

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 325**

51 Int. Cl.:

H01F 1/00 (2006.01)

B03C 1/015 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2015 PCT/IB2015/053652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2015 E 15732376 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3146537**

54 Título: **Nanopartículas magnéticas anfífilas y agregados para retirar hidrocarburos y iones metálicos y síntesis de los mismos**

30 Prioridad:

20.05.2014 IT MI20140913

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

05.02.2021

73 Titular/es:

**POLITECNICO DI MILANO (100.0%)
Piazza Leonardo da Vinci 32
20133 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MOSCATELLI, DAVIDE;
MASI, MAURIZIO y
PESCE, RUGGIERO MARIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 804 325 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 anfífilas y agregados para retirar hidrocarburos y iones metálicos y síntesis de los mismos

5 La presente invención se refiere a una nanopartícula magnética de acuerdo con la reivindicación 1.

El recubrimiento externo de la partícula anterior hace que la nanopartícula sea estable en agua y, simultáneamente, capaz de adsorber/emulsionar grandes cantidades de compuestos hidrófobos/lipófilos.

10 La presente invención se refiere adicionalmente a un proceso para la preparación de las partículas mencionadas anteriormente de acuerdo con la reivindicación 9, así como a su uso para la retirada de compuestos hidrófobos o lipófilos de entornos sólidos o líquidos de acuerdo con la reivindicación 12 y para la retirada de metales disueltos en aguas contaminadas de acuerdo con la reivindicación 14. Las partículas mencionadas anteriormente son útiles para

15 la retirada de hidrocarburos de entornos sólidos o líquidos y iones metálicos de aguas contaminadas (aguas residuales).

Estado de la técnica

20 En los últimos años, las nanopartículas magnéticas han atraído un gran interés de la comunidad científica por su versatilidad para poder usarse en diversos campos de investigación, tales como catálisis, bio-medicina, formación de imágenes por resonancia magnética, almacenamiento de datos y recuperación del medio ambiente.

25 Para la realización de nanopartículas magnéticas se han utilizado varios materiales diferentes, especialmente aquellos que contienen hierro, cobalto o níquel dispersos en líquidos no conductores.

A modo de ejemplo, pueden mencionarse óxidos de hierro tales como magnetita (Fe_3O_4 , también denominada $\text{FeO} \cdot x \text{Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferrita de bario (BaFe_2O_4) o ferrita de cobalto (CoFe_2O_4).

30 Con el fin de mejorar la estabilidad de las nanopartículas magnéticas mencionadas anteriormente y evitar su aglomeración, dichas nanopartículas están tradicionalmente recubiertas con un compuesto orgánico, tal como un monómero o polímero orgánico, o un compuesto inorgánico, tal como un metal u óxido.

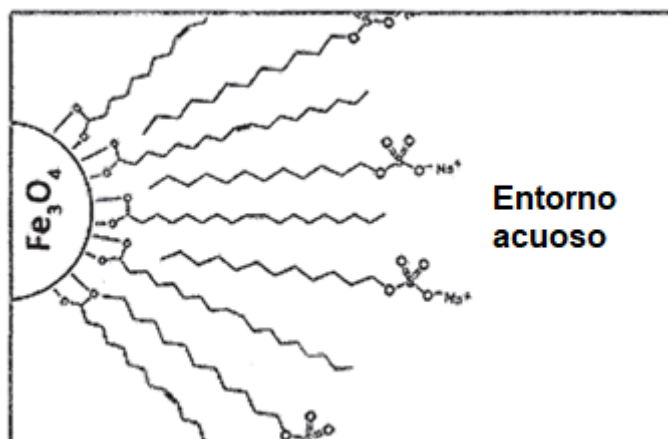
35 Hasta ahora, los polímeros orgánicos son la clase de recubrimientos más ampliamente utilizados para aumentar la estabilidad de nanopartículas magnéticas. Entre estos, pueden mencionarse dextrano, carboximetil dextrano, alcohol polivinílico, quitosano, almidón, polietilenglicol (PEG) y ácido poli(láctico-co-glicólico) (PLGA).

40 Como se ha mencionado anteriormente, un objetivo importante que ha de alcanzarse es la estabilización de las nanopartículas magnéticas en el disolvente deseado para evitar su agregación y precipitación. Por tanto, si han de obtenerse nanopartículas magnéticas liposolubles, generalmente se usa ácido oleico para funcionalizar la superficie de las nanopartículas (Bica D. et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007, 311, 17-21; Lan Q. et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 310, 260-269; Ingram D. R. et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 351, 225-232).

45 Como alternativa, el método más ampliamente utilizado para obtener nanopartículas magnéticas anfífilas, después de funcionalizar la superficie con compuestos lipófilos tales como ácido oleico, implica adsorber un tensioactivo polar tal como dodecil sulfato de sodio (SDS) sobre la superficie de las nanopartículas, en un momento posterior (Zheng W. et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005, 288, 403-410). El SDS pone la cola lipófila en contacto con las colas de ácido oleico, y la cabeza polar en contacto con el agua, garantizando de este modo la estabilidad de las nanopartículas en agua.

50 Las nanopartículas magnéticas recubiertas mencionadas anteriormente pueden usarse como adsorbentes para extracción en fase sólida para extraer hidrocarburos aromáticos policíclicos (*Journal of Chromatography A*, 2010, 29, 4757-4764).

55 Sin embargo, aunque el recubrimiento que contiene, por ejemplo, ácido oleico y SDS favorece la estabilidad de las nanopartículas magnéticas en agua, el tensioactivo polar tiende a desorber en caso de un aumento de la temperatura.



Por tanto, existe la necesidad de un recubrimiento que permita preparar nanopartículas magnéticas más estables, con un proceso simple.

5

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Espectros de TF-IR de oleato de sodio y sulfonato de oleato de sodio

Figura 2: Fotografías de las nanopartículas magnéticas de la invención tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) a diferentes aumentos (5000 X, 15000 X, 20000 X)

10

Figura 3: Fotografías que representan una muestra después de un proceso de extracción clásico, a la izquierda, y una muestra después del uso de nanopartículas magnéticas de la invención, a la derecha

Figura 4: Fotografías que representan una muestra después de un proceso de extracción, a la izquierda, y una muestra después del uso de nanopartículas magnéticas de la invención, a la derecha

15

Figura 5: Fotografía que representa una muestra después de un proceso de extracción

Descripción

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que una nanopartícula de un material ferromagnético recubierta con una mezcla de un compuesto lipófilo y un compuesto hidrófilo, es particularmente estable, gracias a la formación de un enlace covalente entre la superficie de la magnetita y el recubrimiento externo.

20

Por tanto, el objeto de la presente invención es una nanopartícula magnética de acuerdo con la reivindicación 1.

25

Preferentemente, el término "nanopartícula" se refiere a una partícula con un tamaño de partícula que varía entre 1 nm y 200 nm.

La expresión "material ferromagnético" significa un material que tiene la propiedad de magnetizarse con la acción de un campo magnético externo y permanecer largo tiempo magnetizado cuando el campo se cancela.

30

Puede seleccionarse un material ferromagnético entre magnetita, maghemita, ferrita de bario, ferrita de cobalto, ferrita de níquel, ferrita de manganeso, ferrita de estroncio o ferrita de cinc.

Preferentemente, dicho el material ferromagnético es magnetita.

35

De acuerdo con una realización, el compuesto lipófilo de la presente invención es un ácido graso. Un ácido graso adecuado de acuerdo con la presente invención contiene preferentemente de 4 a 24 átomos de carbono; dicho ácido graso puede ser saturado o insaturado.

40

Más preferentemente, dicho ácido graso se selecciona entre ácido palmítico, ácido oleico, ácido erúrico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido araquidónico y ácido ricinoleico.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, dicho ácido graso es ácido oleico.

45

De acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto hidrófilo se selecciona entre un ácido carboxílico hidrófilo y una sal de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato.

Preferentemente, dicho ácido carboxílico hidrófilo se selecciona entre ácido metacrílico o un polímero del mismo, ácido acrílico o un polímero del mismo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido málico, ácido ascórbico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico y ácido fumárico; más preferentemente es ácido cítrico o un polímero de ácido acrílico con bajo peso molecular.

50

La expresión "sal de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato" se refiere a un ácido graso insaturado que se sulfona y posteriormente se salifica con un metal alcalino o metal alcalinotérreo adecuado, llevando de este modo un grupo -HSO₃ salificado con un metal alcalino o metal alcalinotérreo adecuado.

5 Se seleccionan ejemplos de metales alcalinos adecuados de acuerdo con la presente invención entre sodio o potasio, mientras que se seleccionan metales alcalinotérreos adecuados entre calcio y magnesio.

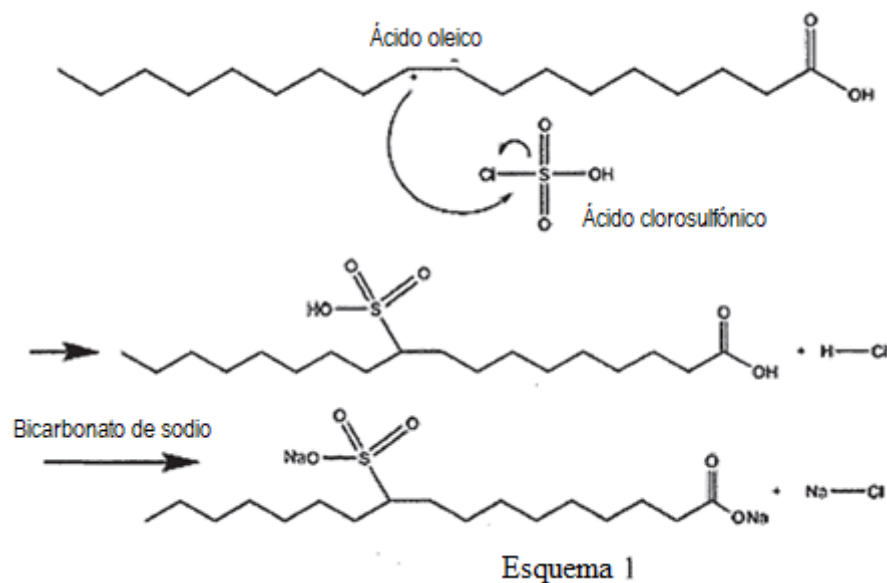
10 Preferentemente dicha sal de un ácido graso se selecciona entre una sal de sodio o una sal de potasio de uno de los siguientes compuestos: ácido palmitoleico sulfonado, ácido oleico sulfonado, ácido erúxico sulfonado, ácido linoleico sulfonado, ácido linolénico sulfonado, ácido araquidónico sulfonado y ácido ricinoleico sulfonado.

15 Como alternativa, dicha sal de un ácido graso puede ser una sal de calcio o de magnesio de uno de los siguientes compuestos: ácido palmitoleico sulfonado, ácido oleico sulfonado, ácido erúxico sulfonado, ácido linoleico sulfonado, ácido linolénico sulfonado, ácido araquidónico sulfonado y ácido ricinoleico sulfonado.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, dicha sal de un ácido graso es una sal de sodio de ácido oleico sulfonado.

20 A modo de ejemplo, a continuación se publica un método de síntesis utilizado para preparar dicho sulfonato de oleato de sodio (Esquema 1).

25 Como quedará claro para el experto en la materia, este método de síntesis también puede aplicarse a la preparación de una de las otras sales de ácidos grasos mencionadas anteriormente.



30 La sal de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato de acuerdo con la presente invención se prepara entonces de acuerdo con métodos bien conocidos por el experto en el campo.

Preferentemente, el ácido graso se disuelve en un disolvente apolar, seleccionado entre etil éter, acetona, diclorometano, cloroformo, tetrahidrofurano, dioxano, hexano, más preferentemente en tetrahidrofurano.

35 La concentración de la solución de ácido graso disuelto en el disolvente polar anterior está comprendida entre 30 mg/ml y 150 mg/ml, más preferentemente es de aproximadamente 70 mg/ml.

Se prepara una segunda solución que contiene un agente sulfonante y un disolvente apolar y se añade gota a gota a la solución que contiene el ácido graso, para proporcionar una mezcla que se deja reaccionar a temperatura ambiente.

40 Dicho agente sulfonante se selecciona preferentemente entre ácido sulfúrico, óleum, ácido clorosulfónico y ácido aminosulfúrico, más preferentemente es ácido clorosulfónico.

Dicho disolvente apolar se selecciona preferentemente entre etil éter, acetona, diclorometano, cloroformo, tetrahidrofurano, dioxano, hexano, más preferentemente es tetrahidrofurano.

45

La concentración de la solución de agente sulfonante disuelto en el disolvente polar mencionado anteriormente está comprendida entre 10 mg/ml y 60 mg/ml, más preferentemente es de aproximadamente 25 mg/ml.

5 Dicho ácido graso y dicho agente sulfonante están presentes en la mezcla mencionada anteriormente en una relación molar comprendida entre 1:0,1 y 1:10, más preferentemente de aproximadamente 1:1.

Una vez que el ácido graso se funcionaliza con un grupo sulfonato, la solución se concentra preferentemente hasta aproximadamente un tercio del volumen inicial y se añade una base inorgánica para salificar el producto de reacción.

10 Dicha base inorgánica puede ser un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, un carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo o un bicarbonato de metal alcalino o alcalinotérreo.

Preferentemente, dicha base inorgánica es un bicarbonato de metal alcalino, seleccionado entre bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio, más preferentemente es bicarbonato de sodio.

15 Dicho ácido graso y dicha base inorgánica están presentes en la mezcla de reacción en una relación molar comprendida entre 1:1 y 1:10, más preferentemente de aproximadamente 1:3.

20 La sal de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato obtenido de este modo se recupera, se filtra y se lava con un disolvente apolar, preferentemente con dietil éter.

De acuerdo con la presente invención, dicho compuesto lipófilo y dicho compuesto hidrófilo están presentes en el recubrimiento externo de la nanopartícula en una relación molar comprendida entre 1:0,1 y 1:10, preferentemente entre 1:0,8 y 1:1,5, más preferentemente dicha relación molar es de aproximadamente 1:1.

25 Preferentemente, dicho compuesto lipófilo está presente en la nanopartícula recubierta en una cantidad en peso comprendida entre el 1 % y el 100 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 40 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 28 % en peso, con respecto al peso total de la nanopartícula recubierta.

30 En otras palabras, dicho ácido graso está presente en la nanopartícula recubierta en una cantidad en peso comprendida entre 0,01 g/g_{partícula} y 1 g/g_{partícula}, preferentemente entre 0,1 g/g_{partícula} y 0,4 g/g_{partícula}, más preferentemente de aproximadamente 0,28 g/g_{partícula}.

35 Preferentemente, dicho compuesto hidrófilo está presente en la nanopartícula recubierta en una cantidad en peso comprendida entre el 1 % y el 100 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 40 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 31 % en peso, con respecto al peso total de la nanopartícula recubierta.

40 En otras palabras, dicho compuesto hidrófilo está presente en la nanopartícula recubierta en una cantidad en peso comprendida entre 0,01 g/g_{partícula} y 1 g/g_{partícula}, preferentemente entre 0,1 g/g_{partícula} y 0,4 g/g_{partícula}, más preferentemente de aproximadamente 0,31 g/g_{partícula}.

45 Un objeto adicional de la presente invención es un proceso para la preparación de nanopartículas magnéticas, que comprende la coprecipitación de una solución acuosa de sales de Fe²⁺ y Fe³⁺ y una solución que contiene un compuesto lipófilo y un compuesto hidrófilo.

Para este fin, se prepara una solución acuosa que contiene una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III), en donde dicha sal de Fe(II) y dicha sal de Fe(III) pueden estar presentes en una relación molar que varía entre 1:1 y 1:3, preferentemente dicha relación molar es de aproximadamente 1:2.

50 Dicha solución acuosa se lleva preferentemente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 120 °C, más preferentemente a 80 °C, y se mantiene en agitación durante un período de tiempo que varía entre 10 minutos y 1 hora, preferentemente durante 30 minutos. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el compuesto hidrófilo se disuelve en un disolvente polar, preferentemente en agua.

55 Preferentemente, dicho compuesto hidrófilo está presente en la solución obtenida de este modo en una cantidad en peso comprendida entre 0,05 g/g_{disolvente} y 0,5 g/g_{disolvente}, más preferentemente de aproximadamente 0,11 g/g_{disolvente}.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se prepara una segunda solución que contiene un compuesto lipófilo, una base y un disolvente polar.

60 Preferentemente, dicho compuesto lipófilo está presente en la solución obtenida de este modo en una cantidad en peso comprendida entre 50 mg y 200 mg, más preferentemente de aproximadamente 85 mg, con respecto al peso total de la solución.

65 Dicha base es preferentemente una base orgánica seleccionada entre amoníaco, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietilamina (TEA), diisopropiletilamina (DIPEA), más preferentemente es amoníaco.

5 Un disolvente polar adecuado para preparar la solución mencionada anteriormente se selecciona entre acetona, dimetilformamida, tetrahidrofurano, acetonitrilo, preferentemente es acetona. De acuerdo con una realización preferida, dicho compuesto lipófilo y dicha base están presentes en una relación molar comprendida entre 1:10 y 1:50, preferentemente de aproximadamente 1:22.

10 Más preferentemente, la concentración de la solución de compuesto lipófilo disuelto en el disolvente polar mencionado anteriormente está comprendida entre 0,15 g/ml y 1,5 g/ml, aún más preferentemente es de aproximadamente 0,65 g/ml.

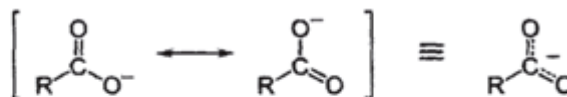
10 Posteriormente, la solución acuosa que contiene el compuesto hidrófilo y la solución acuosa que contiene el compuesto lipófilo se añaden a la solución acuosa anterior que contiene las sales de hierro y se deja reaccionar durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 hora, preferentemente durante 30 minutos.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto lipófilo y dicho compuesto hidrófilo están presentes en la solución mencionada anteriormente en una relación molar comprendida entre 1:0,1 y 1:10, más preferentemente de aproximadamente 1:1.

20 Las nanopartículas obtenidas de este modo se lavan con un disolvente polar seleccionado entre dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metanol, etanol, acetona, ácido acético, preferentemente con acetona. Se recuperan y se lavan varias veces con el disolvente polar mencionado anteriormente.

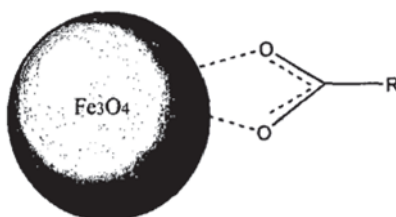
El disolvente utilizado para el lavado se retira y las nanopartículas de la invención se dispersan en agua.

25 La presencia simultánea del compuesto lipófilo y el compuesto hidrófilo durante la reacción asegura que las nanopartículas de acuerdo con la invención queden cubiertas tan pronto como se formen. El enlace creado entre la superficie del material ferromagnético y el ácido o el sulfonato del compuesto hidrófilo es de tipo covalente. De hecho, por ejemplo, el grupo carboxilo y la sal de sodio del grupo carboxilo pierden un protón; el ión carboxilato que se forma tiene una carga negativa deslocalizada entre los dos oxígenos para formar una estructura en resonancia, como se indica a continuación (Esquema 2):



Esquema 2

35 El anión formado de este modo se une covalentemente a la superficie de las nanopartículas, formando una capa protectora que actúa como un recubrimiento externo:



40 Por tanto, el proceso de la presente invención conduce a la preparación de nanopartículas magnéticas distintas de las conocidas anteriormente, es decir, a nanopartículas cuya superficie se funcionaliza al azar por los dos compuestos lipófilos-hidrófilos. El control del grado de anfifilia se consigue variando la relación molar de los dos compuestos, mientras que su distribución sobre la superficie parece ser aleatoria.

45 La funcionalización aleatoria de la superficie conduce a la formación de islas hidrófilas y lipófilas en la misma nanopartícula.

50 Si la cantidad del compuesto hidrófilo, por ejemplo, el sulfonato de oleato de sodio, es suficiente, los grupos sulfonato son suficientes para estabilizar completamente las nanopartículas en agua. Dichas nanopartículas, que tienen un área superficial elevada en contacto con agua, pueden usarse eficazmente en caso de que hayan de retirarse cantidades pequeñas de compuestos hidrófobos/lipófilos.

Por el contrario, si la cantidad no es suficiente, las nanopartículas tienden a precipitar y agregarse al entrar en contacto con las islas hidrófobas y al exponer al agua las hidrófilas. Por tanto, se obtienen agregados que tienen un tamaño inferior a 20 micrómetros, partiendo de nanopartículas magnéticas recubiertas de unas pocas decenas de nanómetros de acuerdo con la presente invención.

5 Gracias al tamaño pequeño de las nanopartículas de acuerdo con la presente invención, es posible obtener la formación de agregados con un área superficial activa muy elevada. Esta estructura particular favorece en gran medida la adsorción de grandes cantidades de fase lipófila (por ejemplo, hidrocarburos) y las capacidades tensioactivas de los materiales magnéticos producidos. De hecho, debido a su tamaño, estos agregados responden más fácilmente a un campo magnético y son, por tanto, más fácilmente separables de la mezcla de reacción.

Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, un agregado contiene al menos una de las nanopartículas magnéticas anteriores.

15 Preferentemente, dicho agregado tiene un tamaño de menos de 25 micrómetros nm, más preferentemente es de aproximadamente 2 micrómetros.

La nanopartícula magnética, por tanto, es estable en agua y, al mismo tiempo, es capaz de adsorber/emulsionar diferentes cantidades de compuestos hidrófobos/lipófilos que se colocan ellos mismos en las islas hidrófobas de material magnético. Las fuerzas de van der Waals que mantienen unidos los agregados no son extremadamente fuertes y, cuando los compuestos se adsorben/emulsionan, permiten una reorganización de la estructura del propio material.

20 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de las nanopartículas magnéticas mencionadas anteriormente para retirar compuestos lipófilos o hidrófobos de un entorno sólido o líquido.

Preferentemente, dichos compuestos hidrófobos o lipófilos se seleccionan entre aceites de silicona, compuestos fluorados e hidrocarburos, más preferentemente son hidrocarburos. Son ejemplos de uso de las nanopartículas magnéticas de acuerdo con la invención el tratamiento de aguas residuales contaminadas con petróleo, la recuperación de betún de arenas petrolíferas (*arenas bituminosas*) o el tratamiento de suelos contaminados por sustancias lipófilas.

Además, una ventaja adicional de las nanopartículas de acuerdo con la presente invención es que pueden reciclarse, es decir, pueden reutilizarse mediante lavado con un disolvente adecuado, preferentemente un disolvente seleccionado entre acetona, tetrahidrofurano, hexano, dioxano, etanol, etil éter, más preferentemente acetona.

Las nanopartículas lavadas de este modo pueden usarse nuevamente para retirar eficazmente hidrocarburos o cualquier otro compuesto hidrófobo o lipófilo de entornos sólidos o líquidos, y esto hasta al menos el noveno lavado (Parte experimental, Ejemplo 3, Tabla 3).

40 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de las nanopartículas magnéticas mencionadas anteriormente para retirar iones metálicos (cationes y aniones) disueltos en aguas contaminadas (aguas residuales).

Preferentemente, dichos metales se seleccionan entre cromo, hierro, cinc, cobre, arsénico y manganeso.

45 Aún más preferentemente, el uso de las nanopartículas magnéticas anteriores para retirar metales disueltos en agua contaminada (aguas residuales), preferentemente incluyendo la retirada de iones de cromo, hierro, cinc, cobre, arsénico y manganeso, se caracteriza por el hecho de que la cantidad de partículas está en una relación de 1/10 en peso con respecto a la cantidad de agua contaminada (aguas residuales) que ha de purificarse.

50 Son ejemplos de uso de las nanopartículas magnéticas de acuerdo con la invención el tratamiento de aguas residuales contaminadas con iones metálicos, preferentemente contaminadas con iones de cromo, hierro, cinc, cobre, arsénico y/o manganeso.

55 Los grupos carboxilato y sulfato presentes en la superficie de las nanopartículas magnéticas son grupos quelantes capaces de secuestrar iones de varios metales de las soluciones. Incluso cuando se usan para la retirada de iones metálicos de agua contaminada, las nanopartículas de acuerdo con la presente invención pueden reciclarse ventajosamente, es decir, pueden reutilizarse mediante lavado con agua.

60 Las nanopartículas lavadas de este modo pueden emplearse de nuevo para retirar eficazmente iones metálicos de agua contaminada.

PARTE EXPERIMENTAL

65 Ejemplo 1: Formación de sulfonato de oleato de sodio

En un primer vaso de precipitados, se disuelve ácido oleico (1 eq., 3 ml) en 40 ml de tetrahidrofurano con agitación magnética. En un segundo vaso de precipitados, se añade ácido clorosulfónico (1 eq., 0,63 ml) gota a gota a 40 ml de tetrahidrofurano y se promueve la disolución mediante agitación magnética. La solución que contiene ácido clorosulfónico se añade gota a gota a la que contiene ácido oleico. La mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente con agitación magnética. Al finalizar la reacción, la solución se concentra a un tercio del volumen inicial, mediante evaporación del tetrahidrofurano a 80 °C. Se disuelve bicarbonato de sodio (3 eq., 2,5 g) en 25 ml de agua destilada y esta solución se usa para basificar el producto de reacción. Se usa una solución saturada de cloruro de sodio para separar el producto de reacción. El producto de reacción se recupera, se filtra y se lava con etil éter. Después de secar en horno, se obtiene el producto de reacción.

Ejemplo 2: Reacción de coprecipitación de sales de hierro para obtener las nanopartículas magnéticas

Se prepara una primera solución acuosa de cloruro ferroso.4H₂O (1 eq., 0,86 g) y cloruro férrico.6H₂O (2 eq., 2,35 g) en 40 ml de agua destilada. Se promueve la disolución de las sales mediante agitación magnética y la temperatura se aumenta a 80 °C y se mantiene durante media hora. Durante el tiempo de reacción, se mantiene una atmósfera de nitrógeno en el reactor.

Se disuelve sulfonato de oleato de sodio (0,36 eq., 0,57 g) en 5 ml de agua destilada a temperatura ambiente. Se prepara a temperatura ambiente una solución de ácido oleico (0,36 eq., 0,51 g), amoníaco al 28-30 % (8 eq., 5,25 ml) y acetona (3 eq., 1 ml). La solución que contiene sulfonato de oleato de sodio se añade a esta última solución. La solución que contiene ácido oleico, sulfonato de oleato de sodio, amoníaco y acetona se vierte rápidamente en la solución que contiene las sales de hierro. La mezcla se mantiene con agitación durante media hora. Después, las nanopartículas magnéticas se lavan con acetona. Las nanopartículas se recuperan a través del uso de un imán y el procedimiento de lavado se repite tres veces. El disolvente utilizado en el lavado se retira y las nanopartículas de magnetita se dispersan en agua.

Ejemplo 3: Uso de las nanopartículas magnéticas para aclarar aguas contaminadas por hidrocarburos

Se preparó una muestra de agua que contenía 1000 ppm de hidrocarburos dispersos. Se usó agua corriente como tipo de agua, mientras que se usó petróleo crudo del pozo de Cascina Cardana (NO) como fase de hidrocarburo. La emulsión se obtuvo usando un equipo de ultrasonidos.

Para estimar la cantidad mínima de nanopartículas ferromagnéticas necesaria para la retirada de los hidrocarburos dispersos en agua por debajo del valor límite de 20 ppm, se realizaron ensayos usando diferentes cantidades de partículas secas con respecto al agua que ha de tratarse. En particular, se trataron muestras de agua de 10 ml contaminadas con 1000 ppm de hidrocarburos.

Los ensayos se realizaron vertiendo 10 ml de agua contaminada en un vial. Se añadieron las nanopartículas correspondientes a un porcentaje preestablecido para investigar. Después de aproximadamente un minuto de agitación manual, las muestras se colocaron sobre un imán. Después de aproximadamente 10 minutos, las nanopartículas que habían capturado el petróleo fueron todas atraídas por el imán. El agua se retiró y se midió el petróleo residual.

La medición de la concentración del petróleo residual en el agua se realizó usando una línea de calibración obtenida mediante análisis por dispersión de luz. El valor límite de concentración detectable a través de dispersión de luz es de 10 ppm.

Tabla 1. Ensayos a diferentes % de nanopartículas con respecto al agua que ha de tratarse.

Ensayo	% De nanopartículas secas con respecto al total	% De hidrocarburos residuales en agua
1	0,75	<10 ppm
2	0,5	<10 ppm
3	0,4	<10 ppm
4	0,2	14 ppm
5	0,1	35 ppm
6	0,05	105 ppm

Después de estos ensayos, se identificaron las cantidades mínimas de nanopartículas necesarias para la retirada de los hidrocarburos dispersos en el agua por debajo del valor límite de 20 ppm. Este valor es igual al 0,1 % de nanopartículas ferromagnéticas secas con respecto al total de agua que ha de tratarse. Para confirmar este valor, los ensayos se repitieron 5 veces.

Tabla 2. Ensayos con el 0,2 % de nanopartículas secas con respecto al agua total que ha de tratarse.

Ensayo	% De nanopartículas secas con respecto al total	% De hidrocarburos residuales en agua
1	0,2	<10 ppm
2	0,2	12 ppm
3	0,2	15 ppm
4	0,2	<10 ppm
5	0,2	<10 ppm

La siguiente etapa fue investigar el posible reciclaje de las nanopartículas agotadas después del lavado con disolvente para retirar la fase de hidrocarburos capturada. La acetona, que es el mismo disolvente utilizado para limpiar las nanopartículas durante la etapa de síntesis, se eligió como el disolvente utilizado para el lavado. Los ensayos se realizaron tratando 200 ml de agua que contenían 1000 ppm de petróleo del pozo de Cascina Cardana (200 ml fueron, de hecho, solo para el primer ciclo, después se calculó la cantidad de agua que era posible tratar con las nanopartículas recuperadas, manteniendo el porcentaje de las nanopartículas secas al 0,2 % basado en el total que ha de tratarse).

El procedimiento experimental implica la recuperación de las nanopartículas ferromagnéticas agotadas a través del uso de un imán; después, dichas nanopartículas se tratan con acetona en una cantidad igual a un cuarto del agua tratada, con agitación con un brazo mecánico durante aproximadamente una hora. Las nanopartículas recuperadas a través del uso de un imán se pesaron para calcular el rendimiento de recuperación y, después, se redispersaron en agua. Después, estas nanopartículas se usaron para un lavado posterior. En cambio, la acetona utilizada en el lavado se coloca en un horno a 50 °C y se evapora para calcular el porcentaje de petróleo capturado eficazmente por las nanopartículas. En paralelo, una muestra de petróleo del pozo de Cascina Cardana se colocó en un horno para verificar que, a esa temperatura, no había compuestos volátiles que invalidasen la medición.

Tabla 3. Ensayos de reutilización de las nanopartículas.

Uso	% de petróleo residual en agua	% de nanopartículas recuperadas	% de petróleo recuperado
Primero	<10 ppm	92 %	96 %
Segundo	<10 ppm	94 %	93 %
Tercero	12 ppm	94 %	97 %
Cuarto	<10 ppm	92 %	94 %
Quinto	<10 ppm	91 %	93 %
Sexto	13 ppm	96 %	94 %
Séptimo	<10 ppm	95 %	93 %
Octavo	14 ppm	96 %	97 %
Noveno	<10 ppm	97 %	96 %
Décimo	11 ppm	95 %	95 %

Después de estos ensayos, y teniendo en cuenta las pérdidas debidas al procedimiento experimental, puede decirse que las partículas ferromagnéticas son reutilizables con la misma eficiencia que las nanopartículas recién sintetizadas, al menos hasta la novena reutilización.

Se sometió a ensayo la eficacia de las nanopartículas ferromagnéticas para aclarar agua con mayores cantidades de hidrocarburos dispersos. Como en los ensayos anteriores, el agua utilizada fue agua corriente, mientras que el petróleo crudo procedente del pozo de Cascina Cardana (NO) fue la fase de hidrocarburo. La emulsión se obtuvo usando un equipo de ultrasonidos. En estos ensayos la cantidad de petróleo emulsionado es igual a 2000 ppm. Los ensayos se realizaron en muestras de 10 ml con el método descrito para los experimentos anteriores.

Tabla 4. Eficacia de las nanopartículas en aguas contaminadas con 2000 ppm.

Ensayo	% De nanopartículas secas con respecto al total	% De hidrocarburos residuales en agua
1	0,2	16 ppm
2	0,2	<10 ppm
3	0,2	15 ppm
4	0,2	13 ppm
5	0,2	<10 ppm

La eficacia de las nanopartículas para aclarar agua contaminada también se confirmó en muestras de agua que contenían una mayor cantidad de hidrocarburos dispersos.

Ejemplo 4: Uso de las nanopartículas para la recuperación de petróleo de arenas petrolíferas (*arenas bituminosas*)

Dada la alta capacidad de las nanopartículas ferromagnéticas para capturar hidrocarburos, se sometió a ensayo su

capacidad para recuperar petróleo extraído de *arenas bituminosas*. Un método utilizado para su extracción implica el uso de un disolvente (por ejemplo, queroseno) y agua a un pH básico (10-14) a una temperatura de 80 °C.

En este proceso, la aplicación de nanopartículas magnéticas se realizó usando tres métodos diferentes:

- 1- Proceso de extracción clásico y aplicación de las nanopartículas al final del proceso para recuperar el petróleo extraído.
- 2- Proceso de extracción que implica el uso de queroseno y nanopartículas dispersas en agua a un pH de síntesis (pH = 7).
- 3- Proceso de extracción que implica el uso de queroseno y nanopartículas dispersas en agua a pH = 14.

1. Aplicación de las nanopartículas después de la extracción clásica.

Se pesó un gramo de *arenas bituminosas* que contenían aproximadamente el 13 % en peso de petróleo. La cantidad de queroseno utilizada es igual al doble del contenido de petróleo, 0,36 g. Las *arenas bituminosas* y el queroseno se colocaron en un vial y se sometieron a agitación magnética suave para favorecer una primera extracción de petróleo. Posteriormente, Se añadieron 25 ml de agua a pH 14, el sistema se llevó a 80 °C y se dejó reaccionar durante 8 horas. Al final del proceso, se obtuvo una fase superior oleosa correspondiente al petróleo extraído, una fase acuosa con petróleo disperso y la arena gris limpia en el fondo. Las nanopartículas magnéticas se añadieron a este sistema. La cantidad de nanopartículas secas es igual a 3,5 veces el peso del betún presente en las *arenas bituminosas* más el queroseno utilizado, es decir, 0,49 g de nanopartículas secas en solución acuosa al 2,5 %. El sistema se agitó manualmente y después se usó un imán para atraer las nanopartículas que habían capturado el petróleo extraído. Como se muestra en la Figura 3, la imagen a la izquierda muestra la muestra después de la extracción, mientras que a la derecha muestra la muestra después de la adición de nanopartículas magnéticas y el uso del imán para aislarlas.

Con el fin de calcular el rendimiento de extracción, la muestra se colocó en una mufla a 500 °C para retirar el agua, el queroseno y el betún extraído. A partir de la diferencia de peso al final del ensayo, se calculó un rendimiento de extracción del 94 %.

2. Aplicación de las nanopartículas durante la fase de extracción a pH de síntesis.

Las cantidades utilizadas para este ensayo son las mismas que en el anterior: un gramo de *arenas bituminosas*, 0,36 g de queroseno. A estas sustancias, pesados y sometidas a agitación, se les añadieron 0,49 g de nanopartículas secas en solución acuosa al 2,5 %. El sistema se llevó a una temperatura de 80 °C y se dejó reaccionar durante 8 horas. En la Figura 4, la muestra después del procedimiento de extracción se muestra a la izquierda, mientras que a la derecha se muestra el efecto de la aplicación de un campo magnético. La fase oleosa extraída es fácilmente movilizable usando un imán.

A partir del ensayo en una mufla, se registró un rendimiento de extracción del 97 %.

3. Aplicación de las nanopartículas durante la fase de extracción a pH 14.

El procedimiento experimental es el mismo que se ha descrito anteriormente. En este caso, sin embargo, la solución acuosa que contenía las nanopartículas se llevó a pH = 14 usando NaOH. Para este procedimiento se registró un rendimiento de extracción del 95 %.

Ejemplo 5: Uso de las nanopartículas para el tratamiento de agua contaminada con iones metálicos

Una muestra de agua contaminada por electrodeposición se trató con una solución acuosa de nanopartículas magnéticas al 9,5 % en peso. En total, se trataron 400 ml de agua contaminada, divididos en lotes individuales de 50 ml cada uno con 15 ml de solución acuosa de nanopartículas magnéticas.

El procedimiento experimental implica inyectar la solución de nanopartículas magnéticas en el lote que contiene el agua contaminada. Después, la muestra se agitó durante 30 minutos usando un vórtice. En el estado actual del trabajo, el tiempo de mezcla no es un parámetro optimizado; 30 minutos corresponden a un tiempo elegido arbitrariamente.

Después, la muestra se colocó sobre un imán durante la noche para separar las nanopartículas magnéticas y obtener agua purificada.

Como herramienta de verificación de la retirada eficaz de los metales del agua tratada, se realizó una serie de ensayos de referencia de acuerdo con los métodos EPA (EPA 6020A 2007) y POM (POM 545 Rev. 1 2013). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5 - Eficacia de las nanopartículas en aguas contaminadas con iones metálicos.

METAL	UdM	PRE-tratamiento	POST-tratamiento	DLgs 152/06 Los 5 Tab 2	Método
Arsénico	mg/l	<u>66,9</u>	2,4	<u>10</u>	EPA ¹
Manganeso	mg/l	<u>927</u>	22,4	<u>50</u>	EPA ¹
Hierro	mg/l	<u>4216</u>	36	<u>200</u>	EPA ¹
Hierro (II)	mg/l	48	< 10		POM ²
Hierro (III)	mg/l	4168	36		EPA ¹ + POM ²
EPA ¹ : EPA 6020A 2007					
POM ² : POM 545 Rev. 1 2013					

REIVINDICACIONES

- 5 1. Nanopartículas magnéticas que comprenden: un núcleo que contiene un material ferromagnético, en donde el núcleo tiene una superficie que está funcionalizada con un recubrimiento externo que comprende al menos un compuesto lipófilo y al menos un compuesto hidrófilo, cada uno de los cuales está unido covalentemente a la superficie y distribuido al azar sobre ella para formar, respectivamente, islas lipófilas e hidrófilas, en donde dicho al menos un compuesto lipófilo y dicho al menos un compuesto hidrófilo están presentes en el recubrimiento externo en una relación molar comprendida entre 1:0,1 y 1:10.
- 10 2. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho material ferromagnético se selecciona entre magnetita, maghemita, ferrita de bario, ferrita de cobalto, ferrita de níquel, ferrita de manganeso, ferrita de estroncio o ferrita de cinc.
- 15 3. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho al menos un compuesto lipófilo se selecciona entre ácido palmítico, ácido oleico, ácido erúrico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico y ácido ricinoleico.
- 20 4. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho al menos un compuesto hidrófilo se selecciona entre un ácido carboxílico hidrófilo o una sal alcalina o alcalinotérrica de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato.
- 25 5. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que dicho ácido carboxílico hidrófilo se selecciona entre ácido metacrílico o un polímero del mismo, ácido acrílico o un polímero del mismo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido málico, ácido ascórbico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico y ácido fumárico.
- 30 6. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que dicha sal alcalina de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato se selecciona entre una sal de sodio o potasio de ácido palmítico sulfonado, ácido oleico sulfonado, ácido erúrico sulfonado, ácido linoleico sulfonado, ácido linolénico sulfonado, ácido araquidónico sulfonado y ácido ricinoleico sulfonado.
- 35 7. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que dicha sal alcalinotérrica de un ácido graso que contiene un grupo sulfonato se selecciona entre una sal de calcio o magnesio de ácido palmítico sulfonado, ácido oleico sulfonado, ácido erúrico sulfonado, ácido linoleico sulfonado, ácido linolénico sulfonado, ácido araquidónico sulfonado y ácido ricinoleico sulfonado.
- 40 8. Nanopartícula de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho al menos un compuesto lipófilo y dicho al menos un compuesto hidrófilo están presentes en el recubrimiento externo en una relación molar comprendida entre 1:0,8 y 1:1,5.
- 45 9. Proceso para preparar una nanopartícula magnética de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la coprecipitación de una solución acuosa de sales de hierro (II) y hierro (III) y una solución que contiene el compuesto lipófilo y el compuesto hidrófilo, en donde dicho compuesto lipófilo y dicho compuesto hidrófilo están presentes en dicha solución en la relación molar comprendida entre 1:0,1 y 1:10.
- 50 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que dicha coprecipitación tiene lugar en un entorno básico seleccionado entre amoníaco, etanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietilamina (TEA), diisopropiletilamina (DIPEA).
- 55 11. Agregado que contiene nanopartículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, teniendo dicho agregado un tamaño de partícula de menos de 25 micrómetros.
- 60 12. Uso de una nanopartícula de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la retirada de compuestos hidrófobos o lipófilos de entornos sólidos o líquidos.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que dichos compuestos hidrófobos o lipófilos se seleccionan entre aceites de silicona, compuestos fluorados e hidrocarburos.
14. Uso de una nanopartícula de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la retirada de metales disueltos en aguas contaminadas, en donde los metales se seleccionan preferentemente entre cromo, hierro, cinc, cobre, arsénico y manganeso.
15. Uso de una nanopartícula de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que la cantidad de partículas con respecto a la cantidad de agua contaminada que ha de purificarse está en una relación 1/10 en peso.

FIGURA 1

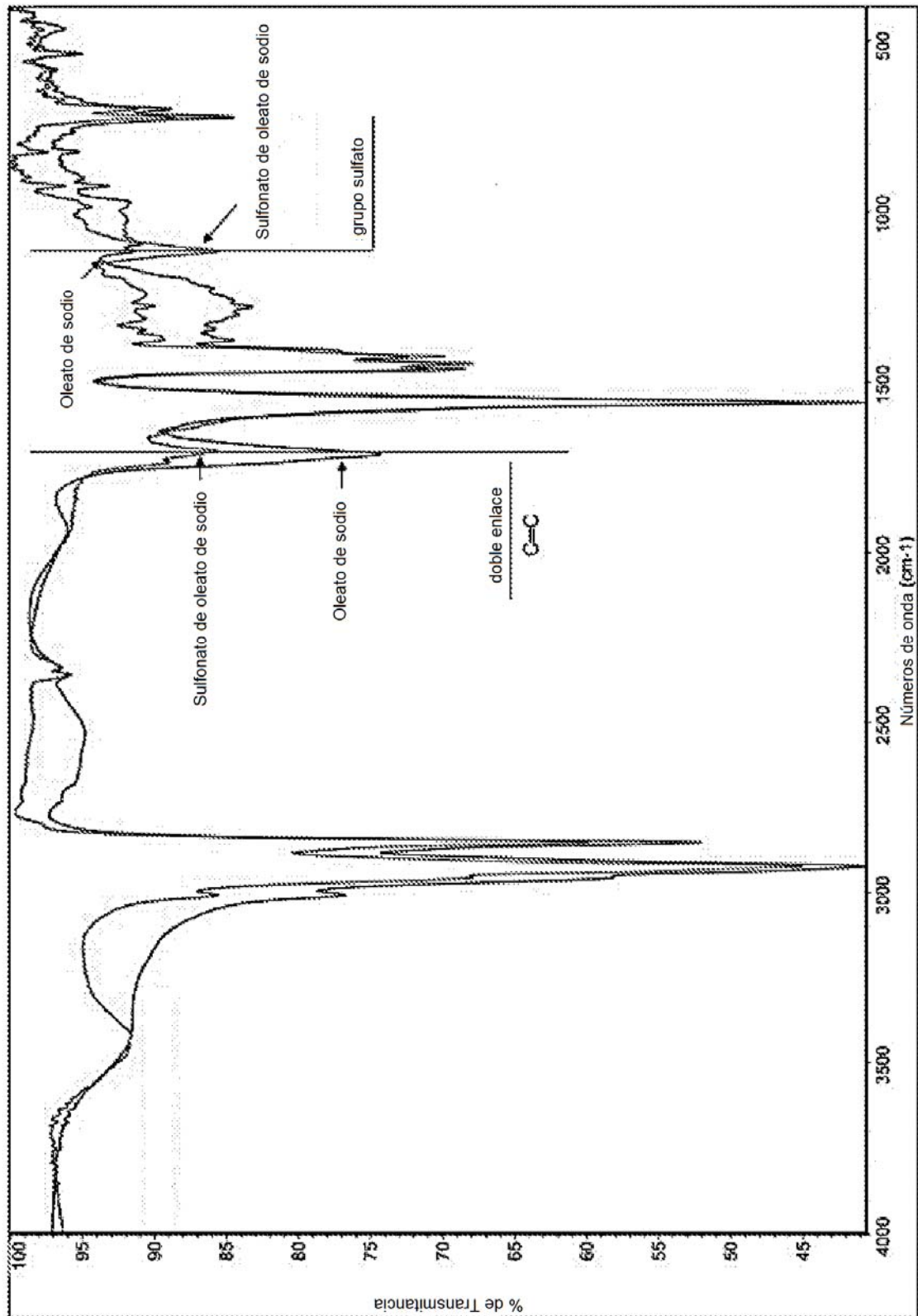


FIGURA 2

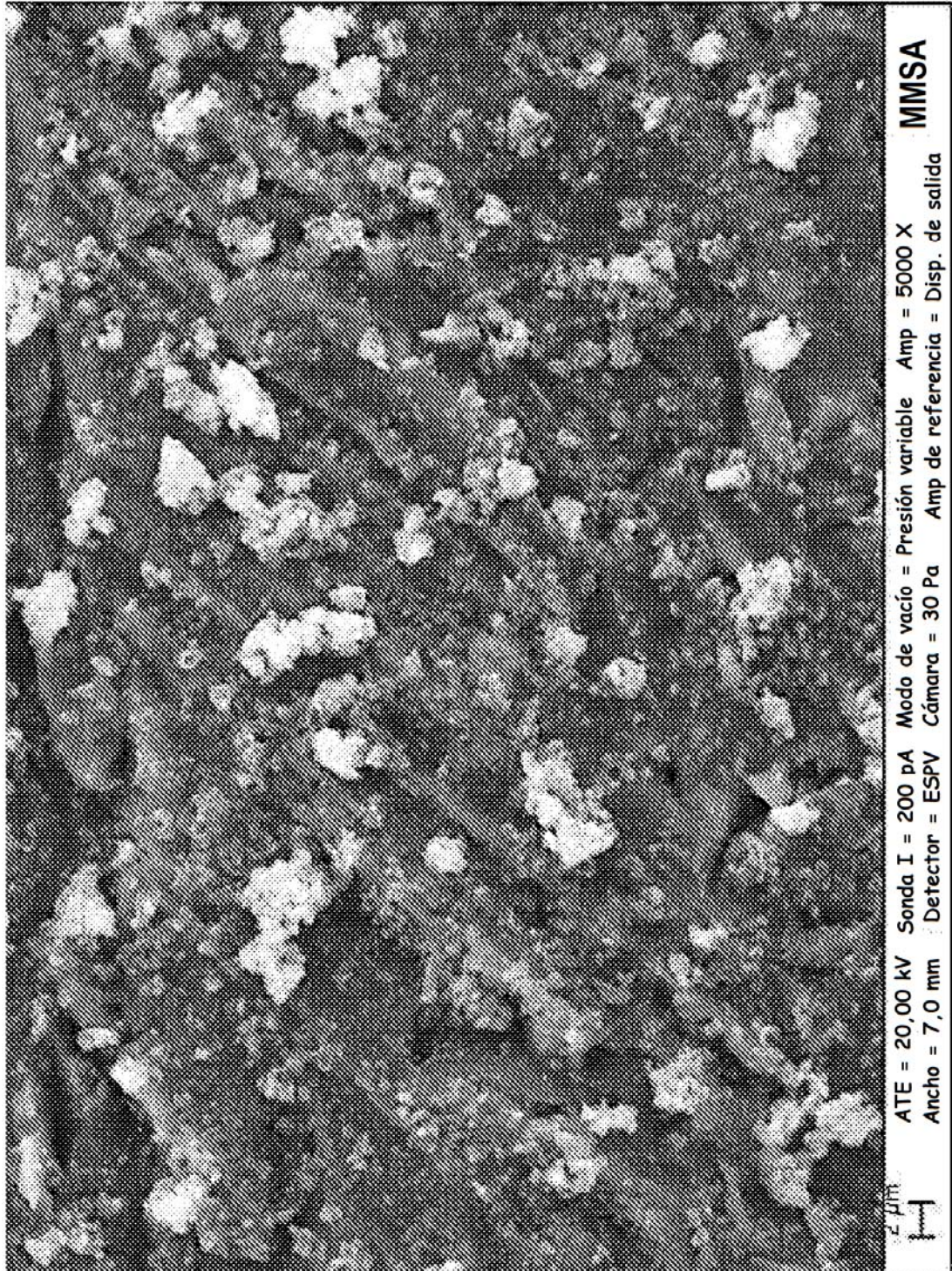


FIGURA 2 (continuación)

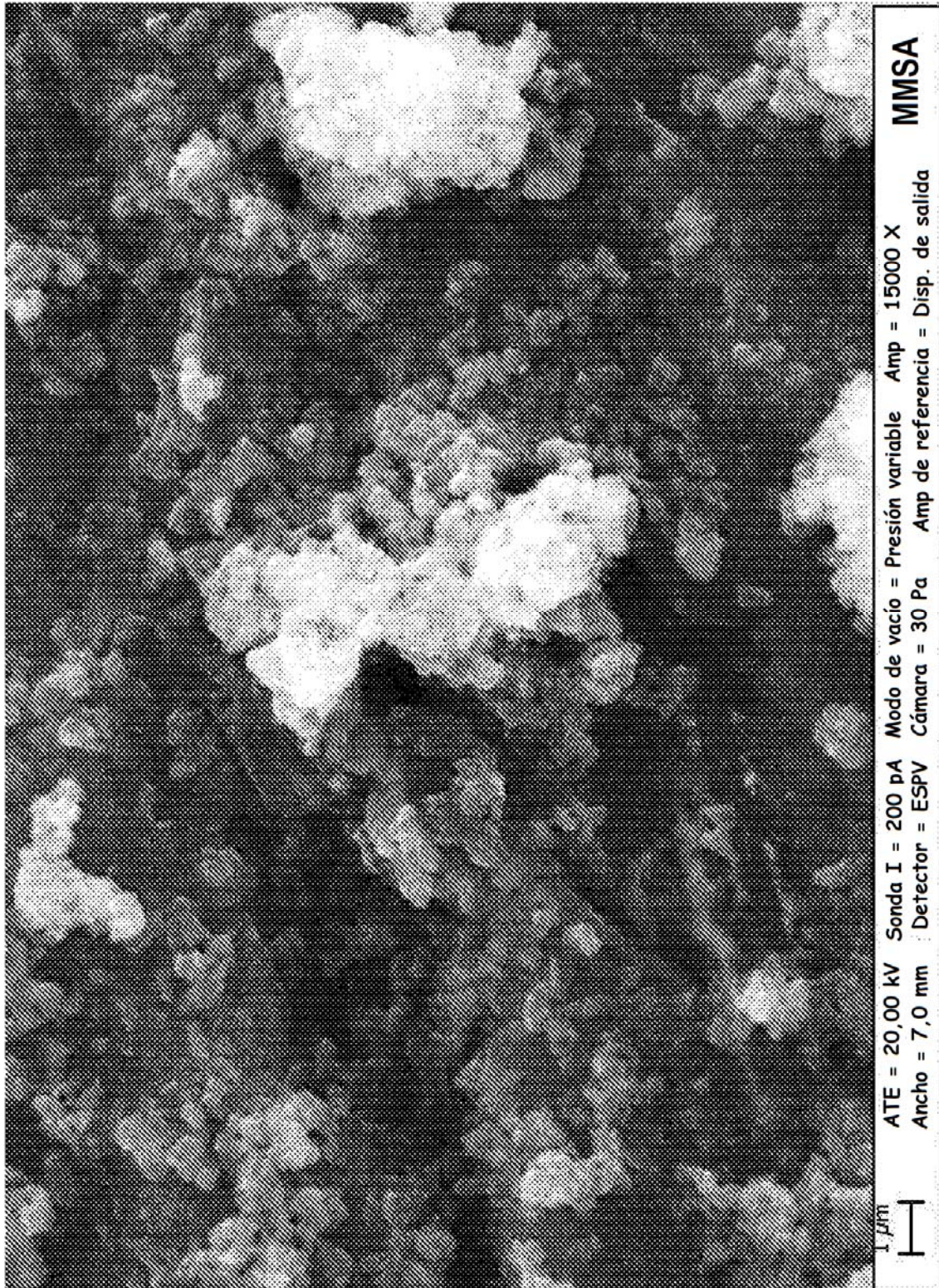


FIGURA 2 (continuación)

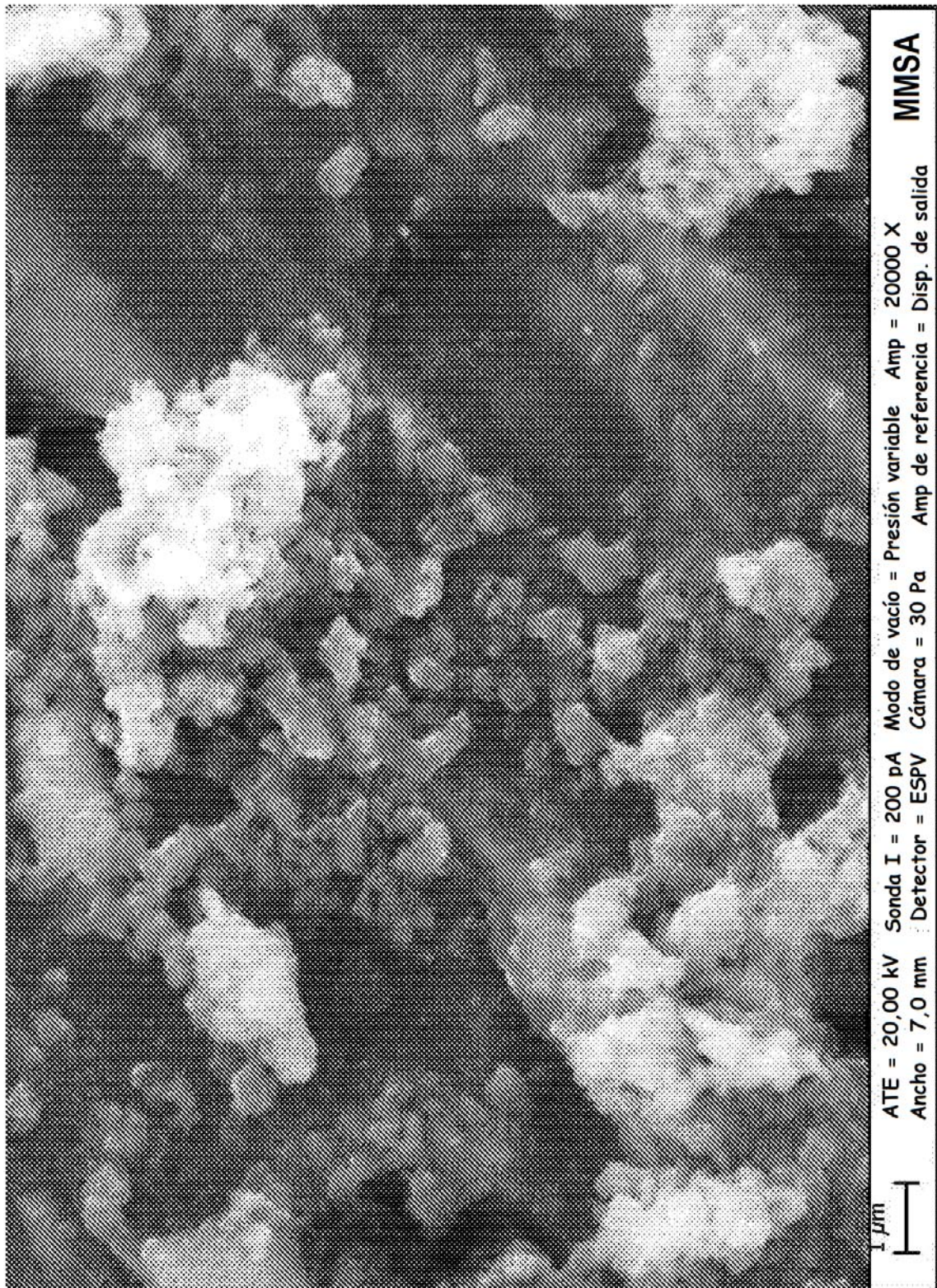


FIGURA 3

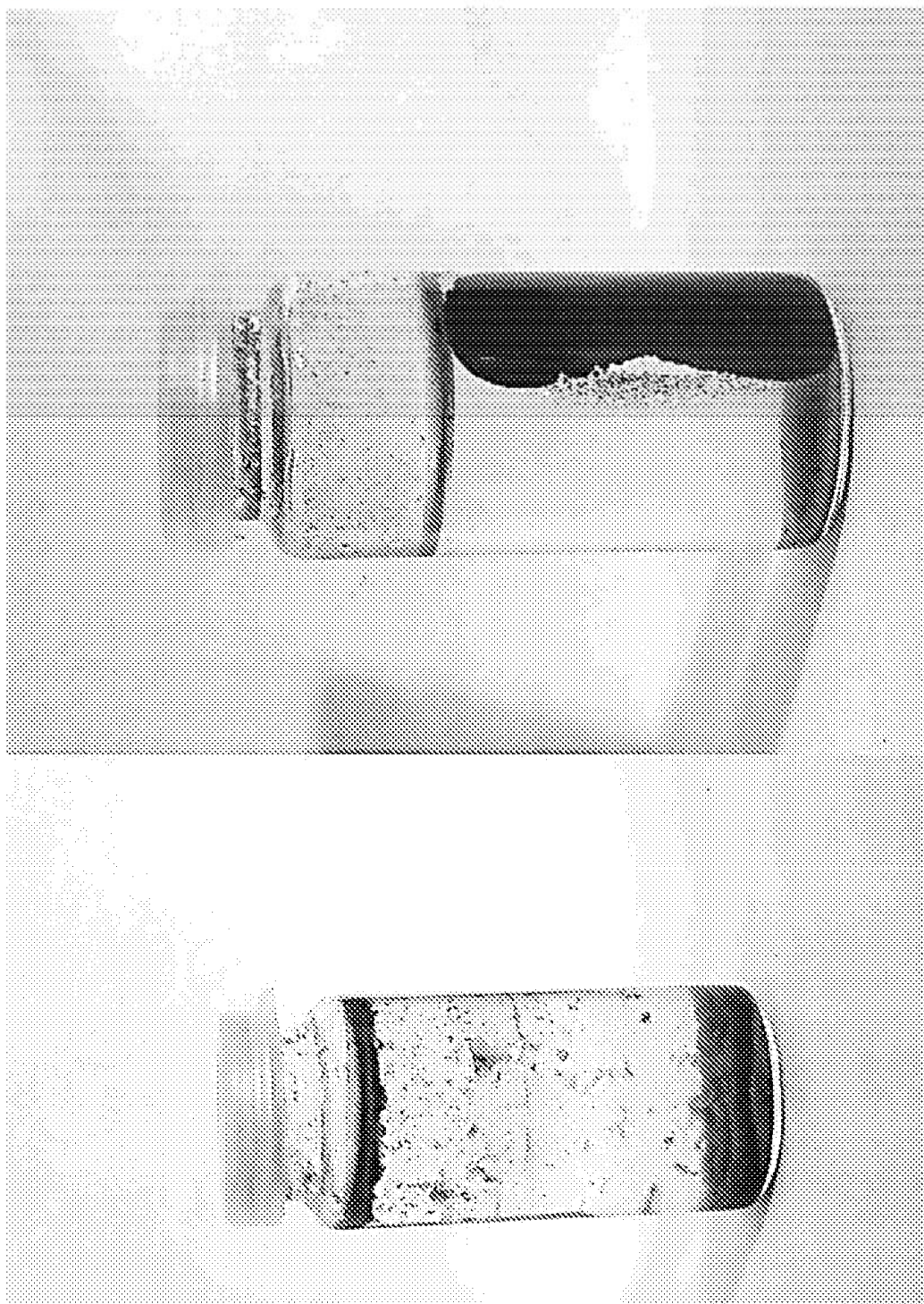


FIGURA 4

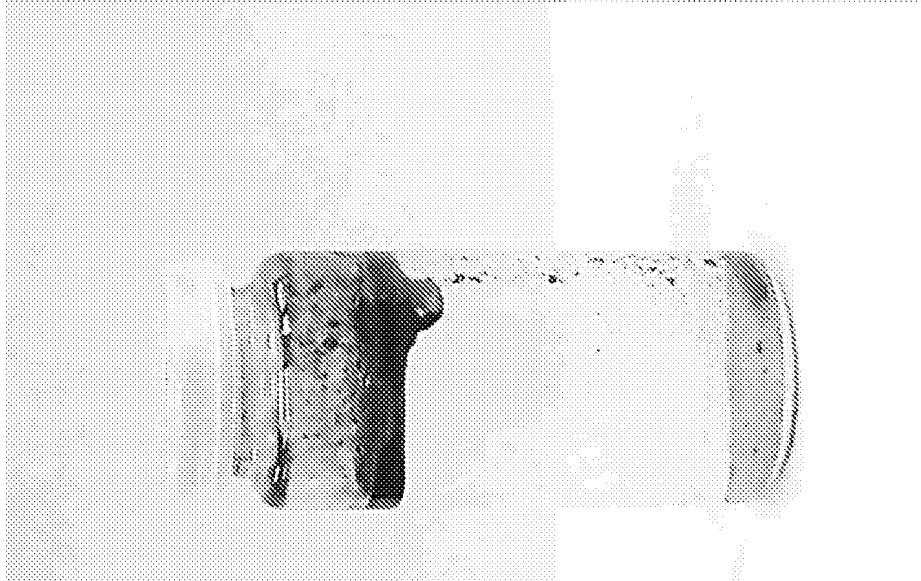
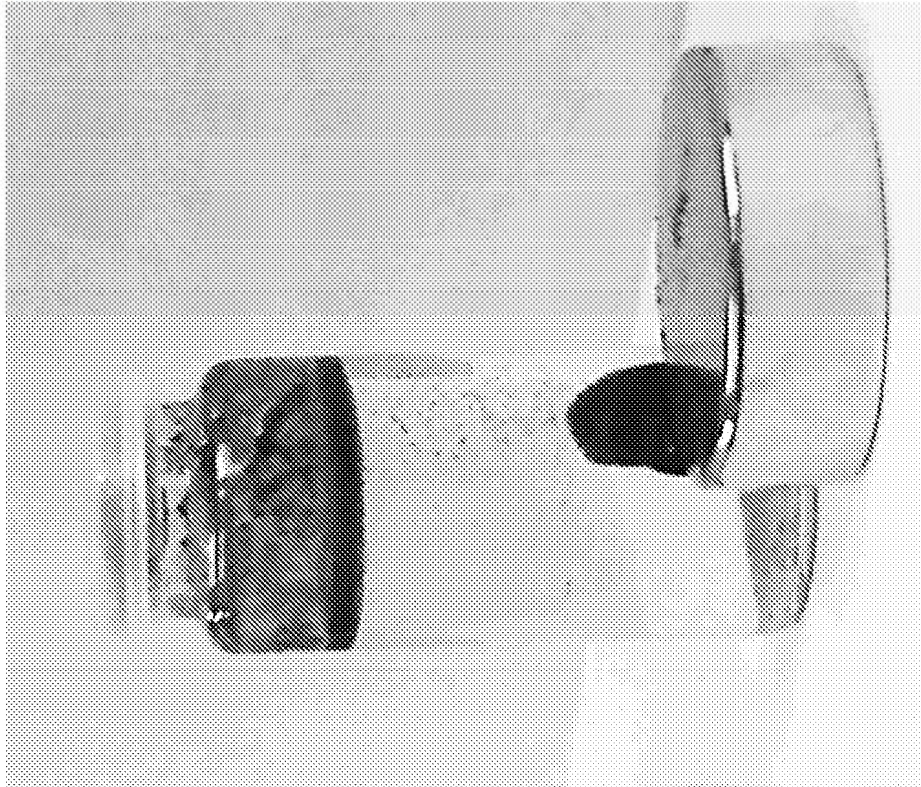


FIGURA 5

