(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 673 492**

(21) Número de solicitud: 201631648

(51) Int. CI.:

B01D 53/04 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

21.12.2016

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

22.06.2018

(71) Solicitantes:

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI (53.6%)
C. Escorxador, s/n.
43003 TARRAGONA ES y
CENTRE TECNÒLOGIC DE LA QUÍMICA DE CATALUNYA (46.4%)

(72) Inventor/es:

GARCÍA VALLS, Ricard ;
NOGALSKA, Adrianna y
BARTOSZ, Tylkowsky

(74) Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

(54) Título: **MEMBRANA ASIMÉTRICA DE POLISULFONA SECUESTRANTE DE CO2 DE LA ATMÓSFERA, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SISTEMA DE ABSORCIÓN DE CO2 QUE UTILIZA DICHA MEMBRANA**

(57) Resumen:

La invención proporciona a una nueva membrana plana y asimétrica de polisulfona capaz de secuestrar CO_2 de la atmósfera sin necesidad de crear una diferencia de presión parcial entre ambas caras de la membrana para captar el CO_2 contenido en el aire, en condiciones de presión y temperatura ambiente, y con velocidad de flujo mejorada. Así mismo, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de la membrana plana y asimétrica de polisulfona y también proporciona un sistema de absorción de CO_2 mejorado que utiliza dicha membrana.

ES 2 673 492 A1

Descripción

MEMBRANA ASIMÉTRICA DE POLISULFONA SECUESTRANTE DE CO_2 DE LA ATMÓSFERA, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SISTEMA DE ABSORCIÓN DE CO_2 QUE UTILIZA DICHA MEMBRANA

La presente invención se refiere a una membrana asimétrica de polisulfona secuestrante de CO_2 de la atmósfera que comprende una estructura esencialmente de polisulfona o un derivado de polisulfona, es decir una estructura químicamente sustancialmente homogénea a través de toda su estructura, y nanopartículas magnéticas atrapadas en dicha estructura.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de la membrana secuestrante de CO_2 y a un sistema de absorción de CO_2 que utiliza la membrana de la invención.

Antecedentes de la invención

Son conocidas las membranas de polisulfona para separar gases de una mezcla de gases.

En particular, son conocidas las ventajas de los polímeros de polisulfona por sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas, resistencia a la compactación y presencia de cloro, así como por operar en un amplio rango de pHs.

La solicitud de patente internacional WO201570288 se refiere a una membrana multicapa preparada con diferentes polímeros para separar un gas diana de una mezcla de gases. La membrana comprende un sustrato poroso que tiene una primera y una segunda región superficiales entre las que fluye la mezcla de gases, una capa polimérica sellante de distinta composición al sustrato que forma un revestimiento continuo y es permeable a la mezcla de gases y una capa de polímero selectivo en forma de una película macromolecular unida covalentemente y de permeabilidad superior al gas diana que al resto de especies presentes en la mezcla de gases. La capa de polímero selectivo puede incorporar nanopartículas sólidas dentro de la matriz polimérica. El ejemplo incluido en la solicitud de patente divulga nanopartículas híbridas orgánica-inorgánica de Fe-dopamina (Fig. 12).

La patente europea EP259288 se refiere a membranas formadas por polímeros químicamente distintos para separar gases de una mezcla de gases. Las membranas obtenidas por el método descrito están libres de macroporos. De acuerdo con EP259288, la presencia de macroporos es indeseable para la separación de gases, de manera que cualquier defecto es sellado con un polímero de silicona o similar.

La solicitud de patente internacional WO2013169093 se refiere a un método para eliminar dióxido de carbono de una mezcla de hidrocarburos. El método descrito comprende poner en contacto la corriente de hidrocarburos con una membrana de separación de gases compuesta de polisulfona para generar una corriente de gas rica en hidrocarburos (retenido) y una corriente de gas rica en dióxido de carbono (permeado); y hacer pasar una de las dos corrientes retenida o permeada a través de una unidad de absorción para generar una fase gas rica en hidrocarburos y una fase líquida absorbente que contiene el dióxido de carbono. La unidad de absorción comprende en su interior la membrana, que separa el flujo de gas del flujo de líquido absorbente, y que por diferencia de presión parcial absorbe en el flujo de líquido absorbente el dióxido de carbono. Es necesario crear una diferencia de presión parcial para que tenga lugar la separación del CO_2 de la mezcla de hidrocarburos.

Por otro lado, la solicitud de patente internacional WO2009024973 se refiere a membranas de polisufona modificadas, sustituidas en uno o más de los anillos fenilo por grupos funcionales. Las membranas se caracterizan por tener una estructura de poro uniforme a través de toda la membrana y tienen aplicación en ósmosis inversa, microfiltración (MF), nanofiltración y ultrafiltración (UF) para purificar agua, por ejemplo, en el tratamiento de aguas residuales, municipales, industriales o procedentes de la agricultura. Es necesaria una estructura de membrana con un tamaño de poro uniforme a través de toda la estructura para la adecuada separación del soluto del agua. Las membranas de polisufona se funcionalizan con grupos funcionales y se crean nanocavidades utilizando nanopartículas, que se distribuyen homogéneamente a través de la matriz polimérica con ayuda de un campo magnético y, después se retiran por la técnica de grabado ácido. Estas membranas requieren de una diferencia de presión parcial para conseguir la separación del soluto del agua.

A la vista del estado de la técnica es necesaria la utilización de membranas multicapa formadas por distintos materiales, o bien membranas compuestas de distintos polímeros para separar un gas de una mezcla de gases, cuya preparación es de elevada complejidad y de costes de fabricación elevados, que además requieren de una configuración determinada para crear una diferencia de presión parcial entre las dos caras de la membrana con el fin de separar el gas diana de la mezcla de gases.

Por lo tanto, existe todavía la necesidad de proporcionar una nueva membrana capaz de secuestrar el CO_2 de la atmósfera que no requiera de presión externa para separar el CO_2, cuya fabricación sea además más simple tanto en lo relativo a los materiales empleados como en la metodología para su preparación y, en consecuencia, de menor coste de fabricación.

Descripción de la invención

La presente invención se ha realizado a la vista del estado de la técnica descrito más arriba.

El objeto de la presente invención es proporcionar una membrana asimétrica de polisulfona secuestrante del CO_2 de la atmósfera que opere de forma simple y sin necesidad de aplicar presión externa, y que presente, además, otras ventajas que se describirán más adelante. Son también otros objetos de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de la membrana y un sistema de absorción del CO_2 que emplea la membrana de la invención sin necesidad de crear una diferencia de presión parcial entre las dos caras de la membrana para el transporte o reutilización posterior del CO_2.

Para solucionar el problema planteado a la vista del estado de la técnica, la presente invención proporciona, en un primer aspecto, una membrana asimétrica de polisulfona secuestrante de CO_2 de la atmósfera, que se caracteriza por el hecho de que consiste en una estructura químicamente sustancialmente homogénea de polisulfona o un derivado de polisulfona que comprende una primera región superficial porosa interconectada con una segunda región transporte que incluye macroporos, y por el hecho de que la estructura comprende además nanopartículas magnéticas a una concentración comprendida entre 0,01 y 35% en peso con respecto al peso total de la membrana, estando las nanopartículas magnéticas mayoritariamente distribuidas en la primera región superficial.

En la membrana secuestrante de CO_2, la primera región superficial porosa incluye poros de tamaño de poro medio comprendido entre 1,5 y 7μm, y la segunda región transporte incluye macroporos de área superficial media comprendida entre 300 y 1300 μm^2.

La membrana de la invención es plana y de espesor comprendido entre 70 y 180μm, y el polímero de polisulfona o derivado de polisulfona presenta un peso molecular medio comprendido entre 20.000 y 75.000 g/mol, preferiblemente entre 24.000 y 39.000, todavía más preferiblemente alrededor de 35.000 g/mol.

La membrana de la invención posee la capacidad de secuestrar, a presión y temperatura ambiente, el CO_2 contenido en el aire sin aplicar presión externa sobre cualquiera de las superficies externas o caras de la membrana.

Se cree que las nanopartículas magnéticas en la estructura interna y/o superficie de la membrana, por un lado, aumentan de forma local el valor de la relación de superficie por unidad de volumen, al menos, en la superficie de la membrana. Este aumento local de la relación de superficie por unidad de volumen genera en la superficie externa o cara de la membrana unas zonas con mayor afinidad por el CO_2 que otras y, por lo tanto, zonas con mayor adsorción de CO_2 que otras. Estas zonas con mayor afinidad por el CO_2 han sido denominadas en la presente invención “contactores” o “zonas secuestrantes del CO_2”. Así pues, estos contactores o zonas secuestrantes tienen la capacidad de secuestrar de forma espontánea el CO_2 del aire, permitiendo que la membrana opere sin aplicar presión externa. En una realización, la membrana comprende nanopartículas magnéticas a una concentración comprendida entre 0,1 y 25%, preferiblemente entre 0,8 y 12%, en peso con respecto al peso total de la membrana.

Sorprendentemente, la estructura de la membrana definida en la reivindicación 1 presenta superior captación superficial del CO_2, es decir, presenta mayor adsorción de CO_2 en la superficie externa en contacto con la atmósfera.

Las nanopartículas magnéticas en la estructura interna y/o superficie de la membrana, a su vez y debido a la formación de los contactores o zonas secuestrantes en la superficie exterior de la membrana, modifican el potencial químico de la membrana provocando un aumento de la difusión del CO_2 hacia el interior de la membrana, es decir, mejoran la velocidad de transporte de la molécula de CO_2 a través de la membrana. El CO_2 transportado es susceptible de ser recogido en un medio absorbente de CO_2 asociado a la otra superficie externa o cara opuesta de la membrana.

Ventajosamente, el doble efecto que generan las nanopartículas magnéticas en la estructura químicamente sustancialmente homogénea de la membrana en combinación con la morfología de la membrana que incluye la primera región superficial porosa interconectada con la segunda región transporte que incluye macroporos proporciona una membrana capaz de capturar CO_2 del aire con superior rendimiento.

Así pues, la invención proporciona una membrana capaz de adsorber de forma espontánea el CO_2 del aire en la superficie externa de la membrana, superficie en contacto con la primera región superficial, difundirlo a través de la segunda región transporte, y liberarlo por la superficie externa opuesta susceptible de estar asociada a una solución absorbente del CO_2 sin necesidad de crear una diferencia de presión parcial entre ambas superficies externas de la membrana y a pesar de contener el aire una reducida concentración de CO_2, habitualmente inferior a 400ppm.

En una realización, las nanopartículas magnéticas (NPM) son ferritas. En otra realización las nanopartículas magnéticas pueden estar funcionalizadas con grupos amino. Preferiblemente, las nanopartículas magnéticas se seleccionan entre una o más del grupo que consiste en $CuFe_2O_4$, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Fe_2O_3.

En una realización preferida, la membrana secuestrante de CO_2 comprende además, al menos, una enzima seleccionada del grupo que consiste en RuBisCo o una Anhidrasa carbónica. Preferiblemente, la enzima Anhidrasa carbónica está mayoritariamente distribuida en la primera región superficial, y preferiblemente, la enzima RuBisco está mayoritariamente distribuida en la segunda región transporte.

La presencia adicional de este tipo de enzimas permite aumentar todavía más la adsorción de CO_2 en la superficie exterior o cara de la membrana que está en contacto con el aire, y/o aumentar todavía más la velocidad de difusión del CO_2 a través de la membrana desde la superficie exterior o cara de la membrana en contacto con el aire hasta la superficie exterior o cara opuesta de la membrana susceptible de estar asociada a un medio absorbente del CO_2.

Sorprendentemente, con la membrana definida en las reivindicaciones adjuntas puede secuestrarse CO_2 del aire a una velocidad de flujo comprendida entre 0,1 y 1,2 moles de CO_2 por m^2 de superficie de la membrana por hora o más, que es hasta 10 veces superior al flujo de transmisión de una hoja en su estado natural.

La membrana de la invención es una única capa de asimetría comprendida entre 3 y 15%. La morfología de la capa incluye las dos regiones interconectadas definidas más arriba. Una sección transversal de la membrana muestra desde una cara o superficie exterior de la membrana hasta la otra superficie exterior o cara opuesta: una primera región superficial de menor espesor y mayor densidad interconectada con una segunda región transporte de mayor espesor y menor densidad, donde ambas regiones se han formado mediante la tecnología de precipitación por inversión de fases.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de la membrana definida en las reivindicaciones adjuntas, basado en la tecnología de precipitación por inversión de fases, que se caracteriza por el hecho de que comprende:

- disolver en un disolvente orgánico un polímero de polisulfona o derivado de polisulfona a una concentración comprendida entre 2 y 30%, preferiblemente entre 14 y 26 %, en peso con respecto al peso del disolvente orgánico, y agitar la solución polimérica resultante;

- dejar reposar la solución polimérica para desgasificarla;

- a la solución polimérica desgasificada, añadir nanopartículas magnéticas a una concentración comprendida entre 0,01 y 35%, preferiblemente entre 0,8 y 12 %, en peso con respecto al peso de la solución polimérica, y agitar para obtener una mezcla de solución polimérica y nanopartículas magnéticas;

- verter en un soporte para tal fin la mezcla obtenida, moldearla con el uso de una barra peliculadora y seguidamente sumergir en un baño de coagulación que comprende un no-solvente, de modo que tiene lugar la precipitación del polímero sobre el soporte para formar la membrana que comprende nanopartículas magnéticas en su estructura;

- retirar del baño, secar y separar la membrana del soporte.

En una realización preferida, el procedimiento definido más arriba comprende en combinación una o más de las etapas que siguen:

- disolver en un disolvente orgánico seleccionado entre 1-Metil-2-pirrolidona (NMP, ACS), N,N-Dimetilformamida (DMF, 99 %) y un polímero de polisulfona o derivado de polisulfona de peso molecular medio comprendido entre 25.000 y 75.000, y agitar la solución polimérica resultante durante al menos 2 días en un recipiente herméticamente cerrado;

- dejar reposar la solución polimérica durante toda la noche para facilitar la salida del gas formado durante la agitación;

- a la solución polimérica desgasificada, añadir nanopartículas magnéticas a una concentración comprendida entre 0,01 y 35% en peso con respecto al peso de la solución polimérica, y agitar durante al menos 45 minutos para obtener una mezcla de solución polimérica y nanopartículas magnéticas;

- verter en un soporte de vidrio la mezcla obtenida, moldearla con el uso de una barra peliculadora de espesor comprendido entre 150-300μm e inmediatamente sumergir en un baño de coagulación que comprende un no-solvente, preferiblemente agua destilada o una solución de i-propanol en DMF, de modo que se forma de manera instantánea la membrana por precipitación del polímero;

- retirar el soporte y membrana del baño, secar durante toda la noche en condiciones de presión y temperatura ambiente, y separar la membrana del soporte para su uso.

Ventajosamente, la membrana comprende al menos una enzima seleccionada entre RuBisCo y una Anhidrasa carbónica. En esta realización, las nanopartículas magnéticas son nanopartículas magnéticas funcionalizadas con grupos amino (-NH_2), siendo el grupo amino el sitio de anclaje para la enzima RuBisCo o Anhidrasa.

Una vez preparada la membrana con las nanopartículas magnéticas tal y como se ha descrito más arriba, donde las nanopartículas magnéticas se han funcionalizado con grupos amino, la membrana puede incubarse en una suspensión que incluye al menos una enzima seleccionada entre RuBisCo y una Anhidrasa carbónica a una concentración comprendida entre 0,025 y 1,2 mg/mg MNP_{-NH2}.

A continuación, se incluyen las etapas para esta realización:

1. En una suspensión que comprende al menos una enzima seleccionada entre RuBisCo y Anhidrasa carbonica a una concentración comprendida entre 0,025 y 1,2 mg / mg de nanopartículas magnéticas previamente funcionalizadas con un grupo amino (MNP-NH_2), un reactivo precipitante y, opcionalmente, un tensioactivo no iónico incubar la membrana; Preferiblemente, el reactivo precipitante es sulfato de amonio a una concentración comprendida entre 12,5 y 125 mmol/mg proteína a 25°C. Cuando el tensiactivo no iónico está presente en el medio de incubación, es preferible una concentración comprendida entre 0,01 y 5 mM. Como ejemplo, Triton X-100. Se agitó la mezcla de forma suave, por ejemplo, a 30 rpm;
2. Después de 5 minutos, añadir a la suspensión una solución de glutaraldehído y mantener en agitación; preferiblemente, la solución de glutaraldehído tiene una concentración 2,5M (concentración final comprendida entre 0,01 y 500mM) y se mantiene en agitación durante de 1 a 24h;
3. Reducir las bases de Schiff y los grupos aldehído no reaccionados y lavar la membrana para su uso posterior. Preferiblemente, tanto las bases de Schiff como los grupos de aldehído no reaccionados se reducen durante 2 horas a temperatura ambiente con mezclado rotacional en $NaBH_4$ (0,75 mg/mg MNP–NH_2) disuelto en

100 mM de tampón barbonato/bicarbonato, pH 10,0;

4. Con el fin de minimizar las interacciones no específicas se lavó la membrana durante 10 min, primero con NaCl 2 M en PBS y, a continuación, con Triton X-100 1% (v/v) en PBS;
5. La membrana se almacenó a 4°C en PBS para su futuro uso.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera para transporte o reutilización posterior del CO_2 secuestrado con la membrana de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Así, el sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera para transporte o reutilización posterior se caracteriza por el hecho de que comprende:

- una solución absorbente de CO_2, y
- una membrana según el primer aspecto de la invención, donde la primera región superficial porosa define una superficie exterior o cara de la membrana y está dispuesta en contacto con el aire de la atmósfera, y donde la segunda región transporte que incluye macroporos define otra superficie exterior o cara opuesta de la membrana y está asociada a la solución absorbente de CO_2,

de modo que, a presión y temperatura ambiente, el CO_2 del aire de la atmósfera es adsorbido de manera espontánea en la superficie exterior de la membrana de la región superficial, difundido a través de la membrana por la región transporte hasta la otra superficie exterior o cara opuesta de la membrana y absorbido en la solución absorbente para su transporte o reutilización posterior.

Sorprendentemente, con el sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera de acuerdo con el tercer aspecto de la invención puede trabajarse a pHs inferiores, lo que sin duda es una ventaja añadida del sistema de la invención comparado con los sistemas de absorción de CO_2 del estado de la técnica, los cuales utilizan pHs muy alcalinos.

En una realización preferida, la solución absorbente es una solución acuosa alcalina de pH comprendido entre 7 y 14, preferiblemente entre 8 y 9.

Ventajosamente, el sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera de acuerdo con la presente invención es capaz de transportar CO_2 a una velocidad de flujo de 0,1 a 1,2 moles, o superior, de CO_2 por m^2/h de la membrana.

Por lo tanto, la membrana definida en las reivindicaciones adjuntas es de especial aplicación para capturar CO_2 del aire.

Definiciones

En la presente invención, por el término “secuestrante” se entiende que la membrana posee la propiedad de secuestrar CO_2, es decir, que es capaz de secuestrar CO_2 del aire sin crear de forma externa una diferencia de presión parcial entre las superficies externas de la membrana. La membrana de la invención tiene la propiedad de secuestrar CO_2 del aire, a presión y temperatura ambiente, de forma similar a como ocurre en una hoja de un árbol. El aire de la atmósfera tiene una concentración de CO_2 normalmente inferior a 400ppm y, por lo tanto, la membrana de la invención tiene especial aplicación como secuestrante de CO_2 de la atmósfera.

En la presente invención, por la expresión “nanopartícula(s) magnéticas (MNP)” se entiende una(s) partícula(s) sólida(s) de tamaño comprendido entre 1 nm y 1 μm, más preferiblemente entre 1 nm y 100 nm, y de un material con carácter magnético. Por un material con carácter magnético se entiende cualquier elemento o compuesto diamagnético, paramagnético o ferromagnético. Preferiblemente, ferromagnético que incluye un elemento o compuesto que comprende hierro, cobalto o níquel. Un valor de Km (permeabilidad magnética relativa) mayor o igual a 10 indica que el elemento o compuesto es ferromagnético. Las nanopartículas pueden tener cualquier forma incluyendo cilíndrica, triangular, piramidal cúbica, esférica, en forma de estrella o cualquier combinación, y pueden estar funcionalizadas con grupos amino.

En la presente invención, por el término “enzima RuBisCo” se entiende la enzima de oxígeno Ribulosa 1,5 bifosfato Carboxilasa-Oxigenasa que habitualmente se encuentra en el cloroplasto de los organismos autótrofos y que también se conoce por el nombre oxigenasa. La RuBisCO es capaz de secuestrar 3-4 moléculas de dióxido de carbono por cada una de oxígeno.

En la presente invención, por el término “enzima Anhidrasa carbónica” se entiende cualquiera de las enzimas anhidrasas carbónicas α, β, γ, δ y ε. La anhidrasa carbónica es una enzima que pertenece a una familia de metaloenzimas, es decir, enzimas que contienen uno o más átomos metálicos como componente funcional de la enzima. En las plantas, esta enzima ayuda a elevar la concentración de CO_2 dentro del cloroplasto para incrementar la tasa de carboxilación de la enzima RuBisCO.

En la presente invención, por el término “polisulfona” o “derivado de polisulfona” se entiende un polímero termoplástico que contiene la subunidad aril-SO_2-aril, característica distintiva del grupo sulfona. El polímero de polisulfona o derivado de polisulfona seleccionado presenta un peso molecular medio comprendido entre 20.000 y 75.000 g/mol, preferiblemente comprendido entre 24.000 y 39.000 g/mol.

En la presente invención, por la expresión “membrana asimétrica” se entiende una membrana porosa con anisotropía en la estructura de sus poros, es decir que la membrana no tiene una uniformidad de estructura de poro a través de toda su estructura. Así, por ejemplo, un valor de asimetría del 5% indica que 5% de la morfología tiene una estructura distinta a la del resto de estructura medida.

En la presente invención, por la expresión “estructura químicamente sustancialmente homogénea” se entiende que químicamente la membrana es sustancialmente homogénea en toda su estructura, es decir, que la membrana presenta una estructura química que es sustancialmente homogénea de polisulfona o una estructura química que es sustancialmente homogénea de un derivado de polisulfona.

Breve descripción de las figuras

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

La figura 1 es una fotografía SEM de la sección transversal de la membrana preparada en el Ejemplo 1.

La figura 2 es una fotografía SEM de la sección transversal de la membrana preparada en el

Ejemplo 4.

La figura 3 es una fotografía TEM de MNP de $CuFe_2O_4$ preparadas según el Ejemplo. 5.

La figura 4 es una fotografía TEM de MNP de $Fe_3O_{4\text{-}NH2}$ preparadas según el Ejemplo 6.

Ejemplos

Preparación de la membrana de polisufona

Ejemplo 1

Se disolvieron 20,00 gramos de polisulfona (Mw 35.000) en 80,00 gramos de N,N-Dimetilformamida como solvente. La solución se agitó a temperatura ambiente 25°C durante 48h utilizando un agitador magnético a 300 rpm. A continuación, la solución se dejó reposar toda la noche para la desgasificación. Seguidamente, la solución se moldeó sobre un soporte de vidrio mediante una barra peliculadora con una distancia de 300 µm conectada con un aplicador de pintura K (R K Print Coat Instruments, Ltd., U.K.). Después, la película moldeada se coaguló en un baño que contenía 3000g de agua destilada como no solvente. Después de la separación y formación de fases, la membrana se almacenó en agua durante 0,5h para garantizar la completa separación de fases. Ello permitió lixiviar los componentes de la membrana solubles en agua. Como etapa final, la membrana se secó colocándola entre dos hojas de papel de filtro durante 24 h a temperatura ambiente.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 138 µm; Asimetría: 11 %; Porosidad (ε): 65,32%; Tamaño de poro medio: 5,33 µm; Macroporos de área superficial media: 832,67µm^2; Ángulo de contacto: 60,17°; Flujo de absorción CO_2: 0,9208 mol/m^2·h;

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, a excepción del espacio de la barra peliculadora que en este ejemplo fue de 250 µm en lugar de 300 µm.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 90 µm; Asimetría: 9 %; Porosidad (ε): 66,85%; Tamaño de poro medio: 3,56 µm; Macroporos de área superficial media: 462,29µm^2; Ángulo de contacto: 76,2°; Flujo de absorción CO_2: 0,4428 mol/m^2·h;

Ejemplo 3

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 2, a excepción del disolvente que fue 1-Metil-2-pirrolidona en lugar de N,N-Dimetilformamida.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 142 µm; Asimetría: 12 %; Porosidad (ε): 77,42%; Tamaño de poro medio: 4,56 µm; Macroporos de área superficial media: 609,89µm^2; Ángulo de contacto: 66,13°; Flujo de absorción CO_2: 1,3627 mol/m^2·h;

Ejemplo 4

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 3, a excepción del espacio de la barra peliculadora que fue de 200 µm en lugar de 250 µm.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 99 µm; Asimetría: 5 %; Porosidad (ε): 72,87%; Tamaño de poro medio: 1,83 µm; Macroporos de área superficial media: 350,85µm^2; Ángulo de contacto: 62,58°; Flujo de absorción CO_2: 1,1507 mol/m^2·h;

Preparación de nanopartículas magnéticas

Ejemplo 5

Se mezclaron 4,01 gramos de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y 2,02 gramos de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en 100 gramos de agua milliQ a temperatura ambiente 25°C durante 1h utilizando un agitador magnético a 1.100 rpm. A continuación, se añadió lentamente una solución 1M de NaOH hasta que las nanopartículas de $CuFe_2O_4$ precipitasen. A continuación, se decantó y enjuagó con agua destilada. Seguidamente, las nanopartículas de $CuFe_2O_4$ se secaron a 50°C durante 72h.

Ejemplo 6

Se mezclaron 3,58 gramos de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y 9,73 gramos de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 50 g de agua milliQ a temperatura ambiente 25°C durante 1h utilizando un agitador magnético a 1.100 rpm. La solución homogénea obtenida se añadió gota a gota a 450 mL de NH_4OH 1 M en una atmósfera de Nitrógeno. Las nanopartículas obtenidas de $Fe_3O_{4\text{-}OH}$ se recogieron por centrifugación, lavaron con 400 gramos de agua destilada y se secaron a 25°C en un desecador durante 24h. A continuación, se mezclaron 4 gramos de nanopartículas de $Fe_3O_{4\text{-}OH}$ con 410 mL de una solución de aminopropiltrietoxi silano 2%, se vibraron mediante un vibrador orbital a 200 rpm y 70°C durante 24h. Seguidamente, las nanopartículas negras obtenidas de $Fe_3O_{4\text{-}NH2}$ se recogieron por centrifugación, se lavaron con 500g de agua destilada y se secaron a 25°C en un desecador durante 24h.

Preparación de la membrana polisulfona con nanopartículas magnéticas

Ejemplo 8

Se disolvieron 19 gramos de polisulfona (Mw 35.000) en 80,00 gramos de N,N-Dimetilformamida como disolvente. La solución se agitó a temperatura ambiente 25°C durante 48h utilizando un agitador magnético a 300 rpm. A continuación, se añadió con suavidad 1 gramo de las nanopartículas preparadas en el Ejemplo 6. La solución se agitó durante 1 h a temperatura ambiente 25°C utilizando un equipo de ultrasonido de 110W (J.P. Selecta, España) y se dejó durante toda la noche para desgasificación. Seguidamente, la solución se moldeó en un soporte de vidrio mediante el uso de una barra peliculadora de paso 300 µm conectada a un aplicador de pintura tipo K (R K Print Coat Instruments, Ltd., U.K.). Entonces, el film moldeado se coaguló en un baño que contenía 3.000g de agua destilada como no-solvente. Después de la separación y formación de fases, la membrana se almacenó en agua durante 0,5h para garantizar la completa separación de fases. Esto permitió que los componentes de la membrana solubles en agua fueran lixiviados. Como etapa final, la membrana se secó colocándola entre dos hojas de papel secante durante 24 h a temperatura ambiente.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 176 µm; Asimetría: 12%; Porosidad (ε): 72,97%; Tamaño de poro medio: 2,17 µm; Macroporos de área superficial media: 1210,29µm^2; Ángulo de contacto: 72,06°; Flujo de absorción CO_2: 0,2114 mol/m^2·h;

Ejemplo 8

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 7, a excepción del espacio de la barra peliculadora que en este ejemplo fue de 250 µm en lugar de 300 µm.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 100 µm; Asimetría: 4%; Porosidad (ε): 71,24%; Tamaño de poro medio: 4,88 µm; Macroporos de área superficial media: 587,13 µm^2; Ángulo de contacto: 65,81°; Flujo de absorción CO_2: 0,536 mol/m^2·h;

Ejemplo 9

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 8, a excepción del disolvente que fue 1-Metil-2-pirrolidona en lugar de N,N-Dimetilformamida.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 123µm; Asimetría: 6%; Porosidad (ε): 71,25%; Tamaño de poro medio: 5,00 µm; Macroporos de área superficial media: 588,76µm^2; Ángulo de contacto: 70,04°; Flujo de absorción CO_2: 0,9344 mol/m^2·h;

Ejemplo 10

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 9, a excepción del espacio de la barra peliculadora que fue de 200 µm en lugar de 250 µm.

Características de la membrana obtenida:

Espesor: 92 µm; Asimetría: 13%; Porosidad (ε): 69,78%; Tamaño de poro medio: 4,84 µm; Macroporos de área superficial media: 457,69µm^2; Ángulo de contacto: 82,57°; Flujo de absorción CO_2: 0,3484 mol/m^2·h;

Ejemplo 11

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 7, a excepción que se utilizó 1 gramo de las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con grupos amino ($–NH_2$) preparadas en el Ejemplo 6 en lugar de 1 gramo de nanopartículas de $CuFe_2O_4$.

Ejemplo 12

Este ejemplo se realizó de forma similar al Ejemplo 7, a excepción que se utilizó 2 gramos de nanopartículas de $CuFe_2O_4$ y 18 gramos de polisulfona (disuelta en 80 gramos de N,N-Dimetilformamida como disolvente).

Preparación de la membrana polisulfona con nanopartículas magnéticas y enzimas

Ejemplo 13

16 cm^2 de la membrana de polisulfona conteniendo nanopartículas $Fe_3O_{4\text{-}NH2}$ preparadas en el Ejemplo 11 se incubó durante 5 minutos en una solución que contenía: 0,01 gramos de la enzima RuBisCO; 0,017 gramos de tensioactivo triton-x-100; 1.000 gramos de agua milliQ. A continuación, se añadieron 10,65 gramos de sulfato de amonio y la solución se agitó utilizando un agitador magnético a 300 rpm durante 60h a temperatura ambiente 25ºC. Seguidamente, la membrana se sumergió en 500 mL de tampón carbonato-bicarbonato de pH 10 durante 10 minutos. Entonces, se añadieron 0,02 gramos de borohidrato de sodio a la mezcla. La mezcla preparada se agitó durante 2h a temperatura ambiente 25ºC utilizando un agitador magnético a 300 rpm. A continuación, la membrana pre-tratada se sumergió durante 5 minutos en 100 mL de una solución que contenía: 5 mL glutaraldehído, 0,1 gramos de triton-x-100 y 94,9 gramos de agua milliQ. Entonces, se agitó con un agitador magnético durante 24h a temperatura ambiente 25ºC para dar la membrana de polisulfona modificada con nanopartículas de $Fe_3O_{4\text{-}NH\text{-}}$RuBisCO.

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que la membrana descrita es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Membrana asimétrica de polisulfona secuestrante de CO_2 de la atmósfera, **caracterizada por el hecho de que** consiste en una estructura químicamente sustancialmente homogénea de polisulfona o un derivado de polisulfona que comprende una primera región superficial porosa interconectada con una segunda región transporte que incluye macroporos, **y por el hecho de que** la estructura comprende nanopartículas magnéticas a una concentración comprendida entre 0,01 y 35% en peso con respecto al peso total de la membrana, estando las nanopartículas magnéticas mayoritariamente distribuidas en la primera región superficial.

2. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la primera región superficial porosa incluye poros de tamaño de poro medio comprendido entre 1,5 y 7μm, y la segunda región transporte incluye macroporos de área superficial media comprendida entre 300 y 1300 μm^2.

3. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la membrana es plana y de espesor comprendido entre 70 y 180μm.

4. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la estructura comprende al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en RuBisCo o una Anhidrasa carbónica.

5. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 4, caracterizada por el hecho de que la enzima Anhidrasa carbónica está mayoritariamente distribuida en la primera región superficial.

6. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 4, caracterizada por el hecho de que la enzima RuBisco está mayoritariamente distribuida en la segunda región transporte.

7. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que las nanopartículas magnéticas están funcionalizadas con grupos amino.

8. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que polisulfona o derivado de polisulfona presenta un peso molecular medio comprendido entre 20.000 y 75.000 g/mol.

9. Membrana secuestrante de CO_2 según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la membrana presenta una asimetría comprendida entre 3 y 15%, y se ha formado mediante la tecnología de precipitación por inversión de fases.

10. Membrana secuestrante de CO_2 según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por el hecho de que, a presión y temperatura ambiente, es capaz de secuestrar CO_2 del aire de la atmósfera a una velocidad de flujo de 0,1 a 1,2 moles de CO_2 por m^2/h de la membrana o superior.

11. Procedimiento para la preparación de una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, basado en la tecnología de precipitación por inversión de fases, **caracterizado por** el hecho de que comprende las siguientes etapas:

- disolver en un disolvente orgánico de un polímero de polisulfona o derivado de polisulfona a una concentración comprendida entre 2 y 30% en peso con respecto al peso del disolvente orgánico, y agitar la solución polimérica resultante;

- dejar reposar la solución polimérica para desgasificación;

- a la solución polimérica desgasificada, añadir nanopartículas magnéticas a una concentración comprendida entre 0,01 y 35% en peso con respecto al peso de la solución polimérica y agitar para obtener una mezcla de solución polimérica y nanopartículas magnéticas;

- verter en un soporte para tal fin la mezcla obtenida, moldearla con el uso de una barra peliculadora y seguidamente sumergir en un baño de coagulación que comprende un no-solvente, de modo que tiene lugar la precipitación del polímero sobre el soporte para formar la membrana que comprende nanopartículas magnéticas;

- retirar del baño, secar y separar la membrana del soporte.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que a continuación comprende:

- incubar la membrana en una suspensión preparada previamente que incluye al menos una enzima seleccionada entre RuBisCo y una Anhidrasa carbónica a una concentración comprendida entre 0,025 y 1,2 mg por mg de nanopartícula magnética funcionalizada con grupos amino en la membrana.

13. Sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera para transporte o reutilización posterior del CO_2, **caracterizado por el hecho** de que comprende:

- una solución absorbente de CO_2, y
- una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la primera región superficial porosa define una superficie exterior o cara de la membrana y está dispuesta en contacto con el aire de la atmósfera, y donde la segunda región transporte que incluye macroporos define otra superficie exterior o cara opuesta de la membrana y está asociada a la solución absorbente de CO_2,

de modo que, a presión y temperatura ambiente, el CO_2 del aire de la atmósfera es adsorbido de manera espontánea en la superficie exterior de la membrana de la región superficial, difundido a través de la membrana por la región transporte hasta la otra superficie exterior o cara opuesta de la membrana y absorbido en la solución absorbente para su transporte o reutilización posterior.

14. Sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera según la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que la solución absorbente es una solución acuosa alcalina de pH comprendido entre 8 y 9.

15. Sistema de absorción de CO_2 de la atmósfera según cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado por el hecho de que el sistema es capaz de transportar CO_2 a una velocidad de flujo de 0,1 a 1,2 moles de CO_2 por m^2/h de la membrana o superior.

16. Uso de la membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para capturar CO_2 del aire de la atmósfera.

FIG. 1

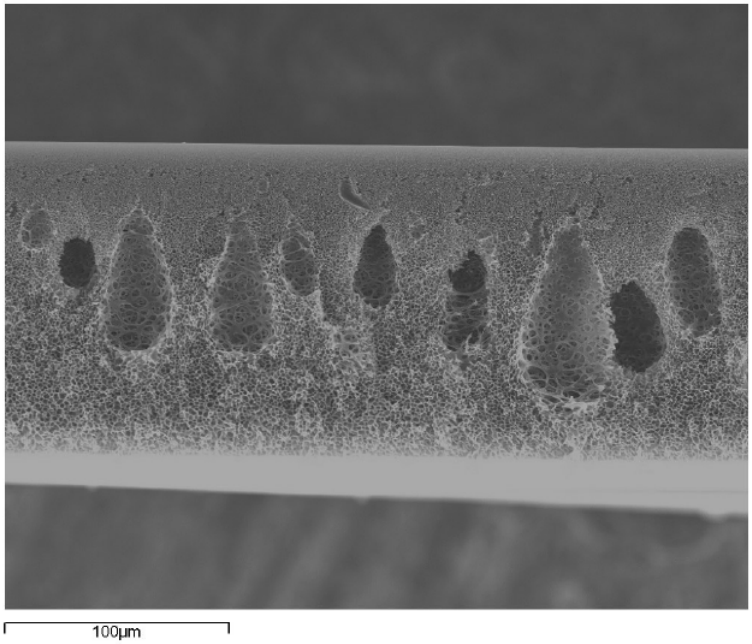


FIG. 2

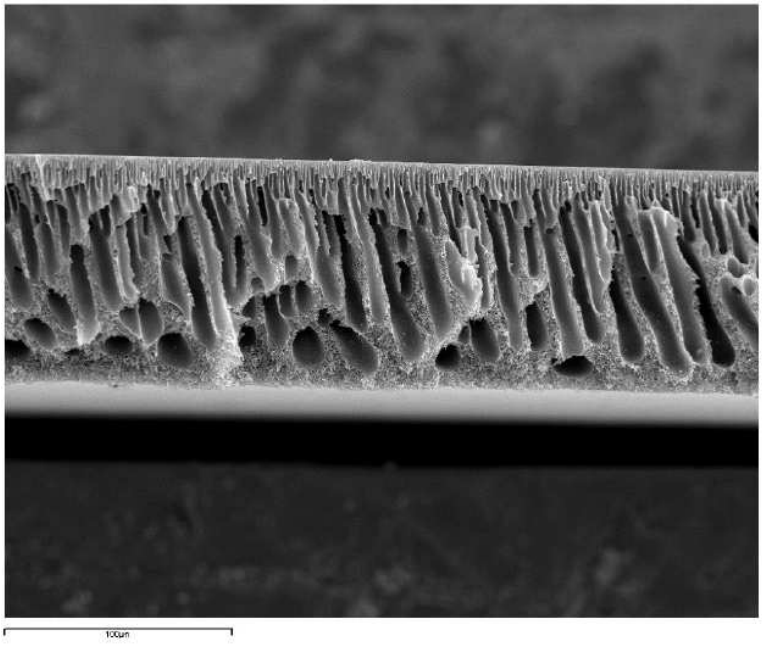


FIG. 3

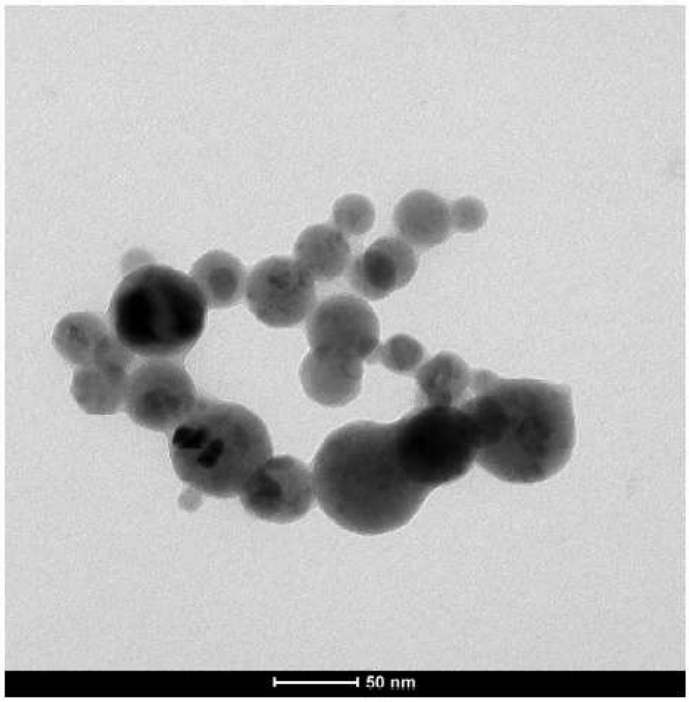
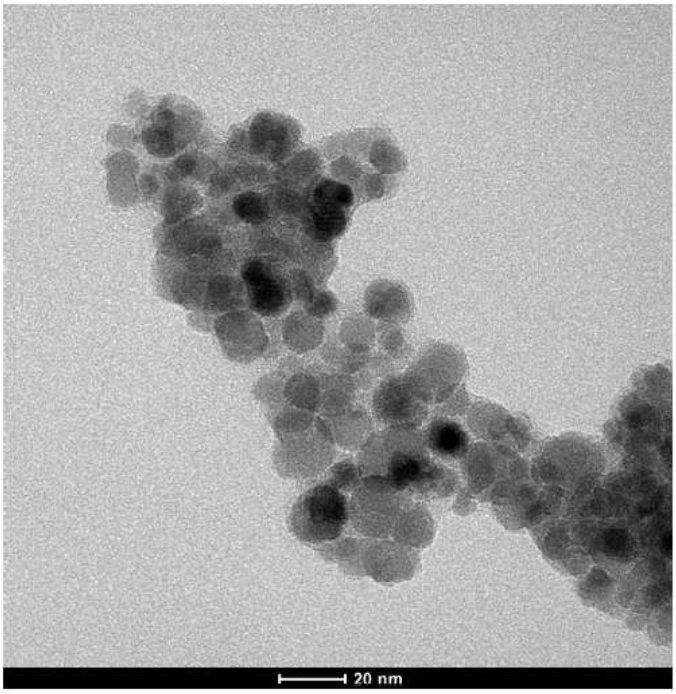


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201631648

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2016

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	Tao Wang et al. "Preparation and kinetics of a heterogeneous sorbent for CO_2 capture from the atmosphere". Chemical Engineering Journal, 2016, Vol. 284, Páginas 679 - 686, ISSN 1385-8947 (print), <DOI: doi:10.1016/j.cej.2015.09.009>. Ver resumen; página 680, columna 1, párrafo 3; apartado 2.1.	1-16
A	US 2008060651 A1 (RIECKE MICHAEL) 13/03/2008, Párrafos 12-16, 24 y 38; figura 2.	1-16
A	Zinadini S et al. "Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe_3O_4 nanoparticles". Desalination, 2014, Vol. 349, Páginas 145 - 154, ISSN 0011-9164, <DOI:doi:10.1016/j.desal.2014.07.007>. Ver resumen; apartados 2.1., 2.3., 3.2.; tabla 2; figura 4.	1-16
A	US 2009152763 A1 (LIU CHUNQING et al.) 18/06/2009, Párrafo 9-11 y 17; ejemplo 7; reivindicaciones 1, 2, 9, 10 y 15.	1-16

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
12.02.2018	N. Martín Laso	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D53/04 (2006.01)
B01D53/02 (2006.01)
B01D53/14 (2006.01)
B01D69/02 (2006.01)
B01D71/68 (2006.01)

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

B01D

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.02.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-16	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-16	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Tao Wang et al. "Preparation and kinetics of a heterogeneous sorbent for CO_2 capture from the atmosphere". Chemical Engineering Journal, 2016, Vol. 284, Páginas 679 - 686, ISSN 1385-8947.	15.01.2016
D02	US 2008060651 A1 (RIECKE MICHAEL)	13.03.2008
D03	Zinadini S et al. "Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe_3O_4 nanoparticles". Desalination, 2014, Vol. 349, Páginas 145 - 154, ISSN 0011-9164,	24.07.2014
D04	US 2009152763 A1 (LIU CHUNQING et al.)	18.06.2009

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

La solicitud se refiere a membranas asimétricas de polisulfona secuestrantes de CO2; a su procedimiento de obtención; a un sistema de absorción de CO2 de la atmósfera que incorpora dicha membrana y al uso de la membrana para capturar CO2 del aire de la atmósfera.

El documento D01 divulga una membrana absorbente de CO2 formada por polietersulfona porosa, al que se incorporan en su parte superior partículas de resina tamizada. Dicha resina está funcionalizada con grupos amonios cuaternarios. El material poroso presenta una estructura heterogénea y se prepara mediante el método de fase inversa. Las membranas puede llevar a cabo la captura de CO2 directamente de la atmósfera (resumen; página 680, columna 1, párrafo 3; apartado 2.1.).

El documento D02 divulga membranas poliméricas asimétricas utilizadas para la separación de CO2 de los exhalados respiratorios. El polímero de la membrana se encuentra modificado con una amina. Como polímero base puede utilizarse polisulfonas. Las membranas presentan una configuración porosa asimétrica, disminuyendo el diámetro de poros desde un lado de la membrana hacia al otro incrementándose así las propiedades de difusión. Para la separación de CO2 se utiliza una presión inferior a 500 Pa (párrafos 12-16, 24 y 38; figura 2).

El documento D03 divulga membranas porosas asimétricas para nanofiltración formadas con polietersulfona y que comprende una región superficial conectada con una región porosa más profunda que presenta un mayor tamaño de poro, incorporando en la capa superficial nanopartículas de Fe3O4 recubiertas de quitosan. El tamaño de poro se encuentra comprendido entre 3,5 y 5,4 nm. Las membranas se preparan mediante la tecnología de precipitación de inversión de fases y en presencia de polivinilpirrolinona como compuesto formador de poros. Dichas membranas permiten la separación de colorantes, siendo también evaluada la retención de depósitos en dichas membranas (resumen; apartados 2.1., 2.3., 3.2., tabla 2, figura 4).

El documento D04 divulga membranas poliméricas asimétricas aptas para la separación de gases CO2/CH4 ó CO2/N2 que incorporan compuestos metalorgánicos, los cuales aportan una mayor selectividad y permeabilidad a las membranas. Como matriz polimérica base se puede utilizar polisulfona porosa. El polímero se prepara mediante el método de inversión de fase. La selectividad de las membranas se determinó incorporando la mezcla de gases a una presión de 6900 kPa (párrafo 9-11 y 17; ejemplo 7; reivindicaciones 1, 2, 9, 10 y 15).

Aunque dichos documentos divulgan membranas de polisulfona porosas para llevar acabo procesos de separación, ninguno de ellos divulga ni dirige a un experto en la materia hacia membranas asimétricas de polisulfona aptas para la captación de CO2 en las que la membrana presente una estructura de poro como la definida en la reivindicación 1 de la solicitud y a la vez incorpore nanopartículas magnéticas, donde ambas características confieren a la membrana un mayor rendimiento en la captación de CO2 del aire.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-10, así como la definida en las reivindicaciones 11 y 12 referente al método de preparación de dichas membranas, la recogida en las reivindicaciones 13-15 sobre sistemas de absorción de CO2 que incorporan dichas membranas y en la 16 referente al uso de la membrana para capturar CO2 del aire de la atmósfera, son nuevas y poseen actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).