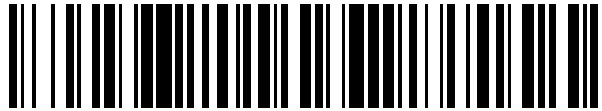


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 578**

21 Número de solicitud: 201430721

51 Int. Cl.:

<b>C02F 1/44</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/48</b>	(2006.01)
<b>B03C 1/02</b>	(2006.01)
<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**19.05.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**21.12.2015**

Fecha de la concesión:

**21.09.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**28.09.2016**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2015/070391**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)  
C/ Serrano, 117  
28006 Madrid (Madrid) ES y  
JAYIM MAYIN, S.L.U. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VEINTEMILLAS VERDAGUER, Sabino;  
MORALES HERRERO, Maria Del Puerto;  
SERNA PEREDA, Carlos;  
MARSANS ASTORECA, Cristina y  
LÓPEZ HERRERO, Verónica**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **ELECTROLITO NANOESTRUCTURADO ÚTIL PARA DESALINIZACIÓN POR OSMOSIS DIRECTA, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL ELECTROLITO Y USOS DEL MISMO**

57 Resumen:

Electrolito nanoestructurado útil para desalinización por osmosis directa. Procedimiento de obtención del electrolito y usos del mismo.

El electrolito nanoestructurado basado en nanopartículas magnéticas de óxido de hierro magnético es fácilmente separable con un imán y comprende un ligando recubriendo la superficie unido fuertemente a la nanopartícula por un extremo y en el otro contiene un grupo funcional que proporciona alta presión osmótica para utilizarlo en procesos de potabilización de agua de mar o continental mediante osmosis directa. El electrolito es también reutilizable. La invención también se refiere al procedimiento de fabricación del electrolito y a su uso por ejemplo en procesos de desalinización.

ES 2 554 578 B1

**ELECTROLITO NANOESTRUCTURADO ÚTIL PARA DESALINIZACIÓN POR OSMOSIS DIRECTA, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL ELECTROLITO Y USOS DEL MISMO**

**DESCRIPCIÓN**

5

**Campo de la invención**

La invención se encuadra en el sector técnico de los materiales filtrantes para el tratamiento de fluidos, más concretamente aquellos utilizados en los procesos de desalinización de  
10 aguas tanto continentales como del mar y en el campo de desarrollo de la nanotecnología.

En particular, la invención se refiere a un nuevo electrolito nanoestructurado basado en nanopartículas magnéticas de óxido de hierro magnético, que permite poder ser separado fácilmente con un imán, y por ello reutilizable. El electrolito comprende un ligando recubriendo la superficie unido fuertemente a la nanopartícula por un extremo y en el otro  
15 contiene un grupo funcional que proporciona alta presión osmótica para utilizarlo en procesos de potabilización de agua de mar o continental mediante osmosis directa.

Otros objetos de la invención son un procedimiento de obtención del electrolito y su uso, por ejemplo, en procesos de desalinización.

20

**Estado de la técnica**

La ósmosis es un fenómeno físico en el cual el agua difunde de forma natural a través de una membrana semipermeable desde una zona de baja concentración a una zona más  
25 concentrada de electrolitos (sales o impurezas orgánicas) hasta que se alcanza el equilibrio. Los electrolitos son cualquier sustancia que genera iones libres en disolución, y que se encuentra disuelta en una determinada solución, en menor proporción que el disolvente (sales o elementos no deseados). La membrana semipermeable es una barrera que separa dos disoluciones y que permite el paso de agua a través de ella y rechaza los electrolitos.

30

Los procesos de desalinización de aguas se basan en el empleo de membranas semipermeables que dejan pasar mayoritariamente a las moléculas de agua y retienen las sales disueltas o el resto de moléculas contaminantes. El proceso natural de flujo de las moléculas de agua a través de la membrana es de menor a mayor concentración de sales,  
35 por lo que se necesita aumentar la presión por encima de la presión osmótica (presión que se le debe aplicar a una solución para detener el flujo natural de disolvente a través de una

membrana semipermeable) mediante bombeo en la zona de mayor concentración de electrolitos hacia la de menor concentración de sales para que el flujo de agua sea en sentido contrario al natural (osmosis inversa). En las desalinizadoras actuales, esto representa el 80% de la energía requerida generando costes en torno a 2 kWh/m<sup>3</sup>, para la etapa de desalinización en el mejor de los casos.

Existe un gran interés en mejorar la eficiencia energética de los procesos de desalinización de aguas y recientemente, se están haciendo grandes esfuerzos en desarrollar procesos alternativos, que permitan abaratar el consumo energético del proceso de ósmosis (sin incluir procesos de pretratamiento o postratamiento) reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero. Una de las posibilidades se basa en utilizar el fenómeno de la osmosis directa, en el que a diferencia de la osmosis inversa, se genera la diferencia de presión mediante la adición de un electrolito en el agua purificada (soluto extractor), que aumente la presión osmótica por encima del valor del agua salada de entrada. Con esta estrategia, el agua de forma natural pasa de la fuente contaminada al compartimento del soluto extractor.

El soluto extractor se diseña para que en una etapa posterior pueda eliminarse/reciclarse fácilmente dejando el agua pura (*T Y Cath, et al, J. Membrane Science, 281, (2006), 70*). Las técnicas para recuperar el soluto extractor varían en función de las propiedades del mismo. Las más utilizadas son calentamiento/evaporación, precipitación, ajuste de pH, procesos de membranas (ultrafiltración) o uso de campos magnéticos. En estas condiciones el proceso de osmosis puede generar agua potable a partir de agua de mar a un coste únicamente de 0.25 kWh/m<sup>3</sup> (coste de la etapa de osmosis), límite teórico presentado en *A. Subramani, et al, Water Research, 45, (2011), 1907*. El coste de la etapa de separación del soluto extractor es variable dependiendo de su naturaleza y constituye una parte importante del costo energético del proceso.

El soluto extractor o electrolito puede estar formado por nanopartículas magnéticas recubiertas por ligandos y se utilizan en una solución acuosa en la que se encuentran dispersas las nanopartículas magnéticas recubiertas con el electrolito. A través de la membrana se ponen en contacto la disolución de agua salada y la disolución de nanopartículas magnéticas. El agua fluye a través de la membrana del lado más diluido (agua salada) al lado más concentrado (disolución de nanopartículas magnéticas).

El uso de materiales nanoestructurados como soluto extractor permite concentrar los grupos moleculares generadores de presión osmótica en un electrolito discreto de nula toxicidad,

fácil recuperación y coste de recuperación bajo. En este caso el electrolito es una nanopartícula orgánica o inorgánica recubierta que presenta cargas suficientes para generar presión osmótica. El uso de estos electrolitos permite aumentar la eficacia y capacidad del sistema desalinizador en cuanto a la recuperación del agua potable y el reciclado del material para su nuevo uso. La recuperación se puede llevar a cabo mediante el cambio de pH, ultrafiltración o campos magnéticos.

Dentro de los materiales nanoestructurados, las nanopartículas magnéticas aportan la capacidad de usar campos magnéticos inmovilizadores para su separación. A diferencia de los procesos de separación del soluto extractor basados en el calentamiento de la solución o la ultrafiltración, el campo magnético actúa exclusivamente sobre el electrolito que se pretende separar y no sobre el conjunto de la solución (calentamiento) o sobre el agua (ultrafiltración) y es, en principio, una alternativa de menor coste energético. La recuperación se puede llevar a cabo mediante el uso de campos magnéticos externos y su reciclado es posible gracias al carácter nanométrico de las nanopartículas. El comportamiento magnético de estos electrolitos es superparamagnético, es decir presentan remanencia cero a campo cero con lo que no recuerdan que han sido imanados en cuanto se elimina el campo magnético, minimizando así su agregación y posibilitando su recirculación.

El documento WO10043914 divulga un procedimiento de purificación de agua mediante ósmosis directa, donde la corriente de agua a tratar y una disolución extractora con nanopartículas magnéticas se ponen en contacto a través de una membrana semipermeable, de modo que el agua pura pasa de la corriente a tratar a la corriente que contiene el soluto extractor, separándose a continuación dicho soluto magnéticamente.

El documento WO11099941 divulga asimismo la utilización de un electrolito basado en nanopartículas magnéticas hidrofílicas en procedimientos de osmosis directa. El electrolito comprende una nanopartícula magnética que puede ser de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un polímero hidrofílico unido covalentemente al núcleo.

Para la osmosis directa, es necesaria la síntesis de nanopartículas con pequeño tamaño y por tanto con gran superficie específica, propiedad que relaciona el área superficial total y la masa del sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) donde cuanto menor es el tamaño de la partícula, mayor número de nanopartículas hay en un gramo por lo que el área superficial total es mayor para que la modificación superficial permita incorporar gran cantidad de grupos funcionales. Esos

grupos funcionales son los que se disocian en solución acuosa para dar alta presión osmótica. Sin embargo las nanopartículas magnéticas más pequeñas son difíciles de capturar con bajo coste energético empleando un separador magnético debido a su bajo momento magnético por partícula.

5

El soluto extracto ideal deberá tener a la vez alta superficie específica y alto momento magnético por partícula. Las técnicas utilizadas actuales sólo permiten obtener nanopartículas con un tamaño de hasta 10 nm (mediante técnicas de coprecipitación), lo que limita su volumen específico. Nanopartículas de mayor tamaño sintetizadas a alta temperatura en disolventes orgánicos han mostrado un momento magnético por partícula menor del que cabría esperar debido a defectos estructurales lo que haría difícil su separación (A. Quarta, et al, *Chemistry of Materials*, 23, (18), (2011), 4170). Sería, por tanto ventajoso disponer de un electrolito magnético que tuviera un mayor volumen y alto momento magnético para que se pudiera separar fácilmente por medio de campos magnéticos.

15

Hasta ahora la mayoría de los procesos de desalinización con electrolitos basados en nanopartículas magnéticas han sido ensayados a escala de laboratorio, utilizando soluciones iniciales máximas de 50 ml (Q. Ge et al, *Industrial Engineering. Chemical Research* 50, (2011), 382). Una limitación importante del método de osmosis directa es que es necesario utilizar suspensión de nanopartículas altamente concentradas para obtener presión osmótica suficiente (del orden de 400 g/L), esto conlleva la necesidad de sintetizar cantidades relativamente grandes de nanopartículas magnéticas. Los métodos actuales de síntesis en medio orgánico que permiten sintetizar nanopartículas con una magnetización adecuada tienen el inconveniente del alto precio de disolventes orgánicos que encarecen el producto final y la dificultad del escalado del proceso. Normalmente estas síntesis producen miligramos de nanopartículas como se ve en WO11099941. Para su aplicación a escala real es necesario disponer de procedimientos que aumenten el rendimiento y sigan siendo baratos.

25

30

### **Explicación de la invención**

La invención proporciona en un primer aspecto un electrolito nanoestructurado útil para desalinización por osmosis directa que está compuesto de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro cuyo núcleo es de magnetita, recubiertas con poliácidos en estado sólido, en donde:

35

- el políácido constituye un porcentaje en peso de entre un 5 y un 10 % del electrolito,
- las nanopartículas tienen un tamaño de entre 20 y 100 nm y una superficie específica de entre 70 y 23 m<sup>2</sup>/g, y
- el electrolito tiene una magnetización superior a 3,1E-14 emu/nanopartícula; y el potencial zeta del electrolito en suspensión acuosa a pH=7, es menor de -20 mV y mayor de -30 mV.

El políácido puede estar compuesto por la unión de monómeros que contienen grupos ácido incluyendo al menos uno de los siguientes: el ácido poliacrílico y sus derivados, entendiendo como derivados otros polímeros donde se incluyan bloques de ácido poliacrílico junto a bloques de otros polímeros o ácido polimetacrílico. Preferentemente el ácido poliacrílico de un peso molecular inferior a 3000 Da.

La desviación del tamaño medio del electrolito es inferior al 20 %.

La invención proporciona en un segundo aspecto un procedimiento para la obtención del electrolito del primer aspecto, el citado procedimiento comprendiendo las siguientes etapas:

- a) preparar unas nanopartículas magnéticas, cuyo núcleo es de magnetita, por precipitación oxidativa de sales de hierro (II) en medio básico en ausencia de oxígeno;
- b) tratar térmicamente las nanopartículas, en presencia de políácidos y en presencia de un disolvente no acuoso de punto de ebullición mayor de 200°C en atmósfera de nitrógeno, y destilar simultáneamente el agua residual a una temperatura de entre 200 – 300°C; y
- c) separar el electrolito.

En un ejemplo de realización, la etapa a) comprende los siguientes pasos:

- a1) preparar en atmósfera de nitrógeno una disolución A que contiene nitrato sódico e hidróxido sódico en agua desgasificada,
- a2) preparar una disolución B con sulfato ferroso heptahidratado en una disolución de ácido sulfúrico,
- a3) añadir la disolución B sobre la A bajo agitación a más de 300 rpm,
- a4) transferir una suspensión de oxihidróxido de hierro verde, C, formada de la mezcla de la disolución B sobre la A en la anterior etapa a3, a un recipiente termostático previamente calentado hasta 90°C donde se deja la suspensión a dicha temperatura y sin agitar durante más de 20 horas,

- a5) extraer de la atmósfera de nitrógeno la suspensión fría,
- a6) separar las nanopartículas de la suspensión, y
- a7) secar las nanopartículas para eliminar restos de humedad.

5 Conforme a un ejemplo de realización en el paso a7), las nanopartículas se secan a 200 °C entre 1 y 4 horas para eliminar restos de humedad.

10 La agitación del paso a3) ha de ser sea vigorosa a más de 300 rpm porque influye en el tamaño de nanopartículas que se forman. La agitación puede ser magnética pero preferentemente mecánica.

En otro ejemplo de realización, el tratamiento térmico de la etapa b) comprende los siguientes pasos:

- 15 b1) preparar una disolución de poliácido en un disolvente no acuoso de punto de ebullición superior a 200 °C,
- b2) añadir las nanopartículas preparadas en el paso a) a la disolución de poliácido preparada,
- b3) calentar la mezcla obtenida en la etapa b2) empleando un reactor con agitación a una temperatura de entre 200 – 300°C,
- 20 b4) destilar el agua hasta alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente,
- b5) mantener la temperatura de ebullición durante al menos 30 min,
- b6) enfriar hasta temperatura ambiente, y
- b7) separar el electrolito de la disolución.

25 El disolvente no acuoso puede ser trietilenglicol y, en este caso, la temperatura del tratamiento térmico está comprendida entre 200 y 300°C, más preferentemente a 275°C. Se pueden emplear unas relaciones en peso nanopartícula/ácido poliacrílico 1:25 para nanopartículas de 20 nm o menos y 1:15 para las mayores de 20 nm.

30 La separación del electrolito de la etapa c) se puede realizar mediante la adición de acetona por medio de un separador magnético o mediante decantación natural.

35 El procedimiento del segundo aspecto puede llevarse a cabo en cavidades con medios para la introducción y salida de los compuestos químicos necesarios, en una realización particular el reactor es de tipo tanque agitado a reflujo.

En una realización particular los electrolitos de la disolución se separan mediante la adición de acetona por medio de un separador magnético.

5 En publicaciones anteriores como WO11099941 el procedimiento de obtención de las nanopartículas recubiertas ocurre en un solo paso, por lo que no tienen tanto control sobre el tamaño y cristalinidad de las nanopartículas. En el procedimiento de la invención se obtienen primero las nanopartículas y luego se recubren con el poliácido. En este proceso las nanopartículas se sintetizan en agua y hay que eliminarla bien para poder recubrir con poliácido formando enlace covalente. Esto se ha solucionado destilando el agua al mismo  
10 tiempo que se recubre para dejar que la temperatura de la reacción suba.

Las nanopartículas se sintetizan en agua y posteriormente se secan a elevada temperatura por lo que la cantidad de agua que contienen es mínima. Para recubrir las nanopartículas se emplea trietilenglicol u otros disolventes de punto de ebullición cercano a los 275°C. Si estos  
15 disolventes contienen un porcentaje de agua, ese porcentaje hay que eliminarlo para poder alcanzar la temperatura de reacción y conseguir que el poliácido se una covalentemente a las nanopartículas, esto se puede realizar simultáneamente con la destilación.

El reactor empleado consta de un sistema que permite extraer el agua que va condensando  
20 en el sistema de reflujo del reactor.

La invención proporciona en un tercer aspecto un uso del electrolito definido en procesos de ósmosis directa, en particular en sistemas de desalinización, tanto de agua de mar como de agua continental, incluyendo agua salobre o con bajo contenido en sales (con un contenido  
25 de entre 50-50000 ppm de sales).

La invención permite un ahorro energético asociado a la sustitución de las plantas desalinizadoras actuales por osmosis inversa por otras que utilicen la osmosis directa. Este ahorro de consumo puede manifestarse igualmente en los dispositivos de producción de  
30 agua a escala reducida, que de esta forma puedan ser alimentados por células fotovoltaicas u otras fuentes renovables de energía. Estos dispositivos son de gran interés en aplicaciones donde se desea independencia de la red eléctrica.



### Breve descripción de las figuras

La anterior y otras ventajas y características se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción detallada en conjunción con los siguientes dibujos adjuntos, en el cual:

5

Figura 1. Imagen de las nanopartículas de 50 nm obtenidas en la etapa a) del procedimiento realizada en un microscopio electrónico de trasmisión (TEM), 200 kV JEOL-2000 FXI.

10

Figura 2. Curva de imanación en función del campo magnético aplicado para las nanopartículas de 50 nm de esta invención en polvo compactado medido en un magnetómetro, (*MLVSM9 MagLab 9 T, Oxford Instrument*).

15

Figura 3. Análisis termogravimétrico (a 10°C/min en flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de aire, *Seiko Exstar 6300 instrument*) que indica la pérdida de peso en función de la temperatura de A) las nanopartículas magnéticas de 20 nm obtenidas en el paso a del procedimiento y B) el electrolito de la invención, cuando ya han pasado por la etapa b) del procedimiento.

20

Figura 4. Carga superficial (Potencial Z) del electrolito a dos concentraciones de ácido poliacrílico en función del pH en presencia de NO<sub>3</sub>K en concentración 10<sup>-3</sup> M, medido en un analizador de dispersiones ZETASIZER NANO-ZS (*Malvern Instruments Ltd., U.K.*).

25

Figura 5. Imagen TEM del electrolito (200 kV JEOL-2000 FXI y JEOL JEM 2100.), a diferentes aumentos.

Figura 6. Espectro infrarrojo del electrolito obtenido con un espectrofotómetro NICOLET 20 SXC FTIR.

30

Figura 7. Diseño de una planta de purificación de agua por osmosis directa a escala de laboratorio.

### Descripción detallada de la Invención y de algunos ejemplos de realización

La presente invención permite en un solo proceso de síntesis obtener mayor cantidad de electrolito con gran facilidad para su extracción magnética que posibilita a su vez aumentar el rendimiento del proceso de osmosis en plantas de desalinización.

La invención consiste en un nuevo electrolito nanoestructurado que tiene un mayor tamaño de nanopartícula, de hasta 100 nm, y que es fácilmente separable por medios magnéticos. El electrolito está basado en nanopartículas de óxido de hierro de alta magnetización, cercana a los valores de la magnetita en forma de material masivo, 90 emu/g (entorno por 5 3,1E-14 emu por nanopartícula) recubierto con un grupo funcional, en concreto con un polímero, ácido poliacrílico, que proporciona presión osmótica alta (valores superiores a 27 atm) y que puede ser utilizado como soluto extractor del agua en procesos de ósmosis directa.

10 El electrolito nanoestructurado, en adelante electrolito, del primer aspecto de la invención, consiste en unas nanopartículas magnéticas de óxido de hierro cuyo núcleo es de magnetita, recubiertas con poliácido. El electrolito, preferiblemente, tiene un recubrimiento entre un 5 y un 10 % en peso del electrolito, la nanopartícula tiene un tamaño de entre 20 y 100 nm y una superficie específica de entre 70 y 23 m<sup>2</sup>/g. Asimismo, el electrolito tiene una 15 magnetización superior a 3,1E-14 emu por nanopartícula y su potencial zeta en suspensión acuosa a pH=7 es menor de -20 mV y mayor de -30 mV.

En una realización particular el poliácido está compuesto por la unión de monómeros que contienen grupos ácido incluyendo al menos uno de los siguientes: el ácido poliacrílico o sus 20 derivados o ácido polimetacrílico, entendiéndose como derivados otros polímeros donde se incluyan bloques de ácido poliacrílico junto a bloques de otros polímeros o ácido polimetacrílico. Preferentemente el ácido poliacrílico de un peso molecular inferior a 3000 Da.

25 En general, cuanto mayor sea el peso molecular del electrolito, menor cantidad se fija a la superficie de la nanopartícula, esto se manifestaría en un potencial zeta fuera del rango mencionado a pH 7 y la dispersión sería inestable con lo que las nanopartículas precipitarían.

30 Una ventaja importante del electrolito es el mayor tamaño de las nanopartículas en la presente invención (20-100 nm) frente a las empleadas usualmente de 10 nm en otros desarrollos. El momento magnético es dos órdenes de magnitud mayor que en el mejor de los casos (ver WO10043914), lo que asegura una fácil y total recuperación del material después del proceso de ósmosis. Esta diferencia es crucial porque permite una fácil y 35 completa separación mediante el uso de imanes permanentes de bajo coste.

El electrolito presenta una alta cristalinidad de forma cúbica con caras bien definidas a diferencia de la forma esférica de las nanopartículas sintetizadas por otros métodos tanto en medio acuoso como orgánico, presentando una mayor anisotropía magnética que permite una mejor separación magnética.

5

En otra realización particular el electrolito presenta una distribución de tamaños caracterizada por una desviación del tamaño medio inferior al 20 %.

10 El mayor tamaño medio y la uniformidad en el tamaño de partícula con desviaciones del tamaño medio inferiores a las nanopartículas sintetizadas por coprecipitación en medio acuoso de otros trabajos, que presentan desviaciones superiores al 40%, permiten obtener un alto momento magnético. Esta uniformidad posibilita que se pueda optimizar mejor la separación magnética al evitarse la necesidad de campos magnéticos altos para la retención de las nanopartículas más pequeñas. La buena respuesta magnética es consecuencia de la  
15 presencia de un núcleo de magnetita (el óxido de hierro más magnético) sin defectos estructurales, que no existe en el caso de las nanopartículas de tamaño similar preparadas en medio orgánico como es el caso de Q. Zhao, et al, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, (2013), 11453.

20 Tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento del segundo aspecto de la invención comprende la realización de las siguientes etapas: a) la preparación de las nanopartículas magnéticas por precipitación oxidativa de sales de hierro (II) en medio básico en ausencia de oxígeno, b) el tratamiento térmico en presencia de poliácidos, empleando disolventes de alto punto de ebullición, superior a 200°C, y destilación simultánea de agua a  
25 una temperatura entre 200 – 300°C, y c) la separación del electrolito.

La preparación de las nanopartículas magnéticas de la etapa a) se puede llevar a cabo en atmósfera de nitrógeno o argón.

30 En un ejemplo de realización particular, la anterior etapa a) se realiza mediante la preparación, en atmósfera de nitrógeno, de una disolución A que comprende nitrato sódico e hidróxido sódico en agua desgasificada y mediante la preparación de una disolución B con sulfato ferroso heptahidratado en una disolución de ácido sulfúrico. Una vez preparadas las dos disoluciones, se añade la disolución B sobre la A bajo agitación a más de 300 rpm para  
35 formar una disolución C. A continuación, se transfiere la suspensión de oxohidroxido de hierro verde formada, C, a un recipiente termostático previamente calentado hasta 90°C,

5 donde se mantiene la temperatura a 90°C sin agitar durante 20 horas. Finalizado este tiempo de maduración, se deja enfriar y se extrae la suspensión, de la atmósfera de nitrógeno y se separan las nanopartículas de la suspensión por decantación. Finalmente se secan las nanopartículas, preferiblemente a 200°C entre 1 y 4 horas para eliminar restos de humedad.

10 La citada agitación mecánica preferiblemente se realiza de manera vigorosa a más de 300 rpm, de este modo se influye en el tamaño de nanopartículas que se forman. La agitación puede ser magnética o preferentemente mecánica.

15 En otro ejemplo de realización, el tratamiento térmico de la etapa b) se realiza mediante la preparación de una disolución de poliácido en el disolvente no acuoso de alto punto de ebullición (superior a 200 °C) y la posterior adición de las nanopartículas preparadas en el paso a) en la disolución de poliácido preparado. Luego, se calienta la mezcla empleando un reactor a una temperatura de entre 200 – 300 °C y se destila el agua hasta alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente. La temperatura de ebullición se mantiene durante al menos 30 min y luego se enfría la mezcla hasta alcanzar una temperatura ambiente. Finalmente, se separan los electrolitos de la disolución por decantación natural o asistida magnéticamente.

20 Preferiblemente, el anterior tratamiento térmico durante el paso b3) se realiza con agitación vigorosa a más de 100 rpm para evitar que sedimenten las nanopartículas durante el recubrimiento.

25 Asimismo, el disolvente debe tener una temperatura de ebullición lo suficientemente alta para que se adhiera el poliácido a las nanopartícula sin reaccionar con él pero no tanta como para que se degrade el mismo o altere la forma o el tamaño de las nanopartículas por disolución parcial.

30 En una realización particular el disolvente es trietilenglicol.

35 El tratamiento térmico también se puede realizar a la temperatura alcanzada al hervir el trietilenglicol aun en presencia de trazas de agua, preferentemente entre 200°C y 300°C, más preferentemente a 275°C. Por otro lado, las relaciones en peso entre las nanopartículas y el ácido poliacrílico empleadas preferiblemente son 1:25 para nanopartículas de 20 nm o menos y 1:15 para las mayores de 20 nm.

Ejemplo 1.- Electrolito de la obtención y procedimiento de obtención.

### Preparación de las nanopartículas magnéticas

5 Las nanopartículas magnéticas se preparan por el método de la precipitación oxidante de soluciones de sulfato ferroso en medio alcalino (*M. Andrés-Vergés et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 41, (2008), 134003*). Un procedimiento típico de preparación es el siguiente: En una caja de guantes bajo atmosfera de nitrógeno se preparan una disolución A conteniendo 34 g de nitrato sódico, 36.8 g de hidróxido sódico en 500 mL de agua desgasificada, la disolución  
10 B contiene 111.21 g de sulfato ferroso heptahidratado en 200 mL de una disolución 0.01 M de ácido sulfúrico desgasificada. Se añade la disolución B sobre la A con fuerte agitación mecánica y tras la mezcla se transfiere la suspensión de oxohidroxido de hierro verde formada, C, a un recipiente termostático previamente calentado hasta 90°C donde se deja la suspensión a dicha temperatura y sin agitar durante 20 horas. Pasado este tiempo se deja  
15 enfriar y se extrae de la caja de guantes la suspensión. Las nanopartículas se separan por medio de un separador magnético SEPMAG500® que también se usará para los sucesivos lavados (5x) del producto con agua destilada.

El producto finalmente se seca a 200°C durante una hora al aire para eliminar restos de  
20 humedad. Las nanopartículas obtenidas se corresponden con las de la Figura 1.

En la Tabla 1 se muestran las características de las nanopartículas magnéticas sintetizadas para osmosis directa.

<b>Diámetro (nm)</b>	<b>Magnetización de Saturación (emu/g)</b>	<b>Volumen de una nanopartícula (nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Masa de una nanopartícula (g)</b>	<b>Momento por nanopartícula (emu)</b>
10	30	523,6	2,67036E-18	8,01108E-17
12	60	904,7808	4,61438E-18	2,76863E-16
17	41	2572,4468	1,31195E-17	5,37899E-16
51	87,5	69456,0636	3,54226E-16	3,09948E-14

25 Tabla 1: Características de las nanopartículas obtenidas.

La nanopartícula de 50 nm es de menor superficie específica (23 m<sup>2</sup>/g) respecto a la superficie de nanopartículas más pequeñas pero con un momento magnético dos órdenes

de magnitud mayor ( $3,09948E-14$  emu). Los datos del momento magnético se han obtenido a partir de la curva de imanación a temperatura ambiente, donde se midió una imanación de saturación de  $M_s = 87,5$  emu/g y una coercitividad de  $H_c = 100$  Oe a temperatura ambiente (Figura 2). La presencia de magnetita es clara en el análisis termogravimétrico donde se muestra un aumento de masa con el calentamiento por encima de  $200^\circ\text{C}$  como consecuencia de la oxidación de la magnetita a maghemita (Figura 3).

#### Recubrimiento de las nanopartículas magnéticas.

Posteriormente, las nanopartículas magnéticas se recubren de ácido poliacrílico de bajo peso molecular ( $<3000$  Da) mediante calentamiento a  $275^\circ\text{C}$  bajo atmosfera inerte empleando trietilenglicol como disolvente. Las relaciones en peso nanopartículas: ácido poliacrílico empleadas fueron 1:25 para nanopartículas de 20 nm o menos y 1:15 para las mayores de 20 nm. El procedimiento de dispersión y recubrimiento se hizo en una disolución de 160 g de ácido poliacrílico en un litro de trietilenglicol en la que se había añadido la cantidad adecuada de nanopartículas de obtenidas en el paso a del procedimiento. La mezcla se calentó con agitación empleando un reactor. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se mantuvo durante al menos 30 min con buena agitación y se dejó enfriar. Las nanopartículas recubiertas se separaron mediante decantación magnética tras la adición de acetona y se sometieron a sucesivos lavados con agua para eliminar los restos de la reacción.

En el producto final, el electrolito, una vez seco se determinó la cantidad de recubrimiento adherida por medio de análisis termogravimétrico resultando ser del 5-10% dependiendo del tamaño de partícula empleado. El recubrimiento obtenido para unas nanopartículas de 20 nm de tamaño promedio fue del 10% en peso determinado por termogravimetría (Figura 3).

Se ha comprobado mediante estudios de dispersión dinámica de luz (DLS) que el potencial zeta de las nanopartículas en suspensión acuosa a  $\text{pH}=7$  es de  $-30$  mV en lugar del valor próximo a cero de las nanopartículas de óxido de hierro sin recubrir. En la Figura 4 se muestra la dependencia con el pH de las nanopartículas.

Finalmente, mediante microscopia electrónica de transmisión se ha observado la homogeneidad de las nanopartículas en tamaño y forma y que el recubrimiento no altera o disuelve las nanopartículas (Figura 5), manteniéndose las propiedades magnéticas de las nanopartículas y permitiendo su reciclaje y reutilización.

Se ha comprobado que el procedimiento propuesto consigue eliminar los restos de agua que impiden alcanzar la temperatura necesaria (275°C) consiguiendo un enlace covalente fuerte entre el polímero y las nanopartículas tal como se indican en las medidas de espectroscopía infrarroja (Figura 6).

5

Ejemplo 2.-Procedimiento de obtención del electrolito en grandes cantidades en una preparación

El procedimiento utilizado en esta invención ha sido escalado para la obtención de hasta 20 gramos de nanopartículas en una síntesis, en medio acuoso y utilizando reactivos de uso común. Por este motivo ha sido posible ensayar su efectividad como soluto extractor en una planta de mayores dimensiones que los publicados hasta ahora partiendo de soluciones de hasta 2 litros (Tabla 2). En la Tabla 2 se muestran los datos

10

Volumen total (cm <sup>3</sup> )	Concentraciones de la disolución C (Mol/L)		
	NaNO <sub>3</sub>	NaOH	FeSO <sub>4</sub>
2000	0.2	0.46	0.2

15

Tabla 2: Descripción de la síntesis escalada para la obtención de 20 gramos de nanopartículas de 50 nm:

Ejemplo 3.- Utilización del electrolito en un proceso de osmosis directa.

20

Para comprobar el rendimiento del electrolito obtenido en el ejemplo 1 se ha empleado una planta de purificación de agua por osmosis directa a escala de laboratorio (Figura 7), la planta comprende una membrana plana para osmosis directa que tiene una superficie de 0,014872 m<sup>2</sup> tipo *Cartridge Membrane* (110707-ES-1) de *Hydration Technology Innovations* (<http://www.brickform.com/products/files/MSDS-CS-700.pdf> a 6 de Mayo de 2014). La

25

membrana se encuentra dentro de un módulo de triacetato de celulosa que comprende además dos celdas de 180x230x30 mm. La unión entre ambas celdas se realiza mediante 6 tornillos pasantes, tres en cada uno de los lados de la celda. La celda por la que circula el agua salada tiene la entrada por la parte superior y la salida por la parte inferior. Ambos puertos son agujeros de 9.525 mm. En el interior de la placa se ha grabado una hendidura,

30

de 90x178x2 mm, a forma de canal por el que circulará el agua. La superficie de dicha hendidura se encuentra rallada de arriba a abajo para que el agua se reparta uniformemente por el canal. En la placa se ha realizado otra hendidura, alrededor del canal, en la cual se

coloca una junta tórica que hará presión sobre la membrana y la otra celda para evitar fugas de agua. La celda por la que circula la disolución de electrolitos tiene la entrada por la parte inferior y la salida por la parte superior. Ambos puertos son agujeros de 9.525 mm. Al igual que en la otra placa, en su interior se ha realizado una hendidura de 90x178x2 mm, a forma de canal por el que circula el agua. La superficie de dicho canal se encuentra rallada de arriba a abajo para que el agua se reparta uniformemente por el canal.

La planta de purificación de agua se operó empleando un reservorio de agua salada de 15l y una concentración de sales de 1 - 3.5 % NaCl, un volumen de suspensión inicial de nanopartículas de 300 ml a una concentración del 53 % (160 g de electrolito/300 mL) % en peso. Se empleó un flujo de 0.7-0.8 L/min de agua salada y un flujo de 0.7-0.8 L/min en dispersión de electrolito. Se registró mediante una balanza el aumento de peso de la dispersión de electrolito en función del tiempo y de las rectas de regresión peso versus tiempo se determinó la producción de agua. Acabado el experimento se separó el electrolito con ayuda de un imán permanente de NdFeB y se retiró del reservorio de electrolito el exceso de agua para volver a la concentración inicial. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3 donde se indica la producción de agua purificada obtenida empleando aguas de diferente salinidad así como su coste considerando la potencia consumida de la planta (6W) y el coste de la electricidad 0,15094€/kW/h.

	Producción diaria (L/d)	Consumo (kWh/L)	Coste (€/L)
Exp.1 - Agua Grifo 74 $\mu$ S/cm	11,9	0,0121	0,0018
Exp.2 - Agua Salobre 16.640 $\mu$ S/cm	9,3	0,0155	0,0023
Exp.3 - Agua Mar 32.150 $\mu$ S/cm	9,4	0,0154	0,0023
Exp.4 - Agua Mar 47.200 $\mu$ S/cm	9,4	0,0153	0,0023
Exp.5 - Agua Mar 47.200 $\mu$ S/cm	9,0	0,0160	0,0024

Tabla 3.- Producción de agua purificada

El alcance de la invención queda definido por el siguiente conjunto de reivindicaciones.



**REIVINDICACIONES**

- 1.- Electrolito nanoestructurado, caracterizado por que está compuesto de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro cuyo núcleo es de magnetita recubiertas con poliácidos en estado sólido, en donde:
- 5
- el poliácido constituye un porcentaje en peso de entre un 5 y un 10 % del electrolito;
  - las nanopartículas tienen un tamaño de entre 20 y 100 nm y una superficie específica de entre 70 y 23 m<sup>2</sup>/g;
  - el electrolito tiene una magnetización superior a 3,1E-14 emu/electrolito; y
  - 10 - el potencial zeta del electrolito en suspensión acuosa a pH=7 es menor de -20 mV y mayor de -30 mV.
- 2.- Electrolito según la reivindicación 1, caracterizado por que el poliácido está compuesto por la unión de monómeros que contienen grupos ácido incluyendo al menos ácido poliacrílico o sus derivados o ácido polimetacrílico.
- 15
- 3.- Electrolito según la reivindicación 2, caracterizado por que el poliácido es ácido poliacrílico de peso molecular inferior a 3000 Da.
- 20
- 4.- Electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el electrolito comprende una desviación del tamaño medio inferior al 20 %.
- 5.- Procedimiento de obtención de un electrolito nanoestructurado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- 25
- a) preparar unas nanopartículas magnéticas cuyo núcleo es de magnetita por precipitación oxidativa de sales de hierro (II) en un medio básico en ausencia de oxígeno;
  - b) tratar térmicamente, en presencia de poliácidos y en presencia de un disolvente no acuoso de punto de ebullición mayor de 200°C en atmosfera de nitrógeno, dichas nanopartículas magnéticas y proceder a una destilación simultanea de agua a una
  - 30 temperatura de entre 200 – 300°C; y
  - c) separar el electrolito.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la etapa a) comprende los siguientes pasos:
- 35
- a1) preparar en atmósfera de nitrógeno una disolución A que contiene nitrato sódico, hidróxido sódico en agua desgasificada;

a2) preparar una disolución B con sulfato ferroso heptahidratado en una disolución de ácido sulfúrico;

a3) añadir la disolución B sobre la A bajo agitación a más de 300 rpm;

5 a4) transferir la suspensión de oxohidroxido de hierro verde, C, formada en la anterior etapa a3), a un recipiente termostático previamente calentado hasta 90°C dejando la suspensión a dicha temperatura y sin agitar durante más de 20 horas;

a5) extraer de la atmósfera de nitrógeno la suspensión fría;

a6) separar las nanopartículas de la suspensión; y

a7) secar las nanopartículas para eliminar restos de humedad.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que comprende realizar el secado en el paso a7) a 200 °C entre 1 y 4 horas.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la etapa b) comprende los siguientes pasos:

b1) preparar una disolución de poliácido en un disolvente no acuoso de punto de ebullición superior a 200 °C;

b2) añadir las nanopartículas preparadas en el paso a) a dicha disolución de poliácido preparada;

20 b3) calentar la mezcla obtenida en la etapa b2) empleando un reactor con agitación a una temperatura de entre 200 – 300 °C;

b4) destilar el agua hasta alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente;

b5) mantener la temperatura de ebullición durante al menos 30 min y

b6) enfriar hasta una temperatura ambiente.

25

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el disolvente no acuoso es trietilenglicol.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la temperatura de ebullición del disolvente no acuoso está comprendida entre 200 y 300°C.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que las relaciones en peso nanopartícula/ácido poliacrílico empleadas son 1:25 para nanopartículas de 20 nm o menos y 1:15 para nanopartículas mayores de 20 nm.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que los electrolitos de la disolución se separan mediante la adición de acetona por medio de un separador magnético.

5 13.- Uso del electrolito definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en procesos de ósmosis directa.

14.- Uso según la reivindicación 13 en sistemas de desalinización.

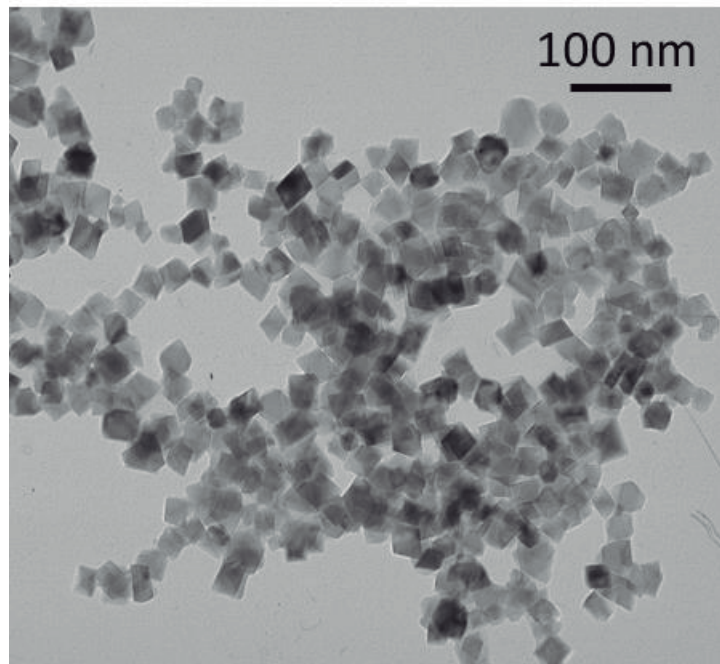


FIG. 1

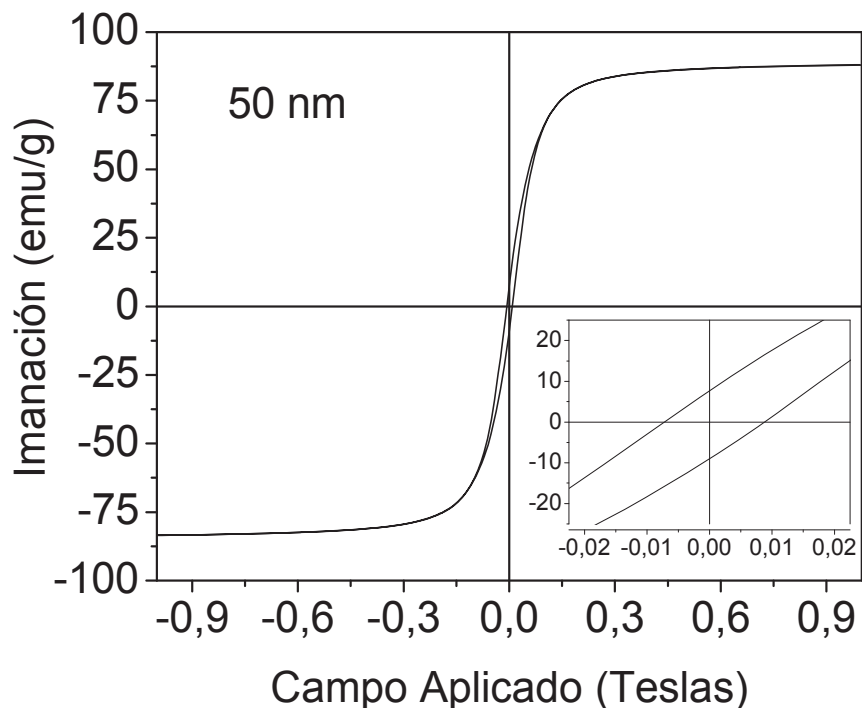


FIG. 2

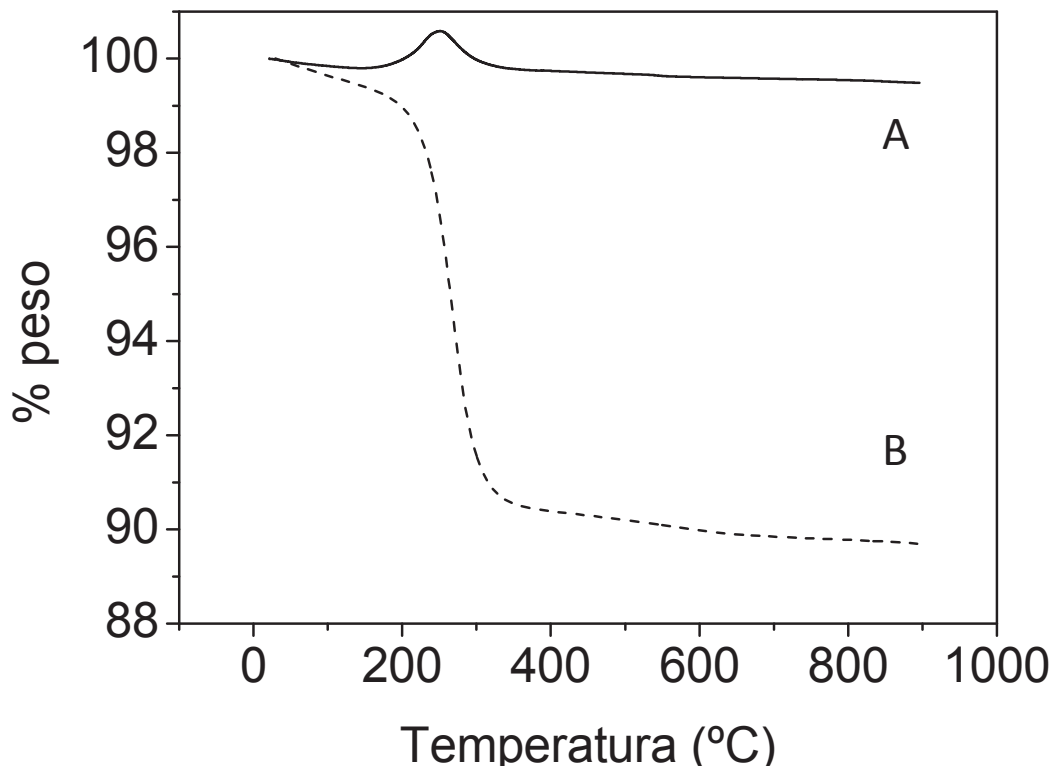


FIG. 3

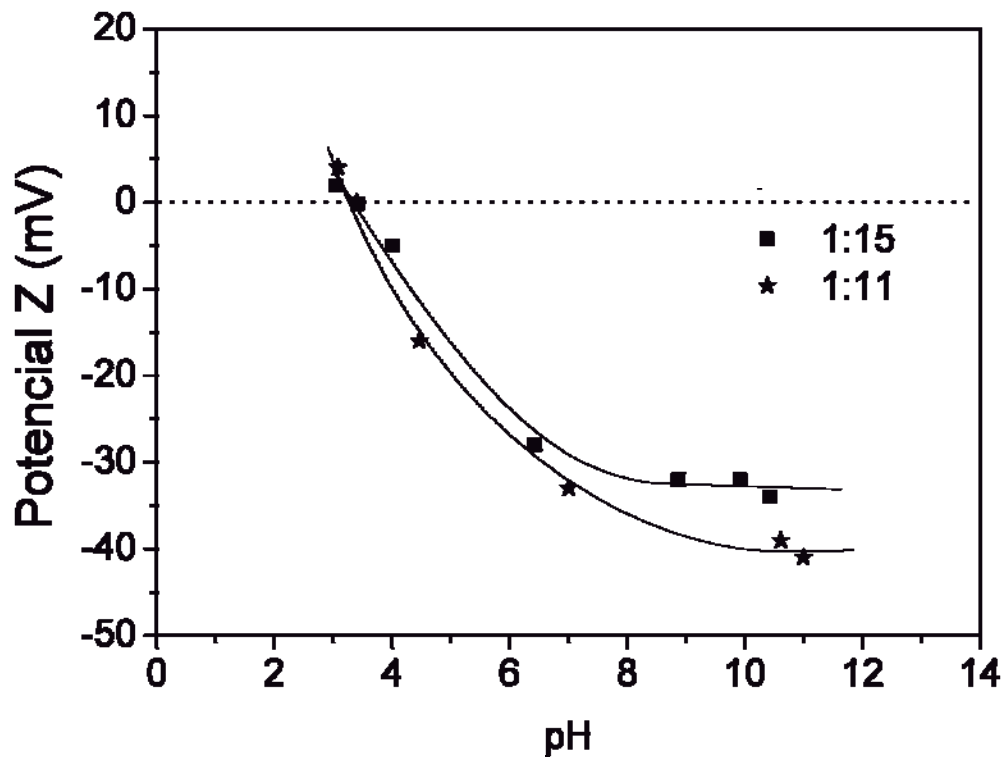


FIG. 4

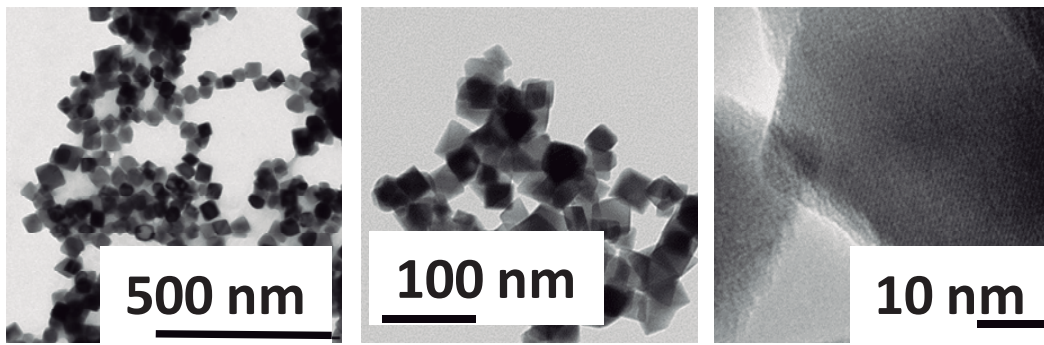


FIG. 5

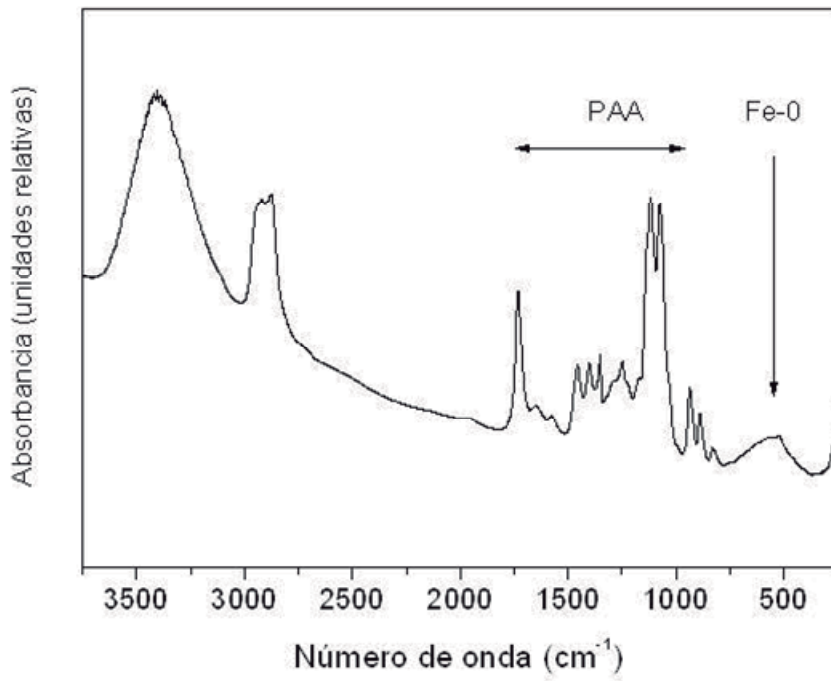


FIG. 6

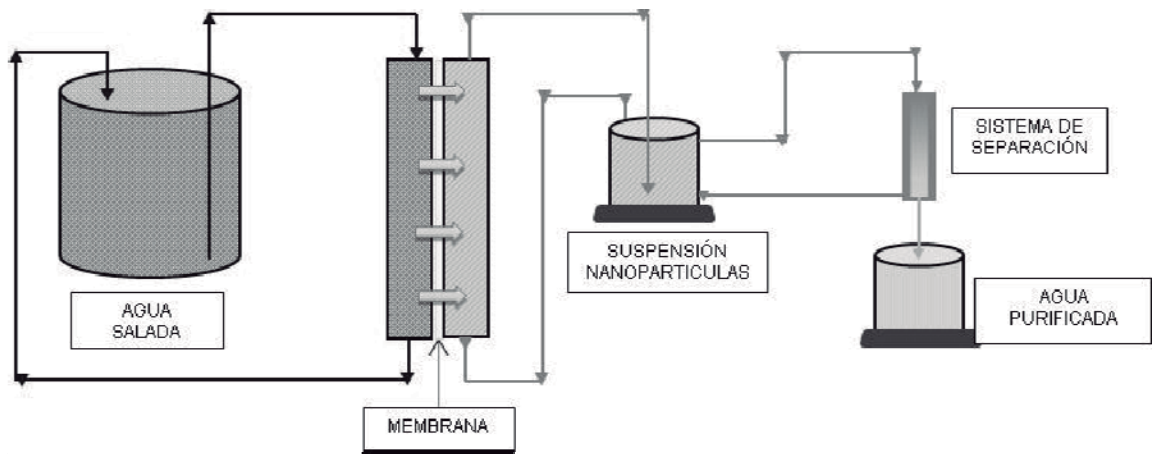


FIG. 7