

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 190**

21 Número de solicitud: 201531323

51 Int. Cl.:

B22F 1/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C02F 1/28 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

18.09.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.07.2017

Fecha de la concesión:

02.04.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.04.2018

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**BALCELLS ARGEMÍ, Lluís;
SYMEONIDIS, Konstantinos y
MARTÍNEZ BOUBETA, Carlos**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **UNA COMPOSICIÓN DE NÚCLEO-CORTEZA PARA PURIFICAR AGUA CONTAMINADA Y/O SISTEMAS BIOLÓGICOS-MÉDICOS COMO TEJIDOS, CÉLULAS O SANGRE**

57 Resumen:

Una composición de núcleo-corteza para purificar agua contaminada y/o sistemas biológicos-médicos como tejidos, células o sangre.

La invención se refiere a una composición de núcleo-corteza que comprende un núcleo de nanopartículas magnéticas y una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar, y su procedimiento de obtención. Asimismo, la invención se refiere al uso de dicha composición para purificar agua contaminada, especialmente útil para la retirada de contaminantes nocivos como arsénico, para hacer el agua adecuada para el consumo humano. Además, la invención se refiere al uso de dicha composición para purificar sistemas biológicos-médicos como tejidos, células o sangre.

ES 2 621 190 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

Una composición de núcleo-corteza para purificar agua contaminada y/o sistemas biológicos-médicos como tejidos, células o sangre.

DESCRIPCIÓN

5

La invención se refiere a una composición de núcleo-corteza que comprende un núcleo de nanopartículas magnéticas y una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar, y su procedimiento de obtención. Asimismo, la invención se refiere al uso de dicha composición para purificar agua contaminada, especialmente útil para la retirada de contaminantes nocivos como arsénico, para hacer el agua adecuada para el consumo humano. Además, la invención se refiere al uso de dicha composición para purificar sistemas biológicos-médicos como tejidos, células o sangre.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

La presencia de arsénico se considera uno de los problemas de contaminación más importantes del agua potable ya que el consumo a largo plazo tiene correlación con el riesgo de enfermedades cardiovasculares, diabetes, así como cáncer de piel, de pulmón, de vejiga y como consecuencia con el aumento de la mortalidad. El nivel de contaminante máximo de arsénico total se estableció recientemente en 10 µg/l en la UE y EEUU.

20

Se han propuesto numerosos procedimientos para la retirada eficiente de metales pesados del agua, incluyendo la precipitación química, el intercambio iónico, la filtración por membrana y las tecnologías electroquímicas, y demás. Sin embargo, la adsorción es el procedimiento más conveniente y popular debido a su simplicidad, alta eficiencia y bajos requisitos de energía. No obstante, los adsorbentes comunes a menudo sólo tienen capacidades de adsorción bajas, tasas de adsorción lentas e intervalos limitados de condiciones bajo las cuales se pueden aplicar.

25

Recientemente, se ha descubierto que las partículas de tamaño nano como el hierro, el óxido de hierro o el óxido de magnesio se pueden usar para retirar contaminantes como el arsénico del agua, es decir, los contaminantes serán capturados y estabilizados en la

30

superficie de las nanopartículas mediante fuerzas, que incluyen pero no están necesariamente limitadas a, van der Waals y atracción electrostática, retirándolos de ese modo del agua. En la práctica, sin embargo, la adopción de nanopartículas en la tecnología del agua se encuentra con un número de limitaciones relacionadas con cuestiones técnicas, económicas y de seguridad, al hacerse competitiva. Sobre todo, las dimensiones de las partículas pequeñas constituye un inconveniente considerando la susceptibilidad de los cambios de composición y estructurales durante el almacenamiento, su degradación o disolución durante la aplicación y eliminación y la dificultad en su separación completa y recuperación tras el contacto con el agua.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención da a conocer una composición de núcleo-corteza (también llamada nanohíbrido de núcleo-corteza en este documento) que comprende un núcleo de nanopartículas magnéticas y una corteza muy fina de un compuesto de hidróxido doble laminar (HDL), en la que dicha corteza muy fina de HDL recubre por completo dicho núcleo magnético.

Esta composición (en este documento HDL en nanopartículas de Fe) se puede usar para purificar agua contaminada. La composición es un adsorbente magnético útil para la retirada de contaminantes nocivos del agua potable, recursos de aguas subterráneas, aguas residuales industriales y de minería, residuos secundarios procedentes de la regeneración de otros adsorbentes. Contaminantes nocivos son, por ejemplo, As(V) y As(III) que aparecen como oxi-iones cargados negativamente o neutralmente (por ejemplo HAsO_4^{2-} , H_2AsO_3^-) en agua. Asimismo, la composición de la invención se puede usar para la purificación de sistemas biológicos/médicos como tejidos, células o sangre.

Durante el tratamiento del agua, la corteza de HDL, que recubre por completo el núcleo de nanopartículas magnéticas, entra directamente en contacto con el agua contaminada proporcionando la eficiencia de adsorción máxima posible por masa de HDL. El núcleo magnético se considera completamente inerte para el proceso de adsorción y no se expone a ningún contacto con el agua. Esta configuración también garantiza un área de superficie

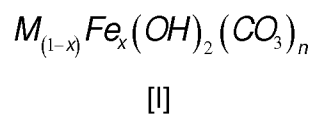
específica elevada para el nanohíbrido como se define por la superficie específica del sustrato (el núcleo de nanopartícula magnética) y la porosidad de la propia capa de HDL formada (corteza de HDL).

5 Las ventajas principales de la presente invención son las siguientes:

- La composición de núcleo-corteza muestra una estabilidad química para un amplio intervalo de pH, desde 5 hasta 12.
- Se ha obtenido una alta eficiencia de retirada de arsénico en una variedad de sistemas de agua como agua potable, recursos de aguas subterráneas, aguas residuales industriales y de minería y residuos secundarios procedentes de la regeneración de otros adsorbentes.
- El proceso de obtención de la composición de núcleo-corteza en un reactor multifásico de flujo continuo que usa reactivos de bajo coste y respetuosos con el medio ambiente.
- La composición de núcleo-corteza (adsorbente magnético) con los contaminantes del adsorbente se puede separar y recuperar usando un campo magnético externo.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de núcleo-corteza (en este documento "composición de la invención") caracterizada porque comprende:

- un núcleo de al menos una nanopartícula magnética;
- una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar (HDL) de la fórmula I



- en la que M se selecciona de entre Mg o Ca;
- en la que x oscila entre 0 y 0,3;
- en la que n oscila entre 0 y 10; y

en la que dicha corteza recubre por completo dicho núcleo y en la que dicha corteza tiene un grosor de entre 0,1 nm y 10 nm.

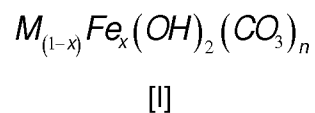
En una forma de realización preferida, la nanopartícula magnética se selecciona de la lista

que consta de Fe y sus aleaciones de hierro, Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, CoFe, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, MnFe₂O₄, MgFe₂O₄ y una combinación de los mismos.

5 En otra forma de realización preferida, la nanopartícula de hierro magnética tiene un tamaño que oscila entre 3 nm y 100 nm.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso de obtención de la composición de la invención (en este documento "proceso de la invención") caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

10 a) depositar un hidróxido doble laminar de la fórmula I



15 en la que M se selecciona de entre Mg o Ca;
 en la que x oscila entre 0 y 0,3; y
 en la que n oscila entre 0 y 10;

20 en nanopartículas magnéticas; y

b) tratar las partículas recubiertas obtenidas en la etapa a) a un intervalo de temperatura de entre 20°C y 95°C durante un periodo de tiempo de entre 6 h y 36 h.

25 En una forma de realización preferida, las nanopartículas magnéticas de la etapa a) se preparan mediante precipitación de sales a un pH mayor de 10.

Ejemplos de sales son los siguientes:

30 Sales de hierro bivalentes seleccionadas de la lista que consta de FeSO₄, FeCl₂, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.

Sales de hierro trivalentes se seleccionan de la lista que consta de Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃,

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Preferiblemente, las otras sales de metal bivalentes se seleccionan de la lista que consta de CoSO_4 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , MnCl_2 ,
5 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Preferiblemente, las nanopartículas magnéticas de la etapa a) se preparan mediante precipitación de sales a pH que oscila entre 10 y 13.

10 Preferiblemente el pH de la etapa a) se controla por la adición de uno o más de los reactivos NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH , KHCO_3 , y K_2CO_3 .

Se mide la capacidad de reducción o de oxidación de la solución obtenida en la etapa a). Preferiblemente el potencial redox de la dispersión de nanopartículas magnéticas oscila
15 entre -1,2 V y -0,5 V durante la preparación de partículas magnéticas.

Con el fin de controlar el potencial redox en la etapa a), se usa un entorno reductor, que se selecciona de hidrazina, NaBH_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Na_2S y una combinación de los mismos, de manera que la preparación de nanopartículas magnéticas se
20 lleve a cabo bajo este entorno reductor.

De ese modo, en otra forma de realización preferida del proceso de la presente invención la etapa a) se lleva a cabo mediante precipitación de sales de magnesio o de calcio en presencia de un reactivo carbonato de una concentración de entre 0,01 M y 2 M y bajo las
25 siguientes condiciones:

- a un pH mayor de 8; y
- a un intervalo de temperatura de entre 50°C y 95°C.

30 Preferiblemente, las sales de magnesio se seleccionan de la lista que consta de MgSO_4 , MgCl_2 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Preferiblemente, el reactivo carbonato se selecciona de la lista que consta de Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 y KHCO_3 .

Preferiblemente, la etapa a) se lleva a cabo a un pH que oscila entre 8 y 13.

5

Preferiblemente, el potencial redox de la etapa a) oscila entre -0,9 V y -0,3 V.

La formación de la composición de la invención se lleva a cabo bajo condiciones menos alcalinas, fuertemente oxidativas y el calentamiento mediante la única precipitación, por ejemplo, de Mg^{2+} y su incorporación/difusión a la superficie oxidada de nanopartículas, por ejemplo de Fe^{3+} . El crecimiento de la corteza de HDL con estos parámetros da como resultado un material con una densidad de carga de superficie positiva y capacidad de intercambio de aniones, propiedades que aumentan, por ejemplo, la eficiencia en la adsorción de arsénico y la conservan a niveles significativos en un amplio intervalo de pH.

10

En particular, el desarrollo del HDL bajo tales condiciones alcalinas leves, permite al mismo tiempo: i) la incorporación de iones de CO_3^{2-} en la estructura que aumenta la capacidad de intercambio de iones; y ii) la conservación de la carga de superficie positiva requerida para el acercamiento de los oxi-iones de arsénico cargados negativamente.

15

Una forma de realización adicional de la presente invención proporciona un proceso de la invención, que se lleva a cabo en un reactor de flujo continuo, en el que cada etapa se lleva a cabo en un reactor aparte. La composición de núcleo-corteza se prepara en etapas distintas bajo una condición bien regulada de pH, potenciales redox y temperatura capaz de optimizarse por separado en cada fase. Por ejemplo, las nanopartículas magnéticas se preparan en un primer reactor, la etapa a) en un segundo reactor y la etapa b) en un tercer reactor, funcionando cada una en condiciones diferentes.

20

25

Una ventaja importante de la síntesis de la composición de núcleo-corteza de la invención es el procedimiento de bajo coste como se define por la operación en serie y de flujo continuo de las fases descritas. En comparación con los procesos en lotes actualmente disponibles, la preparación de la composición de la invención combina la posibilidad de condiciones de reacción totalmente controlables y estables en cada fase y la producción a

30

escala industrial.

Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de la composición de la invención para purificar sistemas biológicos-médicos como tejidos, células o sangre.

5

Un cuarto aspecto de la invención se refiere al uso de la composición de la invención para purificar agua contaminada.

10

Preferiblemente, la composición de la invención es un adsorbente magnético de un dispositivo de dispersión/separación para la retirada de contaminantes nocivos del agua potable, recursos de aguas subterráneas, aguas residuales industriales y de minería y residuos secundarios procedentes de la regeneración de otros adsorbentes.

15

En la presente invención los contaminantes nocivos son metales pesados como arsénico, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, antimonio, vanadio, cadmio y uranio.

20

En una forma de realización preferida, la composición de la invención es un adsorbente magnético para la retirada de arsénico del agua potable, recursos de aguas subterráneas, aguas residuales industriales y de minería, residuos secundarios procedentes de la regeneración de otros adsorbentes para un amplio intervalo de pH de trabajo, desde 5 hasta 12.

25

El último aspecto de la invención se refiere a un proceso para purificar agua contaminada caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) poner el agua contaminada en contacto con la composición de la invención; y
- b) separar la materia insoluble del agua por medio de la aplicación de un campo magnético de 0,03 Teslas y 3 Teslas.

30

El magnetismo de las nanopartículas magnéticas del núcleo es otro parámetro importante hacia la separación del adsorbente tras su aplicación. La estabilización de las nanopartículas magnéticas del núcleo implica un valor de magnetización por encima de 200

emu por gramo de material magnético del núcleo que es proporcional a la separación producida por un campo magnético aplicado externo. El potencial para la separación magnética se aumenta en el caso de estas nanopartículas del núcleo-corteza como resultado del alto porcentaje del núcleo magnético en comparación con la capa fina de HDL.

5 El adsorbente tiene un magnetismo relativamente alto. El adsorbente con contaminantes absorbidos se puede separar y recuperar usando un procedimiento de campo magnético externo, y la recuperación es fácil. Por lo tanto, el adsorbente, el procedimiento y la aplicación tienen buenos valores de aplicación industrial.

10 Otra cuestión importante es que las nanopartículas magnéticas de núcleo-corteza aisladas proporcionan la ventaja de la separación inducida por agregación después de la formación de la cadena inicial cuando se aplica el campo. Este efecto introduce la posibilidad de la separación completa bajo intensidades significativamente inferiores del campo aplicado.

15 A menos que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente alguien con conocimientos básicos en la materia a la que pertenece la invención. Procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en este documento se pueden usar en la práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la
20 palabra "comprender" y sus variaciones no están destinadas a excluir otras características técnicas, aditivos, componentes, o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención pasarán a ser evidentes para los expertos en la materia al examinarse la descripción o se pueden aprender por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no están destinados a ser limitadores de la
25 presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

30 FIG. 1 Esquema del mecanismo de crecimiento de la composición de núcleo-corteza funcional.

FIG. 2. Esquema del procedimiento de obtención de la composición de núcleo-corteza

funcional.

FIG. 3. Isotermas de adsorción para As(V) y As(III) a pH 10 para HDL en nanopartículas de Fe con un diámetro de 40 nm aproximadamente y diversas composiciones.

5

FIG. 4. Capacidad de adsorción en 10 µg/l de As(V) residual para diversos pH de adsorción para el HDL en nanopartículas de Fe óptimo en comparación con adsorbentes de arsénico comunes que constan de Hidróxidos de Fe, magnetita y adsorbentes de valencia cero.

10 EJEMPLOS

Preparación de la composición de núcleo-corteza de la invención

Un nanohíbrido/composición de núcleo-corteza funcional con un núcleo magnético interno recubierto por un $Mg_{(1-x)}Fe_x(OH)_2(CO_3)_n$, en el que se ha preparado $0 < x < 0,3$, $0 < n < 10$, [véase la **Figura 1**]. Su producción se ha conseguido en un reactor trifásico de flujo continuo después de una ruta de precipitación mostrada en la **Figura 2**. En una primera fase de un reactor de agitación, nanopartículas magnéticas que constan de Fe y aleaciones de hierro, Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, o $MgFe_2O_4$ se preparan primero mediante la precipitación de sales de hierro bivalentes o trivalentes apropiadas ($FeSO_4$, $FeCl_2$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$) u otras sales de metal bivalentes (M^{2+} : $CoSO_4$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$) bajo fuertemente alcalino ($pH > 10$), a una temperatura de 20 °C y bajo un entorno reductor con un potencial redox de entre -1,2 V y -0,5 V durante menos de 20 minutos (1).

20 La dispersión de partículas que sale del flujo de salida alimenta un segundo reactor de agitación donde la precipitación de sales de magnesio se produce bajo un entorno alcalino ($pH > 8$), concentración de carbonato controlada (0,01-2 M), temperatura (70°C) y potencial redox de entre -0,9 V y -0,3 V durante una hora dando como resultado el recubrimiento de las nanopartículas por un hidróxido de carbonato de magnesio (2). En un tercer reactor, la suspensión producida se madura durante varias horas (6 h - 36 h) bajo una temperatura elevada (90 °C) para permitir la difusión de la interfaz entre la fase magnética y la corteza para estabilizar el HDL de Mg-Fe (3). El producto se lava a fondo (4) y se seca o bien se

30

almacena en la forma de una dispersión acuosa (5).

Ejemplo 1: nanopartículas de Fe recubiertas de HDL con $x=0,1$

5 En la primera fase, se preparan nanopartículas de Fe en un reactor de agitación de $0,1 \text{ m}^3$ mediante la precipitación de FeSO_4 $0,1 \text{ M}$, bajo condiciones fuertemente alcalinas ($\text{pH}=10$), bajo un entorno reductor con un potencial redox ajustado a $-1,2 \text{ V}$ mediante la adición continua de solución de hidrazina y a una temperatura de 20°C (1). El tiempo de retención en el primer reactor es de 15 minutos. La dispersión de partículas que sale del flujo de salida
10 alimenta el segundo reactor de agitación ($0,4 \text{ m}^3$) donde la precipitación de MgSO_4 $0,02 \text{ M}$ se produce bajo un entorno alcalino ($\text{pH}=10$), concentración de carbonato controlada ($0,05 \text{ M}$) mediante la adición de Na_2CO_3 , temperatura (70°C) y potencial redox de $-0,9 \text{ V}$ dando como resultado el recubrimiento de las nanopartículas por un hidróxido de carbonato de magnesio (2). El tiempo de retención en el segundo reactor es de 1 hora. En un tanque del
15 tercer reactor (6 m^3), la suspensión producida se madura durante 20 h bajo una temperatura elevada (90°C) y una agitación lenta para permitir la difusión de la interfaz entre la fase magnética y la corteza para estabilizar el HDL de Mg-Fe (3). El producto se lava a fondo (4) y se espesa y se almacena en la forma de una dispersión acuosa (5). Este procedimiento da como resultado la formación de nanopartículas de Fe recubiertas de HDL con un diámetro de núcleo de 40 nm , un grosor de corteza de 5 nm y una composición de corteza
20 $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Ejemplo 2: nanopartículas de Fe recubiertas de HDL con $x=0,3$

25 En la primera fase, se preparan nanopartículas de Fe en un reactor de agitación de $0,1 \text{ m}^3$ mediante la precipitación de FeSO_4 $0,1 \text{ M}$, bajo condiciones fuertemente alcalinas ($\text{pH}=10$), bajo un entorno reductor con un potencial redox ajustado a $-1,2 \text{ V}$ mediante la adición continua de solución de hidrazina y a una temperatura de 20°C (1). El tiempo de retención en el primer reactor es de 15 minutos. La dispersión de partículas que sale del flujo de salida
30 alimenta el segundo reactor de agitación ($0,4 \text{ m}^3$) donde la precipitación de MgSO_4 $0,08 \text{ M}$ se produce bajo un entorno alcalino ($\text{pH}=10$), concentración de carbonato controlada ($0,05 \text{ M}$) mediante la adición de Na_2CO_3 , temperatura (70°C) y potencial redox de $-0,9 \text{ V}$ dando

como resultado el recubrimiento de las nanopartículas por un hidróxido de carbonato de magnesio (2). El tiempo de retención en el segundo reactor es de 1 hora. En un tanque del tercer reactor (12 m³), la suspensión producida se madura durante 30 h bajo una temperatura elevada (90°C) y una agitación lenta para permitir la difusión de la interfaz entre la fase magnética y la corteza para estabilizar el HDL de Mg-Fe (3). El producto se lava a fondo (4) y se espesa y se almacena en la forma de una dispersión acuosa (5). Este procedimiento da como resultado la formación de nanopartículas de Fe recubiertas de HDL con un diámetro de núcleo de 40 nm, un grosor de corteza de 7 nm y una composición de corteza Mg_{0,7}Fe_{0,3}(OH)₂(CO₃)₄.

Ejemplo 3: nanopartículas de Fe₃O₄ recubiertas de HDL

En la primera fase, se preparan nanopartículas de Fe₃O₄ en un reactor de agitación de 0,1 m³ mediante la coprecipitación de FeSO₄ 0,1 M y Fe₂(SO₄)₃ 0,2 M, bajo condiciones fuertemente alcalinas (pH=12), bajo un entorno reductor con un potencial redox autoajustado a -0,9 V y a una temperatura de 20°C (1). El tiempo de retención en el primer reactor es de 15 minutos. La dispersión de partículas que sale del flujo de salida alimenta el segundo reactor de agitación (0,4 m³) donde la precipitación de MgSO₄ 0,02 M se produce bajo un entorno alcalino (pH=10), concentración de carbonato controlada (0,05 M) mediante la adición de Na₂CO₃, temperatura (70°C) y potencial redox de -0,9 V dando como resultado el recubrimiento de las nanopartículas por un hidróxido de carbonato de magnesio (2). El tiempo de retención en el segundo reactor es de 1 hora. En un tanque del tercer reactor (8 m³), la suspensión producida se madura durante 20 h bajo una temperatura elevada (90°C) y una agitación lenta para permitir la difusión de la interfaz entre la fase magnética y la corteza para estabilizar el HDL de Mg-Fe (3). El producto se lava a fondo (4) y se espesa y se almacena en la forma de una dispersión acuosa (5). Este procedimiento da como resultado la formación de nanopartículas de Fe₃O₄ recubiertas de HDL con un diámetro de núcleo de 30 nm, un grosor de corteza de 4 nm y una composición de corteza Mg_{0,83}Fe_{0,17}(OH)₂(CO₃)₂.

Ejemplo 4: nanopartículas de MnFe₂O₄ recubiertas de HDL

En la primera fase, se preparan nanopartículas de MnFe_2O_4 en un reactor de agitación de $0,1 \text{ m}^3$ mediante la coprecipitación de FeSO_4 $0,1 \text{ M}$ y MnSO_4 $0,2 \text{ M}$, bajo condiciones fuertemente alcalinas ($\text{pH}=12$), bajo un entorno reductor con un potencial redox autoajustado a $-0,9 \text{ V}$ y a una temperatura de 20°C (1). El tiempo de retención en el primer reactor es de 20 minutos. La dispersión de partículas que sale del flujo de salida alimenta el segundo reactor de agitación ($0,3 \text{ m}^3$) donde la precipitación de MgSO_4 $0,02 \text{ M}$ se produce bajo un entorno alcalino ($\text{pH}=10$), concentración de carbonato controlada ($0,05 \text{ M}$) mediante la adición de Na_2CO_3 , temperatura (70°C) y potencial redox de $-0,9 \text{ V}$ dando como resultado el recubrimiento de las nanopartículas por un hidróxido de carbonato de magnesio (2). El tiempo de retención en el segundo reactor es de 1 hora. En un tanque del tercer reactor (6 m^3), la suspensión producida se madura durante 20 h bajo una temperatura elevada (90°C) y una agitación lenta para permitir la difusión de la interfaz entre la fase magnética y la corteza para estabilizar el HDL de Mg-Fe (3). El producto se lava a fondo (4) y se espesa y se almacena en la forma de una dispersión acuosa (5). Este procedimiento da como resultado la formación de nanopartículas de MnFe_2O_4 recubiertas de HDL con un diámetro de núcleo de 20 nm , un grosor de corteza de 3 nm y una composición de corteza $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$.

Evaluación de la composición de núcleo-corteza preparada para la retirada de As(V) y As(III) del agua

La actuación del HDL en nanopartículas de Fe obtenido para adsorber As(V) y As(III) se evaluó mediante experimentos de adsorción en lotes tras dispersarse una cantidad de nanopartículas en $0,2 \text{ m}^3$ de agua con una concentración inicial de arsénico de 5 mg/l . La **Figura 3** muestra las isotermas de adsorción para As(V) y As(III) en agua de $\text{pH} 10$ para HDL en nanopartículas de Fe con diámetro de 40 nm aproximadamente y diversas composiciones de HDL con $x=0, 0,1, 0,2$ y $0,3$. Los resultados indican que las nanopartículas recubiertas por HDL con $x=0,2$ son las más eficientes siendo capaces de retirar igualmente As(V) y As(III) en casi el 100% y alcanzar una concentración residual por debajo del límite de la normativa del agua potable ($10 \text{ }\mu\text{g/l}$).

Comparación de la capacidad de adsorción entre la composición de núcleo-corteza de la

invención y los adsorbentes comerciales

La **Figura 4** muestra la capacidad de adsorción en 10 µg/l de As(V) residual para diversos pH de adsorción para el HDL en nanopartículas de Fe óptimo (40 nm, x = 0,2) en comparación con los adsorbentes de arsénico comunes que constan de hidróxidos de Fe, magnetita y adsorbentes de valencia cero. El HDL en nanopartículas de Fe indica una capacidad de adsorción significativa y casi constante independientemente del pH del agua. Los hidróxidos de hierro ampliamente disponibles en el mercado muestran una mayor eficiencia en valores de pH ácidos y neutrales pero pasan a ser completamente inactivos en condiciones alcalinas. En comparación con el hierro y los óxidos de hierro, las nanopartículas recubiertas de HDL indican una mejor actuación en cualquier valor de pH y son el único adsorbente efectivo en valores de pH elevados.

Comparación entre la composición de núcleo-corteza de la invención y una composición de nanopartículas esféricas de magnetita de un diámetro medio de 50 nm dispersas dentro de una hidrotalcita de Fe descrita en "arsenic removal from aqueous solution with Fe-Hydroxide supported magnetite nanoparticle" T. Türk y col. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 732-738.

Las nanopartículas de núcleo-corteza de la invención muestran también una eficiencia significativamente mayor en comparación con una composición de nanopartículas esféricas de magnetita de un diámetro medio de 50 nm dispersas dentro de una hidrotalcita de Fe descrita por T. Türk y col. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 732-738. La capacidad de adsorción dada para 10 µg/l de arsénico residual es de sólo 0,04 µg de As/mg. Además, la dependencia de pH de la eficiencia es fuerte dado que se maximiza en pH 9. Esta diferencia se presenta como resultado de la acidez y redox de la preparación así como el área de superficie específica inferior de las nanopartículas soportadas por HDL descritas.

Aplicación de la composición de núcleo-corteza en un sistema de tratamiento de agua potable de flujo continuo

Una dispersión concentrada de nanopartículas de Fe de 40 nm recubiertas por HDL con $x = 0,2$ (0,5 g/l) se añade continuamente a una tasa de $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ en un tanque de agitación de 1 m^3 y entra en contacto con el agua contaminada ($50 \text{ }\mu\text{g}$ de As/l, $\text{pH} = 7$) que se bombea continuamente a una tasa de $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$. El agua tratada que contiene las partículas cargadas con As, fluye hacia fuera del tanque y pasa a través de un separador magnético o un sistema de nanofiltración para retirar por completo el sólido.

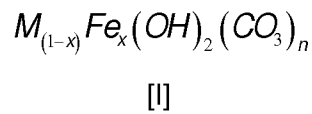
Separación magnética de la composición de núcleo-corteza tras usarse para la purificación de agua contaminada

El sistema de separación magnética es secuenciado en el flujo de salida de la unidad de tratamiento de agua usada para tratar agua contaminada por las nanopartículas de la composición de núcleo-corteza. En un caso, el separador magnético consta de un tubo horizontal o vertical de 1 m de largo con un diámetro de 10 cm. El tubo se pone en el campo magnético de entre 0,03 y 3 Teslas generado por imanes permanentes rectangulares paralelos que constan de NdFeB. De forma alternativa, el campo magnético puede ser generado por un electroimán. El tubo puede contener un material de relleno (cables, lana, fibra de vidrio) de modo que se aumente el gradiente del campo magnético aplicado y ayude en la separación de las nanopartículas. Las nanopartículas se separan en una proporción del 100% y el agua tratada sin el contaminante sale del separador.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de núcleo-corteza caracterizada porque comprende:

- un núcleo de al menos una nanopartícula magnética;
- una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar de la fórmula I



en la que M se selecciona de entre Mg o Ca;
 en la que x oscila entre 0 y 0,3;
 en la que n oscila entre 0 y 10; y

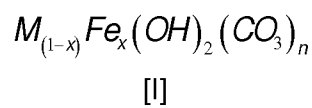
en la que dicha corteza recubre por completo dicho núcleo y en la que dicha corteza tiene un grosor de entre 0,1 nm y 10 nm.

2. La composición de núcleo-corteza de acuerdo con la reivindicación anterior, en la que la nanopartícula magnética se selecciona de la lista que consta de Fe, Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, CoFe, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, MnFe₂O₄, MgFe₂O₄ y una combinación de los mismos.

3. La composición de núcleo-corteza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la nanopartícula magnética tiene un tamaño que oscila entre 3 nm y 100 nm.

4. Un proceso de obtención de la composición de núcleo-corteza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

a) depositar un hidróxido doble laminar de la fórmula I



- 5 en la que M se selecciona de entre Mg o Ca;
 en la que x oscila entre 0 y 0,3; y
 en la que n oscila entre 0 y 10;
- en nanopartículas magnéticas; y
10 b) tratar las partículas recubiertas obtenidas en la etapa a) a un intervalo de
 temperatura de entre 20 °C y 95 °C durante un periodo de tiempo de entre 6 h y
 36 h.
- 15 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que las nanopartículas
 magnéticas de la etapa a) se preparan mediante precipitación de sales a un pH mayor de
 10, preferiblemente a un pH que oscila entre 10 y 13.
- 20 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que las sales se
 seleccionan de la lista que consta de FeSO_4 , FeCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 ,
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CoSO_4 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 y
 MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.
- 25 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, en el que el
 potencial redox de la dispersión de nanopartículas magnéticas oscila entre -1,2 V y -0,5 V
 durante la preparación de partículas magnéticas.
- 30 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la
 preparación de nanopartículas magnéticas se lleva a cabo bajo un entorno reductor
 seleccionado de hidrazina, NaBH_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Na_2S y una
 combinación de los mismos.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la
 etapa a) se lleva a cabo mediante precipitación de sales de magnesio o de calcio,
 preferiblemente seleccionadas de la lista que consta de MgSO_4 , MgCl_2 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, en

presencia de un reactivo carbonato, de una concentración de entre 0,01 M y 2 M, preferentemente el reactivo carbonato se selecciona de la lista que consta de Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 y KHCO_3 , y bajo las siguientes condiciones:

- 5
- a un pH mayor de 8; preferentemente a un pH que oscila entre 8 y 13, y
 - a un intervalo de temperatura de entre 50°C y 95°C.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el potencial redox de la etapa a) oscila entre -0,9 V y -0,3V.
- 10
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, que se lleva a cabo en un reactor de flujo continuo, en el que cada etapa se lleva a cabo en un reactor aparte.
- 15
12. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para purificar sistemas biológicos-médicos como tejidos, células o sangre.
13. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para purificar agua contaminada.
- 20
14. Un proceso para purificar agua contaminada caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- a) poner el agua contaminada en contacto con la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3; y
 - b) separar la materia insoluble del agua por medio de la aplicación de un campo magnético de 0,03 Teslas y 3 Teslas.
- 25

FIG. 1

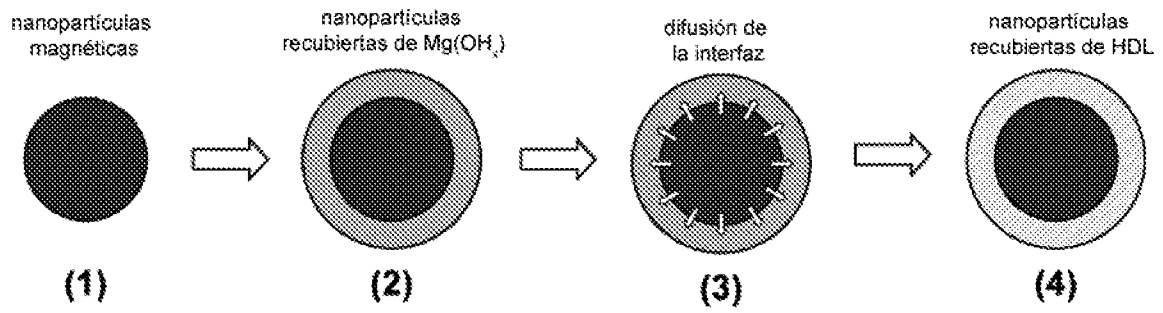


FIG. 2

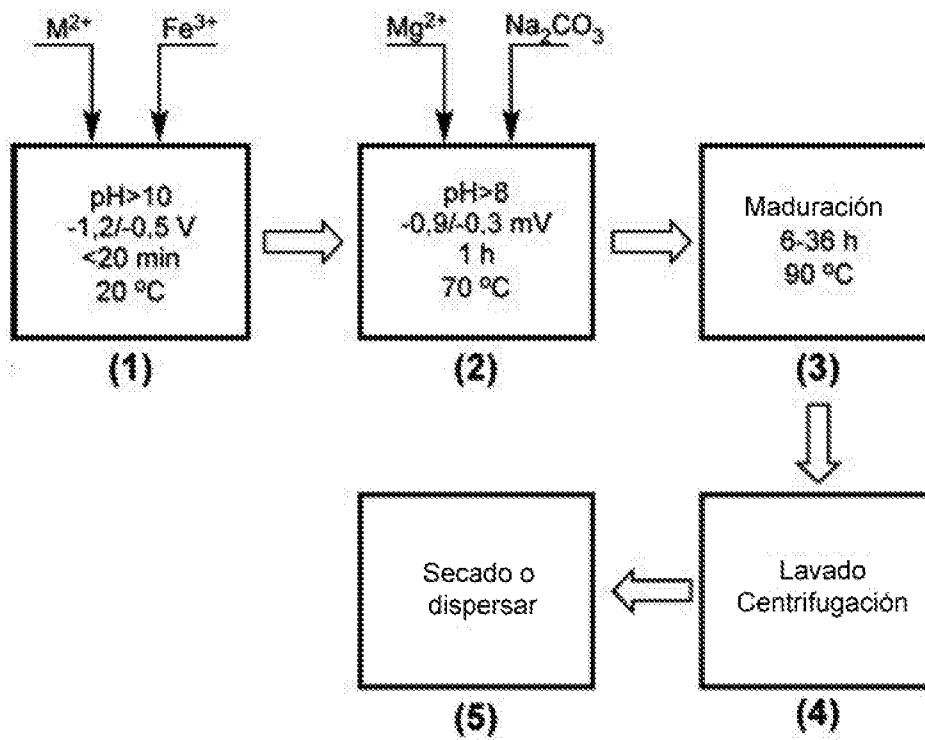


FIG. 3

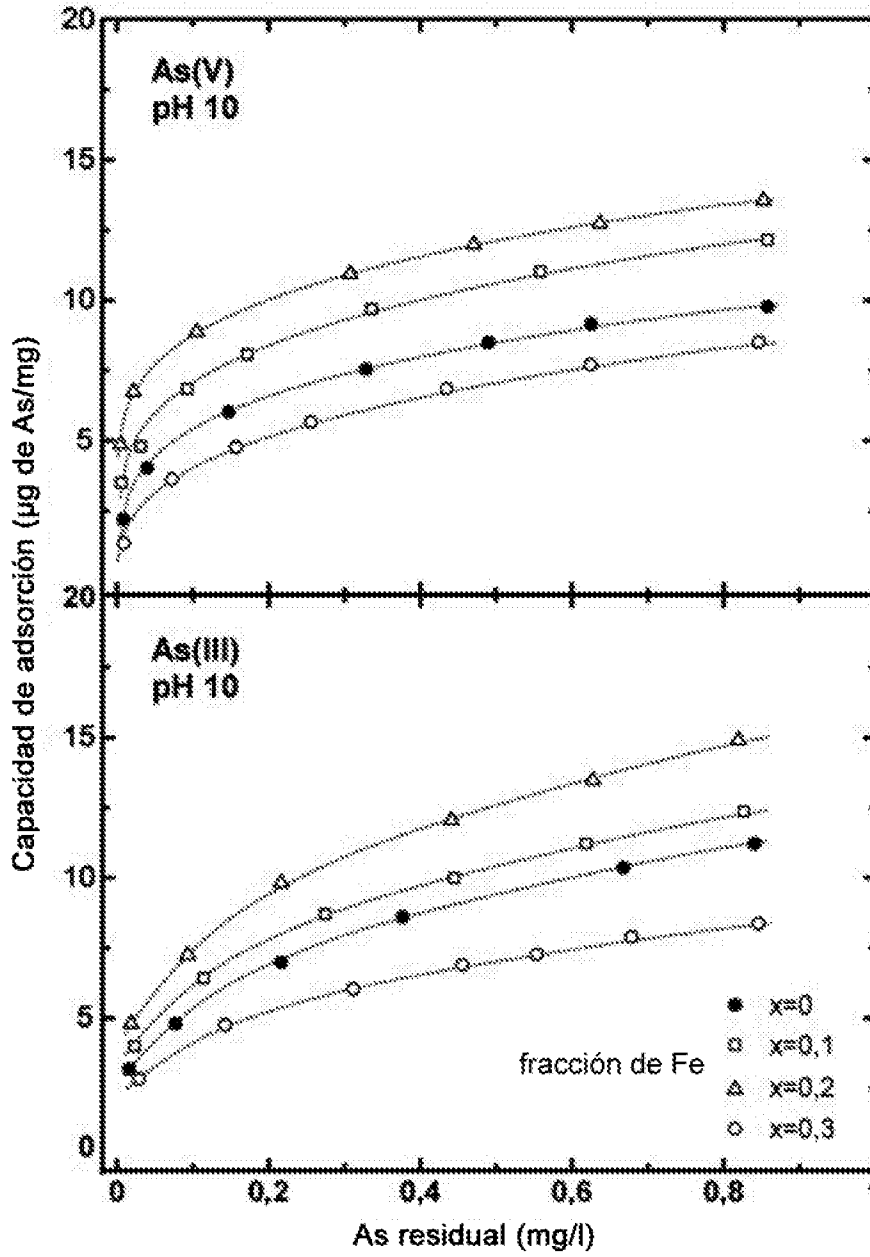
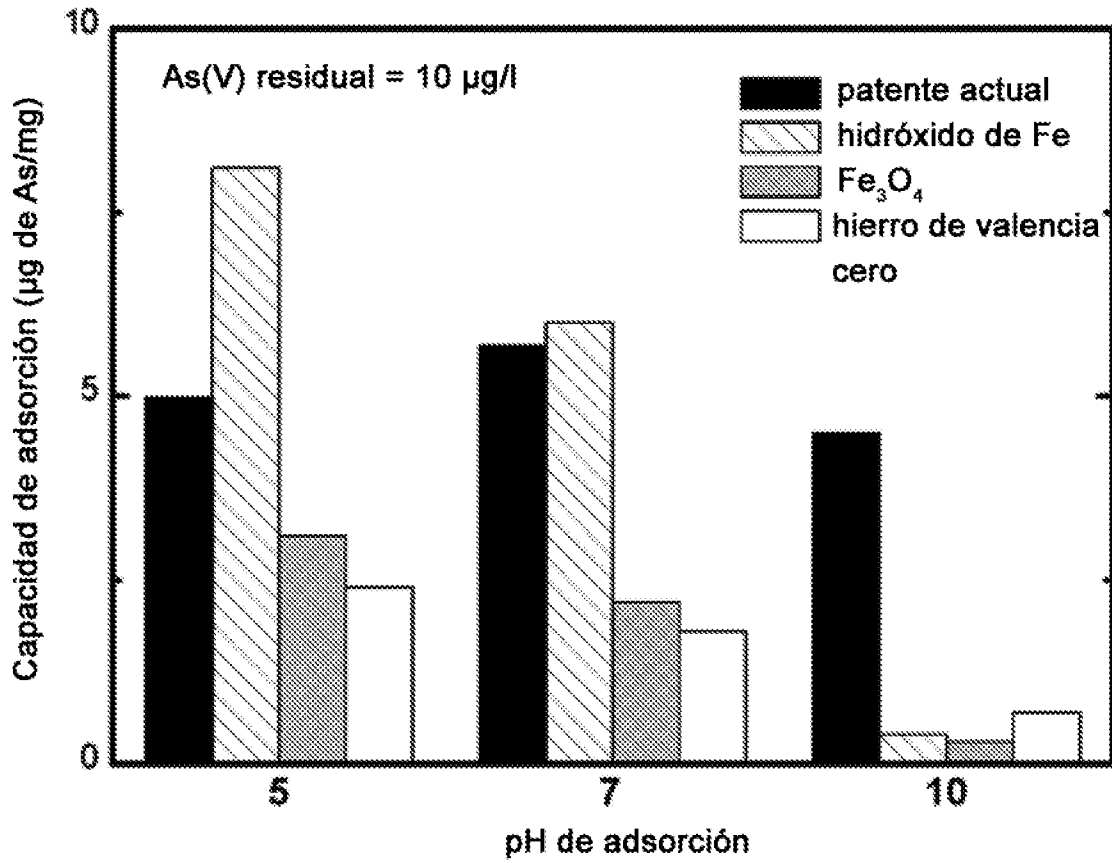


FIG. 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201531323

22 Fecha de presentación de la solicitud: 18.09.2015

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 2706040 A1 (BADEN WUERTTEMBERG STIFTUNG GGMBH) 12/03/2014, Resumen; Tabla 1.	1-14
A	SARAJI MOHAMMAD et al., Dissolvable layered double hydroxide coated magnetic nanoparticles for extraction followed by high performance liquid chromatography for the determination of phenolic acids in fruit juices, Journal of Chromatography A, 2014, VOL: 1366, págs: 24 – 30. ISSN 0021-9673 Doi: doi:10.1016/j.chroma.2014.09.024 Chankvetadze B; Fanali S, Resumen.	1-14
A	RAN-RAN SHAN et al., Magnetic Fe ₃ O ₄ /MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 2014, VOL: 252 págs: 38 - 46 ISSN 1385-8947 (print) Doi: doi:10.1016/j.cej.2014.04.105. Resumen.	1-14
A	WO 2010010052 A1 (AKZO NOBEL NV ET AL.) 28/01/2010, resumen.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.01.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B22F1/02 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C02F1/28 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B22F, B82B, C02F, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.01.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 2706040 A1 (BADEN WUERTTEMBERG STIFTUNG GGMBH)	12.03.2014
D02	SARAJI MOHAMMAD et al., Dissolvable layered double hydroxide coated magnetic nanoparticles for extraction followed by high performance liquid chromatography for the determination of phenolic acids in fruit juices, Journal of Chromatography A, 2014, VOL: 1366 Pags: 24 – 30.	18.09.2014
D03	RAN-RAN SHAN et al., Magnetic Fe ₃ O ₄ /MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 2014, VOL: 252 Pags: 38 – 46.	15.09.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01, considerado el más cercano de la técnica, divulga una composición de núcleo-corteza que comprende un núcleo de al menos una nanopartícula magnética y una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar de fórmula (resumen y Tabla 1): $[Mg_{0,72}Fe_{0,28}(OH)_2][Cl_{0,10}(CO_3)_{0,09} \cdot 1,09H_2O]$.

Los documentos D02 y D03 divulgan composiciones de núcleo-corteza que comprenden un núcleo de al menos una nanopartícula magnética y una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar del tipo MgAl-HDL (resúmenes).

Ninguno de los documentos citados divulga una composición de núcleo-corteza que comprende un núcleo de al menos una nanopartícula magnética y una corteza de un compuesto de hidróxido doble laminar de fórmula: $[Mg_{1-x}Fe_x(OH)_2](CO_3)_n$.

La principal diferencia entre la composición de la invención y las composiciones divulgadas en los documentos D01 a D03 es la composición del hidróxido doble laminar que forma la corteza. No sería obvio para el experto en la materia, sustituir un hidróxido por otro y así llegar a la composición de la invención sin el ejercicio de la actividad inventiva y con razonables expectativas de éxito.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que la composición de la invención, recogida en las reivindicaciones 1 a 3, su proceso de obtención, recogido en las reivindicaciones 4 a 11, y sus usos, recogidos en las reivindicaciones 12 a 14 son nuevos y presentan actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).