM, lo que da como resultado una entropía disminuida. A temperaturas más bajas, tales como la temperatura ambiente, el término de entalpía negativa de efectos de uniones por enlaces de hidrógeno domina la energía libre de Gibbs, causando que el PNIPAM absorba agua y se disuelva en la disolución. A temperaturas más altas, el término de entropía domina, causando que el PNIPAM libere agua y se separe en fases.

El polímero termosensible preferido, en particular, PNIPAM, tiene una temperatura crítica inferior de disolución (LCST) reversible a 32 °C. A esta temperatura tiene lugar una transición de fases de un estado hidratado hinchado a un estado deshidratado encogido. Este comportamiento es particularmente favorable para una separación eficaz de las nanopartículas magnéticas usando imanes permanentes.

El número de cadenas de polímero crecientes es determinado por el iniciador.

El catalizador metálico es un componente importante de la ATRP, porque determina la constante de equilibrio entre la especie activa y la inactiva. Este equilibrio determina la velocidad de polimerización. Una constante de equilibrio demasiado pequeña puede inhibir o ralentizar la polimerización, mientras que una constante de equilibrio demasiado grande conduce a una alta distribución de longitudes de cadena.

- 5 Hay varios requisitos para el catalizador metálico. Se necesita que haya dos estados de oxidación accesibles que estén separados por un electrón, el centro metálico necesita tener una afinidad razonable por los halógenos, la esfera de coordinación del metal necesita ser expandible cuando se oxida para poder albergar al halógeno, y el catalizador de metal de transición no debe conducir a reacciones secundarias significativas, tales como acoplamiento irreversible con los radicales propagantes y terminación catalítica de radicales.

- 10 En una realización el catalizador de metal comprende Cu, Ni, Ru, Pd, Rh o Re. Preferiblemente, el catalizador de metal es Cu, dado que es superior en términos de versatilidad, es decir, actividad y selectividad, coste y alta velocidad de polimerización, a la vez que mantiene aún un buen control global.

- 15 El sistema catalítico metálico aplicado incluye preferiblemente un ligando basado en nitrógeno, tal como tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me6TREN), tanto como agente reductor como ligando para la polimerización por radicales con transferencia de átomos. El ligando tetradentado ramificado seleccionado, Me6TREN, proporciona el catalizador de ATRP más fuertemente reductor. El CuBr₂/Me6TREN es aproximadamente 10.000 veces más eficaz que complejos que implican p.ej. ligandos de bipyridilo, y se requieren concentraciones más bajas.

- 20 Lo más preferiblemente, el cobre está en la forma de CuBr/CuBr₂ como catalizador, y en particular, se usa bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo como iniciador. El sistema catalítico (CuBr₂/Me6TREN), de actividad notablemente alta, permite la polimerización a temperatura ambiente, y las reacciones de terminación de birradicales son bajas.

En una realización el disolvente para ser usado en la ATRP de la presente descripción se selecciona de tolueno, 1,4-dioxano, xileno, anisol, DMF, DMSO, agua, metanol o acetonitrilo. Lo más preferiblemente, el disolvente es agua, debido a las crecientes preocupaciones medioambientales y la ausencia de compuestos orgánicos volátiles.

- 25 En una realización la ATRP del monómero es iniciada por un sistema catalítico adecuado al mismo. El sistema catalítico se desgasifica mediante un gas inerte, tal como nitrógeno. Se añade el ligando adicional y, posteriormente, la MNP, que incluye el iniciador. La temperatura de la mezcla de reacción está por debajo de 10 °C, preferiblemente por debajo de 5 °C, lo más preferiblemente a aproximadamente cero. La reacción tiene lugar en aproximadamente menos que un día, preferiblemente menos que 20 h. La polimerización se termina exponiendo la mezcla de reacción al aire. El producto puede ser separado, lavado y secado.

- 30 El rendimiento de la reacción se calcula dividiendo la cantidad del producto final por la suma de la cantidad de los reactivos usados:

$$\text{Rendimiento} = m_{\text{producto}} \times 100 / (m_{\text{inic. ATRP-MNP}} + m_{\text{MONÓMERO}})$$

El rendimiento de la reacción es 50 % o más. Una decantación magnética adicional mejora la recuperación del producto final y por lo tanto aumenta el rendimiento total de la reacción adicionalmente.

- 35 El enlace exitoso del polímero puede ser confirmado por espectroscopía FTIR.

En una realización en donde se funcionalizan covalentemente nanopartículas de cobalto magnéticas revestidas con carbono mediante 4-aminofenilamina, en donde el iniciador de ATRP es bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo y en donde se usa NIPAM como monómero, el espectro de FTIR revela bandas de absorción de amida C=O: 1.636 cm⁻¹ y N-H: 1.555 cm⁻¹.

- 40 El producto de MNP modificado hidrófilamente final obtenido puede ser separado fácilmente después del uso de un medio dispersante, tal como una disolución extractora, por medio de un imán permanente.

En una realización se usa un imán permanente para la separación de las nanopartículas metálicas magnéticas. Preferiblemente, el imán permanente comprende imanes permanentes a base de neodimio.

- 45 En una realización las nanopartículas metálicas magnéticas son separadas por decantación magnética usando un imán permanente a base de neodimio. La decantación magnética se repite preferiblemente al menos dos veces a fin de asegurar la separación cuantitativa de las MNPs funcionalizadas.

En aún otra realización el imán usado para la separación puede usarse además para prensar el exceso de agua de las partículas.

- 50 Como segundo aspecto, la presente descripción proporciona nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente, que comprenden un núcleo metálico magnético, un revestimiento de carbono sobre dicho núcleo, y una corteza de una capa de revestimiento de un polímero hidrófilo. Preferiblemente, las nanopartículas se fabrican como se describió anteriormente, y tienen los mismos rasgos caracterizantes de producto. Según una realización preferida, las nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente comprenden un núcleo metálico

magnético, un revestimiento de carbono sobre dicho núcleo, y una corteza de una capa de revestimiento de un polímero de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) hidrófilo.

Como tercer aspecto, la presente descripción proporciona el uso de las nanopartículas metálicas magnéticas producidas para el tratamiento de agua impura o aguas residuales.

- 5 En una realización las nanopartículas magnéticas revestidas de la presente descripción se usan para purificar agua o aguas residuales, especialmente para la retirada de impurezas de las mismas.

En una realización las nanopartículas magnéticas revestidas de la presente descripción se usan para el tratamiento de agua impura en un procedimiento basado en ósmosis.

- 10 En una realización las nanopartículas magnéticas revestidas de la presente descripción se usan en una disolución extractora para ósmosis, en particular, la técnica de ósmosis directa (FO).

La estabilidad de las nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente de la presente descripción en dispersiones acuosas depende de la cantidad de polímero hidrófilo unido sobre las nanopartículas metálicas.

- 15 En una realización las dispersiones acuosas basadas en MNP-PNIPAM que contienen una cantidad aumentada de PNIPAM, tal como de 1,9 a 2,1 mmol de PNIPAM / g de MNP, son estables durante al menos 1 h, preferiblemente al menos 10 h.

- 20 Sólo se observa una sedimentación parcial después de 15 h. La sedimentación observada de las partículas indica que las partículas están en una forma de aglomerados grandes dentro de la disolución. La estabilidad de la dispersión puede ser aumentada sustancialmente aplicando sonicación energética antes de la funcionalización de la superficie de carbono. La funcionalización y el posterior revestimiento con polímero impiden la formación de los aglomerados en una etapa tardía del procedimiento. La rotura de los aglomerados aumenta el área de superficie específica (SSA) de las partículas magnéticas, y permite por tanto aumentar la cantidad de polímero activo dentro del polvo.

Las nanopartículas pequeñas tienen también una movilidad mucho más alta en la disolución líquida, lo que mejora sustancialmente la eficacia de la recogida magnética, así como el tiempo requerido para la separación del material de la disolución.

- 25 En una realización, un cribado de la LCST por observación visual de la separación macroscópica de fases para dispersiones acuosas de MNP-PNIPAM indica que el valor de LCST está entre 30-35 °C. Si se eleva la temperatura a 40 °C las muestras de MNP-PNIPAM precipitan de las disoluciones acuosas.

- 30 La presión osmótica puede ser aumentada aumentando la carga de masa de las partículas en la disolución. Para aumentar la carga, las partículas deben estar bien dispersadas en la disolución, porque la estabilidad de la dispersión magnética disminuye con una masa de partículas creciente. Sin embargo, la eficacia de la recogida también aumenta con la carga, debido a las fuerzas magnéticas entre las partículas, mejorando el rendimiento global del sistema.

En una realización la presión osmótica es aumentada por funcionalización de las MNPs con cadenas de polímero más largas.

- 35 En una realización la presión osmótica es aumentada por funcionalización de las MNPs con una densidad de injerto más alta.

En una realización la presión osmótica es aumentada por funcionalización de las MNPs con cadenas de polímero más largas y una densidad de injerto más alta.

La densidad de injerto puede ser estimada a partir de un microanálisis elemental combinado con un análisis termogravimétrico.

- 40 El método de la presente descripción puede usarse además para la funcionalización de MNPs con polielectrolitos de una manera controlada. Pueden prepararse tipos variantes de estructuras con un buen potencial para la aplicación en disoluciones extractoras usando la misma química. Los ejemplos de los sistemas posibles comprenden MNP funcionalizada con poli(ácido acrílico) (MNP-PAA), MNP funcionalizada con poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) (PAMSA) (MNP-PAMPSA), MNP-PNIPAM-PAA o MNP-PNIPAM-PAMPSA.

- 45 En una realización la naturaleza magnética del polvo se aplica para aumentar la presión osmótica dentro del sistema. Usando un campo magnético las nanopartículas magnéticas son recogidas en la superficie de la membrana, aumentando la presión osmótica local en el sistema. Cuando el polímero activo se ha saturado con agua, la dirección del campo magnético es invertida y las partículas son retiradas de la superficie de la membrana.

- 50 Las nanopartículas metálicas magnéticas de la presente descripción pueden aplicarse además en otras tecnologías, tales como inmovilización de enzimas o procedimientos de concentración para materiales valiosos de disoluciones acuosas.

La presente descripción se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

5 Los materiales y equipos usados en la preparación de las nanopartículas metálicas magnéticas según la presente descripción comprendieron 4-aminofenilamina (Across, 95 %), nitrito de sodio (Fluka, ≥ 99 %), trimetilamina (Fluka, pureza ≥ 98 %), bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo (Alfa Aesar, 97 %), que se usaron para la funcionalización de MNPs con iniciador de ATRP como se recibieron. El bromuro de cobre (I) (Fluka, 98 %), bromuro de cobre (II) (Fluka, 99 %), tri(2-dimetilaminoetil)amina, Me6TREN, (Aldrich 97 %), N-isopropilacrilamida (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %) usados para la funcionalización de MNPs por polimerización por radicales con transferencia de átomos iniciada por superficie, se usaron como se recibieron.

10 Las reacciones sensibles al aire se manipularon en una atmósfera de nitrógeno.

Se usó un imán permanente a base de neodimio (N42, Q-40-40-20-N), Webcraft GmbH) para la decantación magnética de las MNPs funcionalizadas.

Los espectros de FTIR se registraron mediante un instrumento Perkin Elmer FTIR System Spectrum BX. Las muestras se prensaron en comprimidos junto con KBr.

15 Las dispersiones acuosas de las MNPs funcionalizadas se prepararon usando un baño ultrasónico, VWR Ultrasonic Cleaner, B-3001, Leuven.

Las medidas de presión osmótica se realizaron usando un osmómetro VAPRO, Wescor.

Ejemplo 1

Producción de una nanopartícula (NP) de cobalto revestida con carbono (C/Co)

20 De acuerdo con la presente descripción, se usaron nanopartículas de cobalto revestidas con carbono como soportes magnéticos para el polímero hidrófilamente activo. Se eligió el cobalto como material metálico magnético, porque los parámetros para la síntesis de estas partículas se conocían de experiencias anteriores.

25 La síntesis de las nanopartículas se realizó usando un reactor de cuarzo de una sola pieza. El polvo precursor de CoCl_2 se alimentó mediante un alimentador de polvos a una columna de evaporación calentada compuesta de gránulos de alúmina porosa. La temperatura de la columna fue 800 °C. El precursor evaporado se llevó junto con un flujo de gas nitrógeno a una zona de reacción. El uso de la columna de evaporación maximizó el área de evaporación del precursor. En la zona de reacción, se alimentó gas hidrógeno a la mezcla de cloruro metálico - nitrógeno a 950 °C.

30 El revestimiento con carbono sobre las nanopartículas de cobalto se obtuvo alimentando una mezcla de eteno-nitrógeno a la zona de reacción junto con hidrógeno. El eteno se descompuso en metano (CH_4), etano (C_2H_6) y carbono (C) en la zona de reacción. La reacción fue incompleta, y más de 50 % en moles del eteno permaneció sin reaccionar. La superficie del metal catalizó la reacción de descomposición y la formación de la capa de carbono. Esto suprimió el crecimiento adicional de las nanopartículas metálicas y controló el diámetro medio de las partículas de núcleo. Después de la zona de reacción se inactivó el flujo con gas nitrógeno a temperatura ambiente. Al final de la línea se recogieron las NPs de C/Co sobre bolsas de filtro de PTFE.

35 Se produjeron tres lotes de partículas revestidas con carbono. En el primer y tercer lote (M-32) la concentración de eteno (C_2H_4) en la zona de reacción fue 0,9 % en volumen. En el segundo lote (M-33) la concentración fue 0,09 % en volumen. El diámetro de las partículas se estimó a partir de las imágenes de microscopía electrónica de la partícula (Figura 1). La mediana del diámetro de las partículas primarias fue aproximadamente 28 nm con la concentración de eteno más alta y aproximadamente 97 nm con la concentración más baja. Las cantidades de polvos producidas en los
40 tres lotes fueron 5 g, 10 g y 9 g.

Ejemplo 2

Funcionalización covalente de las nanopartículas de C/Co por química de diazonio

Se realizó una unión covalente de 4-aminofenilamina por química de diazonio para las nanopartículas de Co revestidas con carbono.

45 Se usaron dos lotes de nanopartículas de C/Co con diferentes tamaños de partícula, 28 nm (lote M-32) y 97 nm (lote M-33) de mediana de diámetro, obtenidos como se describió en el ejemplo 1, para la unión covalente de 4-aminofenilamina por química de diazonio.

50 En el procedimiento aplicado a ambos lotes de MNP, se dispersó 1 g de MNPs en 20 ml de agua destilada usando un baño ultrasónico durante 45 min. Se preparó una mezcla de 4-aminofenilamina (0,386 ml, 3 mmol), 7,5 ml de agua destilada y 0,75 ml de ácido clorhídrico al 32 % en peso, dando como resultado una disolución amarillenta. La mezcla se añadió a la dispersión de MNPs bajo sonicación. Se añadió gota a gota una disolución fría (0 °C) de nitrito de sodio,

NaNO₂, (0,3075 g, 4,5 mmol) en 7,5 ml de agua destilada a la mezcla de MNPs y 4-aminofenilamina a fin de generar los iones de diazonio. El tiempo de reacción fue 30 min, y se observó inmediatamente formación de gas.

5 Después de la reacción, las MNPs se separaron por decantación magnética usando un imán permanente a base de neodimio. La decantación magnética se repitió dos veces a fin de asegurar la separación cuantitativa de las MNPs funcionalizadas. Las MNPs separadas se purificaron por lavado con agua destilada, etanol, acetato de etilo y acetona (3 x 50 ml) seguido de sonicación durante 5 min en cada disolvente. Finalmente las muestras se secaron en un desecador de vacío. La cantidad del producto fue 0,9053 g y el rendimiento de la reacción fue 64,27 %. El rendimiento de la reacción se calculó dividiendo la cantidad del producto final por la suma de la cantidad de los reactivos usados.

La Tabla 1 muestra la eficacia de la recuperación de las MNPs funcionalizadas y el rendimiento de la reacción.

10

Tabla 1.

Muestra (código)	MNP (lote)	Eficacia de la recuperación de las MNPs (%)		Rendimiento de la reacción después de la 2ª recuperación (%)
		1ª recuperación	2ª recuperación (valor acumulativo de la recuperación)	
Funcionalización de M-33, etapa 1	M-33	85,3	90,5	64,3
Funcionalización de M-32, etapa 1	M-32	97,0	97,3	69,0

La reacción se confirmó por la presencia de picos relevantes en los espectros de FTIR: 1.631 cm⁻¹ (absorción de N-H), 1.380 cm⁻¹ (absorción de C-N), 823 cm⁻¹ (anillo aromático).

Ejemplo 3

15 Unión covalente del iniciador de ATRP

El iniciador de ATRP, bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, se enlazó covalentemente por reacción de amidación a la superficie de las MNPs funcionalizadas.

20 Se dispersaron 0,8532 g de las MNPs funcionalizadas con amino del ejemplo 2 en 20 ml de THF seco en atmósfera de nitrógeno durante 1 h usando un baño ultrasónico. Después de eso, el matraz de reacción se puso en un baño de hielo a 0 °C bajo agitación fuerte. Se añadieron trietilamina (0,2 ml, 2,75 mmol) y bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo (0,2 ml, 1,6 mmol) a la dispersión enfriada en el hielo. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h en atmósfera de nitrógeno.

25 Las MNPs modificadas se separaron por decantación magnética, se purificaron por lavado y se secaron como se describió en el ejemplo 2. La cantidad del producto obtenido fue 0,9980 g y el rendimiento de la reacción 81,45 %. El rendimiento de la reacción se calculó dividiendo la cantidad del producto final por la suma de la cantidad de reactivos usados.

La Tabla 2 muestra la eficacia de la recuperación de las MNPs funcionalizadas con iniciador de ATRP y el rendimiento de la reacción.

Tabla 2.

Muestra (código)	MNPs (lote)	Rendimiento de la reacción (%)	Eficacia de la recuperación de las MNPs (%)	Cantidad de muestra después de la etapa 2 (g)
Funcionalización de M-33-inic., etapa 2	M-33	81,5	99,8	0,998
Funcionalización de M-32-inic., etapa 2	M-32	65,6	94,3	0,800

La reacción se confirmó por la presencia de picos relevantes en los espectros de FTIR: 1.633 cm⁻¹, 1.384 cm⁻¹, 1.210 cm⁻¹, 1.151 cm⁻¹, 807 cm⁻¹.

5 Ejemplo 4

Polimerización ATRP de NIPAM

La polimerización ATRP de NIPAM se inició mediante un sistema catalítico de cobre/Me6TREN. Se preparó en fresco una disolución patrón de catalizador en atmósfera de nitrógeno. Se inundó con nitrógeno una mezcla de CuBr (16 mg, 0,11 mmol), CuBr₂ (17 mg, 0,07 mmol) durante 20 min. Después de eso, se añadieron Me6TREN (0,12 ml, 0,75 mmol) y 1 ml de agua desgasificada. Las MNPs funcionalizadas con iniciador de ATRP (0,8 g) del ejemplo 3 se dispersaron en 30 ml de agua desgasificada. En un matraz independiente se disolvió el monómero de NIPAM (0,9052 g, 8 mmol) en 5 ml de agua desgasificada. La disolución del monómero se añadió a las MNPs dispersadas en exclusión de aire, y el matraz de reacción se puso en un baño de hielo. La polimerización se inició mediante la adición de 40 µl de disolución de catalizador al matraz de reacción. El tiempo de reacción fue 18 h. La polimerización se terminó abriendo el matraz de reacción a fin de exponer el sistema catalítico al aire.

Las MNPs funcionalizadas con PNIPAM se separaron magnéticamente, se lavaron dos veces con agua destilada y se secaron en una estufa de vacío a 60 °C durante una noche. La decantación magnética se repitió dos veces a fin de asegurar la separación cuantitativa de las MNPs funcionalizadas con PNIPAM.

La cantidad del producto fue 0,9095 g y el rendimiento de la reacción 53,33 %. El rendimiento de la reacción se calculó dividiendo la cantidad del producto final por la suma de la cantidad de reactivos usados.

La Tabla 3 muestra las MNPs funcionalizadas con PNIPAM y los datos de sus análisis.

Tabla 3.

Muestra (código)	Concentración de NIPAM en la alimentación (mmol/g de MNP)	Rendimiento de la reacción (%)	Contenido de PNIPAM en las MNP funcionalizadas a partir de un análisis elemental (mmol/g de MNP)
M-33-R.1	M-33	81,5	99,8
M-33-R.2	M-32	65,6	94,3
M-33-R.3			
M-33-R.4*			

* La muestra se preparó usando el mismo protocolo que la muestra M-33-R.2.

El enlace exitoso del PNIPAM se confirmó mediante espectros de FTIR, donde las bandas de amida (C=O, 1.636 cm⁻¹ y NH, 1.555 cm⁻¹) fueron claramente visibles.

Ejemplo 5

Estabilidad de las dispersiones en agua a base de MNP-PNIPAM

La estabilidad de las dispersiones en agua basadas en MNP-PNIPAM se evaluó a temperatura ambiente por observación visual en el momento en que tuvo lugar la separación macroscópica de fases. Se prepararon dos dispersiones en agua basadas en nanopartículas M-33 funcionalizadas con dos contenidos diferentes de PNIPAM (muestras M-33-R.1 y M-33-R.2). Su estabilidad se comparó con la de la muestra precursora (nanopartículas M-33 funcionalizadas con iniciador de ATRP, M-33-Inic.) (Figura 2).

Se observó que la dispersión basada en M-33-PNIPAM que contenía una cantidad aumentada de PNIPAM enlazado a la MNP fue estable durante al menos 1 h. Sólo se observó una sedimentación parcial después de 15 h, y la muestra fue redispersable. La estabilidad de las dispersiones en agua varió como sigue:

$$M-33-Init. < M-33-R.1 < M-33-R.2$$

5 De una manera similar, se investigaron dispersiones en agua de M-32-PNIPAM y M-32-Init. (Figura 3). Se observó que dispersando M-32-PNIPAM en agua, se formaron fuertes agregados. Además, después de secar la muestra no se redispersó. La longitud de las cadenas de PNIPAM se estimó aproximadamente a partir de la cantidad de polímero enlazado a la MNP calculada a partir de los datos del análisis elemental.

10 La funcionalización de las nanopartículas M-32 y M-33 empezó con modificación superficial. Inicialmente se usó una cantidad más pequeña del polímero, que corresponde a cadenas de PNIPAM más cortas. Dado que se observó un fuerte comportamiento de agregación para M-32-PNIPAM, los experimentos posteriores se centraron únicamente en la funcionalización de las nanopartículas M-33. Para las nanopartículas M-33 se usó una cantidad aumentada de polímero, que corresponde a cadenas de PNIPAM más largas.

Ejemplo 6

15 Cribado de LCST para MNP-PNIPAM

El cribado de LCST se realizó por observación visual de la separación macroscópica de fases para dispersiones acuosas de MNP-PNIPAM, $c = 0,68 \%$ en peso, en función del aumento de la temperatura (Figura 5). Esta concentración se seleccionó en base a datos de la bibliografía relacionados con una MNP funcionalizada similar ensayada como disolución extractora en el procedimiento de ósmosis directa.

20 La Figura 4 representa los resultados del cribado de LCST. Para todas las muestras se observó un encogimiento del PNIPAM enlazado a la MNP en función de la temperatura entre 30-33 °C. A 40 °C las muestras de MNP-PNIPAM precipitaron de las disoluciones acuosas.

Ejemplo 7

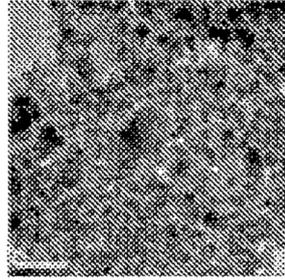
Medidas de la presión osmótica para MNP-PNIPAM

25 La evaluación de la presión osmótica se realizó para la muestra M-33-R.4, como dispersión acuosa, $c = 0,68 \%$ en peso. La muestra se usó para este ensayo como dispersión acuosa sin etapa de secado después de la purificación. La muestra ensayada contiene 2 mmol de PNIPAM/g de MNP (1,8 mmol de PNIPAM/g de muestra). La presión osmótica generada por 10 μ l de dispersión de M-33-R.4 ($0,1224 \times 10^{-3}$ mmol de PNIPAM, 0,0138 mg de PNIPAM, 12 mmol/kg de polímero) estuvo por debajo de 240 kPa (2,4 bar).

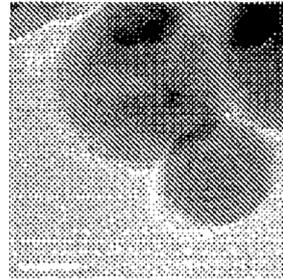
30 Los ensayos de presión osmótica se realizaron para disoluciones de muestra ($c = 0,68 \%$ en peso). La presión osmótica medida para la muestra M-32-R.3 fue 60 kPa (0,6 bar). La muestra se obtuvo después de la 2ª recuperación por decantación magnética de la MNP funcionalizada con polímero y se redispersó en agua para el ensayo.

REIVINDICACIONES

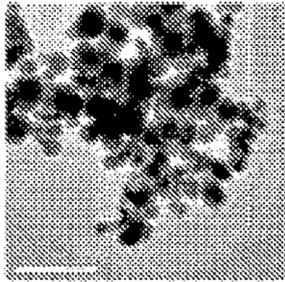
1. Un método para fabricar una nanopartícula magnética revestida funcionalizada covalentemente, que incluye formar una corteza de una capa de revestimiento de un polímero hidrófilo por encima de un núcleo metálico magnético revestido con un revestimiento de carbono, que comprende las etapas de
- 5 (i) proporcionar una partícula que comprende un núcleo metálico magnético revestido con un revestimiento de carbono, y
- (ii) someter la superficie de la partícula de la etapa (i) a funcionalización covalente generando grupos amino reactivos sobre dicha superficie por medio de química de diazonio, y
- 10 (iii) llevar a cabo una unión irreversible de un iniciador de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) sobre la superficie obtenida de la etapa (ii), y
- (iv) formar una capa de un polímero hidrófilo sobre la superficie obtenida de la etapa (iii) mediante una reacción de polimerización por radicales con transferencia de átomos iniciada por superficie (SI-ATRP) con un monómero que comprende N-isopropilacrilamida (NIPAM).
2. El método de la reivindicación 1, en donde las reacciones de las etapas (ii)-(iv) tienen lugar en un disolvente acuoso.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde las temperaturas de reacción en las etapas (ii)-(iv) son menores que 30 °C.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la funcionalización incluye el uso de una amina, preferiblemente 4-aminofenilamina.
- 20 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el núcleo metálico magnético se selecciona de cobalto, hierro o níquel.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el iniciador se selecciona de bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, 2-bromobutirato, 2-bromopropionato de etilo y cloruro de 2-cloropropionilo.
- 25 7. Nanopartículas magnéticas revestidas funcionalizadas covalentemente, que comprenden un núcleo metálico magnético, un revestimiento de carbono sobre dicho núcleo, y una corteza de una capa de revestimiento de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) hidrófila.
8. Las nanopartículas magnéticas revestidas de la reivindicación 7, en donde el núcleo metálico magnético comprende cobalto, níquel, hierro o cualquier mezcla de los mismos.
9. Las nanopartículas magnéticas revestidas de la reivindicación 7 o 8, en donde la capa de revestimiento de polímero tiene una temperatura crítica inferior de disolución (LCST) de 30 a 33 °C.
- 30 10. Uso de las nanopartículas magnéticas revestidas según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 para el tratamiento de agua impura o aguas residuales.
11. Uso de las nanopartículas magnéticas revestidas según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 para el tratamiento de agua impura en procedimientos a base de ósmosis, preferiblemente ósmosis directa (FO).
12. Uso según la reivindicación 11, en donde las nanopartículas se incluyen en una disolución extractora.



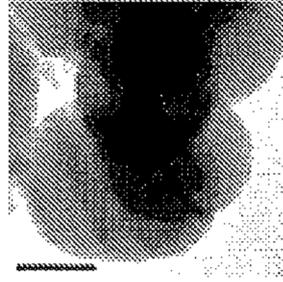
a



b



c



d

Figura 1 a-d.

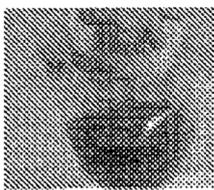
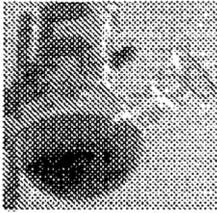
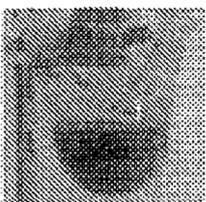
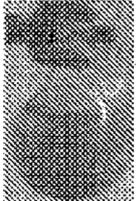
Tiempo	Muestra M-33-Inic.	Muestra M-33-R.1	Muestra M-33-R.2
t = 0 min			
t = 5 min			
t = 15 min			
t = 30 min			
t = 1 h			
t = 15 h			

Figura 2

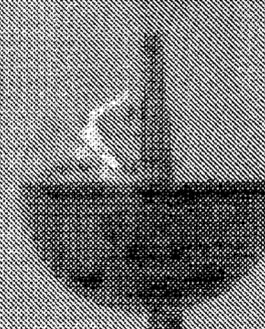
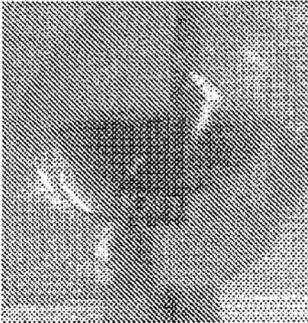
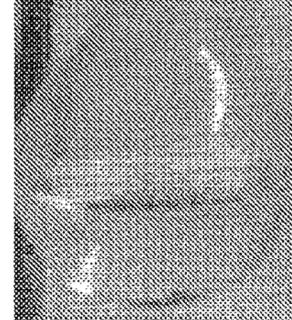
Tiempo	Muestra M-32-Inic.	Muestra M-32-R.3
t = 0 min		
t = 5 min		
t = 1 h		

Figura 3.

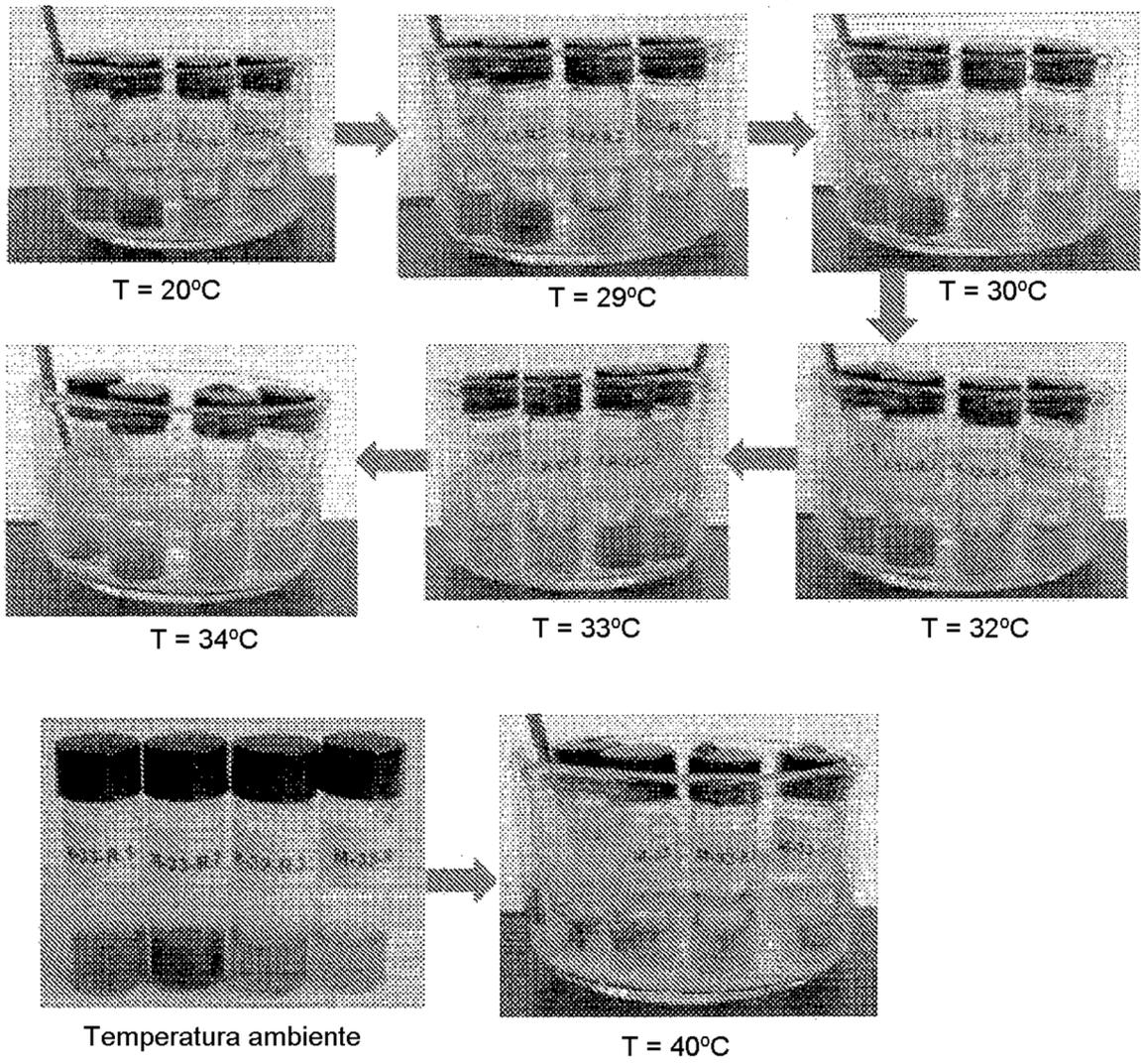


Figura 4.