

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 020 958**

51 Int. Cl.:

B01J 20/02	(2006.01) C02F 1/28	(2013.01)
B01J 20/26	(2006.01) C02F 1/40	(2013.01)
B01J 20/32	(2006.01) C09K 3/32	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)	
B01J 20/06	(2006.01)	
B01J 20/20	(2006.01)	
B01J 20/28	(2006.01)	
B01J 20/30	(2006.01)	
B01J 20/34	(2006.01)	
C01B 32/22	(2007.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2019** **PCT/US2019/067839**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2020** **WO20142267**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2019** **E 19907115 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025** **EP 3906112**

54 Título: **Materiales porosos magnéticos hidrófobos oleofílicos**

30 Prioridad:

04.01.2019 US 201962788321 P
04.01.2019 US 201962788347 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2025

73 Titular/es:

NORTHWESTERN UNIVERSITY (100.00%)
633 Clark Street
Evanston Illinois 60208-1111, US

72 Inventor/es:

NANDWANA, VIKAS y
DRAVID, VINAYAK P.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 020 958 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

Materiales porosos magnéticos hidrófobos oleofílicos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Antecedentes

- 5 Los derrames de aceite son un problema mundial que causa grandes daños al medio ambiente, especialmente a la vida marina. La remoción de aceite es un proceso costoso y complejo. Existen tres enfoques principales para la limpieza de derrames de aceite. El primero implica el uso de dispersantes.

- 10 Los dispersantes ayudan a emulsionar el aceite en el agua circundante, pero estos compuestos no lo eliminan del agua. El segundo implica el uso de barreras y separadores. En este enfoque, el aceite se contiene en las barreras y luego se recoge mediante bombas. El tercero es la combustión in situ, que consiste en encender el aceite mientras flota en el agua. Cada uno de estos enfoques presenta varias desventajas. La combustión in situ aumenta las emisiones de carbono, mientras que se ha demostrado que los dispersantes son perjudiciales para la fauna marina. Los separadores son ineficientes, ya que recogen agua junto con el aceite, lo que requiere un trabajo adicional para separarlo. En algunos casos, el aceite no se puede recuperar. Todos los enfoques son costosos y ninguno puede reutilizarse.

- 15 El artículo "Magnetically actuated graphene coated polyurethane foam as potential sorbent for oils and organics" (Anju Met al., Arabian Journal of Chemistry, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, vol. 13, No. 1, 2 de febrero de 2018, páginas 1752 a 1762, XP086032943) describe una espuma de poliuretano con óxido de hierro grafeno (GPIUF) incorporado como absorbente para contaminantes orgánicos y aceites.

- 20 Resumen

Se proporcionan materiales porosos oleófilos hidrofóbicos magnéticos (OHM) formados a partir de un sustrato poroso recubierto con un nanocompuesto. También se describen métodos para la fabricación y el uso de los materiales porosos OHM, incluyendo métodos para la recuperación de aceite de mezclas de aceite y agua.

- 25 Se proporciona un material poroso oleófilo hidrofóbico magnético (OHM) que comprende un sustrato poroso con una matriz sólida que define una pluralidad de poros distribuidos a través de ella. El material poroso OHM comprende además un recubrimiento de un nanocompuesto sobre las superficies de la matriz sólida. El nanocompuesto comprende una pila multicapa de grafito, donde cada capa de grafito comprende múltiples capas de grafeno y cada capa de grafito tiene sitios de nucleación. El nanocompuesto comprende además varias capas de nanopartículas magnéticas intercaladas con las capas de grafito, donde cada capa de nanopartículas magnéticas está anclada directamente a la superficie de una capa de grafito a través de los sitios de nucleación, y cada capa de nanopartículas magnéticas está separada por una capa de grafito. Las capas adyacentes del apilamiento multicapa se mantienen unidas mediante fuerzas de van der Waals, de modo que el nanocompuesto no contiene capas aisladas de grafeno.

También se describen métodos para la fabricación y el uso de los materiales porosos OHM.

- 35 Otras características y ventajas principales de la presente divulgación resultarán evidentes para los expertos en la materia tras la revisión de los siguientes dibujos, la descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, se describirán realizaciones ilustrativas de la presente divulgación con referencia a los dibujos adjuntos.

- 40 La figura 1A muestra un esquema de los eventos de nucleación heterogénea asociados con la formación de un nanocompuesto ilustrativo de un material base y una pluralidad de nanopartículas.

- La figura 1B muestra un esquema de un nanocompuesto ilustrativo compuesto por un material base (por ejemplo, grafito) y varias nanopartículas (por ejemplo, nanopartículas de Fe_3O_4), que puede utilizarse para formar un recubrimiento nanocompuesto sobre un sustrato poroso. El nanocompuesto se presenta como una pila multicapa de varias capas de grafito intercaladas entre varias capas de nanopartículas. Cada capa de nanopartículas está anclada a la superficie de una capa (es decir, una capa de grafeno) de las varias capas de grafito, y separada por varias capas (es decir, varias capas de grafeno) de las mismas. El nanocompuesto no contiene grafeno aislado; es decir, cada capa de grafeno está en contacto con una o más capas de grafeno, como ocurre en el grafito sin modificar. Por lo tanto, el nanocompuesto presenta una morfología en capas similar a la del grafito sin modificar. Sin embargo, como se muestra en el ejemplo a continuación, el nanocompuesto presenta propiedades considerablemente mejores en comparación con el grafito sin modificar. La figura 1B también muestra que el nanocompuesto puede presentarse en una formulación con agua o en una solución acuosa.

La figura 2 muestra un esquema de un método ilustrativo para la fabricación de un nanocompuesto, como el nanocompuesto mostrado en la figura 1B, que puede utilizarse para formar un recubrimiento nanocompuesto sobre un sustrato poroso.

5 La figura 3 muestra un esquema de un método ilustrativo para la fabricación de un material poroso oleófilo-hidrofóbico-magnético (OHM) a partir de un sustrato poroso (por ejemplo, una esponja de poliuretano (PU)) y un nanocompuesto (por ejemplo, un nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4).

10 La figura 4A muestra los espectros de difracción de rayos X (XRD) de una esponja de PU sin recubrimiento (abajo) y una esponja de PU (arriba) recubierta con el nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 , formado mediante un método similar al mostrado en la figura 2. Se presentan picos característicos de PU, grafito y Fe_3O_4 en la esponja de PU recubierta, mientras que en la esponja de PU sin recubrir solo se presentan picos de PU. Además, el pico grande (002) a $2\theta = 24-28^\circ$ confirma que el nanocompuesto recubierto sobre la esponja de PU contiene grafito y está libre de grafeno aislado. Con respecto al nanocompuesto, la figura 4B muestra los espectros Raman del grafito (abajo) y del nanocompuesto utilizado en la figura 4A (arriba). El nanocompuesto presenta los mismos picos característicos asociados con el grafito, incluyendo el pico G más grande en comparación con el pico 2D y un hombro adicional presente en el pico 2D.

15 Las figuras 5A-5B muestran imágenes de mediciones del ángulo de contacto de una esponja OHM ilustrativa utilizando agua (figura 5A) y aceite (figura 5B).

20 Las figuras 6A-6D muestran la capacidad de absorción de aceite de una esponja OHM ilustrativa utilizada para recuperar diversos tipos de aceite (figura 6A), en función del uso repetido (figura 6B), a diversas condiciones de pH (figura 6C) y a concentraciones de sal de hasta 1 M (figura 6D).

La figura 7 muestra la capacidad de absorción de aceite de una esponja OHM ilustrativa utilizada para recuperar diversos tipos de aceite crudo.

25 La figura 8 compara la cantidad de aceite liberado de una esponja OHM ilustrativa bajo un campo de radiofrecuencia (RF) y sin campo de RF. Debido a la activación térmica de las nanopartículas magnéticas en el recubrimiento nanocompuesto bajo un campo de RF, la liberación de aceite en la esponja OHM bajo un campo de RF fue significativamente mayor que en la muestra de control (sin RF).

La figura 9 muestra la capacidad de absorción de aceite de esponjas OHM ilustrativas utilizadas para recuperar aceite crudo.

30 La figura 10 muestra una ilustración esquemática de la liberación de aceite de una esponja OHM ilustrativa mediante compresión mecánica.

Descripción detallada

Se proporcionan materiales porosos oleófilos-hidrofóbicos-magnéticos (OHM) formados a partir de un sustrato poroso recubierto con un nanocompuesto. También se describen métodos para la fabricación y el uso de los materiales porosos OHM, incluyendo métodos para la recuperación de aceite de mezclas de aceite y agua.

35 Los nanocompuestos utilizados para recubrir el sustrato poroso comprenden un material base y una pluralidad de nanopartículas ancladas a la superficie del material base. El método único de fabricación de los nanocompuestos (que se describe con más detalle más adelante) facilita la nucleación heterogénea de las nanopartículas a partir de un material precursor de nanopartículas directamente en los sitios de nucleación de la superficie del material base. Estos sitios de nucleación pueden ser defectos presentes en el material base o, en algunas realizaciones, sitios sintetizados mediante modificación química o funcionalización de la superficie del material base. Esta nucleación heterogénea permite que las nanopartículas se fijen directamente a la superficie del material base a través de un sitio de nucleación asociado. Sin ánimo de limitarse a ninguna teoría en particular, se considera que este tipo de mecanismo de crecimiento implica la transferencia de electrones entre el material base y las nanopartículas, logrando así una estrecha asociación entre las nanopartículas y el material base, y mejorando las propiedades del material base. Además, este mecanismo de crecimiento distingue los nanocompuestos resultantes de las mezclas físicas de un material base y varias nanopartículas. La figura 1A muestra un esquema de los eventos de nucleación heterogénea asociados con la formación de un nanocompuesto ilustrativo de un material base y varias nanopartículas.

50 El material base es grafito (es decir, varias láminas bidimensionales estratificadas y unidas mediante fuerzas de van der Waals). El nanocompuesto comprende un apilamiento multicapa de varias capas del material bidimensional estratificado intercaladas entre varias capas de nanopartículas, donde cada capa de nanopartículas está anclada directamente a la superficie de una capa del material bidimensional estratificado mediante sitios de nucleación, y separada por varias capas del material bidimensional estratificado.

55 Este nanocompuesto se ilustra en la figura 1B, que muestra un nanocompuesto 100 que comprende grafito como material base bidimensional estratificado. En el nanocompuesto 100, la pluralidad de capas 102 de grafito

incluye múltiples capas 102a-d de grafeno (cada capa individual de grafito es una capa de grafeno). La pluralidad de capas 104 de nanopartículas incluye capas individuales 104a-d de nanopartículas. Las múltiples capas 102a-d y las capas individuales 104a-d se intercalan para formar la pila más grande que constituye el nanocompuesto. Si bien el nanocompuesto 100 de la figura 1B muestra cuatro capas de nanopartículas, cada una de las cuales separa un grupo o grupos de cuatro capas de grafeno, otros nanocompuestos pueden tener grupos con diferente número de capas de grafeno y un número diferente de capas de nanopartículas. Las capas individuales de nanopartículas pueden estar separadas por unas pocas (por ejemplo, 2-6) capas de grafeno, varias (por ejemplo, 7-11) capas de grafeno, o incluso más. Un conjunto de pocas capas de grafeno puede denominarse capa de grafito; de forma similar, un conjunto de varias capas de grafeno también puede denominarse capa de grafito.

Dentro de la pila, existe contacto directo entre las capas vecinas (es decir, entre las nanopartículas de una capa de nanopartículas y una capa adyacente de grafeno, y entre capas adyacentes de grafeno). Estas capas se mantienen unidas mediante fuerzas de van der Waals para formar la pila más grande. Por lo tanto, el nanocompuesto presenta una morfología en capas similar a la del grafito sin modificar. Por lo tanto, el nanocompuesto puede distinguirse de los materiales compuestos por láminas de grafeno (una sola capa) decoradas con nanopartículas. La confirmación de que los nanocompuestos de grafito presentes presentan la morfología en capas de grafito y están libres de grafeno aislado puede obtenerse mediante mediciones de difracción de rayos X (XRD). Por ejemplo, la figura 4A muestra los espectros de XRD de un nanocompuesto (arriba) formado mediante un método similar al mostrado en la figura 2 (véase el "método 3" descrito en el ejemplo a continuación). El nanocompuesto está compuesto de grafito como material base y varias nanopartículas de Fe_3O_4 . El recuadro marca los picos característicos asociados con el grafito (cruz) y con las nanopartículas de Fe_3O_4 (§). El pico grande (002) a $2\theta = 24-28^\circ$ confirma que el nanocompuesto contiene grafito y está libre de grafeno aislado. Por el contrario, un nanocompuesto que contenga grafeno presentaría como máximo una pequeña protuberancia y ningún pico definido en este rango. Se puede obtener una confirmación adicional de que los nanocompuestos de grafito presentes tienen la morfología de grafito en capas y están libres de grafeno aislado mediante espectroscopia Raman. Por ejemplo, la figura 4B muestra los espectros Raman del grafito prístino (abajo) y del mismo nanocompuesto de la figura 4A. El espectro del nanocompuesto muestra los picos característicos del grafito: el pico G a 1540 cm^{-1} , que es más alto que el pico 2D y la presencia de un hombro adicional en el pico 2D del grafito. Por el contrario, un nanocompuesto que contenga grafeno tendría su pico 2D significativamente más alto que el pico G y no habría hombro en el pico 2D. Por «libre» se entiende que la cantidad de grafeno aislado es cero o lo suficientemente pequeña como para no afectar materialmente las propiedades del nanocompuesto (por ejemplo, la capacidad de absorción de aceite de una esponja recubierta con el nanocompuesto). Para otros materiales bidimensionales en capas, se puede realizar una confirmación similar para verificar que el nanocompuesto está libre de capas aisladas del material bidimensional en capas.

Además del grafito, se pueden utilizar otros materiales laminares bidimensionales como material base. Sin embargo, esto queda fuera del alcance de la invención reivindicada. Entre estos materiales base se incluyen dicalcogenuros de metales de transición, por ejemplo, MX_2 , en el que M es Mo o W y X es S, Se o Te.

Aunque queda fuera del alcance de la invención reivindicada, se pueden utilizar otros materiales a base de carbono como base para el nanocompuesto, por ejemplo, negro de humo, nanotubos de carbono, cebollas de carbono, puntos de carbono, fullerenos, nanodiamantes, diamante y carbinos. Otros materiales base incluyen cera de parafina, óxido de manganeso, poliestireno, óxido de zinc, sílice, silanos fluorados y polímeros como fluoropolímeros. Dicho material base puede tener una morfología unidimensional (por ejemplo, nanotubos de carbono) o una morfología cerodimensional (por ejemplo, nanopartículas o micropartículas).

Se pueden utilizar combinaciones de diferentes materiales base en el nanocompuesto.

En cuanto a las nanopartículas del nanocompuesto, estas son nanopartículas magnéticas. Se pueden utilizar materiales magnéticos duros, por ejemplo, CoCrPt , Co , Co_3Pt , FePd , FePt , CoPt , CoPd , FeCo , MnAl , $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, SmCo_5 . Se pueden utilizar materiales magnéticos blandos, por ejemplo, Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 . Otros materiales magnéticos blandos incluyen los siguientes compuestos de ferrita magnética blanda con la fórmula $\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, en el que M' y M'' son diferentes y se seleccionan independientemente entre Co , Ni , Zn , Ba , Sr , Mg , Mn y $0 \leq x \leq 1$. En algunas de estas realizaciones, $0.1 \leq x \leq 0.9$. Otros materiales magnéticos blandos incluyen aleaciones de Fe-Si , de Ni-Fe y aleaciones nanocristalinas de Fe , Ni y/o Co con B , C , P o Si .

Dentro de una capa individual de nanopartículas, estas pueden distribuirse uniformemente (es decir, estar separadas por distancias aproximadamente iguales) sobre las superficies del material adyacente (es decir, las capas del material base bidimensional en capas) con el que están en contacto. Además, las capas individuales de nanopartículas pueden estar libres de nanopartículas agregadas. Por "libre" se entiende que la cantidad de agregados es nula o lo suficientemente pequeña como para no afectar significativamente las propiedades del nanocompuesto (por ejemplo, la capacidad de absorción de aceite de una esponja recubierta con el nanocompuesto).

Se pueden utilizar nanopartículas de diversos tamaños y formas. Por lo tanto, el término “nanopartículas” o “nanocompuesto” no se limita a un tamaño específico. En algunas realizaciones, las nanopartículas pueden tener cada una de sus tres dimensiones del orden de 1000 nm o menos. Las nanopartículas pueden ser esféricas, pero este término abarca partículas de forma irregular que, aun así, presentan tres dimensiones razonablemente bien definidas y una magnitud similar. Las nanopartículas pueden caracterizarse por un diámetro promedio. Este diámetro promedio puede ser de 500 nm o menos, 200 nm o menos, 100 nm o menos, 50 nm o menos, 25 nm o menos, 10 nm o menos, 5 nm, o estar en el rango de 1 nm a 100 nm. Las nanopartículas magnéticas pueden tener un diámetro promedio lo suficientemente pequeño como para exhibir un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente (20 a 25 °C). El diámetro promedio específico dependerá del material magnético utilizado, pero para las nanopartículas de Fe_3O_4 , el límite de tamaño superparamagnético es de aproximadamente 15 nm.

La asociación íntima del material base y las nanopartículas descrita anteriormente puede lograrse sin funcionalización (es decir, grupos funcionales unidos covalentemente) ni del material base ni de las nanopartículas. Es decir, en algunas realizaciones, el material base, las nanopartículas y, por lo tanto, el nanocompuesto no están funcionalizados. Sin embargo, en algunas realizaciones, las nanopartículas sí lo están. Las nanopartículas pueden funcionalizarse con una o más fracciones durante o después de la formación del nanocompuesto o durante o después del recubrimiento del nanocompuesto sobre sustratos porosos. Las fracciones funcionales pueden ser oleófilas, superoleófilas, hidrófobas o superhidrófobas, o una combinación de ellas, para mejorar la oleofilidad o la hidrofobicidad del material poroso OHM. Las fracciones funcionales también pueden seleccionarse para fijar otros contaminantes presentes en el agua, como metales pesados, bacterias, microplásticos, compuestos orgánicos volátiles (VOC), contaminantes orgánicos, pesticidas, etc.

El nanocompuesto puede incluir diversas cantidades relativas del componente de material base y del componente de nanopartículas, dependiendo de las propiedades deseadas para el material poroso OHM y la aplicación deseada. En las realizaciones, la carga de las nanopartículas en el nanocompuesto está en el rango de 10 % en peso a 90 % en peso. Aquí, «% en peso» se define como $(\text{peso de las nanopartículas})/(\text{peso total del nanocompuesto}) \times 100$. Esto incluye rangos de 20 % en peso a 80 % en peso, de 30 % en peso a 70 % en peso, de 40 % en peso a 60 % en peso, etc.

Se puede utilizar una variedad de sustratos porosos para formar los materiales porosos OHM. El sustrato poroso puede estar compuesto de materiales naturales o sintéticos, ser tejido o no tejido, o ser de fibra de vidrio. y puede asumir una variedad de formas (por ejemplo, formas bidimensionales tales como membranas, láminas, tiras, etc. o formas tridimensionales tales como almohadillas, bolas, bloques, etc.) Los sustratos porosos pueden denominarse esponjas, espumas, filtros, etc. Los sustratos porosos pueden describirse como una matriz sólida en forma de red de hebras interconectadas que se extienden (por ejemplo, aleatoriamente, aunque pueden usarse hebras orientadas regularmente tales como las de los textiles tejidos) en tres dimensiones para definir una pluralidad de poros y canales alargados y tortuosos distribuidos por toda la matriz sólida. Como se señaló anteriormente, esta matriz sólida puede estar compuesta de una variedad de materiales naturales o sintéticos (incluyendo combinaciones de los mismos). Los materiales ilustrativos para la matriz sólida incluyen poliuretano, celulosa, melamina, poliimida, acrílico, poliamida, poliéster, policarbonato y poliamida. Las “superficies” de la matriz sólida pueden referirse tanto a las superficies externas (las que miran hacia afuera del cuerpo de la matriz sólida) como a las internas (las que miran hacia el interior del cuerpo de la matriz sólida). El tamaño y la forma de los poros/canales de la matriz sólida, así como su porosidad, no están particularmente limitados. Estos parámetros pueden ajustarse según se desee, por ejemplo, para proporcionar una absorbencia específica para un tipo específico de aceite, propiedades mecánicas específicas (por ejemplo, rigidez/flexibilidad) para un tipo específico de aplicación, etc. El tamaño y la forma generales de la matriz sólida tampoco están particularmente limitados, sino que dependen de la aplicación.

Como se mencionó anteriormente, los sustratos porosos se recubren con cualquiera de los nanocompuestos descritos anteriormente para formar los materiales porosos OHM. Se pueden utilizar diversas cargas del nanocompuesto sobre la matriz sólida del sustrato poroso. En las realizaciones, la carga del nanocompuesto en el material poroso OHM está en el rango de 1 % en peso a 20 % en peso. Aquí, «% en peso» se define como $(\text{peso del nanocompuesto})/(\text{peso total del material poroso OHM}) \times 100$. Esto incluye rangos de 1 % en peso a 18 % en peso, de 5 % en peso a 15 % en peso, de 12 % en peso a 14 % en peso, etc. La carga también puede ajustarse para proporcionar una cobertura superficial específica del nanocompuesto sobre las superficies de la matriz sólida (por ejemplo, para proporcionar un recubrimiento continuo), así como para obtener un recubrimiento de nanocompuesto con el espesor deseado. En algunas realizaciones, el recubrimiento nanocompuesto tiene un espesor promedio en el rango de 300 nm a 3 μm , de 10 μm a 100 μm , de 20 μm a 75 μm , o de 30 μm a 50 μm . Sin embargo, en algunas realizaciones, el espesor promedio es menor a 10 μm , por ejemplo, en un rango de 1 μm a 10 μm .

El recubrimiento nanocompuesto confiere propiedades oleófilas, hidrófobas y magnéticas a los materiales porosos OHM. En cuanto a la oleofilidad, esta propiedad puede cuantificarse midiendo el ángulo de contacto de una gota de aceite depositada sobre la superficie del material poroso OHM. (Véase la figura 5B). El ángulo de contacto puede medirse como se describe en el ejemplo a continuación. En algunas realizaciones, el ángulo de contacto de una gota de aceite depositada sobre la superficie del material poroso OHM no es superior a 20°,

15°, 10°, 5° o aproximadamente cero. De igual forma, la hidrofobicidad puede cuantificarse midiendo el ángulo de contacto de una gota de agua (por ejemplo, agua pura) depositada sobre la superficie del material poroso OHM. (Véase la figura 5A). En algunas realizaciones, el ángulo de contacto de una gota de agua depositada sobre la superficie del material poroso OHM es de al menos 120°, al menos 122°, al menos 125°, al menos 130°, al menos 135° o al menos 140°. La naturaleza magnética del material poroso OHM puede confirmarse evaluando su respuesta a un imán, por ejemplo, un imán permanente ($B_r = 200\text{--}2000\text{ mT}$). También se puede utilizar un electroimán. La naturaleza magnética se puede confirmar exponiendo un material poroso de OHM a un campo magnético de hasta 200 mT y confirmando que dicho campo induce movimiento en dicho material.

También se proporcionan métodos para la fabricación de materiales porosos OHM. En algunas realizaciones, dicho método comprende la inmersión de cualquiera de los sustratos porosos descritos en una formulación que comprende cualquiera de los nanocompuestos descritos durante un período de tiempo para formar un recubrimiento del nanocompuesto sobre las superficies de la matriz sólida del sustrato poroso. La inmersión puede ir acompañada de la mezcla de la formulación, incluyendo sonicación. La inmersión puede realizarse a temperatura ambiente (20 a 25 °C). Sin embargo, en algunas realizaciones, se pueden utilizar temperaturas más altas. La matriz sólida recubierta puede calentarse posteriormente a una temperatura elevada (es decir, superior a la temperatura ambiente) durante un período de tiempo para obtener el material poroso OHM. En el ejemplo a continuación se proporcionan condiciones ilustrativas y detalles adicionales. En la figura 3 se muestra un método ilustrativo para la fabricación de un material poroso OHM utilizando una esponja comercial como sustrato poroso.

También se proporcionan métodos para la fabricación de los nanocompuestos. En algunas realizaciones, dicho método comprende la combinación de una primera corriente de entrada de fluido (es decir, gas, líquido o ambos) que comprende un material base, una segunda corriente de entrada de fluido que comprende un material precursor de nanopartículas y una tercera corriente de entrada de fluido que comprende un agente de nucleación de nanopartículas, para formar una corriente de salida de fluido. En algunas realizaciones, el fluido es un líquido. Las corrientes de entrada no necesitan ser continuas; Por ejemplo, se pueden utilizar inyecciones discretas o repetidas de los respectivos materiales/agentes.

A continuación, la corriente de salida se calienta o se sónica, o ambas, durante un período de tiempo. El resultado de esta etapa es la nucleación y el crecimiento de una pluralidad de nanopartículas sobre la superficie del material base a partir del material precursor de nanopartículas y el agente de nucleación. Es decir, la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas, inducidos por el agente de nucleación, se producen en la superficie del material base para proporcionar una nanopartícula directamente anclada sobre ella. Las nanopartículas se integran o se incrustan en el material base. Esto difiere de las nanopartículas adsorbidas sobre la superficie de un sustrato o unidas covalentemente a través de un grupo funcional. En implementaciones donde el material base es un material bidimensional en capas, como el grafito, esta etapa también logra o mantiene la exfoliación (separación) del material base en subpilaciones de múltiples capas del material bidimensional en capas, así como la nucleación y el crecimiento de nanopartículas en dichas subpilaciones. En implementaciones donde el material base es un material bidimensional en capas, como el grafito, este puede preexfoliarse, por ejemplo, mediante sonicación antes de combinarse para formar la corriente de salida (es decir, presonicación).

A continuación, se recoge un nanocompuesto formado dentro del fluido de la corriente de salida. Esto puede incluir la recogida de la corriente de salida y su sometimiento a una o varias etapas de procesamiento para recuperar el nanocompuesto. En algunas realizaciones, se puede inducir la precipitación del nanocompuesto en el líquido de la corriente de salida. Esta precipitación se puede inducir deteniendo la sonicación durante un período adicional. El caudal de la corriente de salida también se puede reducir o detener. La precipitación se puede inducir recogiendo la corriente de salida, por ejemplo, en un recipiente sin sonicación, para que el precipitado se separe del líquido. En realizaciones donde el material base es el material bidimensional en capas, la precipitación también logra el autoensamblaje de las subpilas para formar la pila más grande que constituye el nanocompuesto, como se describió anteriormente.

El uso/tipo de sonicación, los períodos de tiempo y el caudal se pueden ajustar para facilitar la formación de nanopartículas y nanocompuestos con las características descritas anteriormente. Las condiciones ilustrativas se describen en el Ejemplo a continuación (véase el “método 3”). El líquido que fluye puede ser agua o una solución acuosa. Sin embargo, también se pueden utilizar disolventes orgánicos. El método puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, aunque en algunas realizaciones se pueden utilizar temperaturas más altas. El ejemplo también muestra cómo otros métodos, no necesariamente logran nanocompuestos con todas las características descritas anteriormente (véanse el método 1 y método 2).

Se puede utilizar un reactor de flujo para llevar a cabo el método descrito anteriormente. En la figura 2 se muestra una realización de dicho reactor de flujo. En esta realización, existen dos corrientes de entrada de material precursor de nanopartículas y el agente nucleante es una corriente de entrada independiente que se añade aguas abajo de las demás corrientes de entrada. Se pueden utilizar diferentes números de corrientes de entrada y diferentes órdenes de combinación (siempre que se combinen en una única corriente de salida).

Otros tipos de corrientes de entrada pueden incluir corrientes que contengan otros aditivos (por ejemplo, agentes reductores, surfactantes), otros disolventes, etc.

Los materiales precursores de nanopartículas y los agentes nucleantes específicos dependen de la elección del nanocompuesto deseado. Para nanopartículas magnéticas que contienen metales de transición, se pueden utilizar sales de metales de transición como materiales precursores de nanopartículas. En algunas realizaciones, el agente de nucleación puede ser un agente oxidante (por ejemplo, una base como NaOH). Como se muestra en la figura 2, para materiales bidimensionales en capas, como el grafito, la exfoliación del grafito en subpilaciones, la nucleación y formación de nanopartículas en las subpilaciones, y el re-apilamiento de las subpilaciones decoradas para formar la pila más grande, se produce in situ, dentro del líquido que fluye en la corriente de salida.

En las realizaciones con precipitados de nanocompuestos, estos pueden separarse, lavarse y secarse antes de su uso. Por lo tanto, en las realizaciones, el nanocompuesto se presenta en forma de polvo. Sin embargo, como se describió anteriormente, el nanocompuesto puede presentarse como una formulación que comprende agua o una solución acuosa. Dicha formulación puede utilizarse en la etapa de inmersión para formar el recubrimiento sobre la matriz sólida del sustrato poroso.

Los materiales porosos OHM pueden utilizarse en diversas aplicaciones. Sin embargo, son particularmente útiles para recuperar materiales hidrófobos, por ejemplo, aceite, de una mezcla que comprende agua y un material hidrófobo. En algunas realizaciones, dicho método comprende poner en contacto cualquiera de los materiales porosos OHM divulgados con una mezcla de agua y un material hidrófobo durante un tiempo para absorber dicho material. La absorción del material hidrófobo por el material poroso OHM da como resultado un material hidrófobo y reduce su contenido. Como se describe más adelante, "reducir" puede incluir reducir el contenido de material hidrófobo en la mezcla a cero (o tan cerca de cero que cualquier pequeña cantidad restante no afecte significativamente las propiedades del agua).

La mezcla de la que se recuperará el material hidrófobo puede incluir diversas cantidades relativas de material hidrófobo y agua. La mezcla puede ser una emulsión que contenga cantidades relativamente pequeñas del componente hidrófobo en comparación con el agua o cantidades relativamente pequeñas de agua en comparación con el componente hidrófobo. Los materiales hidrófobos incluyen aceites como el aceite crudo, el diésel, la gasolina, el aceite de parafina, el aceite de motor, el aceite de bomba, el aceite lubricante, el queroseno, el éter de petróleo, los aceites vegetales (por ejemplo, aceite de soja, aceite de girasol, etc.), los aceites grasos (también ácidos grasos y alcoholes), etc. Los materiales hidrófobos también incluyen moléculas orgánicas más pequeñas, insolubles o inmiscibles con el agua, como el cloroformo, el tolueno, el hexano, el octano, el decano, el dodecano, la fenixina, el benceno, el clorobenceno, el nitrobenzono, el diclorometano, etc. Los materiales hidrófobos pueden estar presentes en la superficie del agua o bajo ella. La mezcla puede contener otros componentes, según su origen. Como se muestra en el ejemplo a continuación, las esponjas comerciales recubiertas con nanocompuestos de grafito/nanopartículas magnéticas absorben de forma eficaz y eficiente una amplia variedad de aceites y moléculas orgánicas más pequeñas de mezclas con diversos pH (1 a 13) y niveles de salinidad (0 a 1 M NaCl). (Véanse también las figuras 6A-6D y 7).

La mezcla de la que se recuperará el material hidrófobo puede ser la generada en un laboratorio, una planta de fabricación o similar; un entorno doméstico (por ejemplo, una cocina) o similar (por ejemplo, un restaurante); etc. Sin embargo, la mezcla también puede ser parte de una masa de agua, como una piscina, un estanque, un lago, un océano, un arroyo, un río, etc. Los materiales porosos OHM pueden utilizarse cuando dichas masas de agua se contaminan con petróleo debido a fugas de molinos de viento, barcos, yates, buques de transporte, buques de carga, etc. Otra aplicación similar incluye la remediación de suelos, donde la mezcla es una mezcla de suelo y agua contaminada con un material hidrófobo. Otra aplicación similar incluye el tratamiento de aguas residuales, donde el agua se ha contaminado con un material hidrófobo, por ejemplo, durante la fracturación hidráulica.

El tipo de contacto entre el material poroso OHM y la mezcla de agua/material hidrofóbico no está particularmente limitado, sino que depende de la morfología del sustrato poroso del material poroso OHM, el tipo de material hidrofóbico y el entorno de aplicación. A modo de ejemplo, en un laboratorio o entorno similar, el sustrato poroso puede tener la forma de una membrana plana o una columna rellena con el sustrato poroso (por ejemplo, en forma de perlas) y el contacto se realiza haciendo pasar la mezcla de agua/material hidrofóbico a través de la membrana o columna. En un entorno doméstico o similar, el sustrato poroso puede tener la forma de una lámina o almohadilla (por ejemplo, una toallita facial/corporal, un cabezal de fregona, una esponja, etc.) y el contacto se realiza colocando el material poroso OHM sobre la mezcla de agua/material hidrofóbico. En un entorno con una masa de agua contaminada con un material hidrófobo, como petróleo, el sustrato poroso puede tener forma de esponja o espuma, y el contacto se realiza sumergiendo (parcial o totalmente) el material poroso OHM en la masa de agua. De igual forma, el material poroso OHM puede utilizarse como relleno en barreras de contención para derrames de petróleo.

El tipo y la duración del contacto pueden ajustarse para optimizar (por ejemplo, maximizar) la absorción/recuperación del material hidrófobo por el material poroso OHM. Estos parámetros también

dependen de la morfología del sustrato poroso del material poroso OHM, el tipo de material hidrófobo, el entorno de aplicación y la relación entre el tamaño del material poroso OHM y el volumen de la mezcla. Estos parámetros pueden ajustarse para que el material poroso OHM absorba/recupere al menos el 80 %, el 85 %, el 90 %, el 95 %, el 98 % o el 100 % del material hidrófobo de la mezcla. Asimismo, estos parámetros pueden ajustarse para minimizar la cantidad de agua absorbida por el material poroso OHM. En algunas realizaciones, el material poroso OHM absorbe no más del 20 %, el 15 %, el 10 %, el 5 %, el 1 % o el 0 % de agua de la mezcla. A modo de ejemplo, en algunas realizaciones, el material poroso OHM absorbe 30 veces su peso de material hidrófobo de la mezcla. Por lo tanto, para mezclas con un contenido de material hidrófobo de 30 % en peso o menos, la recuperación del material hidrófobo de la mezcla por el material poroso OHM puede ser del 100 %.

Tras la etapa de contacto, el material hidrófobo absorbido puede liberarse del material poroso OHM. La técnica de liberación puede depender de la morfología del sustrato poroso, del material poroso OHM, del tipo de material hidrófobo y del entorno de aplicación. La figura 10 muestra una técnica de liberación ilustrativa, que muestra una esponja OHM que contiene aceite absorbido y que se deforma (por ejemplo, mediante compresión, estrujado, etc.) para liberar el aceite adsorbido de la esponja OHM. Parte o la totalidad del aceite liberado puede reciclarse para otras aplicaciones.

Otra técnica de liberación ilustrativa aprovecha las nanopartículas magnéticas presentes en el recubrimiento nanocompuesto. Dicha técnica consiste en exponer el material poroso OHM que contiene el material hidrófobo a un campo de radiofrecuencia (RF) durante un tiempo. El campo de RF activa térmicamente las nanopartículas magnéticas del nanocompuesto para generar calor. Sin pretender limitarnos a ninguna teoría en particular, se considera que el calor reduce la viscosidad del material hidrófobo absorbido para inducir su liberación del recubrimiento nanocompuesto. La intensidad, la frecuencia y el tiempo del campo de radiofrecuencia (RF) pueden ajustarse para optimizar (por ejemplo, maximizar) la liberación del material hidrófobo. La liberación de aceite de esponjas comerciales recubiertas con nanocompuestos de grafito/nanopartículas magnéticas mediante un campo de RF se describe con más detalle en el ejemplo a continuación y se ilustra en la figura 8. El recubrimiento nanocompuesto puede incluir otros materiales que pueden estimularse mediante otras técnicas y que pueden facilitar la liberación del material hidrófobo. Por ejemplo, las nanobarras de Au y/o MoS₂ pueden activarse fototérmicamente y, por lo tanto, generar calor en presencia de luz infrarroja cercana.

El método de recuperación de materiales hidrofóbicos puede incluir además la repetición de los pasos de contacto y liberación una o más veces adicionales, destacando así otra ventaja de los materiales porosos OHM: la reutilización. De hecho, el siguiente ejemplo demuestra que las esponjas comerciales recubiertas con nanocompuestos de grafito/nanopartículas magnéticas pueden reutilizarse muchas veces para recuperar petróleo de mezclas de aceite y agua con pocos cambios en sus capacidades de absorción. (Véanse también las Figs. 6B y 7.)

La presencia de nanopartículas magnéticas en los materiales porosos OHM proporciona una ventaja adicional en el sentido de que los materiales porosos OHM pueden estar expuestos a un campo magnético (por ejemplo, de un imán permanente, un electroimán, un campo magnético de gradiente, etc.) en cualquier punto durante el método de recuperación para mover el material poroso OHM, por ejemplo, a una ubicación diferente, incluida una ubicación diferente dentro de la mezcla de agua/material hidrofóbico. Esto es particularmente útil cuando el volumen del agua/material hidrofóbico es significativamente mayor que el tamaño o la capacidad de un material poroso OHM individual.

Ejemplo

Experimental

Preparación de muestras de esponja. La esponja de poliuretano (PU) se compró a McMaster Carr y se cortó en trozos de 1 cm x 1 cm x 2 cm. Las piezas cortadas se utilizaron tal cual.

Síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄: se mezclaron 25 ml (0.2 M) de FeCl₃·4H₂O, 25 ml (0.1 M) de FeCl₂·6H₂O y 50 ml de NaOH 1 M. La mezcla se dejó reposar y el precipitado se recolectó, se lavó con agua y se secó en el horno a 60 °C durante la noche.

Síntesis de Nanocompuesto de Grafito/Fe₃O₄: Se utilizaron tres métodos diferentes para preparar nanocompuestos de grafito/Fe₃O₄:

Método 1: 800 mg de nanopartículas de Fe₃O₄ (5 nm) (desde arriba), 800 mg de grafito (tamaño de escama - 50 µm) y 800 ml de agua desionizada (DI) se cargaron en un vaso de precipitados de 2 l y se sonicaron durante 1 hora. La mezcla se dejó reposar y el precipitado se recolectó, se lavó con agua y se secó en el horno a 60 °C durante la noche.

Método 2: se mezclaron y sonicaron 500 mg de grafito y 50 ml de solución de NaOH 1 M en agua. Después de 10 minutos, se añadió una solución madre (25 ml 0.2 M FeCl₃·4H₂O + 25 ml 0.1 M FeCl₂·6H₂O) durante la

sonicación y la sonicación se continuó durante 10 minutos a 1 hora. La mezcla se dejó reposar y el precipitado se recolectó, se lavó con agua y se secó en el horno a 60 °C durante la noche.

Método 3 - Se utilizó un reactor de flujo con tres canales (aunque se pueden usar cuatro como se muestra en la Fig. 2) para este método. En el canal 1, se utilizó grafito parcialmente exfoliado (presonicado 10 minutos, 5 mg/ml, 100 ml) en agua. En el canal 2 se utilizaron precursores de nanopartículas (25 ml 0.2 M $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 25 ml 0.1 M $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En el canal 3, se utilizó una solución de NaOH 1 M en agua. Las tres soluciones madre se hicieron pasar a través de 3 canales diferentes a través de una bomba peristáltica y se mezclaron. El flujo de salida fue sonicado. Se utilizaron diferentes caudales para el flujo de salida, por ejemplo, de 30 ml/min a 150 ml/min. A continuación, se dejaba que la mezcla se asentara para inducir la precipitación. El precipitado se recolectó y se lavó con agua y se secó en el horno a 60 °C durante la noche.

Fabricación de esponja oleofílica, hidrofóbica, magnética (OHM) - recubrimiento de nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 sobre esponja de poliuretano. Las esponjas de PU se humedecieron primero en agua y luego se sumergieron en la solución de nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 (formada mediante el método 1, 2 o 3) de tal manera que colgaban 3 cm por debajo del menisco de la solución de nanocompuesto. La sonicación de la sonda se aplicó durante 10 minutos y se apagó posteriormente, lo que dio lugar a la formación in situ de un recubrimiento del nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 en la esponja de PU. Se dejó que la mezcla se asentara y las esponjas de PU recubiertas de nanocompuesto (denominadas esponjas OHM) se retiraron de la solución después de 1 hora y se lavaron con agua para eliminar cualquier exceso de material nanocompuesto de la esponja. Las esponjas de PU recubiertas de nanocompuesto se dejaron en el horno a 60 °C durante 1 hora.

Caracterización Estructural

Difracción de rayos X (XRD): La estructura cristalina del compuesto se observó en el polvo de Scintag XRD.

Raman: Los espectros Raman se tomaron en un Raman Confocal Horiba LabRam con el láser de 633 nm utilizando el detector HJY, sensor de objetivo x100, filtro de 600 gr/mm y filtro de 10 %. Este patrón representa un promedio de 207 espectros en un área de mapa pequeña, donde cada espectro tenía un tiempo de adquisición de 3 segundos para 2 acumulaciones.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): Las imágenes se recogieron con el Detector Concéntrico de Retrodispersión (CBS) en el SEM FEI Quanta 650 operado a 30 kV a 0.83 Torr.

Las imágenes SEM de las muestras ultramicrotomadas se adquirieron con el detector de retrodispersión en el Hitachi S-3400 operado a 20 kV en modo de bajo vacío.

Microscopía Electrónica de Transmisión/Microscopía Electrónica de Efecto Túnel de Barrido (TEM/STEM): La espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS) se realizó en secciones ultramicrotomizadas de la esponja OHM en modo de adquisición Dual EELS con un Gatan GIF Quantum ER montado en un ARM200CF JEOL. El instrumento funcionó a 200 kV en modo STEM con una longitud de cámara de 6 cm. No se observaron cambios inducidos por el haz para luego alcanzar su punto máximo en el material después de los espectros. El semiángulo de convergencia de la sonda fue de 21 mrad y el espectrómetro funcionó con una dispersión de 0.025 eV/canal y un desplazamiento de energía de alta pérdida en EELS dual de 270 eV; la anchura total a la mitad del máximo del pico de pérdida cero se midió como 1 eV en estas condiciones. Usando un espectrómetro de apertura de entrada de 5 mm se obtuvo un semiángulo de recolección de 60 mrad. La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) se realizó simultáneamente a EELS. La EDS en secciones ultramicrotomizadas de la esponja OHM se realizó con un microscopio electrónico de transmisión de barrido Hitachi HD 2300 operado a 200 kV y equipado con 2 detectores SDD EDS. Para el mapa EDS, se recopilaron 100 fotogramas y se promediaron sobre píxeles cercanos utilizando un kernel de 5x5.

Espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) - El análisis elemental fue confirmado a través de ICP-MS.

Caracterización magnética

Bucles de histéresis M-H y refrigerados por campo (FC)/refrigerados por campo cero (ZFC) Las curvas de magnetización de las nanopartículas magnéticas MFe_2O_4 se registraron utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (Quantum Design Dyanacool-PPMS).

Capacidad de absorción de masa

Para calcular la capacidad de absorción de masa de la esponja OHM para un aceite en particular, se midió el peso de la esponja OHM antes y después de la absorción del aceite. La capacidad de absorción de masa (C) se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula: $C = (W_2 - W_1)/W_1$ donde W_1 y W_2 representan el peso de la esponja OHM antes y después de la absorción de aceite, respectivamente.

Absorción, recuperación y reutilización de aceite

Todos los experimentos de absorción de aceite se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se añadieron 5 ml de aceite (en algunos casos teñido con aceite rojo O para la visualización) a 20 ml de agua desionizada (DI). Se introdujo un trozo de esponja OHM (tamaño 1 cm x 1 cm x 1 cm) en la interfaz aceite/agua. Después de 5 minutos, se recogió la esponja OHM y se dejó escurrir durante 5 minutos para eliminar el exceso de aceite. Se

- 5 calculó la capacidad de absorción de masa. Se recuperó aceite (más detalles en el siguiente párrafo) y se repitió el mismo ciclo 10 veces para demostrar la reutilización de la esponja OHM. Para los experimentos de salinidad y pH, se mezclaron varias cantidades de ácido (HCl), base (NaOH) y sal (NaCl) con agua para ajustar el pH o la salinidad del agua y luego se llevaron a cabo experimentos de absorción de aceite y cálculo de la capacidad de absorción de masa.
- 10 El aceite se recuperó por dos enfoques: (a) Mecánico, donde el aceite se recuperó exprimiendo una esponja OHM cargada de aceite bajo un rodillo de 14" de un escurridor de ropa de manivela Calliger. (b) Estímulos, en los que se utilizaron campos de radiofrecuencia (RF) como estímulos externos. La esponja OHM cargada de aceite se mantuvo bajo un campo de RF durante 5 minutos. La activación térmica inducida por el campo de RF de nanopartículas magnéticas provocó la liberación de aceite de la esponja OHM cargada de aceite y la
- 15 cantidad de aceite liberado se calculó pesando la esponja OHM antes y después de la aplicación del campo de RF. El proceso se repitió 10 veces y la recuperación de petróleo se calculó agregando la cantidad de aceite liberado en cada ciclo. El campo de RF fue generado en un generador de RF del sistema de investigación de hipertermia de MSI Automation Inc. a una frecuencia de 300 kHz y una potencia de 5 kW. La esponja de OHM cargada de aceite se colocó dentro de la bobina de 5 cm que generaba el campo magnético de CA de 5 kA/m.

20 Resultados y Discusión

- Se utilizaron tres métodos diferentes para sintetizar el nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 . En el método 1, se mezclaron nanopartículas secas de Fe_3O_4 (tamaño típico de 5-20 nm) y polvo de grafito en agua y se sonicaron. En el método 2, el grafito se exfoliaba en agua, y durante la exfoliación, se cultivaron nanopartículas de Fe_3O_4 mediante la adición de precursores de Fe. En el método 3, el grafito parcialmente exfoliado se pasó a través
- 25 de un canal de salida y las nanopartículas de Fe_3O_4 se cultivaron en el mismo canal de salida. De esta manera, la mezcla exfoliada de grafito + Fe_3O_4 NP se produjo a escala de microlitros y de forma continua. De este modo, se consigue la nucleación in situ y el crecimiento de nanopartículas de Fe_3O_4 sobre grafito exfoliado (piezas exfoliadas que contienen hasta unas pocas capas de grafeno). Las FIGS. 1 y 2 ilustran el esquema sintético general de la fabricación del nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 en el que las nanopartículas de Fe_3O_4 se cultivan simultáneamente con la exfoliación y se dejan para volver a ensamblar/apilar, lo que da como resultado un
- 30 nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 superior, como se describe más adelante. Los métodos de reactor de flujo, como el método 3 y el que se ilustra en la figura 2, también permiten la producción a gran escala de nanocompuestos. A modo de ilustración, se produjo un total de 4.5 l (36 g) del nanocompuesto en una solución acuosa en 30 minutos. Este nanocompuesto es suficiente para producir 1200 g (1.32 pies³) de esponja OHM.

- 35 La FIG. 3 ilustra el proceso de recubrimiento de la esponja de PU con el nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 .

- Se obtuvieron imágenes TEM para nanocompuestos de grafito/ Fe_3O_4 formados utilizando cada uno de los tres métodos (datos no mostrados). Las imágenes TEM de los nanocompuestos de grafito/ Fe_3O_4 formados mediante los métodos 1 y 2 muestran que las nanopartículas de Fe_3O_4 se integraron en la superficie y dentro
- 40 de capas de escamas de grafito. Sin embargo, la mayoría de las nanopartículas de Fe_3O_4 se agruparon en agregados más grandes. Por el contrario, las imágenes TEM de los nanocompuestos de grafito/ Fe_3O_4 formados mediante el método 3 mostraron que las nanopartículas se dispersaban uniformemente a lo largo y ancho del grafito. Estos nanocompuestos estaban libres de agregados de nanopartículas.

- Además, la FIG. 4A muestra el XRD de una esponja de PU sin recubrir (abajo) y una esponja de PU (arriba) recubierta con el nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 formado mediante el método 3. Los picos característicos de PU, grafito y Fe_3O_4 están presentes en la esponja de PU recubierta, mientras que solo se observan picos de PU en la esponja de PU sin recubrir. El pico grande (002) a $2\theta = 24-28^\circ$ confirma que el nanocompuesto
- 45 recubierto en la esponja de PU contiene grafito y está libre de grafeno aislado. La FIG. 4B muestra los espectros Raman del grafito prístino (abajo) y el mismo nanocompuesto de la FIG. 4A. El espectro del nanocompuesto muestra los picos característicos del grafito, es decir, el pico G a 1540 cm^{-1} que es más alto que el pico 2D y la presencia de un hombro adicional en el pico 2D del grafito. Esto confirma una vez más que el nanocompuesto
- 50 contiene grafito y está libre de grafeno aislado.

La discusión restante de los resultados se refiere a la esponja de PU sin recubrimiento y la esponja de PU (superior) recubierta con el nanocompuesto de grafito/ Fe_3O_4 formado mediante el método 3.

- La caracterización morfológica de la esponja de PU y OHM se llevó a cabo a través de una variedad de técnicas de imagen (datos no mostrados). Las micrografías SEM muestran la morfología de las esponjas PU y OHM, respectivamente, mostrando que la matriz de la esponja está compuesta por hebras alargadas y entrelazadas, las hebras tienen un diámetro uniforme de $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$. Las imágenes de sección transversal ultramicrotomadas
- 55 tomadas en modo de campo oscuro anular (ADF) y modo de campo claro (BF) muestran que el recubrimiento nanocompuesto de la esponja OHM es uniforme. Además, las interfaces entre las hebras de esponja y el

recubrimiento nanocompuesto y entre el recubrimiento nanocompuesto y la resina utilizada en la preparación de la muestra eran nítidas y claras. La presencia de Fe y grafito (en lugar de grafeno) en el recubrimiento nanocompuesto y la buena adherencia del recubrimiento nanocompuesto a la matriz de esponja se confirmaron utilizando una variedad de técnicas, incluidas imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), EDS, EEL.

Las características oleofílicas e hidrofóbicas de la esponja OHM se demuestran en las FIGS. 5A-5B. Como se muestra en la FIG. 5A, la gota de agua permanece como está en la esponja OHM, mientras que, como se muestra en la FIG. 5B, el aceite se esparce y se absorbe en la esponja. Estas figuras también muestran los resultados de las mediciones del ángulo de contacto con agua y aceite en la esponja OHM, respectivamente. El alto ángulo de contacto de 122.5° para el agua confirma la naturaleza hidrofóbica de la esponja OHM, mientras que el ángulo de contacto de $\sim 0^\circ$ para el aceite confirma su naturaleza oleofílica. Además, la hidrofobicidad de la esponja OHM se mantuvo igual para las gotas de agua con diferentes pH y niveles de salinidad. Se observaron ángulos de contacto con el agua similares para pH de 3 a 10 (133° a 138°) y niveles de salinidad de NaCl 0 M a 2 M (123° a 133°).

Debido a su naturaleza oleofílica e hidrofóbica simultánea, la esponja OHM absorbe selectivamente el aceite de las mezclas de aceite/agua, incluidos los materiales hidrofóbicos que son más pesados que el agua (como el cloroformo). Para demostrar su versatilidad en la absorción selectiva de aceite de mezclas de aceite/agua, la esponja OHM se probó con 7 tipos de materiales de aceite/hidrofobos que varían en densidad y viscosidad, incluido hexano (0.66 g/ml/0.30 cP), octano (0.70 g/ml/0.54 cP), decano (0.73 g/ml/0.80 cP), dodecano (0.75 g/ml/1.36 cP), cloroformo (1.47 g/ml/0.53 cP), aceite de motor (0.87 g/ml/180 cP) y aceite de bomba (0.88 g/ml/150 cP). La esponja OHM fue capaz de absorber selectivamente todos los materiales hidrofóbicos. La capacidad de absorción de masa (g/g) de la esponja OHM se calculó dividiendo el peso del material hidrofóbico absorbido por el peso de una esponja OHM en blanco. Como se muestra en la FIG. 6A, la capacidad de absorción de masa para cada material hidrofóbico varió, pero se observó una capacidad de hasta 30 g/g. El material hidrofóbico se recuperó escurriendo la esponja y los ciclos de absorción/recuperación del material hidrofóbico se repitieron 10 veces para demostrar la reutilización de la esponja OHM. Como se muestra en la FIG. 6B, incluso después de 10 ciclos de uso, la esponja OHM retuvo más del 90 % de su capacidad de absorción de masa. También se probó la capacidad de absorción de masa a varios pH y salinidad del agua. Como se muestra en las figuras 6C y 6D, no se observaron cambios significativos en la capacidad de absorción de masa.

El comportamiento de absorción de aceite de la esponja OHM también se probó con 5 tipos diferentes de muestras de aceite crudo. Como se muestra en la FIG. 7, la esponja OHM logró eliminar todas las muestras de petróleo crudo, cuya capacidad específica de absorción de masa dependía de la viscosidad y densidad del aceite crudo.

Con respecto a la capacidad de absorción de masa, se observa que un valor de 30 g/g significa que 100 g de material hidrofóbico pueden ser absorbidos por 3.33 g de esponja OHM. Sin embargo, el grafito constituye solo el 3 % en peso de la esponja OHM. Por lo tanto, 100 g de material hidrofóbico son absorbidos por 0.1 g de grafito. Esto hace que la capacidad de absorción del grafito en la esponja OHM sea 1000. Se considera que este número extremadamente alto se debe a la mejora en la morfología del grafito debido a la intercalación de las nanopartículas de Fe_3O_4 , así como a la porosidad del 95-97 % de la esponja de PU. Claramente, esto proporciona a la esponja OHM una enorme capacidad para capturar y almacenar materiales hidrofobos como el aceite.

La presencia de nanopartículas magnéticas como las nanopartículas de Fe_3O_4 también proporciona funcionalidad adicional a la esponja OHM, incluida la capacidad de lograr un movimiento controlado de la esponja OHM en presencia de un campo magnético externo. Se evaluó la respuesta magnética de la esponja OHM. Cuando un imán permanente (NdFeB) se acerca a la esponja OHM, la esponja OHM responde inmediatamente y se adhiere al imán debido a la alta susceptibilidad magnética y las propiedades superparamagnéticas de las nanopartículas magnéticas. Se puede utilizar cualquier tipo de imán permanente o imán fuerte o electroimán. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas magnéticas se confirmaron mediante bucles de histéresis M-H (no mostrados). Los bucles M-H de las nanopartículas magnéticas MFe_2O_4 (M = Fe, Mn) no mostraron histéresis, alta susceptibilidad magnética y comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Se encontró que la magnetización de saturación (M_s) de las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 fue de 65 y 75 emu/g, respectivamente. Para encontrar la temperatura de bloqueo (T_b), donde transitan de ferromagnético a superparamagnético, se midieron las parcelas de magnetización de enfriamiento de campo (FC) y enfriamiento de campo cero (ZFC) a 100 Oe (datos no mostrados). Se encontró que las nanopartículas magnéticas T_b de Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 estaban en 35 y 75 K, respectivamente. Estas características son ideales para mantener una dispersión uniforme en formulaciones con solución acuosa/acuosa. Por el contrario, las nanoestructuras magnéticas ferromagnéticas pueden agruparse y desestabilizar la formulación. Como resultado, no es posible un recubrimiento uniforme y libre de agregados de nanopartículas del nanocompuesto sobre un sustrato subyacente, como una esponja.

Además de la respuesta magnética, la capacidad de las nanopartículas magnéticas para calentarse bajo un campo de radiofrecuencia (RF) proporciona un modo adicional para liberar el componente adsorbido sin ningún tipo de compresión u operación mecánica. Dado que las nanopartículas magnéticas se dispersan uniformemente por todo el recubrimiento nanocompuesto en la esponja OHM, los componentes (por ejemplo, aceite) absorbidos en la esponja OHM pueden desorberse debido al calentamiento local proporcionado por las nanopartículas magnéticas. Un gráfico de tiempo y temperatura de una suspensión de nanocompuesto de MnFe_2O_4 /grafito bajo un campo de RF mostró que puede activarse térmicamente para generar un calentamiento significativo bajo un campo de RF (datos no mostrados). Todo el proceso de liberación se puede programar de forma estimulada y remota mediante el control del campo de RF. Para demostrar la liberación de aceite, se utilizó petróleo pesado de Azerbaiyán (viscosidad de 8000-10000 cP). Además, se seleccionaron nanopartículas magnéticas de MnFe_2O_4 debido a sus altas propiedades de activación térmica (o SAR). Se formó un nanocompuesto de grafito/ MnFe_2O_4 de acuerdo con el método 3 y se utilizó para recubrir esponjas de PU, formando así esponjas OHM. Se seleccionaron dos esponjas OHM, cargadas con aceite crudo pesado de Azerbaiyán, y una se mantuvo bajo campo de RF (300 kHz, 5 kW) durante 50 minutos, mientras que la otra se mantuvo en condiciones ambientales como muestra de control. Ambas esponjas OHM se pesaron antes y después de la aplicación del campo de RF y se calculó la cantidad de aceite liberado. Parte del aceite liberado en la muestra de control (no RF) puede haberse debido a la gravedad. Sin embargo, la liberación de aceite en la muestra mantenida bajo campo de RF fue significativamente mayor que la muestra de control (sin RF) (FIG. 8). El exceso de liberación puede entenderse de la siguiente manera: las nanopartículas magnéticas en el recubrimiento nanocompuesto generaron calor debido a la activación térmica bajo el campo de RF, el calor se condujo uniformemente en todo el recubrimiento debido a la excelente conductividad térmica del grafito, y el calor generado redujo la viscosidad del aceite adsorbido, facilitando la liberación del aceite. Estos resultados demuestran que un campo de RF se puede utilizar para desorber aceite de manera remota y controlada, lo que hace posible la recuperación de aceite bajo demanda.

Conclusiones

En resumen, este ejemplo informa de la formación de una esponja OHM mediante el recubrimiento de una esponja de poliuretano disponible comercialmente con un material nanocompuesto multifuncional. La esponja OHM sirve como una plataforma versátil de remediación de aceite. La porosidad de la esponja proporciona un gran volumen en el que almacenar materiales hidrófobos como el aceite, mientras que el recubrimiento nanocompuesto proporciona una superficie multifuncional para adsorber selectivamente el material hidrofóbico del agua. La esponja OHM es superior a los enfoques existentes de remediación de petróleo: en primer lugar, es ecológica, ya que no tiene huella de carbono ni representa un peligro para la vida marina. En segundo lugar, es eficiente debido a su reutilización, selectividad y recuperación bajo demanda. Su naturaleza magnética también permite el movimiento controlado bajo campo magnético, la eliminación de aceite bajo la superficie del agua y la recuperación de aceite de manera remota y estimulada. Por último, es económico ya que se puede fabricar en grandes cantidades con materias primas/métodos de bajo coste y respetuosos con el medio ambiente. La esponja OHM se puede utilizar para una variedad de aplicaciones de remediación de agua y aire. Al modular el recubrimiento nanocompuesto sobre una esponja u otro sustrato poroso, se pueden eliminar y recuperar selectivamente otros contaminantes en el agua y el aire. La liberación estimulada por RF de componentes adsorbidos de forma remota permite eliminar y recuperar los contaminantes que no se pueden recuperar apretando o escurriendo el sustrato poroso. Además, la recuperación se puede ajustar aún más modulando la intensidad, la frecuencia y el tiempo del campo de RF.

Resultados adicionales

Esponja OHM como separador de aceite-agua (filtro). En este experimento, se utilizó la esponja OHM como separador de agua y aceite a partir de una mezcla en la que el aceite estaba presente en minoría (1-2000 ppm). Cuando la mezcla de aceite y agua pasa a través de una columna de piezas de la esponja OHM, el aceite se absorbe en la esponja OHM y el agua limpia pasa como un filtro. Para este experimento, se preparó una emulsión aceite-agua con 2000 ppm de aceite en agua mezclando 2 g de aceite en 1 l de agua y pulsándolo en una licuadora durante 30 segundos. Se instaló una columna en la que una esponja OHM preparada como se describió anteriormente se cortó en pequeños trozos cúbicos con dimensiones de 0.25" a 0.5" para maximizar el área de superficie y el tiempo de residencia (tiempo necesario para pasar la mezcla de aceite y agua a través de la columna). Las piezas de esponja se colocaron en una columna cilíndrica con un diámetro de 0.5" y una altura de 3". La mezcla de aceite y agua se vertió en la columna en la parte superior y el filtrado se recogió en la parte inferior de la columna.

El aceite se tiñó con Oil Red O con el fin de medir cualitativa y cuantitativamente la absorción de aceite. Después del filtrado, la desaparición del color rojo indicó que la mayor parte del aceite de la mezcla de aceite y agua fue absorbido por la esponja OHM. Para cuantificar la cantidad de aceite extraído, se registró la absorbancia a 470 nm antes y después de la filtración. Hubo una clara caída en la absorbancia después de la filtración. La capacidad de remoción de aceite (%) se calculó mediante la siguiente fórmula: Capacidad de remoción de aceite (%) = $(\text{Abs}@470 \text{ nm antes de la filtración} - \text{Abs}@470 \text{ nm después de la filtración})/(\text{Abs}@470 \text{ nm antes de la filtración})$.

Se establecieron tres columnas diferentes con diferentes densidades de empaquetamiento de la esponja OHM: 500, 700 y 900 mg de esponja OHM, respectivamente. Se pasaron 10 ml de mezcla de aceite y agua teñida (2000 ppm de aceite) a través de cada columna. La capacidad de remoción de aceite se midió/calculó como se describió anteriormente. Los resultados mostraron que la columna con esponja de 500 mg OHM eliminó el 45 % del aceite en 10 segundos; la columna con esponja OHM de 700 mg eliminó el 62 % del aceite en 25 segundos; y la columna con esponja OHM de 900 mg eliminó el 74 % de aceite en 45 segundos.

Efecto de la esponja base sobre la capacidad de absorción de masa de la esponja OHM. Se preparó una variedad de esponjas OHM como se describió anteriormente, pero utilizando diferentes esponjas base: dos esponjas de poliuretano (de diferentes proveedores), una de melamina y una esponja de celulosa. La capacidad de absorción de masa se calculó con base en el método de prueba estándar estadounidense (ASTM) 726-06 con aceite para bombas mecánicas Fisherbrand™ 19. El aceite absorbido se recuperó escurriendo el OHM debajo de los rodillos. El experimento se repitió durante 20 ciclos y se calculó la capacidad media de absorción de masa y se graficó en la figura 9. Se encontró que la capacidad promedio de absorción de masa de cada esponja OHM dependía de la porosidad y la resistencia mecánica de su esponja base.

La palabra "ilustrativo" se usa aquí para significar que sirve como ejemplo, instancia o ilustración. Cualquier aspecto o diseño descrito en este documento como "ilustrativo" no debe interpretarse necesariamente como preferido o ventajoso sobre otros aspectos o diseños.

La descripción anterior de las realizaciones ilustrativas de la divulgación se ha presentado con fines ilustrativos y de descripción. No pretende ser exhaustivo ni limitar la divulgación a la forma precisa divulgada, y las modificaciones y variaciones son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores o pueden adquirirse de la práctica de la divulgación. Las realizaciones se eligieron y describieron con el fin de explicar los principios de la divulgación y como aplicaciones prácticas de la divulgación para permitir que un experto en la materia utilice la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones, según se adapte al uso particular contemplado. Se pretende que el alcance de la divulgación se defina mediante las reivindicaciones aplicadas al presente.

REIVINDICACIONES

1. Un material poroso oleofílico-hidrofóbico-magnético (OHM) para recuperar un material hidrófobo de una mezcla, el material poroso OHM que comprende un sustrato poroso que tiene una matriz sólida que define una pluralidad de poros distribuidos a través de la matriz sólida, el material poroso OHM que comprende además un recubrimiento de un nanocompuesto (100) en superficies de la matriz sólida, caracterizado porque
- 5 el nanocompuesto (100) comprende una pila multicapa de una pluralidad de capas de grafito (102), cada capa de grafito (102a-d) en la pluralidad de capas de grafito (102) comprende múltiples capas de grafeno y cada capa de grafito (102a-d) tiene sitios de nucleación en ellas, el nanocompuesto (100) comprende además una pluralidad de capas de nanopartículas magnéticas (104) intercaladas con la pluralidad de capas de grafito (102), en la que las capas individuales de nanopartículas magnéticas (104a-d) en la pluralidad de capas de nanopartículas magnéticas (104) están cada una directamente anclada en una superficie de un La capa de grafito (102a-d) de la pluralidad de capas de grafito (102) a través de los sitios de nucleación y las capas individuales de nanopartículas magnéticas (104a-d) están separadas por una capa de grafito (102a-d) de la pluralidad de capas de grafito (102),
- 10 además en la que las capas vecinas en la pila multicapa se mantienen unidas a través de las fuerzas de van der Waals, de modo que el nanocompuesto (100) está libre de capas de grafeno aisladas.
2. El material poroso OHM de la reivindicación 1, en el que las nanopartículas y la pluralidad de capas de grafito (102) no están funcionalizadas; en la que las nanopartículas magnéticas comprenden hierro, óxido de hierro o una aleación de hierro u óxido de hierro; en el que el nanocompuesto (100) está libre de nanopartículas magnéticas agregadas; o en el que las nanopartículas magnéticas tienen un diámetro medio tal que las nanopartículas magnéticas exhiben un comportamiento superparamagnético.
- 20 3. El material poroso OHM de la reivindicación 1, en el que la matriz sólida está compuesta de poliuretano, celulosa, melamina, poliimida, acrílico, poliamida, poliéster, policarbonato, poliamida, o combinaciones de los mismos.
- 25 4. El material poroso OHM de la reivindicación 1, en el que el nanocompuesto (100) forma un recubrimiento en la matriz sólida que tiene un espesor medio en un rango de 300 nm a 3 µm.
5. Un método para recuperar un material hidrofóbico de una mezcla, el método comprende el contacto con el material poroso OHM de la reivindicación 1 con una mezcla que comprende un material hidrofóbico durante un período de tiempo para absorber al menos una parte del material hidrofóbico de la mezcla sobre el material poroso OHM y proporcionar a la mezcla una cantidad reducida del material hidrofóbico.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que el material hidrofóbico es un aceite o un compuesto orgánico insoluble en agua o un compuesto orgánico inmiscible en agua o combinaciones de los mismos.
7. El método de la reivindicación 5, que comprende además la liberación del material hidrofóbico absorbido del material poroso OHM.
- 35 8. El método de la reivindicación 7, en el que la liberación se logra exponiendo el material poroso OHM a un estímulo externo para generar calor, generalmente en el que el estímulo externo es un campo de radiofrecuencia (RF) aplicado durante un período de tiempo.
9. El método de la reivindicación 7, que además comprende repetir las etapas de contacto y liberación una o más veces adicionales.
- 40 10. Un método para hacer que el material OHM sea poroso de la reivindicación 1, el método comprende sumergir el sustrato poroso en una formulación que comprende el nanocompuesto (100) durante un período de tiempo para formar el recubrimiento de las superficies de la matriz sólida.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, que además comprende formar el nanocompuesto (100) al:
 - (a) combinar una primera corriente de entrada de fluido que fluye proporcionada por un reactor de flujo, la primera corriente de entrada comprende grafito, una segunda corriente de entrada de fluido que fluye proporcionada por el reactor de flujo, la segunda corriente de entrada comprende un material precursor de nanopartículas magnéticas, y una tercera corriente de entrada de fluido que fluye proporcionada por el reactor de flujo, la tercera corriente de entrada comprende un agente de nucleación de nanopartículas, para formar una corriente de salida de fluido que fluye;
 - (b) sonicar del flujo de salida durante un período de tiempo para inducir la exfoliación del grafito en las capas de grafito (102a-d) de la pluralidad de capas de grafito (102) y la nucleación y el crecimiento de nanopartículas magnéticas en los sitios de nucleación para formar capas de grafito decoradas con nanopartículas magnéticas; y
- 50

(c) inducir el reensamblaje de las capas de grafito decoradas con nanopartículas magnéticas y la precipitación del nanocompuesto (100) dentro del líquido de la corriente de salida.

12. El material poroso OHM de la reivindicación 1, en el que el nanocompuesto (100) está libre de nanopartículas magnéticas agregadas.

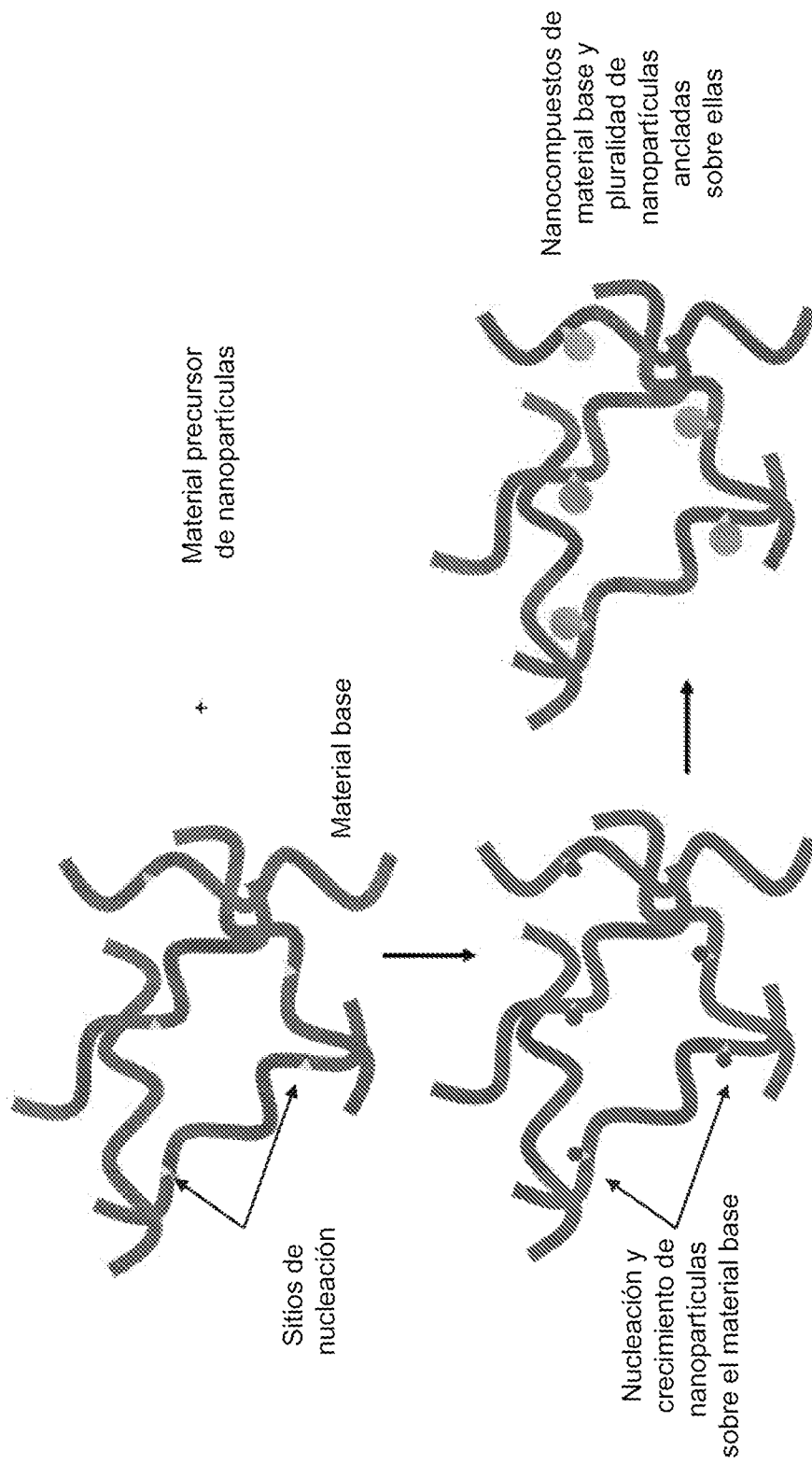


FIG. 1A

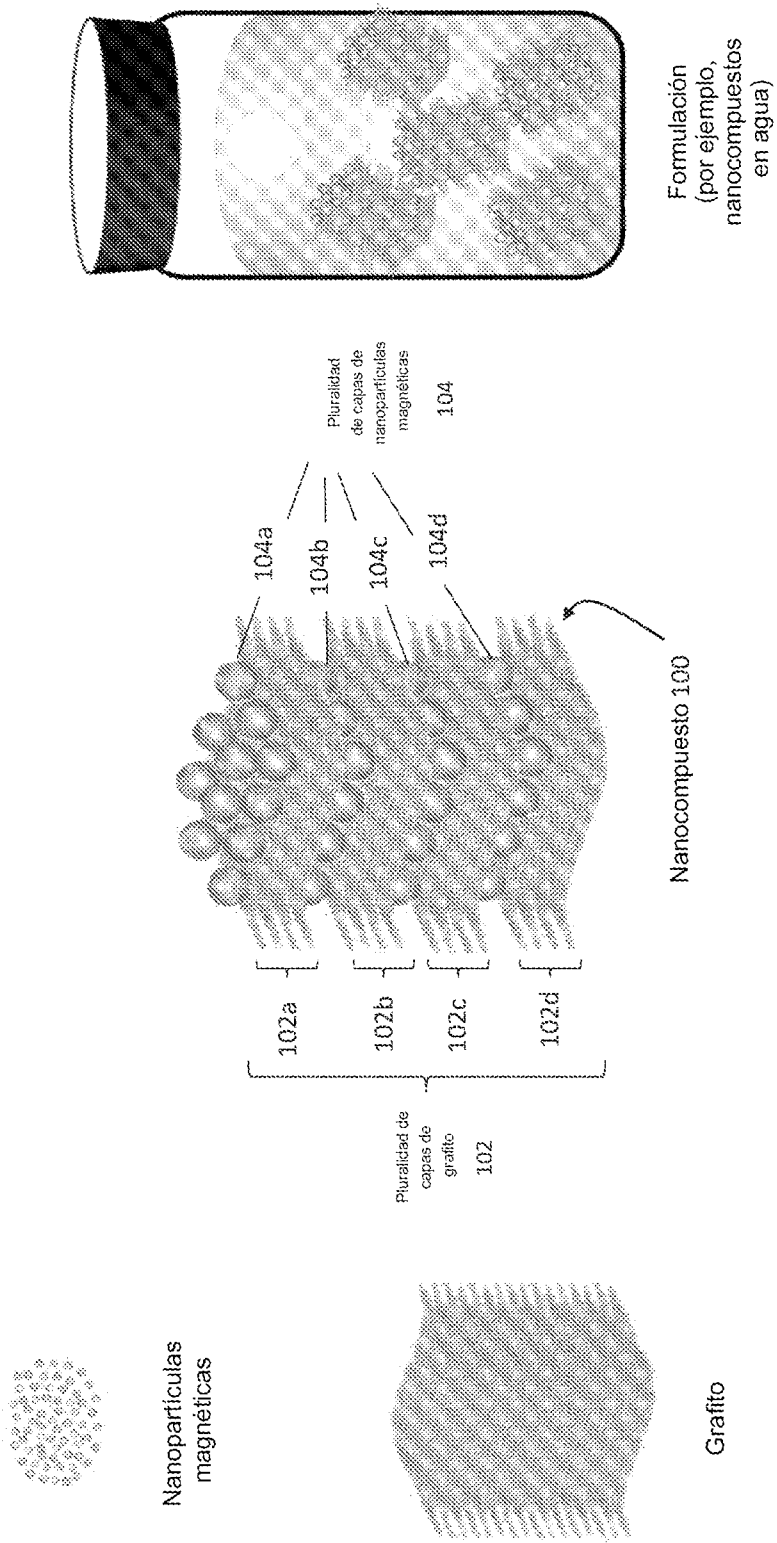


FIG. 1B

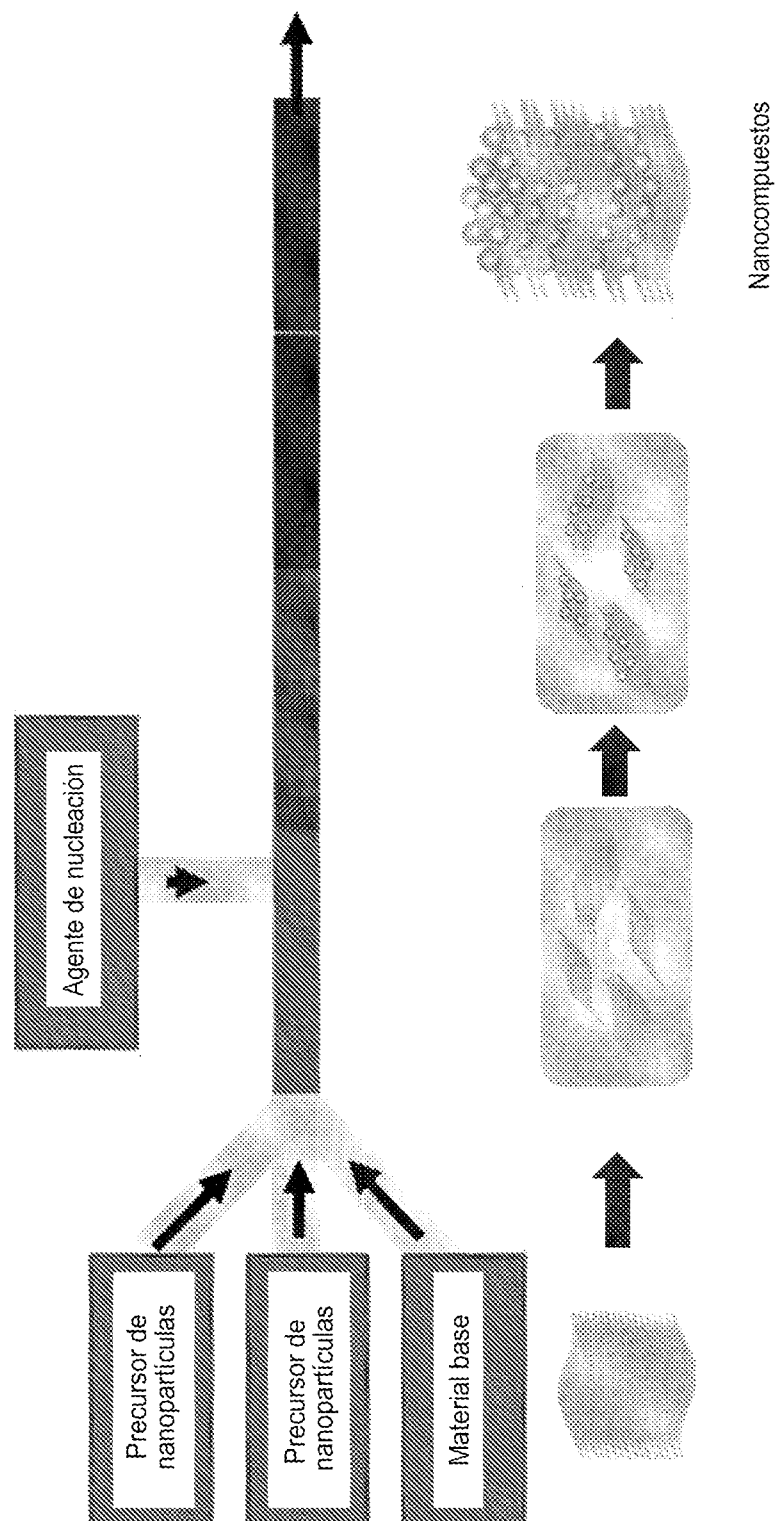


FIG. 2

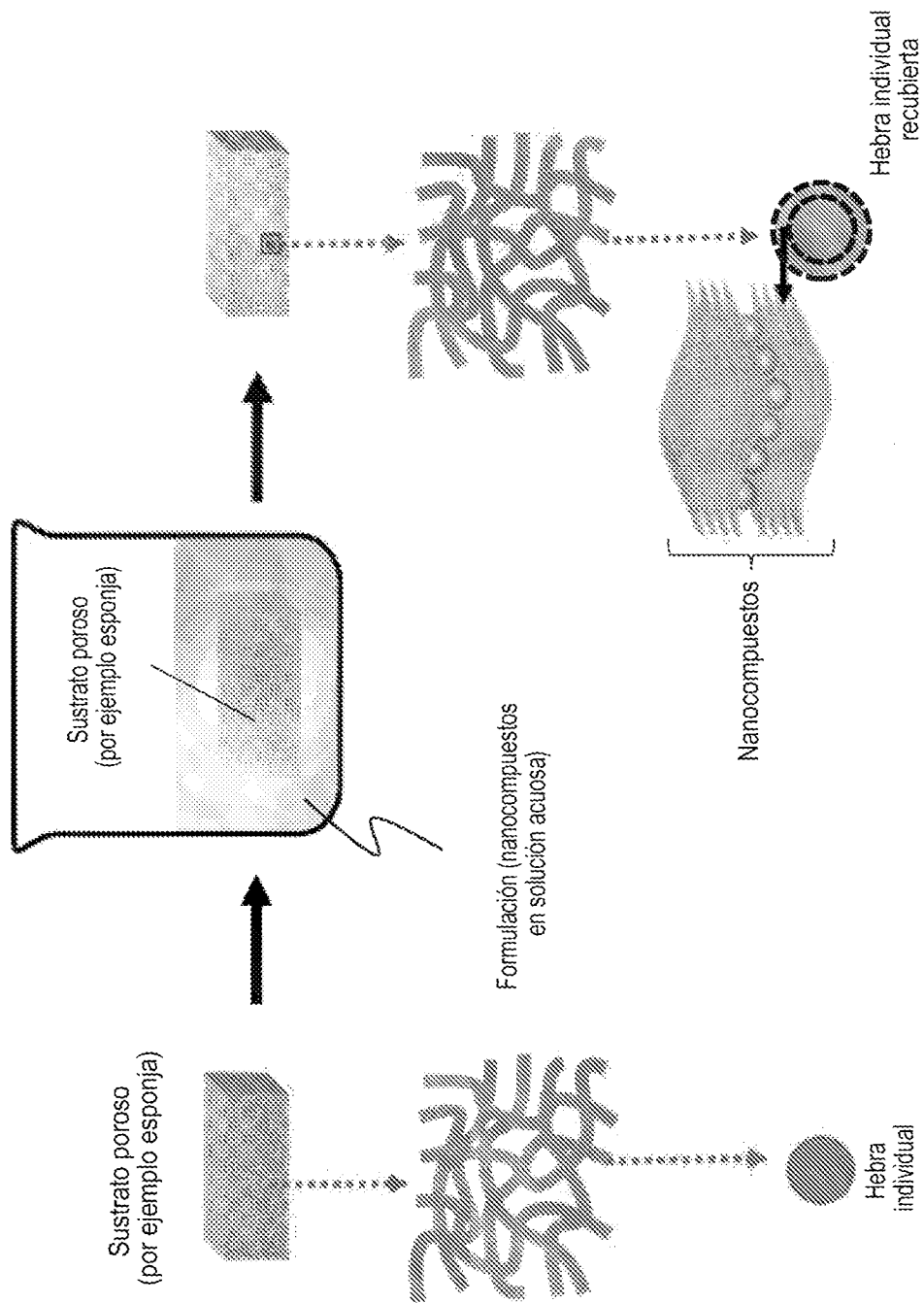


FIG. 3

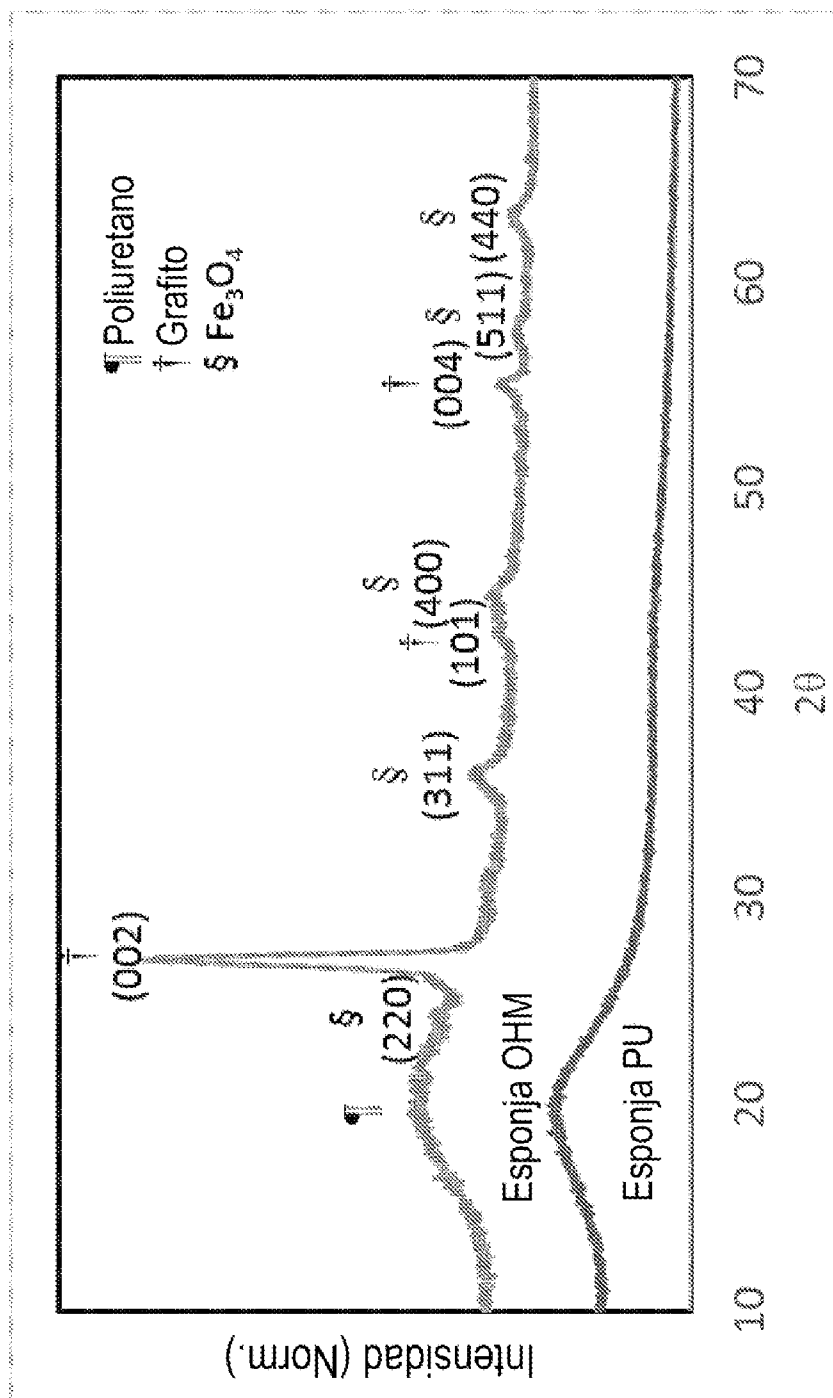


FIG. 4A

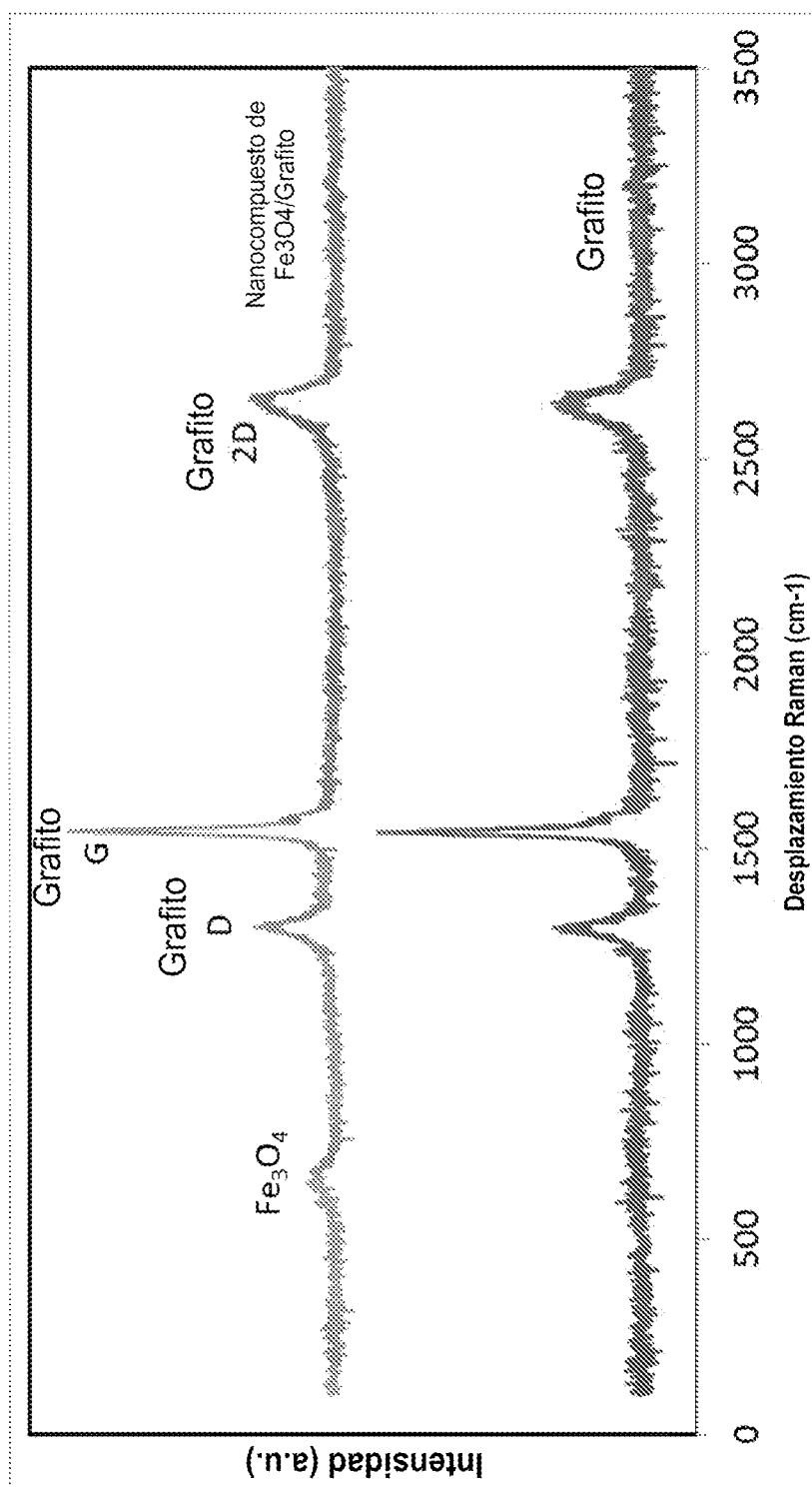


FIG. 4B

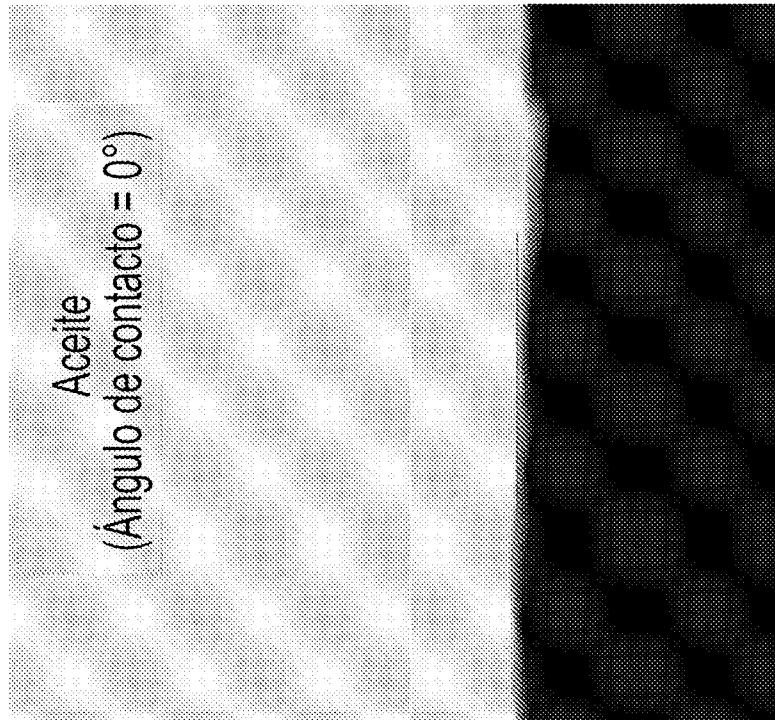


FIG. 5B

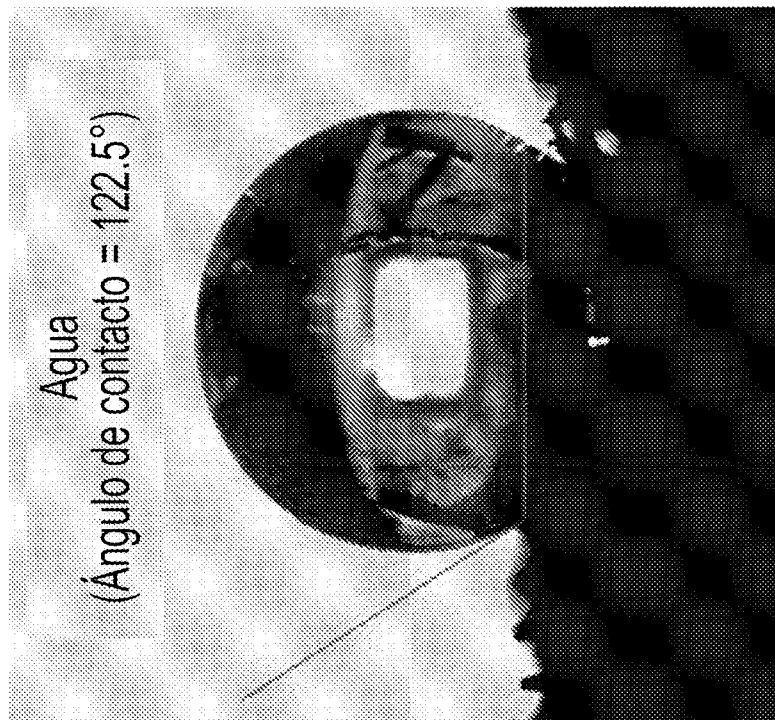
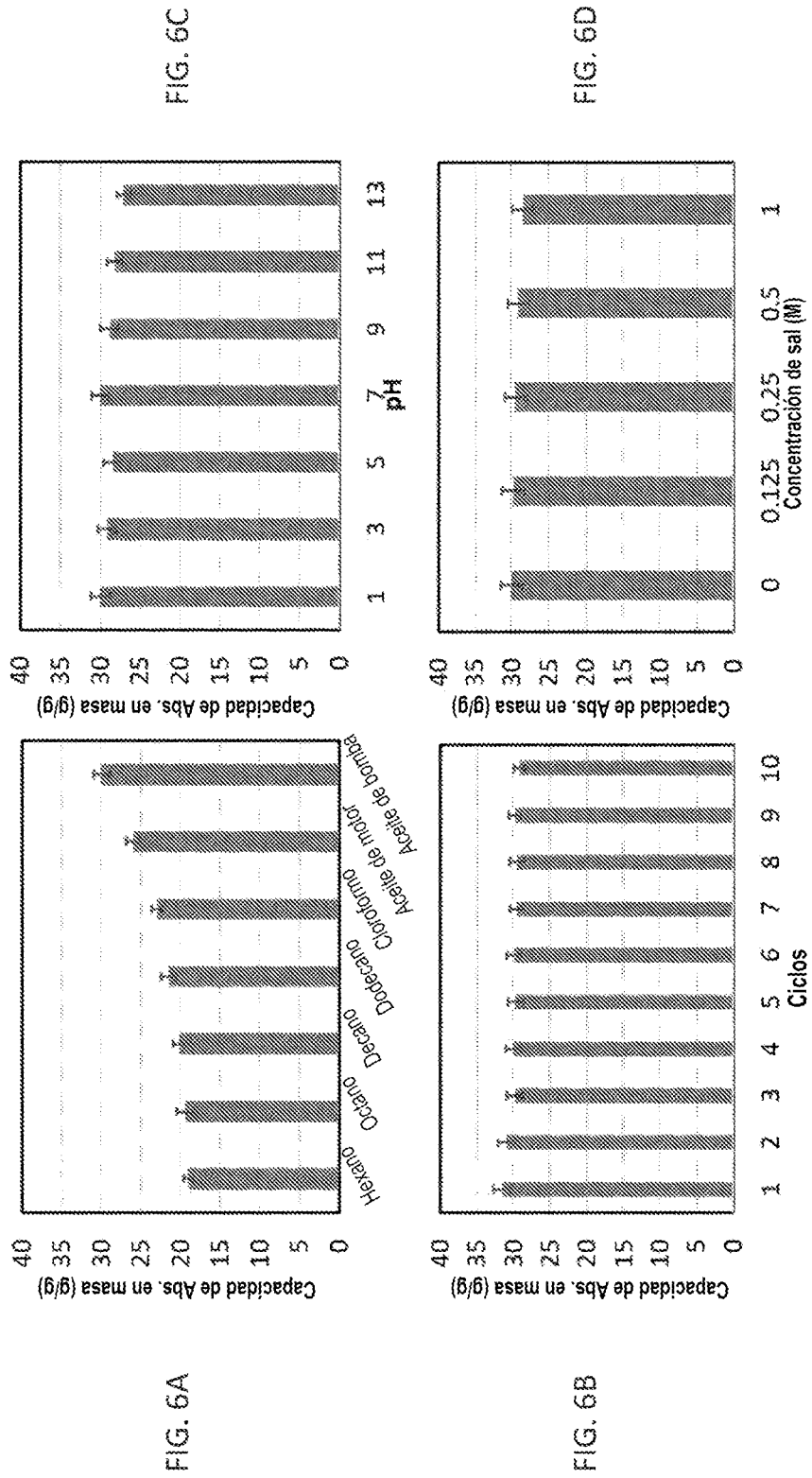


FIG. 5A



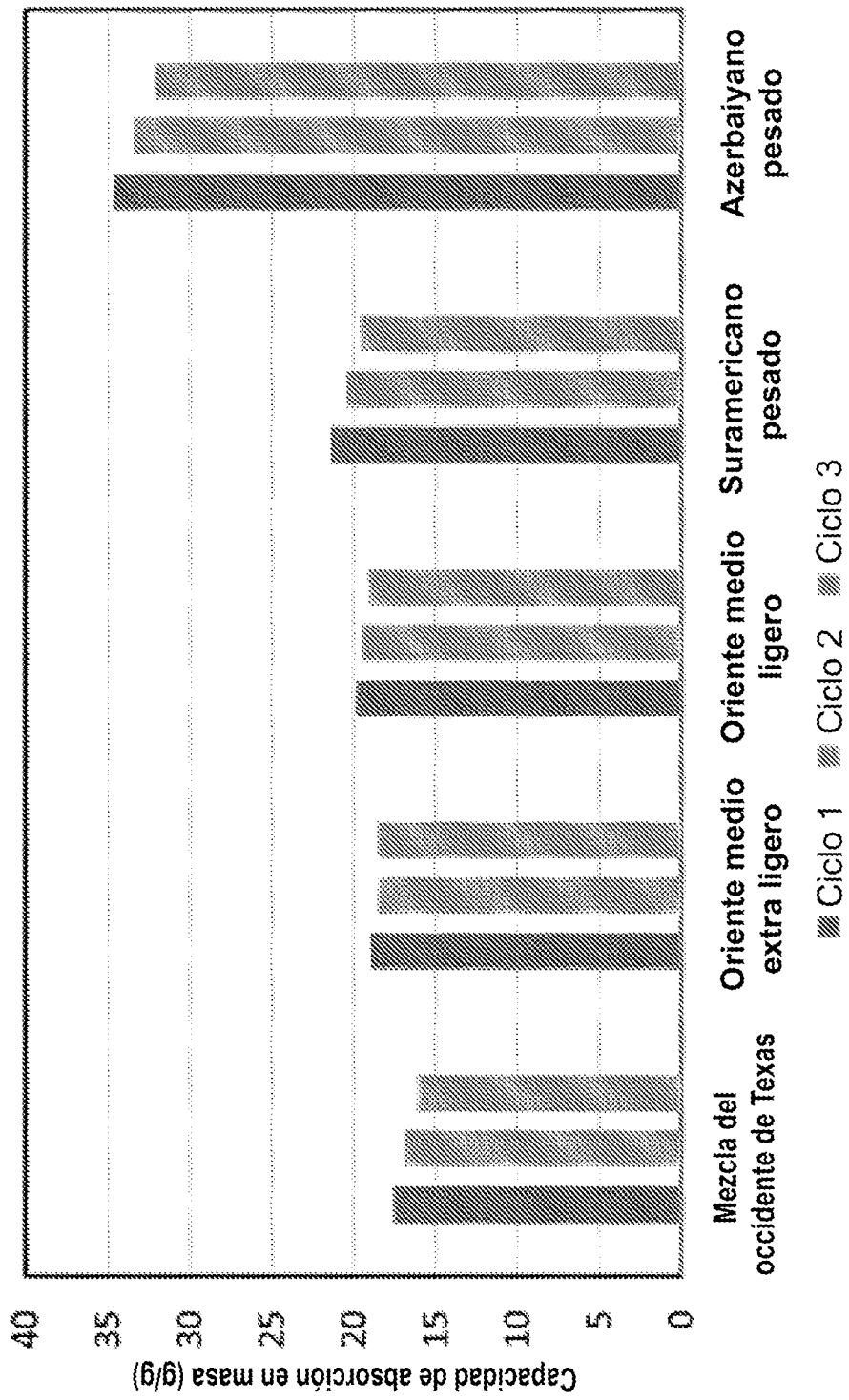


FIG. 7

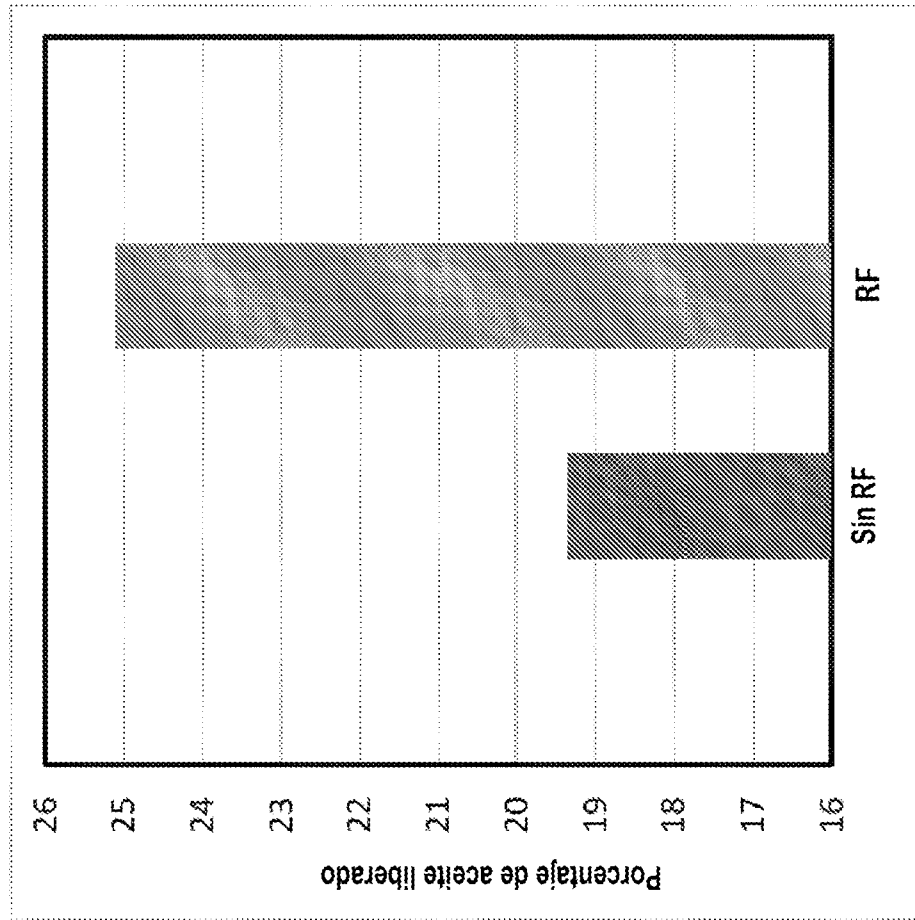


FIG. 8

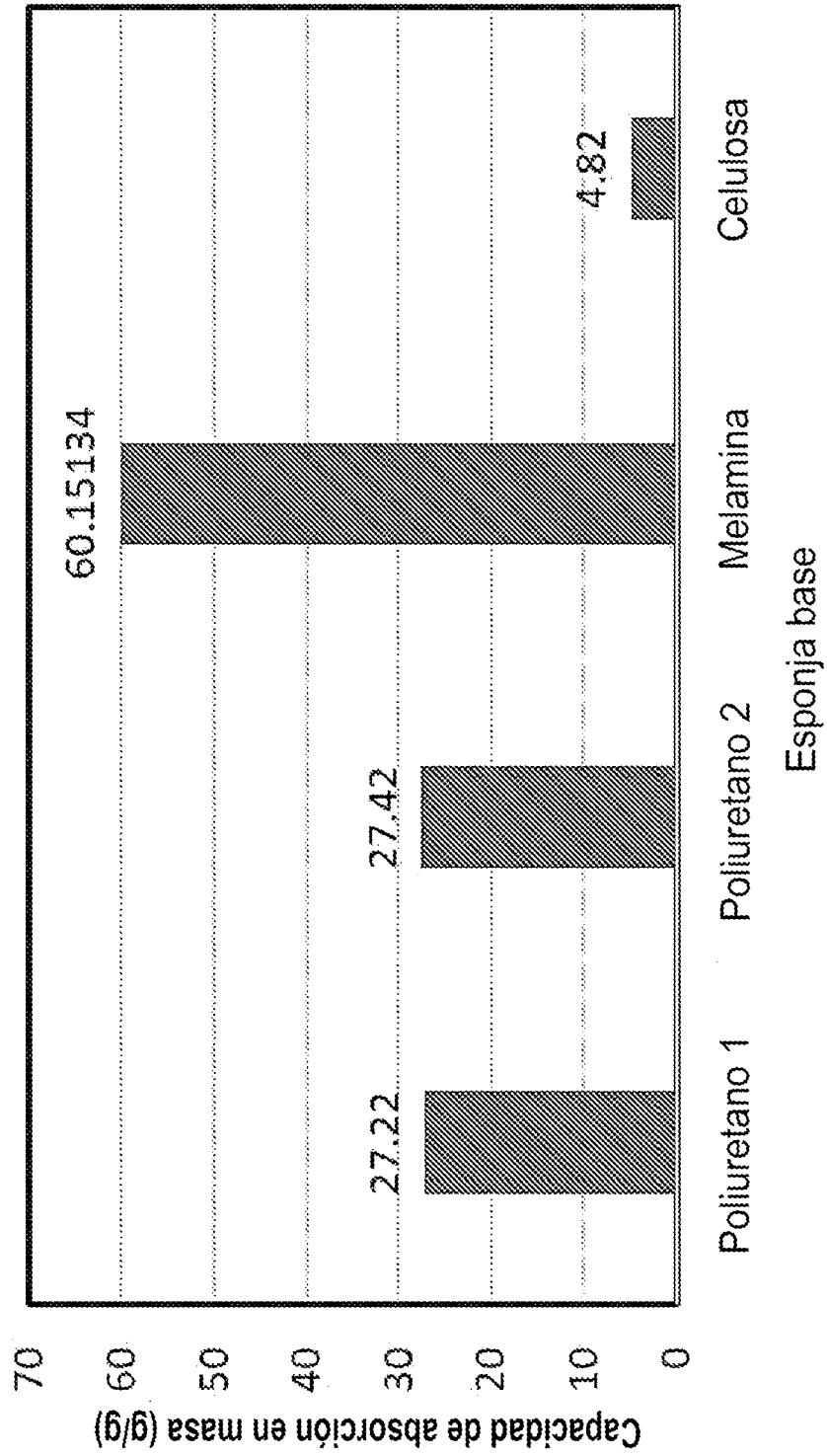


FIG. 9

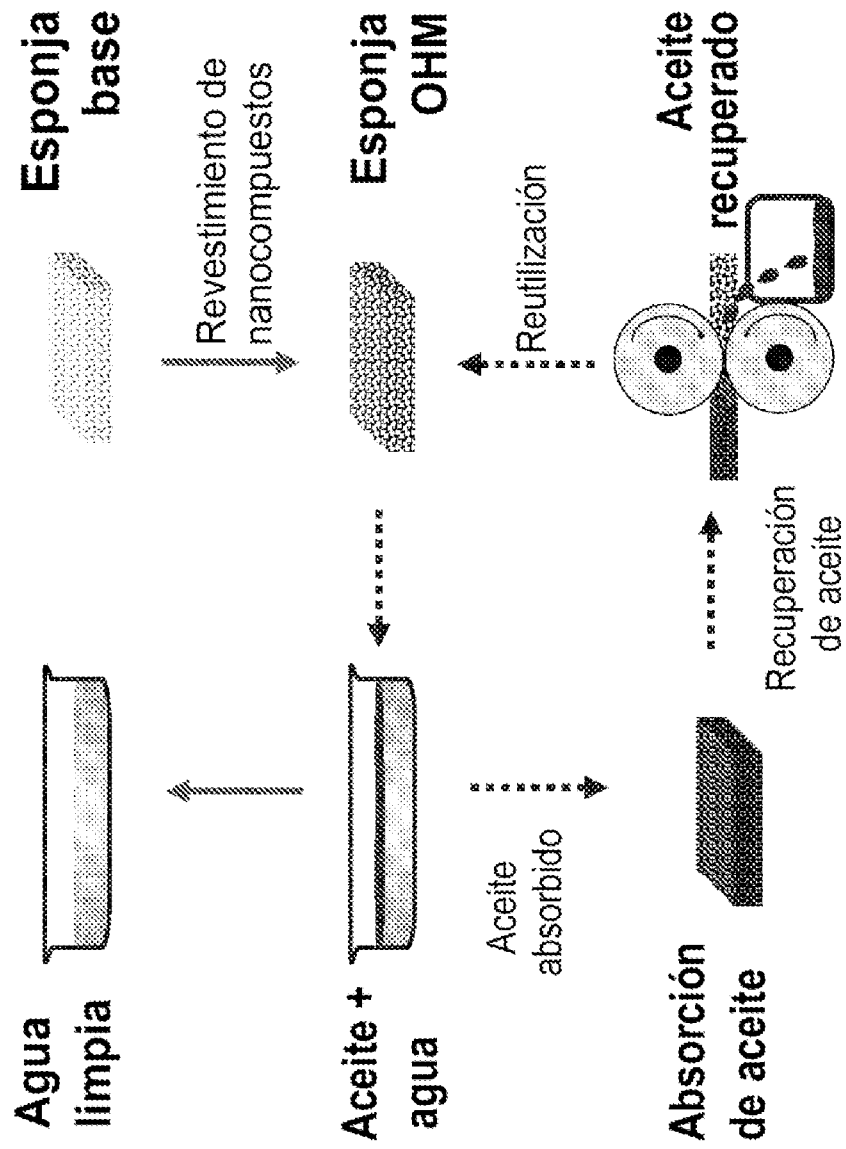


FIG. 10