

NANOCOMPOSITOS MAGNÉTICOS HÍBRIDOS DE HIERRO Y CARBONO Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN

CAMPO DE LA INVENCIÓN

El material que se describe en la presente invención pertenece al campo de los nanomateriales magnéticos recubiertos con carbono del tipo núcleo-carcasa y su método de síntesis a través de reducciones carbotérmicas en esquemas de pirólisis.

ESTADO DE LA TÉCNICA

El área de los nanomateriales se considera uno de los campos más importantes de la ciencia de los materiales en la actualidad. Existen dos tipos de rutas para alcanzar la nanoestructuración del material, la primera de ellas es la aproximación de arriba hacia abajo o "*top-down*" por sus siglas en inglés y consiste en partir de materiales microestructurados y a través de proceso mecánicos ir disminuyendo su tamaño hasta la escala nano, ya sea por molienda, ablación laser, reactividad con agentes químicos, congelación y trituración, entre otros. La segunda estrategia y actualmente la más empleada por las empresas que producen nanomateriales es de abajo hacia arriba o "*bottom-up*" por su significado en inglés y se basa en partir de iones o moléculas en solución, que bajo ciertas condiciones se agregan para formar cristales en escala nanométrica y por ende, nanopartículas.

El control en la síntesis de los nanomateriales y su grado de ordenamiento, dispersidad en tamaños y composición, depende tanto de los precursores, como de su concentración y condiciones de síntesis, siendo factores como el pH, la temperatura, la presencia de sales, de estabilizantes, corrientes, entre otros.

En cuanto a las nanopartículas de hierro y a las nanopartículas magnéticas de hierro, se emplean diversas metodologías como la de co-precipitación en las cuales sales de hierro (II) como el FeCl_2 o de hierro (III) como el FeCl_3 , se disuelven en medio ácido y se co-precipitan mediante cambio de pH para formar nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), en la presente invención, la proporción entre la fuente de carbono y los precursores de hierro puede variar entre 60:1 y 1:60, respectivamente.

caso de las sales de hierro (III) o Fe_3O_4 (magnetita) en el caso de una combinación entre sales de hierro (II) y hierro (III). Las nanopartículas de hierro magnéticas son muy sensibles a la desmagnetización, puesto que el hierro (II) es el responsable de que los momentos magnéticos dentro del cristal se orienten hacia un mismo eje, lo que hace el material sensible a un campo magnético externo, por tal razón, si en el medio de aplicación existe un desbalance del pH y se trabaja con valores de pH bajos, puede ocurrir un fenómeno de oxidación del hierro (II) a hierro (III) y por ende se pierde la propiedad. Además, durante la síntesis, el hierro (II) es más inestable y difícil de manipular dada su fácil reconversión al hierro (III). Para solucionar esto, diversas estrategias se han implementado, como por ejemplo recubrir las nanopartículas magnéticas con un agente de capa que las protege, comúnmente compuesto por carbono. La forma más empleada para obtener esta capa de carbono es mediante la incorporación de ácidos grasos, compuestos azufrados u oxigenados que interaccionan superficialmente con las nanopartículas, promoviendo el crecimiento de una capa de protección, adicionalmente esta capa dependiendo de sus características, confiere al nanocomposito final, propiedades como conductividad, catálisis, afinidad hacia un medio o solvente específico, entre otros.

En la patente de invención **US8801936B2** se describe el proceso de síntesis y aplicación de nanopartículas magnéticas recubiertas con compuestos orgánicos, en especial el grafeno, en tamaños que oscilan entre 10 y 200 nanómetros y espesores de capa de hasta 5 nm. Las nanopartículas magnéticas a las que hace referencia la presente invención difieren de las nanopartículas citadas por dos razones; la primera, que el precursor no proviene de un proceso directo del petróleo y la segunda, que la capa de carbono constituye un conjunto de moléculas provenientes de la funcionalización como el grafeno o moléculas aromáticas, mientras que las nanopartículas que se mencionan en la presente invención contienen una capa de carbono aromático de tipo coque.

El uso de fracciones pesadas del petróleo como por ejemplo la fracción insoluble en n-heptano para la síntesis de nanopartículas es aún escasa. Algunos reportes como el artículo de investigación reciente (Abdullah, M. M., Al-Lohedan, H. A., & Atta, A. M. (2016). Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors. RSC advances, 6(64), 59242-59249.), describen el proceso de obtención de nanomateriales compuestos magnéticos de hierro, los cuales se encuentran recubiertos de asfaltenos sulfonados y que son obtenidos a condiciones de temperatura baja $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a partir de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . El material que se describe en la presente

invención difiere del mencionado, debido a que el proceso de obtención que se menciona en la presente invención transcurre a través de una reducción carbotérmica y un tratamiento a una temperatura entre 300 y 1500 °C.

El proceso de obtención de nanopartículas magnéticas al que hace referencia la presente invención se fundamenta en un paso de reducción carbotérmica de los iones de hierro (Fe^{3+}) a algunos iones de hierro (Fe^{2+}), lo que produce un cambio en el ordenamiento de los momentos magnéticos de la nanopartícula y, por ende, el material resultante se convierte en un material sensible al magnetismo externo. Este proceso de reducción carbotérmica y magnetización por producción de especies reductoras ha sido poco mencionado en la literatura, por ejemplo, el artículo de invención titulado “Wang, H., Hu, P., Pan, D. A., Tian, J., Zhang, S., & Volinsky, A. A. (2010). Carbothermal reduction method for Fe_3O_4 powder synthesis. Journal of alloys and compounds, 502(2), 338-340” menciona que se pueden producir materiales nanoparticulados magnéticos a partir de la reducción del hierro Fe^{3+} en un esquema de pirólisis que conlleva además a la formación de capas de carbono, a partir de sales de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

En otro artículo de invención titulado “Das, B., Reddy, M. V., & Chowdari, B. V. R. (2013). Li-storage of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite prepared by one-step carbothermal reduction method. Journal of alloys and compounds, 565, 90-96.”, se menciona el proceso a partir de nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), las cuales son reducidas en un esquema de reducción carbotérmica en pirólisis y con generación de capas de carbono. Este método difiere del que se menciona en la presente invención dado que se emplea como fuente de carbono un carbono mineral comercial; el producto conlleva a la formación de capas de carbono de hasta 10 nanómetros, y el proceso que se menciona en la presente invención parte de un sub-producto de la industria del petróleo el cual actúa como agente de reducción carbotérmica y además conlleva a la formación de nanohojas de carbono con nanopartículas magnéticas soportadas y a nanopartículas magnéticas recubiertas con capas de carbono.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Difractograma de las nanopartículas de partida y los nanocompositos magnéticos recubiertos de carbono resultantes del ejemplo 1.

Figura 2. Espectro infrarrojo; superior corresponde al espectro base de las nanopartículas de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ del ejemplo, e inferior corresponde al producto nanoestructurado resultante

Figura 3. Imagen SEM-EDX de una muestra de nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono obtenidas a partir de la fracción insoluble en n-heptano y nanopartículas de hematita.

Figura 4. Imágenes TEM de alta resolución de las nanopartículas de hierro del ejemplo 1.

Figura 5. Imágenes TEM de alta resolución de las nanopartículas de hierro del ejemplo 2.

Figura 6. Imagen TEM de alta resolución de las nanopartículas de hierro del ejemplo 3.

Figura 7. Imagen TEM de alta resolución de las nanopartículas de hierro del ejemplo 4.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

El material que se describe en la presente invención constituye un conjunto de nanopartículas de óxido de hierro en tamaños que oscilan entre los 10 y 1000 nm las cuales están recubiertas de una capa de carbono o soportadas en una capa nanoestructurada de carbono y que consisten en un núcleo de óxido de hierro (III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), o una combinación de hierro (II) y hierro (III) Fe_3O_4 (Magnetita), siendo la capa de carbono de tipo aromático y que resulta de un proceso de formación de coque *in-situ*.

El material nanoestructurado compuesto al que hace referencia la presente invención es el resultado de la mezcla mecánica de nanopartículas de óxido de hierro como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), o Fe_3O_4 (Magnetita) y una fuente de carbono que comprende; asfaltenos, fondos de vacío, fondos de viscorreducción, coque, pitch, asfalto o carbón mineral, y su posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 300 y 1500 °C.

El proceso de obtención de los nanocompositos de hierro y carbono que se mencionan en la presente invención involucra el uso de una fuente de carbono derivada del petróleo o carbón mineral. Esta fuente de carbono puede constituir un coque de refinería, fondo de viscorreducción, un asfaleno, la fracción insoluble en n-alcano, un carbón bituminoso de alto volátil, un carbón bituminoso de medio volátil, lignita o antracita.

El proceso de obtención de los nanocompositos de hierro y carbono al que hace referencia la presente invención comprende las siguientes etapas;

- Preparación de las nanopartículas o precursores de hierro
- Preparación de la fuente de carbono
- Proceso de mezclado de las nanopartículas de hierro o precursores de hierro con la fuente de carbono
- Proceso de tratamiento térmico en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 300 y 1500 °C

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las nanopartículas magnéticas de hierro y carbono a las que hace referencia la presente invención, se obtienen cuando una fuente de carbono derivada del petróleo o de carbón mineral, se somete a mezclado con nanopartículas de hierro y posteriormente se trata térmicamente a condiciones de pirólisis (atmósfera inerte), a temperaturas comprendidas entre 300 y 1500 °C.

Los principales componentes de las nanopartículas magnéticas de hierro y carbono son:

Precursores de hierro

Los precursores de hierro a los que hace referencia la presente invención constituyen el soporte para la síntesis y obtención de los materiales compuestos nanoestructurados. Los precursores de hierro que se mencionan en la presente invención pueden constituir sales de hierro (II) o sales de hierro (III), como el FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 , pentacarbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), formiato de hierro, succinato de hierro, gluconato de hierro, fumarato de hierro, acetato de hierro, ferroceno, citrato de hierro, hidróxido de hierro (II), hidróxido de hierro (III), oxihidróxido de hierro (III), fosfato de hierro (III), fosfato de hierro (II), complejo ferrocianuro, complejo ferricianuro, sales de hierro (III) halogenadas, sales de hierro (II) halogenadas, sales de hierro (III) oxigenadas, sales de hierro (II) oxigenadas, como también óxidos de hierro comprendidos entre; óxido ferroso (FeO), óxido férrico (Fe_2O_3) en sus formas hematita o magnetita o limonita, óxido ferroso férrico (Fe_3O_4) en su forma magnetita, polvo de hierro nanoestructurado de valencia $\text{Fe}^{(0)}$, o aleaciones de hierro que contengan otros metales comprendidos entre; Mn, Mg, Co, W, Ti, Zn, Ag, Au, Cu, Al, Ca, Ba, Na, Li, K, Ni, Cr, V, Cd, Si, Ga, In. Los precursores de hierro a los que hace referencia la presente invención pueden ser empleados como un único componente o una combinación de 1, 2, 3 o hasta 10 de los previamente mencionados. El precursor de hierro que se menciona en la presente invención, preferiblemente se trata de nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtenida mediante cualquiera de los procedimientos conocidos o de una fuente comercial, con valores de diámetro de partícula en un rango entre 1 nanómetro y 1000 micrómetros.

Los precursores de hierro bajo ciertas condiciones químicas de síntesis, como variación de pH, temperatura, presencia de contraiones y tiempos de reacción, conllevan a la formación de nanoestructuras o microestructuras en un rango de 1 nanómetro a 1000 micrómetros.

Los precursores de hierro, además, pueden formar estas estructuras de tipo abajo-arriba o “botton-up”, a partir de los iones hierro Fe^{2+} o Fe^{3+} que se encuentren en la mezcla de reacción.

Para la síntesis de los materiales compuestos nanoestructurados a los que hace referencia la presente invención, se emplean preferiblemente estructuras nanométricas previamente sintetizadas a partir de cualquiera de las sales de hierro Fe^{2+} y/o Fe^{3+} , mencionadas con antelación. Estas nanoestructuras consisten en hematita, maghemita o magnetita, o nanopartículas de óxido ferroso, y pueden ser utilizadas en su forma pura o una mezcla de 1 o hasta 4 de éstas.

Los precursores de hierro que se mencionan en la presente invención pueden ser mezclados con otros metales divalentes o trivalentes como el cobalto, el zinc, cobre, manganeso, magnesio, bario, berilio, plomo, galio, aluminio, plata, cadmio, níquel, oro, paladio, mercurio, u otros metales comprendidos entre titanio, cromo, molibdeno, rutenio, tungsteno o platino, en su forma individual o una combinación de 1 o hasta 6 componentes de los previamente mencionados en una composición que oscila entre el 0 y el 50% de la formulación final.

Fuentes de carbono

Las nanopartículas compuestas de hierro y carbono que se mencionan en la presente invención, contienen un componente carbonoso el cual resulta después del mezclado y tratamiento térmico de los precursores o partículas de hierro y la fuente de carbono. La fuente de carbono a la que hace referencia la presente invención, proviene del petróleo o carbón mineral o combustible fósil como arenas bituminosas, brea o hulla. La fuente de carbono que se menciona en la presente invención puede estar constituida por la fracción insoluble en *n*-heptano de un crudo, que corresponde por norma a los asfaltenos de la composición SARA. La fuente de carbono que se menciona en la presente invención puede tratarse de la fracción insoluble en una mezcla de butano/pentano (proceso Demex) y que corresponde a un fondo Demex. La fuente de carbono que se menciona en la presente invención puede constituir una molécula o un conjunto de moléculas orgánicas de hidrocarburo aromático ramificadas. Las moléculas aromáticas que constituyen la fuente de carbono a la que hace referencia la presente invención, pueden estar conformadas por anillos aromáticos fusionados entre 1 y 100 unidades. Las fuentes de carbono que se

menciona en la presente invención están constituida mayoritariamente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en unas proporciones de C_{1.0-99.9%}, H_{0.1-99.9%}, N_{0-30%}, O_{0-30%}, S_{0-30%}. La fuente de carbono puede contener otros elementos en proporciones que varían entre el 0 y el 50% que incluyen; metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición como Ti, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Au, Ag, Co, Pt, Zn, Cr, Sc, Mo, Nb, W, Cd, Al, Sn, Ga, Pb metaloides como B, Si, Ge, As, Sb, Te, halógenos como F, Cl, Br o I. La fuente de carbono que se menciona en la presente invención y que proviene de un combustible fósil puede constituir un componente diferente a la fracción más pesada, como las resinas, los aromáticos o los saturados, o a un producto derivado de alguno de estos componentes.

ETAPAS DEL METODO DE PREPARACIÓN

El proceso de derivatización

La fuente de carbono a la que hace referencia el proceso que se menciona en la presente invención, puede presentar una baja afinidad química hacia las nanopartículas de hierro o los precursores de hierro, al tratarse de hidrocarburos aromáticos apolares, lo que conlleva, si no se realiza un buen mezclado de los componentes, que la reacción de anclaje a la superficie de la nanopartícula no sea exitosa. La fuente de carbono que se menciona en la presente invención y que bajo ciertas condiciones dadas pueda tener una baja afinidad a los precursores de hierro, puede ser transformada químicamente para mejorar esta afinidad y propiciar una mejor interacción superficial con las nanopartículas de hierro o los catalizadores de hierro, a través del proceso de derivatización.

El proceso de derivatización de la fuente de carbono al que hace referencia la presente invención, consiste en un proceso de oxidación controlado empleando los siguientes agentes oxidantes; H₂O₂, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, HNO₃, NaHSO₄, en concentraciones que oscilan entre el 0.01% y el 70% de la composición en peso, corrientes gaseosas saturadas de O₃, O₂, procesos avanzados de oxidación como el reactivo fenton, fotooxidación con catalizadores de titanio, peroxiácidos, agua, sales oxidantes de cromo, sales oxidantes de manganeso, sales oxidantes de zinc.

El proceso de derivatización al que hace referencia la presente invención conlleva a la formación de un óxido de carbono similar al óxido de grafeno. Este proceso de

derivatización puede conllevar a la formación de un óxido de asfalteno, óxido de fondo de vacío, moléculas aromáticas oxidadas, óxido de coque, óxido de moléculas aromáticas. El proceso de derivatización de la fuente de carbono a la que hace referencia la presente invención, da como resultado una composición elemental aproximada de $C_{1.0-99.9\%}$, $H_{0.1-99.9\%}$, $N_{0-30\%}$, $O_{0-30\%}$, $S_{0-30\%}$, preferiblemente un conjunto de moléculas con un alto contenido de oxígeno. La fuente de carbono que contiene grupos oxigenados presenta una mejor afinidad hacia las nanopartículas de carbono o los precursores de carbono que se mencionan en la presente invención, de esta manera se facilita la interacción superficial lo que conlleva a tener una capa protectora más uniforme durante la etapa de carbonización.

Proceso de mezclado

El objetivo principal del proceso de obtención de las nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono, es generar 1) homogeneidad en la distribución de tamaño de las nanopartículas y 2) generar una capa protectora de carbono la cual previene la conversión por oxidación del hierro (II) a hierro (III) y por ende la pérdida del magnetismo. El proceso de mezclado previo al tratamiento térmico que se menciona en la presente invención debe garantizar que las nanopartículas estén uniformemente rodeadas de las moléculas provenientes de la fuente de carbono.

El proceso de mezclado se puede llevar a cabo de diferentes formas, las cuales se mencionan a continuación:

- El proceso de mezclado al que hace referencia la presente invención se puede realizar mediante la molienda mecánica de los componentes sólidos, en caso de que los materiales de partida se encuentren en dicha fase, por ejemplo, una mezcla entre nanopartículas de hematita y asfaltenos provenientes de un crudo, donde ambos componentes son sólidos. Este proceso de mezclado puede ser llevado a cabo mediante un sistema de martillos, de mortero, mezclado por contacto, en lecho fluido, extrusión, molino convencional, y preferiblemente se realiza en un molino de bolas.
- Cuando la fuente de carbono se encuentra dispersa en un medio (soluto en solución), o los precursores de hierro, o ambos componentes, el proceso de mezclado se debe realizar en un reactor a una presión entre 0 y 1000 psi, y una

temperatura comprendida entre 0 y 700 °C, durante un tiempo comprendido entre 0 y 72 horas con el fin de generar una interacción superficial efectiva entre los componentes de la mezcla. Dicha solución puede constituir fases acuosas, oleosas, que incorporen alcoholes comprendidos entre; metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentanol, terbutanol, solventes como acetona, dioxano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, hexano, pentano, heptano, ciclohexano, ácidos grasos entre 12 y 18 átomos de carbono, acetonitrilo, tetrahidrofurano, nafta. Preferiblemente los precursores de hierro se disuelven en soluciones acuosas a concentraciones que oscilan entre el 0.0001 y el 99% de la composición final.

- Cuando se trata de un proceso de mezclado en solución, la solución puede estar en un pH entre 0 y 14, una temperatura entre 0 y 500 °C, agitarse a una frecuencia entre 1 y 10000 rpm, adicionar buffers para mantener el pH, sales estabilizantes como NaCl, citratos, LiCl, NaF, carboxilatos de sodio, de calcio, de aluminio, agentes coagulantes, surfactantes catiónicos, aniónicos, neutros, polímeros, entre otros. Cuando el proceso de mezclado de los dos componentes se lleva a cabo en solución, el continuo de la solución puede ser agua, alcoholes como el etanol, 2-propanol, metanol, butanol, tert-butanol, ácidos como el ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, solventes como el tetrahidrofurano, tolueno, xilenos, clorobenceno, nitrobenceno, benceno, 1,4-dioxano, éteres, ésteres, acetona, aldehídos, y todos los previamente mencionados en su forma pura o una mezcla de 1, 2, 3, 4 o hasta 10 solventes de los previamente mencionados. Cuando el proceso de mezclado se realiza en solución, preferiblemente se emplea el agua como solvente dada la afinidad de las sales precursoras de hierro. En la presente invención, la proporción entre la fuente de carbono y los precursores de hierro puede variar entre 60:1 y 1:60, respectivamente.
- El proceso de mezclado al que hace referencia la presente invención se puede realizar entre los dos componentes sin emplear solventes (base seca), los cuales se pueden mezclar en proporciones distribuidas de la siguiente manera; fuente de carbono entre el 0.1% y el 99.9% de la composición, precursores de hierro entre el 0.1% y el 99.9% de la composición.

- El proceso de mezclado que se menciona en la presente invención, preferiblemente se debe realizar mediante el mezclado mecánico de los dos componentes en un molino de bolas u homogenizador de bolas. En cualquier caso, la mezcla de los componentes que consiste en la fuente de carbono y los precursores de hierro, debe ser homogénea y el resultado es una composición sólida con tamaños de partícula comprendidos entre 1 nanómetro y 1000 micras.

Proceso de tratamiento térmico

El nanomaterial compuesto al que hace referencia la presente invención es el resultado del tratamiento térmico de una mezcla conformada principalmente entre una fuente de carbono y precursores de hierro en cualquier horno rotatorio o fijo que cuente con una cámara de tratamiento térmico con corriente de atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre los 100 y 1500 °C, preferiblemente en un rango comprendido entre 300 y 700 °C. Durante el tratamiento térmico la fuente de carbono se descompone pirolíticamente con la formación de especies como monóxido de carbono, hidrógeno y metano principalmente. Las especies que se generan durante la etapa de tratamiento térmico cumplen un papel fundamental en la química del hierro, pues bajo las condiciones de atmósfera inerte y alta temperatura, puede ocurrir un cambio de fase o de estado de oxidación del hierro Fe^{3+} o Fe^{2+} , puesto que estas especies son reductoras o de carácter reductor.

El tratamiento térmico al que hace referencia la presente invención conduce a la transformación de la fuente de carbono que consiste en;

- La fuente de carbono se funde acompañado de un proceso de pirólisis lo que conduce a la formación de estructuras aromáticas condensadas del tipo coque o grafeno; las especies reductoras generadas (H_2 , CH_4 y CO) conllevan a un cambio de fase en el hierro y el nanomaterial resultante consiste en hojas de carbono aromático de tipo grafenoide con nanopartículas ancladas a la superficie.
- La fuente de carbono se funde acompañado de un proceso de pirólisis como se menciona en el apartado anterior, pero con la formación de una capa de carbono aromático de tipo grafeno sobre la superficie de la nanopartícula.

El tratamiento térmico al que hace mención la presente invención y que proviene de la mezcla entre la fuente de carbono y los precursores de carbono se realiza en atmósfera inerte, lo que garantiza que las especies reductoras se generen (H_2 , CH_4 y CO). La atmósfera inerte a la que hace referencia el proceso que se menciona en la presente invención, consiste en alguno de los siguientes gases; H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , Ar , He , Xe , Ne , en su forma individual o una mezcla de hasta 9 componentes de los previamente mencionados, a flujos que oscilan entre los 0 y los 20 L/minuto. El gas inerte al que hace referencia en la presente invención, preferiblemente consiste en una corriente de nitrógeno a un flujo comprendido entre 0.01 y 10 L/min.

La mezcla que compone la reacción y que consiste principalmente en una fuente de carbono y precursores de hierro (nanopartículas o sales), se puede tratar térmicamente en un horno estático equipado con la corriente de gas inerte o en un horno de banda o en un horno rotatorio, sin afectar significativamente las propiedades del material resultante.

El tratamiento térmico que se menciona en la presente invención puede realizarse bajo atmósfera de aire en mezcla con cualquier gas inerte de los mencionados previamente, en una composición que consiste en; aire:gas inerte en rangos de 0-99.9%:99%-0, respectivamente. El tratamiento térmico que se menciona en la presente invención se puede realizar en un esquema de cámara hermética donde no se dispone ningún tipo de gas inerte o aire dentro de si, y el flujo positivo ocurre por la generación de gas dentro del reactor.

El tratamiento térmico que se menciona en la presente invención y que conlleva a la producción de los materiales nanocompuestos de hierro magnético y carbono, se puede realizar a una temperatura comprendida entre 100 y 2000 °C, preferiblemente a una temperatura entre 200 y 1200 °C, más preferiblemente en una temperatura entre 400 y 800 °C. La duración del tratamiento térmico al que hace referencia la presente invención es variable y puede estar comprendida en un intervalo entre 5 minutos y 48 horas a dicha temperatura, preferiblemente durante un periodo comprendido entre 30 minutos y 8 horas.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Elaboración de nanopartículas de hierro magnéticas recubiertas de carbono a partir de hematita y la fracción insoluble en n-heptano de un crudo de petróleo.

En el presente ejemplo se describe la síntesis de nanocompositos magnéticos a partir de hematita y la fracción insoluble en n-heptano de un crudo de petróleo. El proceso de obtención de los nanocompositos consistió en la mezcla de partes iguales de fuente de carbono y nanopartículas de hierro en un rango de tamaño comprendido entre (10 y 500 nm). La mezcla de los dos componentes se homogenizó en un molido de bolas durante un tiempo comprendido entre 1 y 100 minutos. La mezcla resultante se dispuso en un recipiente y se introdujo en un horno tubular horizontal equipado con un reactor de acero y se sometió a un tratamiento térmico que consistió en; una rampa de temperatura a una razón de 20 °C/minuto hasta una meseta de 600 °C y una isoterma a dicha temperatura durante un periodo comprendido entre 60 y 360 minutos. El material resultante consiste en un material nanoestructurado de tipo núcleo-carcasa, donde la nanopartícula se encuentra recubierta de una capa de carbono de tipo aromático. Como se aprecia en la figura 1, el espectro infrarrojo demuestra la incorporación de carbono en el nanocomposito por la aparición de señales cercanas a 3000 cm^{-1} asociadas a los hidrógenos aromáticos y cadenas alquílicas pequeñas, adicionalmente la banda intensa cerca de los 1600 cm^{-1} asociada con la incorporación de capas de carbono aromático y que corresponde a la banda de tensión de los enlaces C=C. En la figura 2 se puede apreciar la morfología del material sintetizado que se menciona en el ejemplo 1, donde los materiales exhiben una distribución de tamaños que oscila entre los 20 y los 100 nanómetros. En la figura 3, que corresponde a una imagen TEM de alta resolución, se puede apreciar la incorporación de nanocapas de carbono en las cuales se encuentran ancladas las nanopartículas, adicionalmente estas nanocapas de material tienen un espesor entre 0.1 y 10 nanómetros.

Ejemplo 2. Elaboración de nanopartículas de hierro magnéticas recubiertas de carbono a partir de hematita y un fondo de viscorreducción

En el presente ejemplo se describe la síntesis de un nanocomposito magnético a partir de la mezcla de partes iguales de un fondo de viscorreducción y nanopartículas de hierro en un rango de tamaño comprendido entre (10 y 500 nm). La mezcla de los dos componentes

se homogenizó en un molido de bolas durante un tiempo comprendido entre 1 y 100 minutos. La mezcla resultante se dispuso en un recipiente y se introdujo en un horno tubular horizontal equipado con un reactor de acero y se sometió a un tratamiento térmico que consistió en; una rampa de temperatura a una razón de 10 °C/minuto hasta una meseta de 600 °C y una isoterma a dicha temperatura durante un periodo comprendido entre 60 y 360 minutos. El material resultante del ejemplo en mención consiste en nanocapas de carbono las cuales soportan las nanopartículas de hierro las cuales presentan una capa de carbono que recubre el material, en un espesor menor al obtenido con el ejemplo 1, donde el espesor de este material está en un rango entre 0.1 y 2 nanómetros como se aprecia en la figura 4.

Ejemplo 3. Elaboración de nanopartículas de hierro magnéticas recubiertas de carbono a partir de cloruro de hierro (FeCl_3) y la fracción insoluble en n-heptano de un crudo de petróleo.

El material que se describe en el presente ejemplo proviene de la mezcla en solución orgánica empleando tolueno y agua en una mezcla equivolumétrica, el cual ha sido emulsionado para garantizar el contacto de la sal de hierro (III) y la fracción insoluble en n-heptano de un crudo de petróleo. El material se dispone en un reactor agitado a una velocidad entre 200 y 1000 rpm, en el cual concentraciones equivalentes de hierro y fuente de carbono se dispersan en el agua y el tolueno respectivamente. La solución resultante es llevada a sequedad y el sólido resultante después de un tiempo de exposición comprendido entre 10 minutos y 48 horas, se somete a reducción carbotérmica a una temperatura comprendida entre 400 y 800 °C durante un periodo de tiempo entre 2 y 10 horas. El material resultante se colecta y se lava con agua dando como resultado nanopartículas de hierro recubiertas de carbono como se aprecia en la figura 5, en un rango de tamaños entre 10 nanómetros y 2 micras. El proceso de síntesis de nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono al que hace referencia el presente ejemplo produce menos nanocapas de carbono y limita la obtención de los materiales a nanopartículas recubiertas de una capa de carbono comprendida entre 0.1 y 1.5 nanómetros.

Ejemplo 4. Elaboración de nanopartículas de hierro magnéticas recubiertas de carbono a partir de cloruro de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) y el derivado oxidado de la fracción insoluble en n-heptano de un crudo de petróleo.

El ejemplo que se menciona en la presente invención y que conduce a la obtención de nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono parte de una sal de hierro (III) – nitrato de hierro, la cual se dispersa en solución acuosa y se mezcla con una solución en etanol del derivado oxidado de la fracción insoluble en n-heptano de un crudo. La mezcla resultante se agita durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 72 horas, a una temperatura comprendida entre 5 ° y 150 °C. La mezcla resultante se lleva a sequedad y el sólido resultante se somete a tratamiento térmico en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura entre 500 y 900 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 16 horas. El material resultante consistió en nanopartículas recubiertas de carbono con espesores variables entre 0.5 y 6 nanómetros.

