



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 986 127**

⑯ Int. Cl.:

B01D 61/00	(2006.01)	C02F 1/44	(2013.01)
A01C 23/04	(2006.01)	C02F 101/10	(2006.01)
B01D 61/02	(2006.01)	C02F 101/16	(2006.01)
B01D 61/08	(2006.01)	A61M 1/16	(2006.01)
B01D 65/02	(2006.01)	C02F 103/08	(2006.01)
B01D 67/00	(2006.01)		
B01D 69/10	(2006.01)		
B01D 69/12	(2006.01)		
B01D 69/14	(2006.01)		
B01D 71/56	(2006.01)		

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2014 E 19158344 (2)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024 EP 3524338**

⑯ Título: **Proceso de extracción de agua**

⑯ Prioridad:

25.02.2013 DK PA201300107

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.11.2024

⑯ Titular/es:

**AQUAPORIN A/S (100.0%)
Nymøllevej 78
2800 Kongens Lyngby, DK**

⑯ Inventor/es:

**MENTZEL, SØREN;
PERRY, MARK EDWARD;
VOGEL, JÖRG;
BRAEKEVELT, SYLVIE;
GESCHKE, OLIVER y
LARSEN, MARIANNE ELEONORA SPANGST**

⑯ Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 986 127 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de extracción de agua

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a un proceso para la concentración de solutos orgánicos que comprende un módulo de membrana, que comprende una membrana en la que dicha membrana tiene una capa activa que comprende canales de agua de acuaporina inmovilizadas, y una capa de soporte porosa, y en la que una solución acuosa de origen está en comunicación fluida con un lado de alimentación de dicha membrana, en la que el lado de no alimentación de la membrana funciona como lado de extracción y en la que una solución acuosa de extracción está en comunicación fluida con el lado de extracción de la membrana, y en el que la 10 solución acuosa fuente comprende solutos orgánicos.

Antecedentes

15 El agua es el componente más esencial de la vida. Sin embargo, con la creciente escasez de agua limpia, cada vez se presta más interés a la extracción de agua limpia a partir de agua de mar y aguas industriales y al tratamiento de aguas de procesos industriales y corrientes de aguas residuales difíciles. También existe interés por la posibilidad de extraer agua con suavidad de soluciones valiosas: desde flujos de alimentos hasta soluciones de proteínas y péptidos o pequeños compuestos orgánicos valiosos.

20 Entre las distintas técnicas de purificación del agua, la ósmosis inversa, la ósmosis directa y la nanofiltración se han hecho populares para la extracción de agua por su eficacia a la hora de eliminar solutos de bajo peso molecular, como pequeños compuestos orgánicos e iones. Sin embargo, estas técnicas de extracción de agua siguen consumiendo mucha energía y no siempre son suficientemente selectivas. Algunos ejemplos son los contaminantes, como los compuestos de boro disuelto presentes de forma natural en el agua de mar y en las aguas subterráneas contaminadas, y que pueden plantear un problema en el agua desalinizada para el riego y el agua potable, y los compuestos de arsénico presentes con frecuencia en las fuentes naturales de aguas superficiales y subterráneas, por ejemplo en las llanuras aluviales y los depósitos de morrena.

25 Kim et al. 2012 estudiaron el rechazo del boro en varios experimentos de filtración de agua por FO y RO y encontraron una retención máxima de boro de alrededor del 50 al 55 % en el modo FO. Sin embargo, esta baja eficacia de filtración del boro puede hacer necesarios varios ciclos de filtración para obtener un bajo contenido deseado de boro en el filtrado resultante. Por ello, es crucial desarrollar sistemas de extracción de agua mejorados, como sistemas capaces de eliminar los contaminantes del agua, como el boro o el arsénico, y 30 preferiblemente en pocos pasos de filtración o en uno solo. Además, es un propósito de la invención proporcionar un sistema de extracción de agua adaptado para la ósmosis directa con extracción de fertilizantes (FDFD), en el que el agua de mar, el agua salobre, el agua subterránea o superficial deteriorada o cualquier otra fuente de agua adecuada puede utilizarse como solución de alimentación y una solución concentrada de nutrientes vegetales inorgánicos se utiliza como solución de extracción/extracción que da como resultado una 35 solución final de fertilizante que tiene una osmolalidad o un contenido de boro lo suficientemente bajos como para permitir su uso como fertilizante líquido, por ejemplo, como agua de riego con nutrientes añadidos. Además, es un propósito de la invención proporcionar un sistema novedoso para el almacenamiento de energía, así como un sistema novedoso para la reutilización del agua, como el agua ultrapura, en hemodiálisis.

Breve descripción de la invención

40 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de extracción de agua para la concentración de solutos orgánicos, que comprende:

a) un módulo de membrana que comprende una membrana con una capa compuesta de película fina de poliamida que comprende canales de agua de acuaporina inmovilizadas y una capa de soporte, y dicha membrana tiene un lado de alimentación y un lado de no alimentación, en el que el lado de no alimentación de la membrana funciona como lado de extracción; y
45 b) una solución fuente acuosa en comunicación fluida con el lado de alimentación de la membrana, y
c) una solución acuosa extractora en comunicación fluida con el lado extracción de la membrana,
en la que la solución fuente acuosa comprende solutos orgánicos.

50 La presente invención proporciona un proceso novedoso para la extracción selectiva de agua y la concentración de solutos, en el que una membrana de filtración que incorpora canales de agua de acuaporina, como los canales de agua de acuaporina Z, proporciona unas propiedades únicas de transporte selectivo de agua, es decir, un flujo de agua altamente eficaz, un elevado rechazo de sales, un bajo consumo de energía en el modo de funcionamiento de ósmosis directa, un elevado rechazo de orgánicos pequeños, una baja propensión intrínseca al ensuciamiento y unas condiciones de funcionamiento robustas.

Otros objetos de la invención resultarán evidentes para el experto en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y de los ejemplos.

Breve descripción de los dibujos

5 La Fig. 1A muestra un diagrama esquemático de las características esenciales de un sistema de extracción de agua, en el que: (1) es la celda de flujo; (2) es la membrana; y (7) es la solución acuosa fuente. La Fig. 1B muestra la realización en la que la capa activa (3) está en el lado de alimentación (5) de la membrana y la capa de soporte (4) está en el lado de no alimentación (6) de la membrana. La configuración de membrana de la Fig. 1B ha mostrado un mayor % de rechazo de los solutos que contienen boro en algunos experimentos, consultar Ejemplo 1. La Fig. 1C muestra la realización en la que la capa de soporte (4) está en el lado de alimentación (5) de la membrana y la capa activa (3) está en el lado de no alimentación (6) de la membrana.

10 La Fig. 2 muestra un diagrama esquemático de un sistema de ósmosis directa (FO) para la extracción de agua de una corriente de alimentación, en el que: (10) es la corriente de alimentación; (1) es la celda de flujo con la membrana (2); (11) es la corriente de alimentación concentrada; (8) es la solución de extracción en comunicación fluida con el lado de extracción de la membrana; y (9) es una unidad de concentración de la 15 solución de extracción (9).

20 La Fig. 3 muestra un diagrama esquemático de un sistema de desalinización por ósmosis directa extraída con fertilizante (FDFO), en el que: (10) es la corriente de alimentación, preferentemente de agua no potable; (13) es la solución fertilizante concentrada; (1) es la celda de flujo con la membrana; (12) es la solución fertilizante parcialmente diluida que puede recircularse para lograr un mayor grado de dilución; (14) es el depósito adicional de agua dulce para el ajuste final del grado de dilución de la solución fertilizante; (11) es la corriente de alimentación concentrada, por ejemplo, agua de mar concentrada; (15) es la solución fertilizante diluida lista para su uso.

25 La Fig. 4 muestra un diagrama esquemático de un sistema de ósmosis inversa (RO), en el que: (18) es el tanque de alimentación; (16) es una bomba; (17) es una válvula; (19) es el permeado y (20) es el tanque de permeado. El flujo desde la bomba a través de la celda de flujo y de vuelta a la válvula es un flujo presurizado.

30 La Fig. 5 muestra un diagrama esquemático de un sistema de ósmosis directa (FO) para la desalinización con regeneración de la solución de extracción para extraer el agua producto, en el que (21) es la corriente de alimentación, por ej. agua de mar; (1) es la celda de flujo con la membrana (2); (22) es la corriente de alimentación concentrada; (23) es la solución de extracción concentrada; (8) la solución de extracción en comunicación fluida con la celda de flujo; (24) la solución de extracción diluida; (9) el sistema de recuperación de la solución de extracción; y (25) el agua producto desalada, libre de solutos de la solución de extracción.

35 La Fig. 6 muestra un diagrama esquemático de un sistema de ósmosis retardada por presión (PRO), en el que: (1) es la celda de flujo con la membrana (2); (26) es la corriente de alimentación, por ejemplo agua dulce o agua de mar con una osmolalidad inferior a la de la corriente de extracción; (16) es una bomba; (27) es la purga del agua de alimentación; (28) es la corriente de extracción, por ejemplo agua de mar o salmuera; (29) es una bomba; (30) es la corriente de extracción diluida y presurizada; (31) es una turbina para generar energía; (32) y (34) son agua de extracción despresurizada; y (33) es un intercambiador de presión para ayudar a presurizar la corriente de extracción entrante.

40 La Fig. 7 muestra un diagrama esquemático de un concentrador de FO, en el que (41) es la unidad base que contiene una entrada y una salida de flujo para garantizar un perfil de flujo óptimo de la solución de extracción bajo la membrana (45); (42) es la unidad superior desechable; la membrana (45) está fijada y junta a la unidad superior junto con una junta adicional (43) a la unidad base; (44) es un generador de flujo opcional para agitar la solución en la unidad superior; (46) es un sistema de monitorización en línea para monitorizar y mostrar continuamente el grado de concentración en la solución de alimentación de la unidad superior, e. por ejemplo, el volumen y el ponderado pueden inspeccionarse visualmente; (47) es el mecanismo de bucle de realimentación diseñado para detener el proceso de concentración una vez alcanzada la concentración deseada; (48) es una bomba para recircular la solución de extracción; y (49) es una bolsa desechable de solución de extracción que contiene solución de extracción personalizada para diferentes procesos de concentración.

45 La Fig. 8 muestra un diagrama esquemático de un concentrador de FO modificado, en el que (41) es la unidad base que contiene una entrada y una salida de flujo personalizadas para garantizar un perfil de flujo óptimo de la solución de extracción bajo la membrana (45), la unidad base contiene un mecanismo de sujeción para la unidad superior desechable (42); (43) es una junta tórica para sujetar y sellar la celda de flujo; (44) es un generador de flujo opcional para agitar la solución en la unidad superior; (46) es un sistema de monitorización en línea para controlar y mostrar continuamente el grado de concentración en la solución de alimentación de la unidad superior; (47) es el mecanismo de bucle de realimentación diseñado para detener el proceso de concentración una vez alcanzada la concentración deseada; (48) es una bomba para recircular la solución de extracción; y (49) es una bolsa de solución de extracción desechable que contiene solución de extracción

personalizada para diferentes procesos de concentración; y (50) es un soporte de malla opcional sobre la membrana (45) para proporcionar estabilidad.

La Fig. 9 muestra un diagrama esquemático de la unidad superior del concentrador FO de la Fig. 8 visto desde arriba, en el que (51) son medios para la abrazadera entre la unidad superior y la unidad base.

- 5 La Fig. 10 muestra un diagrama esquemático de la unidad base del concentrador de FO de la Fig. 8 visto desde arriba.

La Fig. 11 muestra un diagrama esquemático de una combinación de un sistema de ósmosis inversa (RO) para almacenar energía procedente de fuentes renovables mediante la concentración de una solución salina combinada con un sistema de ósmosis retardada por presión (PRO) para crear energía mediante la dilución de la solución concentrada, en el que (1) es la celda de flujo con la membrana (2); (61) es el lado de la solución salina; (62) es el lado de agua desalada; (63) es el depósito de agua desalada; (16) es una bomba; (17) es una válvula; (64) es el depósito de solución salina; (31) es una turbina para generar energía; (65) es una salida de solución salina diluida despresurizada; (66) es una corriente de retorno de solución salina diluida despresurizada; y (67) es una entrada de solución salina fresca.

- 15 Descripción detallada de la invención

Más concretamente, la invención se refiere a un proceso de extracción de agua para la concentración de solutos orgánicos como se detalla a continuación.

Sistema de extracción de agua para aumentar la concentración de solutos en una amplia gama de soluciones acuosas por ósmosis directa, consultar Fig. 6

20 En este sistema se utiliza una solución de extracción de alta osmolaridad u osmolalidad, como la salmuera, en combinación con una membrana de acuaporina, como la membrana TFC preparada como se describe en la presente, para concentrar hacia arriba las soluciones acuosas en un proceso de ósmosis directa. Las soluciones acuosas de interés incluyen corrientes de aguas residuales difíciles, soluciones de productos farmacéuticos y biológicos y alimentos líquidos. Una realización ejemplar es un sistema para la concentración 25 de moléculas orgánicas de una amplia gama de tamaños moleculares, como aminoácidos y oligopeptídos a proteínas, incluidas las proteínas de membrana, que normalmente se concentran hasta un grado deseable mediante concentradores centrífugos, por ejemplo, utilizando concentradores Pierce que están disponibles para 3K, 10K, 30K y 100K de corte de peso molecular (MWCO), y que concentran y desalanan muestras biológicas con dispositivos centrífugos de ultrafiltración de membrana de poliéster sulfona (PES). Las ventajas del sistema 30 según la invención incluyen una extracción muy suave del agua, baja pérdida de péptidos o proteínas, capacidad para concentrar una amplia gama de tamaños moleculares desde aminoácidos a pequeños péptidos y grandes proteínas de membrana, un proceso de concentración que es controlable y puede automatizarse para un alto rendimiento en contraste con los concentradores centrífugos actualmente en el mercado, o alternativamente, concentrar la solución de muestra por secado al vacío, que es, sin embargo, a menudo 35 seguido por una pérdida severa de material de muestra y en contaminaciones adicionales. El sistema de la invención puede configurarse con una celda concentradora con membrana de acuaporina fija para un solo uso o con una membrana de acuaporina desmontable, como se muestra en la Fig. 8. Así, cuando la membrana de acuaporina pueda desmontarse, por ejemplo para limpiarla, y volver a colocarse en la celda, se sugiere que 40 pueda aplicarse a la membrana un tratamiento con EDTA o ácido cítrico como el descrito en los ejemplos 4 y 5 siguientes, preservando al mismo tiempo las propiedades de extracción de agua del sistema.

Definiciones

"Solución de alimentación" significa una solución de solutos en agua.

por "solución de extracción" se entiende una solución de mayor presión osmótica, en relación con la de la solución de alimentación. La solución de extracción puede comprender un soluto de extracción seleccionado 45 entre al menos uno de los siguientes: productos químicos inorgánicos solubles en agua y productos químicos orgánicos solubles en agua. Los productos químicos inorgánicos solubles en agua pueden incluir al menos uno de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , MgCl_2 , NaCl , CaCl_2 , NH_4Cl , KC_1 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NO_3 , NH_4HCO_3 , KHCO_3 , NaHCO_3 , KBr y sus hidratos relativos; y en los 50 que los productos químicos orgánicos solubles en agua incluyen al menos uno de los siguientes: metanol, etanol, acetona, glucosa, sacarosa, fructosa, dextrosa, quitosano, dendrímero y productos químicos a base de 2-metilimidazol.

La "ósmosis directa" (FO) es un proceso osmótico en el que un gradiente de presión osmótica a través de una membrana semipermeable da lugar a la extracción de agua de los solutos disueltos. La fuerza motriz para inducir un flujo neto de agua a través de la membrana es un gradiente de presión osmótica procedente de una 55 solución de extracción de mayor presión osmótica relativa a la de la solución de alimentación.

El término "ósmosis directa asistida" (AFO, por sus siglas en inglés) (u "ósmosis directa asistida por presión", PAFO, por sus siglas en inglés), tal y como se utiliza en la presente, hace referencia al concepto de aplicar una presión mecánica al lado de alimentación de la membrana para mejorar el flujo de agua mediante la sinergia de las fuerzas impulsoras osmótica e hidráulica.

5 "La ósmosis inversa (RO) es un proceso de extracción de agua a través de una membrana semipermeable a partir de una solución de alimentación contra un gradiente de presión osmótica, mediante la aplicación de una presión mecánica superior a la presión osmótica de la solución de alimentación. "Membrana semipermeable" es una membrana que permite que ciertas moléculas o iones la atraviesen.

10 "Presión osmótica" es la presión que debe aplicarse para impedir el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable desde una solución de menor concentración de soluto a una solución de mayor concentración de soluto.

15 La presión osmótica de una solución depende de la cantidad de partículas que contenga. Para una solución ideal, la presión osmótica es directamente proporcional a la molalidad. "Osmolalidad" es una medida de los moles (u osmoles) de solutos osmóticamente activos por kilogramo de disolvente, expresada como osmol/kg. La osmolalidad de una solución ideal de un compuesto no disociado es igual a la molalidad.

La osmolalidad se mide normalmente por la depresión del punto de congelación. Una solución acuosa de un osmol/kg tiene un punto de congelación de -1,858°C. A modo de ejemplo: una solución de 1 mol de, por ejemplo, azúcar en 1 kg de agua baja el punto de congelación con 1,858°C mientras que la depresión del punto de congelación se obtendrá con 0,5 mol en 1 kg de agua.

20 "Osmolaridad" es una medida de los osmopes de soluto por litro de solución.

La "presión osmótica" puede calcularse a partir de la osmolalidad mediante la fórmula:

$$\pi(\text{bar}) = \text{osmolality} \left(\frac{\text{osmole}}{\text{L}} \right) \times R \times T(\text{K})$$

25 en donde R es la constante de los gases (8,3144621 L bar K⁻¹ mol⁻¹).

"Acuaporina", tal como se utiliza en la presente, se refiere a proteínas selectivas de canales de agua, incluidas AqpZ y SoPIP2;1 preparadas según los métodos descritos por Maria Karlsson et al. (FEBS Letters 537 (2003) 68-72) o como se describe en Jensen et al. US 2012/0080377 A1.

30 "Asolectina", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una fracción de lecitina de soja [IV-S] que es un producto fosfolipídico altamente purificado que contiene lecitina, cefalina, fosfátidos de inositol y aceite de soja (sinónimo: azolectina).

35 "Copolímero en bloque", tal como se utiliza en la presente, se refiere a copolímeros di- y tri-bloque formadores de membranas o vesículas que tienen bloques hidrófobos (A o C) e hidrófobos (B); los copolímeros dibloque son del tipo A-B o C-B capaces de formar bicapas y los copolímeros tribloque son del tipo A-B-A o A-B-C que forman monocapas por autoensamblaje, donde todas las membranas tienen la capa hidrófoba en el centro. Ejemplos de copolímeros dibloque útiles y ejemplos de copolímeros tribloque útiles se divultan en la patente estadounidense nº 5,364,633 y en los siguientes (todos del proveedor Polymer Source):

Especies	Fórmula	$n_{(\text{hidrófobo})}$	$n_{(\text{hidrófilo})}$
P7258	EO ₄₈ DMS ₇₀	70	48
P5809	EO ₁₅ BO ₁₆	15	16
P8365	EO ₂₅ DMS ₈	8	25
P7259	EO ₄₈ DMS ₁₄	14	48
P7261	EO ₁₁₄ DMS ₁₄	14	114

Especies	Fórmula	η (hidrófobo)	η (hidrófilo)
P3691B	MOXA ₆ DMS ₃₅ MOXA ₆	35	12
P8061	MOXA ₁₅ DMS ₆₇ MOXA ₁₅	67	30
P9548	MOXA ₁₅ DMS ₁₁₉ MOXA ₁₅	119	30

donde EO-bloque-DMS-bloque representa poli(dimetilsiloxano-bloque-óxido de etileno-bloque), EO-bloque-BO-bloque representa poli(óxido de butileno-bloque-óxido de etileno-bloque), y MOXA-bloque-DMS-bloque-MOXA-bloque representa poli(2-metil-oxazolina-bloque-dimetilsiloxano-bloque-2-metiloxazolina).

- 5 "Membranas de película delgada compuesta" o (TFC), tal como se utiliza en la presente, se refiere a una capa activa de membrana de película delgada que tiene un componente adicional de acuaporina, dicha capa se prepara utilizando un reactante de amina, preferentemente una amina aromática, como una diamina o triamina, por ej. p. ej. 1,3-diaminobenceno (m-fenilendiamina > 99%, p. ej. tal como se adquiere en Sigma-Aldrich) en una solución acuosa, y un reactante de haluro de acilo, como un cloruro de di-o triácido, preferentemente un haluro de acilo aromático, p. ej. cloruro de benceno-1,3,5-tricarbonilo (Nº CAS 84270-84-8, cloruro de trimesoilo (TMC), 98%, por ejemplo, tal como se adquiere en Sigma-Aldrich) disuelto en un disolvente orgánico en el que se combinan dichos reactivos en una reacción de polimerización interfacial, consultar US 4,277,344 que describe en detalle la formación de una película fina de poliamida formada en la superficie de un soporte de membrana poroso, por ejemplo, una membrana de polietersulfona. Más concretamente, el cloruro de benceno-1,3,5-tricarbonilo puede disolverse en un disolvente, como un hidrocarburo C6 - C12 que incluya hexano (>99,9%, Fisher Chemicals), heptano, octano, nonano, decano, etc. (hidrocarburos de cadena recta o ramificada) u otro disolvente de hidrocarburos poco aromáticos, por ejemplo, Isopar™ G Fluid, que se produce a partir de materias primas derivadas del petróleo tratadas con hidrógeno en presencia de un catalizador para producir un fluido de bajo olor cuyos componentes principales incluyen isoalcanos. Fluido Isopar™ G: Nombre químico: Hidrocarburos, C10-C12, isoalcanos, < 2% aromáticos; Nº CAS 64742-48-9 nombre químico Nafta (petróleo), fracción pesada tratada con hidrógeno (de ExxonMobil Chemical). Las alternativas al reactivo 1,3-diaminobenceno incluyen diaminas como la hexametilendiamina, etc., y las alternativas al reactivo cloruro de benceno-1,3,5-tricarbonilo incluyen un cloruro de diaácido, cloruro de adipilo, etc., como se conoce en la técnica. Para que la capa activa sea una capa compuesta de película fina, se añade a las soluciones reactivas un componente adicional, en la presente los canales de agua de acuaporina, que facilitan el transporte de agua, antes de que tenga lugar la polimerización interfacial. Dicho componente puede participar o no en la reacción, pero preferiblemente es inerte a la misma y queda inmovilizado en la fina película formada. En la presente, los canales de agua de la acuaporina están contenidos preferentemente en vesículas, como proteoliposomas y proteopolimerosomas, formados a partir de compuestos anfílicos.
- 10 20 25 30 35 40 45 50
- "Los proteoliposomas", tal como se utilizan en la presente, son vesículas que suelen tener una relación lípido/proteína (LPR calculada en base molar) de entre 25 y 500, como por ejemplo de entre 100 y 200 aproximadamente.
- "Los proteopolimerosomas", tal como se utilizan en la presente, son vesículas que suelen tener una relación polímero/proteína (POPR calculada sobre una base molar) de entre 25 y 500, como por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 cuando se utiliza un copolímero tribloque y una relación polímero/proteína de entre 25 y 500, como por ejemplo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 cuando se utiliza un copolímero dibloque. "Membrana de acuaporinas", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una membrana que comprende una capa activa con canales de agua de acuaporinas inmovilizados y una capa de soporte. En dicha membrana de acuaporina, los canales de agua de acuaporina están inmovilizados o más o menos incrustados o parcialmente incrustados en o incluso apoyados en o sobre dicha capa activa. Dicha capa activa se crea preferentemente en estrecho contacto con una capa de soporte, como una membrana de soporte típica de polisulfona o poliéster sulfona.
- En una realización, la membrana comprende una capa activa que es una capa compuesta de película fina (TFC) que comprende canales de agua de acuaporina.
- La formación de una capa de separación en forma de capa de película fina, como se conoce en la técnica, sobre la superficie de una membrana de soporte (lámina plana o fibra hueca) produce cambios en el mecanismo de transporte de agua. En lugar de que el transporte de agua tenga lugar por difusión normal a través de los poros de la membrana de soporte, se produce otro tipo de transporte de agua a través de la capa de película fina, como se conoce en este tipo de membranas de ósmosis inversa, en las que la permeabilidad de la membrana es limitada. La naturaleza no porosa de la capa separadora de película fina hace que el transporte

de agua requiera una "difusión saltatoria" como la descrita en Kotelyanskii et al. 1998. Así, la modificación de las membranas de agua mediante una película fina se ha utilizado principalmente en la ósmosis inversa, en la que se requiere una presión hidrostática para forzar el paso del agua a través de la membrana, y la ventaja obtenida reside en la mejora de la separación de los solutos no deseados en el agua a filtrar. Estas membranas convencionales para ósmosis inversa tienen efectivamente capas no porosas de 100-200 nm de espesor soportadas por un material poroso. La permeación del agua en estas membranas se produce como un proceso de difusión a través de la capa no porosa establecida mediante la aparición y desaparición de espacios intersticiales. La capa activa utilizada en los sistemas en la presente se mejora aún más en relación con las membranas de película fina de la técnica anterior al tener canales de agua de acuaporina incorporados en la capa de película fina convirtiéndola en una capa compuesta de película fina (TFC). La incorporación de acuaporinas tiene la ventaja añadida de proporcionar un transporte selectivo de agua a través de sus poros que tienen un diámetro de sólo 2,4 Å en su paso más estrecho (poro AqpZ, consultar Wang et al. 2005) donde se produce un eficaz transporte de agua en lima.

En otra realización, los canales de agua de acuaporina se incorporan en vesículas antes de su incorporación a la capa de TFC. En otra realización, las vesículas a las que se incorporan los canales de agua de la acuaporina son liposomas o polimersomas. En otra realización, los liposomas se preparan a partir de lípidos como DPhPC, DOPC, lípidos mixtos de soja, asolectina o lípidos mixtos de *E. coli*. En otra realización, los polimersomas comprenden copolímeros tribloque del tipo hidrófilo-hidrófobo-hidrófilo (A-B-A o A-B-C) o copolímeros dibloque del tipo hidrófilo-hidrófobo (A-B).

Dichos canales de agua de acuaporina son preferentemente canales AqpZ, pero, en principio, todas las acuaporinas selectivas de agua, por ejemplo, como la acuaporina Z (AqpZ), Aqp1, GlpF o SoPIP2;1, son útiles en la invención. En otra realización, los canales de agua de acuaporina son canales AqpZ o canales de agua SoPIP2;1.

En otra realización, la capa TFC se forma mediante la polimerización interfacial de una solución acuosa de una di- o triamina con una solución de di- o triacil haluro en un disolvente orgánico, y en la que las vesículas del canal de agua de la acuaporina se incorporan a dicha solución acuosa.

La membrana puede fabricarse según lo descrito por Zhao, Y. et al (2012).

"Celda de flujo", tal como se utiliza en la presente, representa un módulo de filtro (o membrana) con un compartimento de alimentación y un compartimento de no alimentación. La celda de flujo puede estar adaptada para la ósmosis inversa, por ejemplo, con una entrada para la solución de alimentación y una salida para el permeado, o bien puede estar adaptada para la ósmosis inversa, en la que una entrada y una salida para la solución de alimentación están instaladas en un lado de la celda para permitir la comunicación fluida con la membrana, y una entrada y una salida para la solución de extracción están instaladas en el lado opuesto de la celda para permitir la comunicación fluida con el lado opuesto de la membrana. Algunos ejemplos de celdas de flujo útiles son las siguientes de Sterlitech Corp, WA, EE.UU. (<http://www.sterlitech.com>):

celda FO: CF042-FO (Delrin acetal o acrílico)

celda RO: CF042 Celda de flujo cruzado

Las membranas de tamaño 5,5 cm x 11cm encajan en las cubetas CF042.

celda FO/RO: SEPA CF II

Esta celda puede tener una parte superior RO o una parte superior FO. Las membranas de tamaño 13,5 cm x 19 cm caben en la celda SEPA CF II.

"Agua subterránea deteriorada" se utiliza en la presente como sinónimo de los términos "agua subterránea contaminada" y "agua subterránea contaminada", términos todos ellos bien conocidos por el experto en la materia.

Limpieza de la membrana en los sistemas

El ensuciamiento de las membranas puede provocar una disminución del flujo y afectar a la calidad del proceso de extracción de agua. El grado de ensuciamiento puede controlarse, por ejemplo, midiendo la disminución del flujo determinada por los caudales de las soluciones de alimentación y extracción en puntos específicos del sistema de extracción de agua. Los sistemas de extracción de agua también pueden incluir medios para fines de mantenimiento, como medios para introducir aire o una solución limpiadora o para utilizar técnicas de limpieza físicas y/o químicas. Los métodos físicos para limpiar la membrana del sistema de extracción de agua incluyen el lavado hacia delante y hacia atrás, el retrolavado, el lavado con aire (también llamado lavado con aire) y la limpieza con bolas de esponja (Al-Amoudi 2007). En una realización, el sistema de extracción de agua puede limpiarse introduciendo burbujas en la solución limpiadora para la limpieza por aire.

Con respecto a la limpieza química, Al-Amoudi et al. (2007) ofrece una visión general de los sistemas de limpieza de las membranas de nanofiltración y Porcelli et al. (2010) ofrece una revisión de la limpieza química de las membranas de agua potable. Un ejemplo de reactivo de limpieza es el ácido cítrico que puede proporcionar tampón y tiene capacidad quelante. Además, el ácido cítrico puede interrumpir la formación de biopelículas al eliminar los minerales de las capas incrustantes. Un segundo ejemplo de reactivo de limpieza es el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) que proporciona capacidad de quelación para metales como el calcio y minerales dispersos en general.

Condiciones de funcionamiento robustas

El proceso de extracción de agua de la invención es útil en condiciones variadas de pH y temperatura debido a la robustez de la membrana de acuaporina, que puede tolerar valores de pH tan bajos como 2 y tan altos como 11 y temperaturas tan altas como 65°C y tan bajas como 10°C. El flujo de agua se reduce reversiblemente durante valores de pH y temperatura de alimentación muy altos y muy bajos, de modo que la membrana recupera su elevado rendimiento inicial, véanse las tablas siguientes Resultados de los experimentos de FO utilizando la membrana TFC-AqpZ en una celda CF042 a pH de alimentación alto y bajo:

15

Anfífilos	n	J_w (L/m ² h)	J_s (g/m ² h)	J_s / J_w	R_{Ca} (%)
P8061 - pH 6,3	14	12,60 ± 1,21	3,88 ± 0,83	0,31	99,80 ± 0,22
P8061 - pH 2,0	3	5,60 ± 0,79	-	-	-
P8061 corrida de nuevo a pH de 6,3	3	12,22 ± 0,95	4,32 ± 0,26	0,35	99,71 ± 0,19
P8061 - pH 11,0	3	7,44 ± 0,57	-	-	-
P8061 corrida de nuevo a pH de 6,3	3	11,49 ± 2,42	4,17 ± 0,49	0,36	99,55 ± 0,16

Los resultados de la tabla anterior muestran claramente que el sistema de FO es sensible y tolerante al pH y que el rendimiento de la membrana medido por el flujo de agua (J_w), el flujo inverso de sal (J_s) y el rechazo de calceína (R_{Ca}) es reversible a pH neutro. Los valores J_s/J_w calculados se basan en los valores medios y, en general, muestran un rendimiento coherente de la membrana en todos los valores de pH probados. Por lo tanto, es otro propósito de la invención proporcionar un proceso de extracción de agua que tenga un rendimiento estable en el intervalo de pH de aproximadamente pH 2 a aproximadamente pH 11, tal como se define por los valores J_s/J_w . En un aspecto especial, la invención proporciona un proceso de extracción de agua adecuado para su uso en un proceso de pH bajo, como un proceso de ósmosis directa de pH bajo, como un proceso a un pH inferior a 6, 5, 4 ó 3. En otro aspecto especial, la invención proporciona un proceso de extracción de agua para su uso en un proceso de pH elevado, como un proceso de ósmosis directa de pH elevado, como un proceso a un pH superior a 8, 9, 10 u 11.

20

Además, el proceso de extracción de agua de la invención es tolerante al calor. Sin embargo, se comprobó que el funcionamiento tanto a 10°C como a 65°C repercute en el rendimiento de la FO. A 65°C, los flujos de agua elevados van acompañados de valores de flujo de sal inversos más altos. El funcionamiento a 10°C da como resultado un menor flujo de agua y una alta retención. El funcionamiento a 50°C obtiene flujos de agua y valores de rechazo de sales comparables a los estándares de rendimiento del sistema de referencia a 22°C para una membrana TFC-acuporina que utiliza P8061 como material anfílico formador de vesículas (anfílico) y en un sistema en el que la solución de alimentación contiene calceína disuelta como material de trazado. Por último, se comprobó que la exposición de la membrana a 10°C y 65°C durante unos 1200 minutos no causaba ningún daño a la membrana y que el funcionamiento sucesivo estándar FO del sistema no se veía influido negativamente. Los resultados se proporcionan en la siguiente tabla:

25

Resultados de los experimentos de FO utilizando la membrana TFC-AqpZ en una celda CF042 a temperaturas de alimentación altas y bajas:

30

35

40

Anfífilo	n	J_w (L/m ² h)	J_s (g/m ² h)	J_s / J_w	R_{ca} (%)
P8061 Referencia - 22 °C	14	12,60 ± 1,21	3,88 ± 0,83	0,31	99,80 ± 0,22
P8061 - 65°C	3	22,09 ± 3,93	7,49 ± 3,4	0,33	99,75 ± 0,29
P8061 corrida de nuevo a - 22°C	1	11,55	4,08	0,35	99,81
P8061 - 50°C	3	20,16 ± 6,20	3,67 ± 2,41	0,18	99,92 ± 0,06
P8061 Re-run - 22°C	1	12,37	2,43	0,36	99,70
P8061 - 10°C	3	7,02 ± 0,16	2,43 ± 0,89	0,34	99,95 ± 0,02
P8061 Re-run - 22°C	1	13,16	3,30	0,25	99,95

Los resultados de la tabla anterior muestran claramente que el sistema de FO es sensible y tolerante al calor y que el rendimiento de la membrana, medido por el flujo de agua (J_w), el flujo inverso de sal (J_s) y el rechazo de calceína (R_{ca}), es reversible a temperatura ambiente. Además, los valores calculados de J_s / J_w basados en los 5 valores medios de la tabla anterior muestran que el rendimiento de la membrana no se ve afectado por los cambios de temperatura en el intervalo de 10 a 65°C. Por lo tanto, es otro propósito de la invención proporcionar un proceso de extracción de agua que tenga un rendimiento estable en dicho intervalo de temperatura, tal como se define por los valores J_s / J_w . En un aspecto especial, la invención proporciona un proceso de extracción de agua para su uso en un proceso a alta temperatura, como un proceso de ósmosis directa a alta temperatura, 10 como un proceso de ósmosis directa a una temperatura superior a 30, 40, 50 o 60°C.

Sección experimental

Preparación de vesículas (membrana líquida):

Preparación de proteoliposomas de asolectina de 1mg/mL, y relación lípido-proteína (LPR) 200 utilizando AqpZ Mw 27233 según el siguiente protocolo:

1. Llene un vial de evaporación de vidrio de 50 mL con 5 mL de una solución culata de 2 mg/mL de asolectina (mW 786,11 g/mol, Sigma) en CHCl₃.
2. Evaporar el CHCl₃ utilizando un evaporador rotativo durante al menos 2 h hasta sequedad completa.
3. Añada 0,8 mL de solución amortiguadora (1,3% de octilglucósido (OG) en PBS pH 7,4) para rehidratar la película obtenida en el vial de evaporación en el paso 2.
4. Agite el vial a las máximas rpm en un agitador de plataforma (Heidolph agitador de plataforma orbital Unimax 2010 o equivalente) hasta que se disuelva el lípido.
5. Añada 1,73 mg de AqpZ en un tampón de proteínas que contenga Tris pH8, glucosa y OG, 10 mg/mL, y gire el vial durante 15 min a 200rpm, el AqpZ se preparará según la descripción anterior.
6. Añada lentamente 9,03 ml de PBS (pH 7,4 sin OG), y agite el vial durante 15 min a 200rpm.
7. Congele/descongele la solución/suspensión combinada en hielo seco/baño maría a 40 °C durante tres veces para eliminar posibles estructuras multilamelares.
8. Añada 250 mg de Biobeads hidratadas (SM2 de BioRad) y gire el vial durante 1h a 200rpm a 4°C para adsorber el detergente (OG).
9. Añada otros 250 mg de Biobeads hidratadas y gire el vial de 2 a 3 días a 200 rpm a 4°C.
10. A continuación, las Biobeads con OG adsorbida se eliminan pipeteando la suspensión.
11. Extrudir la suspensión obtenida durante unas 11 veces a través de un filtro de policarbonato de 200 nm utilizando una extrusora, por ejemplo desde al menos 1 vez y hasta unas 22 veces para obtener una suspensión de proteoliposomas uniforme en forma de suspensión de vesículas (una membrana líquida).

En lugar de utilizar BioBeads, el detergente puede eliminarse en una columna de resina típica, como una Amberlite XAD-2.

Protocolo para proteo-polimersomas de 1mg/ml, relación proteína/polímero (POPR) 50 Copolímeros tribloque a base de polioxazolina, Poli(2-metil oxazolina-b-dimetil siloxano-b-2-metil oxazolina), Moxa 30: DMS 67, Mw 7319 (P8061 adquirido a Polymer Source™, Quebec, Canadá), AqpZ Mw 27233

5 1. Llene un vial de evaporación de vidrio de 50 ml con 5 ml de una solución culata de 2 mg/ml de P8061 en CHCl3.

2. Evaporar el CHCl3 utilizando un evaporador rotativo durante al menos 2 h hasta sequedad completa.

10 3. Añada 3,0 mL de solución amortiguadora (1,3% de G.O.; 200mM de sacarosa; 10mM de Tris pH 8; 50mM de NaCl) para rehidratar la película obtenida en el vial de evaporación en el paso 2.

4. Agite el vial a 200 rpm en un agitador de plataforma (Heidolph agitador de plataforma orbital Unimax 2010 o equivalente) durante 3 horas para obtener la disolución del copolímero.

5. Añada 75 µl de AqpZ en un tampón de proteínas que contenga Tris, glucosa y OG, y gire el vial durante la noche a 200rpm y 4°C.

15 6. Añada 6,88 ml de tampón (10 mM Tris pH 8; 50 mM NaCl) lentamente mientras mezcla arriba y abajo con la pipeta.

7. Añada 180 mg de Biobeads hidratadas y gírelas durante 1 h a 200 rpm.

8. Añada 210 mg de Biobeads hidratadas y gírelas durante 1 h a 200 rpm.

9. Añada 240 mg de Biobeads hidratadas y gire el O.N. a 200 rpm a 4°C.

20 10. Añada 240 mg de Biobeads hidratadas y gire el O.N. a 200 rpm a 4°C.

11. A continuación, las Biobeads con OG adsorbida se eliminan pipeteando la suspensión.

12. Extrudir la suspensión durante unas 21 veces a través de un filtro de policarbonato de 200 nm utilizando una extrusora, por ejemplo desde al menos 1 vez y hasta unas 22 veces para obtener una suspensión uniforme de proteopolimersomas (vesículas).

25 Preparación de la capa activa de TFC:

Materiales:

Disolvente apolar: Hexano o un disolvente isoparafínico, como Isopar G, ExxonMobil

Químico

TMC: 1,2,5 Benzenetricarboniltricloruro de Aldrich 147532

30 MPD: m-Fenildiamina de Aldrich P23954

Vesículas: Proteopolimersomas o proteoliposomas preparados como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, utilizando p8061- MOXZDMSMOXZ (Poli(2-metiloxazolina-b-dimetilsiloxano-b-2-metiloxazolina) de Polymer Source Inc., Quebec, Canadá, con membrana de soporte AQPZ (POPR 50): MICROPES 1FPH o 2FPH fabricados por Membrana GmbH.

35 Polimerización interfacial:

La polimerización interfacial es una reacción de polimerización que tiene lugar en la interfase entre dos líquidos inmiscibles con diferentes monómeros disueltos. Aquí, el MPD se disuelve en agua y se añaden vesículas. La membrana porosa de soporte PES, por ejemplo una membrana MICROPES 1FPH o 2FPH de Membrana GmbH, se corta en forma rectangular, por ejemplo de 5,5 cm x 11 cm, 13,5 cm x 19 cm o 20 cm x 25 cm, y se empapa en la solución acuosa y la superficie se seca lo suficiente para tener una superficie seca con poros llenos de solución acuosa. El TMC se disuelve en un disolvente apolar (hexano o Isopar™) y se aplica a la superficie de la membrana de soporte empapada y semiseca. El MPD y el TMC reaccionan en la interfaz entre los dos líquidos y forman una red altamente reticulada de poliamida aromática. El TMC reacciona con el agua para dar un grupo ácido carboxílico y HCl, por lo que el TMC se descompone en la fase acuosa. El MPD reacciona fácilmente con el TMC, por lo que no difunde mucho en el disolvente apolar. La capa resultante es una película de poliamida aromática altamente reticulada incrustada en la superficie de la membrana de soporte

con un grosor aproximado de 100-700 nm. Las vesículas se inmovilizan al quedar atrapadas o incrustadas en la película de poliamida reticulada.

Ejemplo 1. Sistema de eliminación de la contaminación por boro en una fuente de agua dulce mediante FO y RO

- 5 La Fig. 4 muestra un sistema de extracción de agua con eliminación de boro utilizando una bomba Washguard SST (16) y una celda osmótica (Sterlitech CF042) para filtración por ósmosis inversa, en la que dicha celda contiene una membrana TFC-AqpZ de 5,7 cm x 11,3 cm preparada como se describe en la presente, y en la que una fuente de alimentación de agua dulce contaminada con boro creada disolviendo ácido bórico hasta aproximadamente 5 mg/L de B en agua del grifo con un contenido medio de 187 µg/L de B, 0,20 µg/L de As, 10 113 mg/L de Ca, pH=7,5 (fuente: HOFOR, Copenhague 2011) se filtra a través de dicha membrana durante el modo de funcionamiento de ósmosis inversa a una presión de 125 psi. El permeado resultante puede muestrearse para el análisis elemental del boro por ICP-MS, por ejemplo, según Nagaishi & Ishikawa (2009), lo que da un rango de rechazo calculado a partir de los datos analíticos obtenidos de entre un 45% y un 55% de rechazo aproximadamente, comparable a los resultados obtenidos por Kim et al. 2012.
- 15 La Fig. 2 muestra un sistema de extracción de agua con eliminación de boro utilizando la misma fuente de alimentación que en el experimento de ósmosis inversa anterior y una solución de extracción de 35 g/L de NaCl en agua del grifo (la misma fuente de agua del grifo que para la alimentación) en un circuito cerrado. El sistema FO utiliza una celda osmótica Sterlitech CF042P adaptada para el modo FO, donde dicha celda alberga una membrana TFC-AqpZ preparada como se describe en la presente, consultar la figura. El sistema de FO 20 funciona con velocidades de flujo en contracorriente de 50,03 ml/min, lo que corresponde a 0,85 cm/s, y se probaron tanto el lado activo de la membrana contra las soluciones de extracción como el lado activo de la membrana contra las de alimentación. Después de 1300 min de funcionamiento, se tomaron muestras para el análisis elemental de boro por ICP-MS de las soluciones de extracción, lo que dio un rango de rechazo 25 calculado a partir de los datos analíticos obtenidos de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 85%, lo que representa un potencial de mejora del rechazo durante la FO en comparación con los resultados publicados por Kim et al. 2012.

Resultados tabulados de 10 experimentos de FO con membranas que tienen un área activa de 8,5cm x 3,9cm preparadas como se ha descrito anteriormente y una solución de alimentación que comprende 5mg/mL de boro en forma de ácido bórico en agua del grifo ajustada frente a una solución de extracción de NaCl 2M:

- 30 Capa de membrana activa en el lado no alimentado (contra la solución de extracción) consultar Fig. 1C

Fecha y configuración	Jw/LMH 900min	Js/GMH 900min	B Rechazo en app. 1300 min
220812 AL-DS	11,83	1,99	62 %
300812 AL-DS	11,39	2,02	65 %
091012 AL-DS	9,1	1,64	74 %
101012 AL-DS	9,31	1,09	76 %
221012 AL-DS	10,54	5,66	53 %
Valor medio	10,43	2,48	66 %
Std	10 %	66 %	13 %

Capa de membrana activa en el lado de alimentación (contra la solución de alimentación) consultar Fig. 1C

Fecha y configuración	Jw/LMH 900min	Js/GMH 900min	B Rechazo en app. 1300 min
220812 AL-FS	12,07	3,41	64 %
091012 AL-FS	6,8	1,68	82 %

Fecha y configuración	Jw/LMH 900min	Js/GMH 900min	B Rechazo en app. 1300 min
101012 AL-FS	8,24	1,15	86 %
221012 AL-FS	9,19	1,75	77 %
Valor medio	9,08	1,9975	77 %
Std	21 %	42 %	11 %

En estos experimentos, la configuración de membrana de la Fig. 1B mostró un % de rechazo más elevado y, por lo tanto, resulta ventajosa.

5 Además, 5 experimentos de ósmosis inversa con capa de membrana activa en el lado de una solución de alimentación de 5mg/ml de boro como ácido bórico en agua del grifo, flujo de 0,25m/s y presión aplicada de 8,62barmostraron un valor medio de rechazo de boro del 50% \pm 8%.

Ejemplo 2. Sistema de eliminación de la contaminación por arsénico en una fuente de agua dulce mediante FO y RO

10 Se utilizó el mismo sistema de ósmosis inversa descrito en el ejemplo 1, salvo que una solución de alimentación creada artificialmente de 5 mg/L de As (ácido arsénico disuelto en agua MilliQ y ajustado a pH 9,5 mediante NaOH 1N) se filtra a través de dicha membrana durante el modo de funcionamiento de ósmosis inversa a una presión de 125 psi. El permeado resultante puede muestrearse para el análisis elemental de arsénico por ICP-MS, por ejemplo, como se describe en Grosser (2010), lo que da un rango de rechazo calculado a partir de los 15 datos analíticos obtenidos de aproximadamente un 100 % de rechazo.

Se utilizó el mismo sistema de FO descrito en el ejemplo 1, salvo que se utilizó una solución de alimentación de 5 mg/L de As en agua MilliQ, pH 9,5, y una solución de extracción de NaCl 2M en agua MilliQ. Tras 1300 min de funcionamiento, se tomaron muestras de las soluciones de extracción para el análisis elemental del arsénico por ICP-MS. Los resultados muestran que puede obtenerse un rechazo de arsénico calculado a partir de los 20 datos analíticos obtenidos de aproximadamente el 100% mediante filtración FO (tanto cuando se utiliza el lado activo de la membrana TFC contra la solución de extracción como cuando se utiliza el lado activo de la membrana TFC contra la solución de alimentación).

25 Resultados tabulados de 10 experimentos de FO con membranas que tienen un área activa de 8,5cm x 3,9cm preparadas como se ha descrito anteriormente y una solución de alimentación que comprende 5mg/L de arsénico en forma de As₂O₃ en agua miliQ ajustada a pH 9,5 frente a una solución de extracción de NaCl 2M:

Lado de la membrana activo contra no alimentado (extracción), consultar Fig. 1C

Fecha y configuración	Jw/LMH 900min	Js/GMH 900min	Como Rechazo en app. 1300 min
240812 AL-DS	11,5	4,69	103 %
161012 AL-DS	15,37	4,81	113 %
171012 AL-DS	15,01	7,61	98 %
241012 AL-DS	14,97	8,91	102 %
251012 AL-DS	13,01	4,94	94 %
Valor medio	13,97	6,192	102 %
Std	11 %	28 %	6 %

Capa de membrana activa contra la alimentación, consultar Fig. 1B

Fecha y configuración	Jw/LMH 900min	Js/GMH 900min	Como Rechazo ca 1300min
240812 AL-FS	10,81	5,81	102 %
161012 AL-FS	11,3	2,67	102 %
171012 AL-FS	14,28	4,01	102 %
241012 AL-FS	11,6	1,67	105 %
251012 AL-FS	11,6	2,31	95 %
Valor medio	11,92	3,294	101 %
Std	10 %	45 %	3 %

Además, se realizaron 5 experimentos de ósmosis inversa en los que el lado activo del mismo tipo de membrana se colocó contra la solución de alimentación que contenía 5mg/L de arsénico en forma de As_2O_3 en agua miliQ ajustada a pH 9,5, flujo de 0,25m/s y presión aplicada de 8,62bar. Estos experimentos mostraron sistemáticamente un valor medio de rechazo del arsénico del 98% \pm 1%.

Ejemplo 3. Sistema que comprende un módulo concentrador de FO, por ejemplo para péptidos.

Método:

10 El módulo FO se prepara siguiendo los siguientes pasos:

1. fijación hermética, por ejemplo, pegando con cola de silicona o de otro modo con abrazaderas, de una probeta de plástico (por ejemplo, de 1 cm de diámetro y similares en función del volumen que se vaya a concentrar) a una superficie de plexiglás con el correspondiente orificio de 0,5 cm² o 3,14 cm² de superficie, donde la solución de alimentación quedará expuesta a la membrana.

15 2. Inmediatamente debajo se pega un soporte de malla.

3. Se preparó una membrana TFC-AqpZ, como la preparada utilizando la membrana de soporte 1FPH y el copolímero anfifílico P8061 para los polimersomas, como se ha descrito anteriormente, en la que el lado activo de la parte superior se pega bajo el soporte o, alternativamente, se sujetó herméticamente con una junta tórica.

4. Opcionalmente, se puede pegar una junta de goma después de la membrana.

20 5. Puede añadirse una junta de goma adicional a modo de amortiguador cuando se ensamble la parte superior con la inferior, donde se colocan los tubos, véase la Fig. 7 u 8.

6. A continuación, el módulo se conecta a una bomba, como una bomba peristáltica en la que la solución de extracción se recircula a través del sistema, normalmente a una velocidad de flujo de 40 mL/min. Un gradiente osmótico creado al utilizar NaCl 2M en agua MilliQ como solución de extracción impulsa el movimiento del agua desde la solución de alimentación en la probeta hasta el extracción.

25 Detección del soluto de alimentación (péptido o proteína u otra muestra):

En este ejemplo, una solución concentrada de alimentación del péptido hecho a medida GGGSGAGKT (disponible en el laboratorio Caslo como sal de trifluoroacetato liofilizada, peso molecular medido por EM de 690,71, pureza del 98,87 %) o del aminoácido L-lisina (de Sigma Aldrich, peso molecular de 146,1 g/mol, pureza del 97 %)) se mezcló con volúmenes iguales del kit LavaPep (de gelcompany.com, el kit se une a los residuos de lisina en los péptidos y se utiliza en la presente de forma experimental también para detectar el aminoácido libre) y se incubó durante 1h en la oscuridad a temperatura ambiente. La detección de péptidos y L-lisina se realiza en QuBit con el ajuste "ssADN". Rango de detección del ssADN en el QuBit: excitación: 400-490 nm, 500-645 nm; emisión: 570-645 nm.

Generación de la curva estándar:

Se analiza el péptido/lisina en 6 concentraciones diferentes que van de 1000 a 1 µg/mL en un tampón de 9,3 x TES, siendo las concentraciones adecuadas debido a que el alimento se concentra unas 2 a 6 veces durante la concentración.

5 Cuantificación: 10 µL de solución concentrada (de 2 a 5 x conc.) + 90 µL de tampón 10 x para acabar en 9,3 x de tampón en la dilución + 100 µL de kit.

Rango de detección del kit LavaPep: excitación: 405 - 500 nm (verde 543, 532 nm, azul 488 nm, violeta 405 nm o UVA); emisión: máx. 610 nm (paso de banda o 560 paso largo) Excitación: 540 +-10 nm; emisión: 630 +-10 nm

10 La solución concentrada de alimentación del péptido/lisina se detecta y se mide como sigue:

1. Alimentación inicial: unos 50 µg/mL de péptido o lisina en 1 x tampón TES

2. Realice el ensayo

3. Recoger la solución concentrada

4. 10 µg/mL conc. péptido sol. + 90 µg/mL 10 x tampón + kit de 100 µg/mL

15 5. Incubación en la oscuridad durante 1 h a temperatura ambiente

6. Medir los recuentos de fluorescencia en QuBit

7. Leer la concentración a partir de la curva estándar

Soluciones:

20 Alimentación: 200 µg/mL de L-lisina (ejemplo de aminoácido), o 50 µg/mL - 500 µg/mL de péptido en tampón TES 1x, o 500 µg/mL de albúmina de suero bovino (BSA) utilizada como ejemplo de proteína en tampón PBS (0,303 Osm)

Estirar la solución: NaCl 2M (200 mL) en agua MilliQ

25 Kit de péptidos, proteínas y L-lisina: Kit LavaPep (compuesto fluorescente: epicoconona, se une a la lisina, y se utiliza para la cuantificación del residuo de lisina en el péptido). Preferiblemente, la lisina (y otros aminoácidos) puede cuantificarse mediante HPLC.

Los resultados de las concentraciones son los siguientes

Condiciones experimentales: Un experimento a gran escala utilizando 1 L de alimentación y 1 L de soluciones de extracción en las cámaras Sterlitech CF042

Alimentación: 200 µg/mL de L-lisina en tampón 1x

30 Retirar: 2M NaCl

Tiempo de funcionamiento: unos 1175 min

Concentración final La L-lisina se concentra unas 7 veces

Condiciones experimentales: Un experimento a gran escala como el anterior

Alimentación: 200 µg/mL de L-lisina en tampón 1x

35 Retirar: 2M NaCl

Tiempo de funcionamiento: unos 1175 min

Concentración final La L-lisina se concentra unas 6 veces

Condiciones experimentales: pequeña escala, 1 mL

Alimentación: 50, 200 o 500 µg/mL de GGGSGAGKT en tampón 1x

40 Retirar: 2M NaCl

Tiempo de funcionamiento: unos 1175 min

Los volúmenes y las concentraciones de péptidos se indican en la tabla siguiente:

Concentración del alimento, inicio [μ g/mL]	Subconcentración de volumen [veces]	Subconcentración de péptidos [veces]
50	2,3	1,9
200	5	6
500	4,3	4,8

Conclusión: los resultados muestran claramente que durante menos de 20 horas de funcionamiento de la ósmosis directa en el sistema, los solutos de L-lisina de alimentación pueden concentrarse hasta unas 6 ó 7 veces, y en el caso de las soluciones de péptidos de alimentación, éstas pueden concentrarse hasta 6 veces, concentrándose el volumen de alimentación en el mismo orden de magnitud.

Ejemplo 4. Tratamiento de la membrana con ácido cítrico

Las membranas se prepararon como se describe en la sección experimental anterior y se comprobó su solidez frente al tratamiento con ácido cítrico. Las membranas se sumergieron en una solución de ácido cítrico al 0,3 % y se dejaron en remojo durante 15 minutos (n=3). Antes y después del proceso de remojo, las membranas se hicieron funcionar en modo FO (con 5 μ M de calceína de alimentación y 2 M de NaCl como solución de extracción) en una celda de flujo CF042 durante 900 min.

Los resultados de las pruebas figuran en la tabla siguiente:

	J_w [L/m ² h]	$J_{s, total}$ [g/m ² h]	$R_{calceína}$ [%]
Antes del tratamiento (n=3)	10,33	2,26	99,94
Después del tratamiento (n=3)	11,43	3,40	99,76

donde J_w es el flujo de agua a través de la membrana,

$J_{s, total}$ es el flujo salino inverso a través de la membrana y

$R_{calceína}$ es el rechazo de la calceína.

Como puede verse en la tabla, el tratamiento no influye negativamente en el flujo de agua y el rechazo de calceína se mantiene a un nivel muy alto.

Ejemplo 5. Tratamiento de la membrana con EDTA

Las membranas se prepararon como se describe en la sección experimental anterior y se comprobó su solidez frente al tratamiento con EDTA. Las membranas se sumergieron en una solución de EDTA al 0,8 % y se dejaron en remojo durante 15 minutos (n=3).

Antes y después del proceso de remojo, las membranas se hicieron funcionar en modo FO (con 5 μ M de calceína de alimentación y 2 M de NaCl como solución de extracción) en una celda de flujo CF042 durante 900 min.

Los resultados de las pruebas figuran en la tabla siguiente:

	J_w [L/m ² h]	$J_{s, total}$ [g/m ² h]	$R_{calceína}$ [%]
Antes del tratamiento (n=3)	10,06	2,23	99,94
Después del tratamiento (n=3)	10,99	3,51	99,00

donde J_w es el flujo de agua a través de la membrana,

$J_{s, \text{total}}$ es el flujo salino inverso a través de la membrana y

R_{calceina} es el rechazo de la calceína.

- 5 Como puede verse en la tabla, el tratamiento no influye negativamente en el flujo de agua y el rechazo de calceína se mantiene a un nivel muy alto, lo que indica una membrana intacta.

Ejemplo 6. Sistema de extracción de agua para FDFO

En este ejemplo se probó el principio de la ósmosis directa extraída con fertilizante (FDFO) en un sistema de extracción de agua por ósmosis directa según la presente invención con el objetivo de estudiar los índices de rechazo de las sales nutritivas típicas de las plantas contenidas en el fertilizante y los valores de flujo de agua alcanzables.

Protocolo:

Se preparó una solución nutritiva concentrada de 66,62 g/L disolviendo en agua, por ejemplo agua del grifo o MilliQwater, un granulado NPK seco de Danish Agro con la siguiente composición: N total 14,0%, nitrato-N 5,7%, amonio-N 8,3%, fósforo (citrato y soluble en agua) 3,0%, potasio (soluble en agua) 15,0%, magnesio total 2,5%, azufre total 10,0% y boro total 0,02%.

La solución resultante puede utilizarse como fuente de extracción en un sistema combinado de FDFO/desalinización, véase la Fig. 3. Como alternativa, puede utilizarse una solución líquida concentrada comercial de nutrientes para plantas, Blomin (The Scotts Company (Nordic), Glostrup DK). Esta solución nutritiva consta de la siguiente composición y concentración de sales nutritivas: nitrógeno (N) - 4,4%; fósforo (P) - 0,9%; potasio (K) - 3,3%; boro (B) - 0,0002%; cobre (Cu) - 0,006%; hierro (Fe) - 0,02%; manganeso (Mn) - 0,008%; azufre (S) - 0,0003%; molibdeno (Mo) - 0,0002%; y zinc (Zn) - 0,004%.

Con referencia a la Fig. 3, el sistema comprende una fuente de alimentación de agua de mar (10), el agua se muestrea de Øresund cerca de la costa en el puerto de Tuborg, Copenhagen, dicha agua tiene una salinidad aproximada de unos 8,7 g/L; (13) es un contenido con la solución fertilizante concentrada preparada como se ha descrito anteriormente (opcionalmente equipado con un agitador magnético o similar); (1) es una celda de flujo Sterlitech CF042 con una membrana TFC-AqpZ (área activa 0,003315 m²) preparada como se describe en la sección experimental anterior utilizando copolímero P8061; (12) es un recipiente con la solución fertilizante parcialmente diluida que puede volver a circular para conseguir un mayor grado de dilución; (14) es el depósito adicional de agua dulce (puede utilizarse agua normal del grifo) para el ajuste final del grado de dilución de la solución fertilizante; (11) es la corriente de alimentación concentrada, por ejemplo agua de mar concentrada al alza; (15) es la solución fertilizante diluida lista para su uso. El sistema funcionará inicialmente durante unos 900 min y se espera que dé como resultado una solución nutritiva para plantas suficientemente diluida y lista para su uso o lista para su uso tras una dilución adicional, consultar Fig. 3 y explicaciones a la Fig. 3 en la presente.

Ejemplo 7. Un sistema de extracción de agua con separación de urea del permeado de ósmosis inversa en industrias lácteas

Con referencia a la Fig 4, el sistema comprende un tanque de alimentación (18) con agua de proceso láctea que tiene entre 45 y 75 mg/L de N total correspondiente a unos 110 mg/L de urea; (16) es una bomba; (17) es una válvula; (19) es el permeado y (20) es el tanque de permeado. El flujo desde la bomba (Washguard SST) a través de la celda de flujo Sterlitech CF042 y de vuelta a la válvula es un flujo presurizado de 125 psi y una velocidad de flujo transversal de 0,26 m/s; los flujos restantes no son flujos presurizados. Se espera que el contenido de urea en el permeado se reduzca al menos en un 50 %.

Con referencia a la Fig. 5, el sistema comprende una corriente de alimentación (21) que tiene la misma composición que la anterior en (18); (1) es la celda de flujo Sterlitech CF042P con la membrana de acuaporina (2) preparada como se describe en la sección experimental anterior; (22) es la corriente de alimentación concentrada; (23) es la solución de extracción concentrada; (8) la solución de extracción, e.g. 35g/L de NaCl en agua del grifo correspondiente a la salinidad típica del Kattegat, en comunicación fluida con la celda de flujo; (24) la solución de extracción diluida; (9) el sistema de recuperación de la solución de extracción; y (25) el agua producto desalinizada libre de solutos de la solución de extracción. Tanto la corriente de alimentación como la de extracción se bombean a través de la celda de flujo en contracorriente a una velocidad de flujo de 50,03 ml/min. Se espera que el rechazo de urea resultante en este sistema sea de alrededor del 75 %.

Ejemplo 8. Un sistema de extracción de agua para el almacenamiento de energía renovable

Este ejemplo muestra el uso del sistema de extracción de agua para almacenar energía procedente de fuentes renovables, como la energía de la luz solar, el viento, las mareas, las olas y el calor geotérmico (es decir, energía verde). Estas fuentes de energía suelen ser de naturaleza intermitente y existe una gran demanda de sistemas para almacenar dicha energía.

- 5 El almacenamiento de energía en forma de gradiente salino, tal y como se describe en este ejemplo, es comparable al proceso comúnmente utilizado, en el que el agua se bombea a un lugar de mayor nivel, como las montañas, durante el exceso de energía eléctrica. Cuando la demanda de energía eléctrica es superior a la capacidad de producción, se utiliza la energía potencial del agua para accionar una turbina. Mientras que esta tecnología conocida es fácil de aplicar en regiones montañosas, no puede aplicarse en zonas de baja cota 10 o en alta mar.

Con el sistema según este Ejemplo, la energía generada por los molinos de viento (mar adentro), la energía de las olas, las celdas solares o cualquier otra fuente de energía renovable puede almacenarse como gradientes de sal.

- 15 Con referencia a la Fig. 11, si la fuente de energía renovable produce más energía eléctrica de la que puede contracción la red, la energía puede utilizarse para concentrar una solución acuosa, como el agua de mar o incluso las aguas residuales mediante el proceso de ósmosis inversa. Todo lo que se necesita es un depósito para la solución salina (64) (que en su forma más simple podría ser el océano), un depósito para el agua desalada (63), una bomba de suministro a presión (16) accionada por la energía eléctrica sobrante y una celda 20 de flujo (1) con la membrana de ósmosis (2). El gradiente de presión obliga al agua dulce (agua de mar desalada) a ser presionada a través de la membrana, dejando tras de sí agua salada concentrada.

- 25 En ocasiones, cuando se necesita más energía eléctrica de la que puede generar la fuente de energía renovable, el proceso puede invertirse mediante el uso de la ósmosis retardada por presión (PRO). En este proceso, el gradiente de sal entre el lado de la solución salina (61) y el lado del agua desalada (62) genera una presión hidráulica sobre la membrana de ósmosis. Dado que la sal no puede atravesar la membrana, pero sí el agua, ésta atravesará la membrana hacia la salinidad más alta (mayor concentración de sal) y creará así una presión hidráulica, que podrá convertirse en energía eléctrica a través del generador (31). Dependiendo de la salinidad de la solución salina diluida despresurizada, la corriente puede volver (a través de 66) al depósito de solución salina (64) o salir del sistema. Una entrada (67) puede suministrar al sistema un aporte fresco de solución salina.

- 30 **Ejemplo 9.** Un sistema de extracción de agua para volver a extraer el agua de hemodiálisis de la solución de diálisis usada.

- Este ejemplo muestra el uso del sistema de extracción de agua de la invención para el tratamiento posterior de la solución de dializado, consultar Fig. 1. La solución de dializado es una solución acuosa diluida de iones 35 minerales y glucosa, que suele circular en contracorriente con la sangre de un paciente a través de un módulo de ultrafiltración de fibra hueca durante la hemodiálisis. Sam et al. (2006) divulga la composición y el uso clínico de los hemodializados. La solución de dializado mantendrá un gradiente de concentración suficiente a través 40 de una membrana de ultrafiltración con respecto a los solutos que deben eliminarse de la sangre, como la urea, los productos de degradación como el sulfato de indoxilo y el p-cresol, y el exceso de potasio y fósforo, y mantendrá así la eficacia de la diálisis. Para ello se necesitan grandes cantidades de agua ultrapura, es decir, unos 400 L de agua a la semana. Los sistemas de extracción de agua descritos en la presente son útiles en 45 sistemas de reutilización de esta agua ultrapura, como en un circuito cerrado en el que la solución de dializado usada (diluida), después de ser utilizada en hemodiálisis, por ejemplo, después de absorber materiales de desecho como la urea de la sangre al pasar por un filtro de hemodiálisis, puede funcionar como la solución de origen (7) al pasar por otro módulo de membrana, es decir, la celda de flujo (1) que contiene una membrana 50 de acuaporina, y en el que una solución de dializado fresca concentrada (líquido de diálisis) puede funcionar como la solución de extracción. En el mejor de los casos, el dializado concentrado puede diluirse lo suficiente como para ser utilizado directamente para la hemodiálisis continua. Esto podría lograrse aplicando una ligera presión en el lado de alimentación de la membrana que contiene la acuaporina (utilizando el concepto de ósmosis directa asistida). De este modo, sólo se extrae agua pura de la solución de dializado contaminada y usada, y esta agua pura extraída se utiliza como sustituto de los nuevos suplementos de agua ultrapura necesarios para la dilución del concentrado de dializado.

Una ventaja adicional se derivaría de que la solución de dializado utilizada se concentraría, lo que daría lugar a un menor volumen para la eliminación de residuos.

Referencias

- 55 Zhao, Y et al, Synthesis of robust and high-performance aquaporin-based biomimetic membranes by interfacial polymerization-membrane preparation and RO performance characterization, Journal of Membrane Science, Volúmenes 423-424, 15 de diciembre de 2012, Páginas 422-428.

Kim et al. Journal of Membrane Science 419-420 (2012) 42-48.

Branislav Petrushevski, Saroj Sharma, Jan C. Schippers (UNESCO-IHE), y Kathleen Shordt (IRC), Revisado por: Christine van Wijk (IRC). Arsénico en

5 Drinking WaterMarch 2007, IRC International Water and Sanitation Centre Nagaishi & Ishikawa (Geochemical Journal, Volumen 43, pp. 133 to 141, 2009)

Grosser, Z., 13 de octubre de 2010 (descargado de internet en 20130219): <url:
<http://www.watertechonline.com/articles/the-challenge-measure-arsenic-in-drinking-water>>

Hill & Taylor, 15 July - 19 July 2012, Use of Aquaporins to Achieve Needed Water Purity on the International Space Station for the Extravehicular Mobility Unit Space

10 Sistema de trajes. En: (CIEM) 42^a Conferencia Internacional sobre Sistemas Medioambientales, San Diego, California.

Al-Amoudi et al, Journal of Membrane Science 303 (2007) 4-28.

Porcelli et al, Separation and Purification Technology 71 (2010) 137-143

15 Achilli et al. Selección de soluciones de extracción de base inorgánica para aplicaciones de ósmosis directa. Journal of Membrane Science 364 (2010) 233-241

Phuntsho et al. A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions. Journal of Membrane Science 375 (2011) 172-181.

Sam et al. Composition and clinical use of hemodialysates. Hemodialysis International 2006;10: 15-28

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de extracción de agua para la concentración de solutos orgánicos, que comprende:

- a) un módulo de membrana (1) que comprende una membrana (2); dicha membrana comprende una capa compuesta de película fina de poliamida (3) que comprende canales de agua de acuaporina inmovilizadas y una capa de soporte (4), y dicha membrana tiene un lado de alimentación (5) y un lado de no alimentación (6), en el que el lado de no alimentación de la membrana funciona como lado extracción; y
- b) una solución fuente acuosa (7) en comunicación fluida con el lado de alimentación de la membrana, y
- c) una solución acuosa de extracción (8) en comunicación fluida con el lado extracción de la membrana, en la que la solución fuente acuosa comprende solutos orgánicos.

10 2. El proceso de extracción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa compuesta de película fina de poliamida es una película fina de amida aromática reticulada, en la que se incorporan vesículas de acuaporina, estando dichas vesículas formadas por autoensamblaje de lípidos anfifílicos o copolímeros en bloque en presencia de una suspensión de proteína de acuaporina.

15 3. El proceso de extracción de agua de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha capa compuesta de película fina de poliamida es una capa de amida aromática reticulada formada por polimerización interfacial, y dichas vesículas se forman a partir de una solución de lípidos anfifílicos o copolímeros tribloque.

4. El proceso de extracción de agua de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el lípido anfifílico es asolectina o un poli(2-metiloxazolina-b-dimethylsiloxano-b-2-metiloxazolina (PMOXAa-PDMSb-PMOXAx) copolímero.

20 5. El proceso de extracción de agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha acuaporina se selecciona entre una acuaporina vegetal, una acuaporina de mamífero y una acuaporina bacteriana.

6. El proceso de extracción de agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la acuaporina vegetal es SoPIP2; 1, la acuaporina de mamífero es Aqp1, o la acuaporina bacteriana es acuaporina-Z.

25 7. El proceso de extracción de agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha capa de soporte es una membrana de soporte de polisulfona o poliéster sulfona.

8. El proceso de extracción de agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para ósmosis directa (FO) dicho sistema comprende además:

d) una unidad de concentración de la solución de extracción (9).

30 9. El proceso del sistema de extracción de agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprende además medios para la regeneración o antiincrustante de dicha membrana, dichos medios comprenden un fluido de limpieza que tiene un pH de aproximadamente 2 a 11, dicho fluido de limpieza se selecciona entre una solución de un ácido orgánico, como el ácido cítrico, o un agente quelante, como el EDTA.

35 10. El proceso de extracción de agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los solutos orgánicos se seleccionan entre el grupo que comprende aminoácidos, péptidos y proteínas.

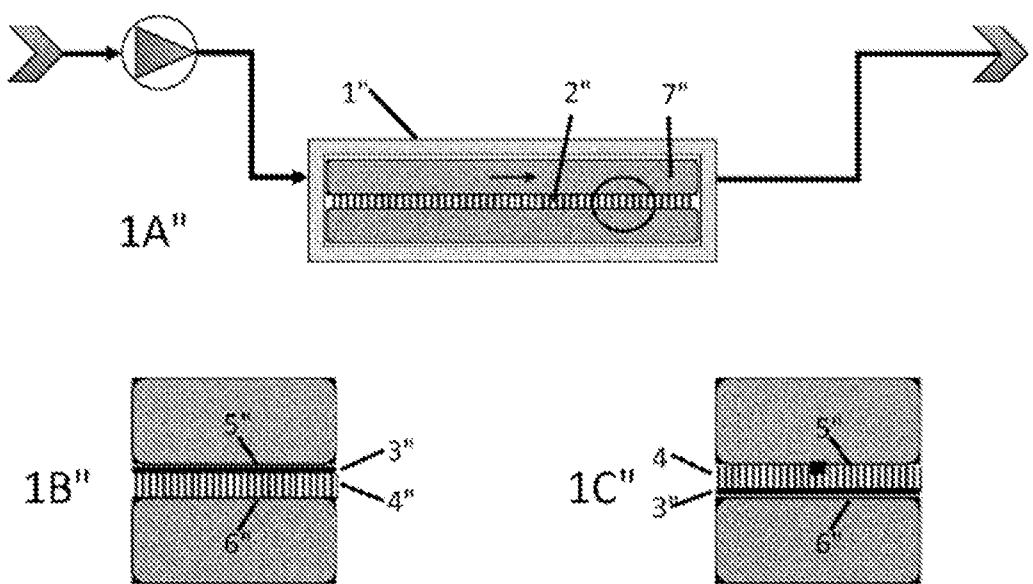


Fig. 1

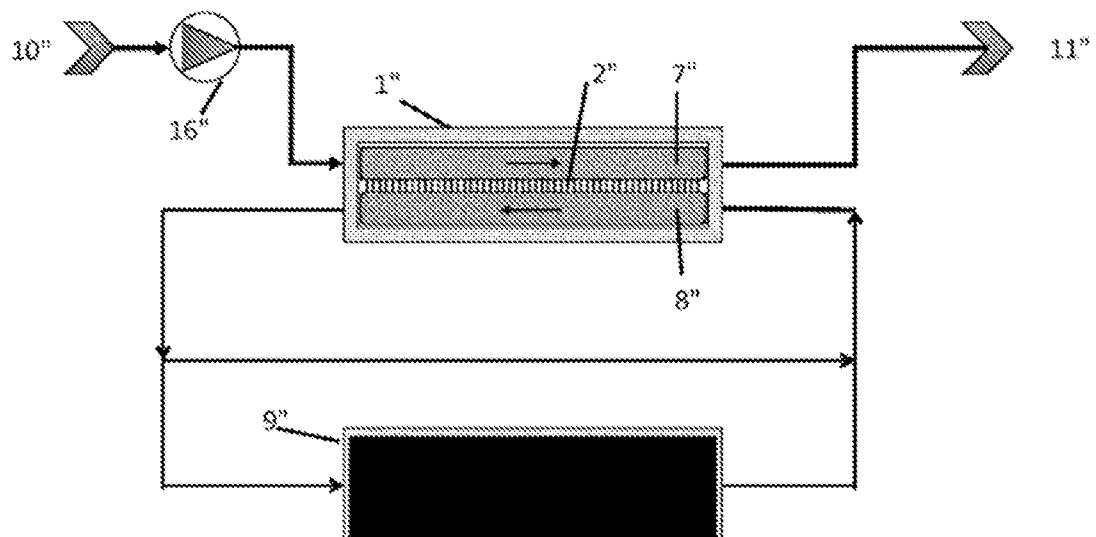


Fig. 2

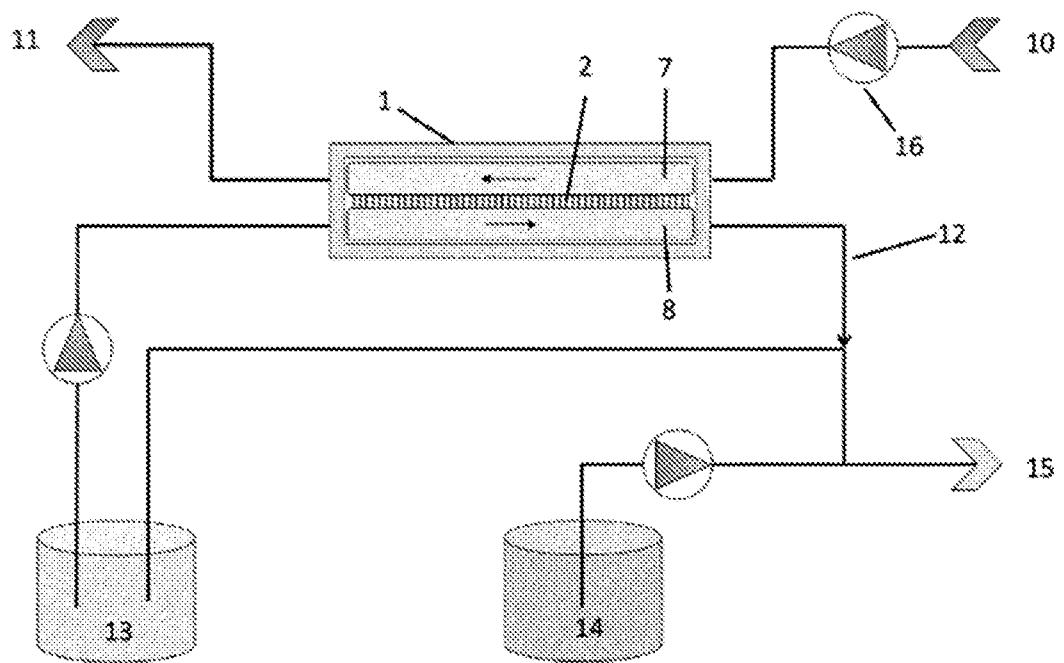


Fig. 3

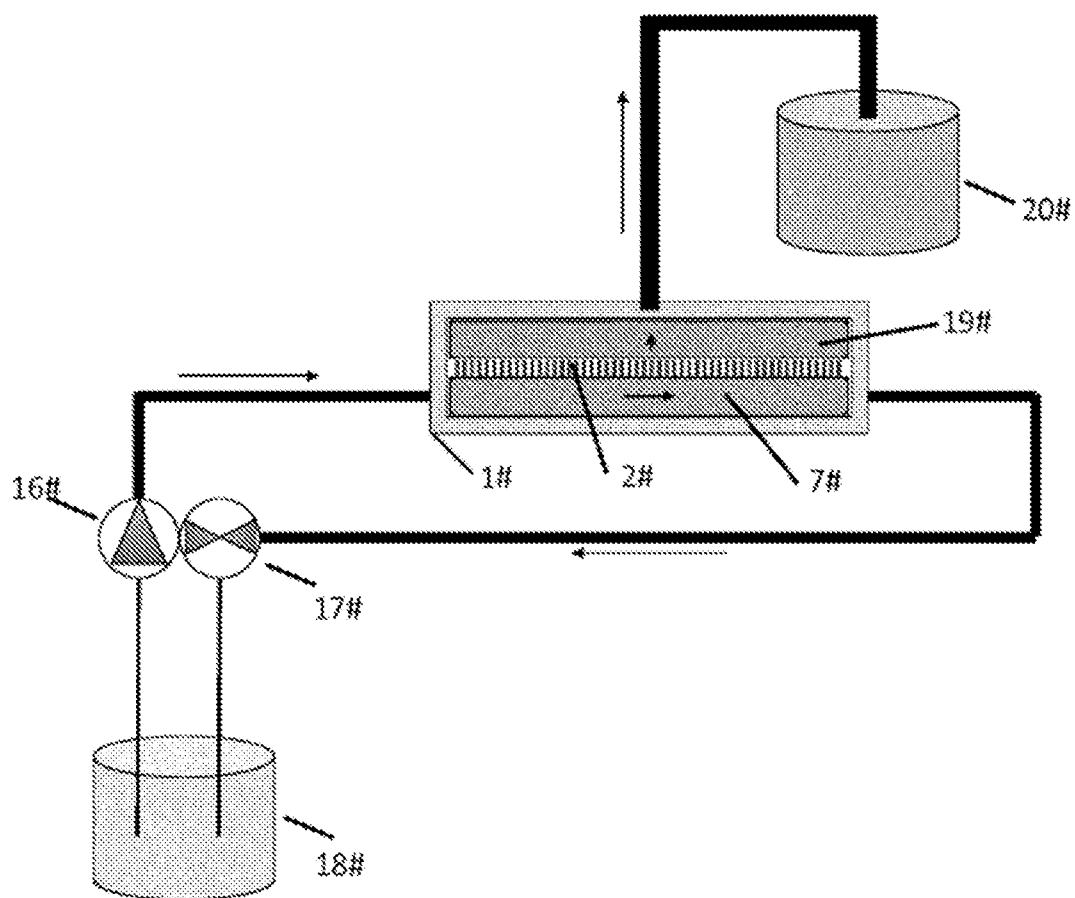


Fig. 4

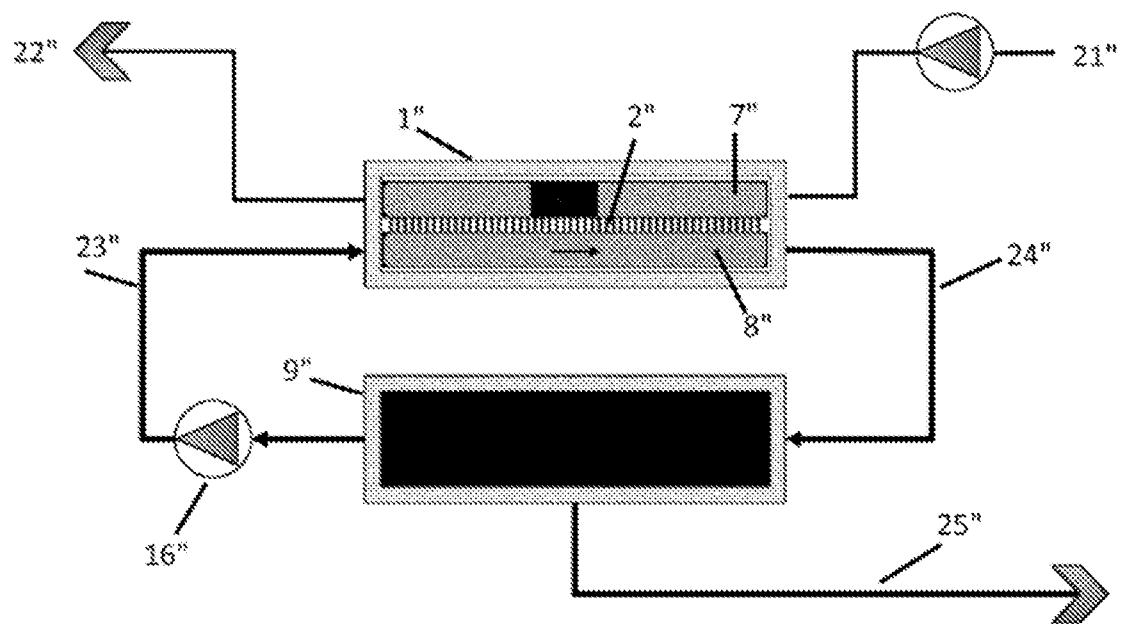


Fig. 5

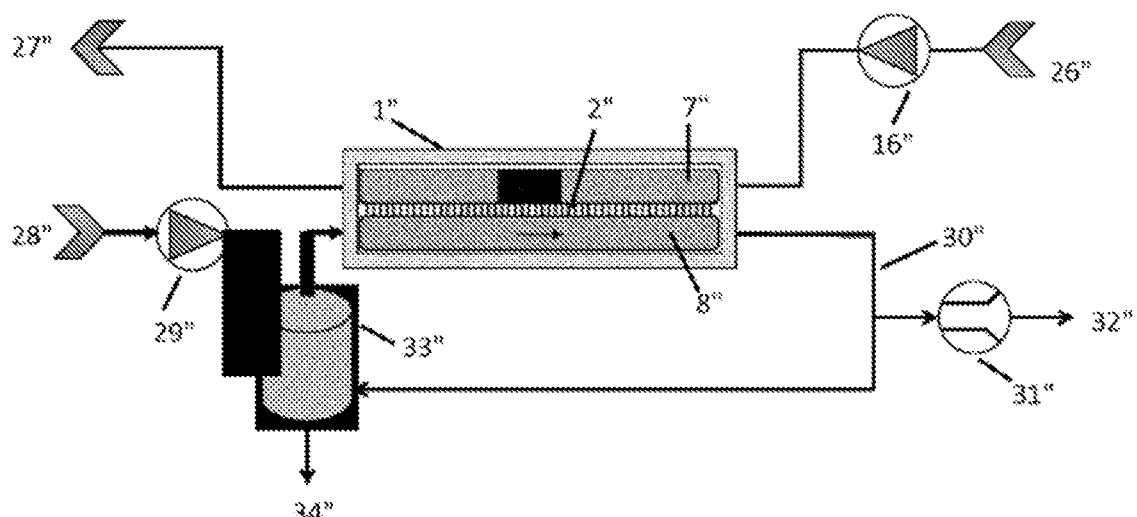


Fig. 6

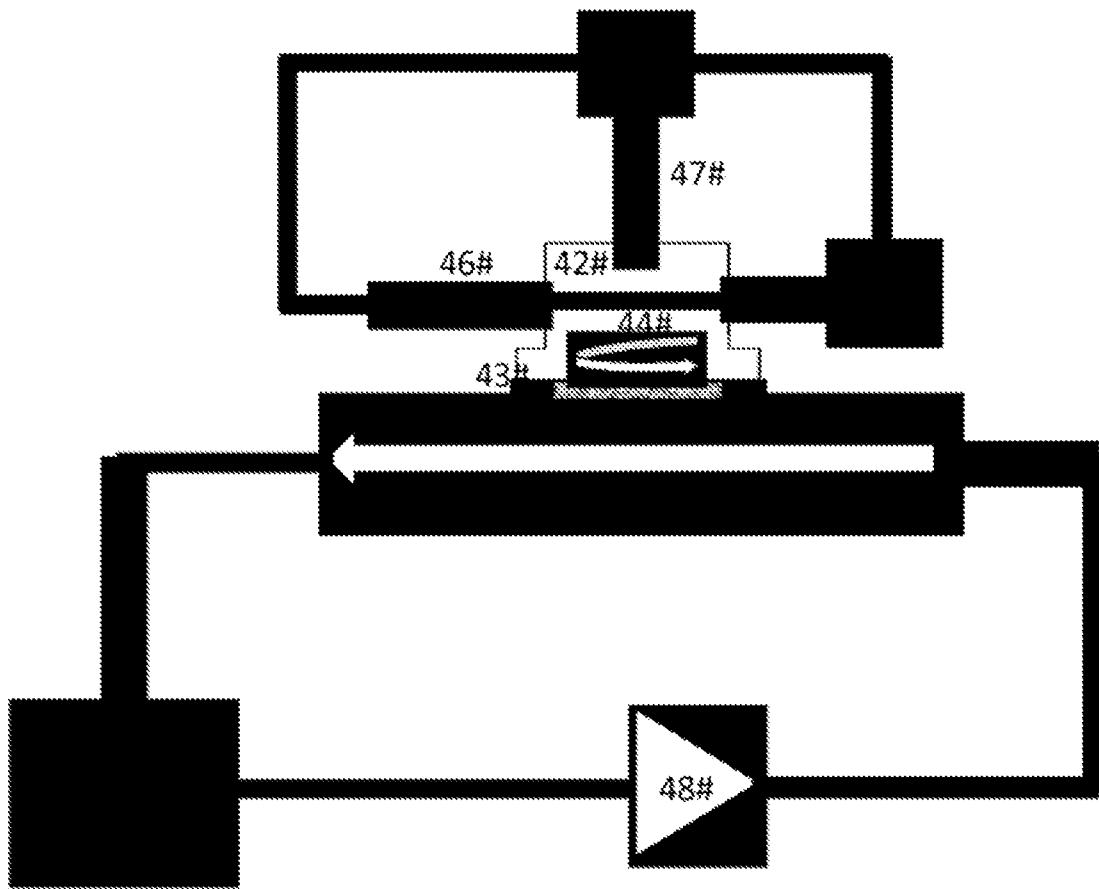


Fig. 7

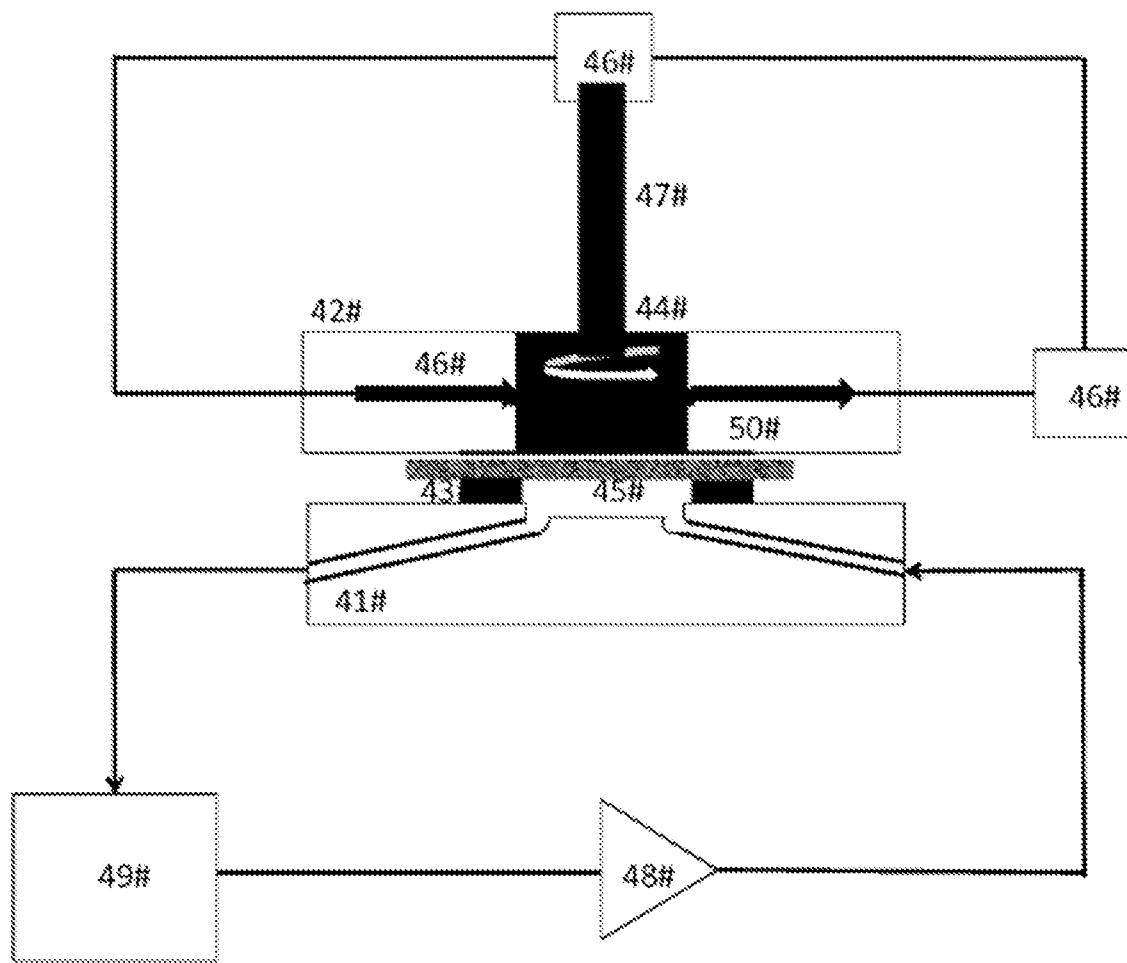


Fig. 8

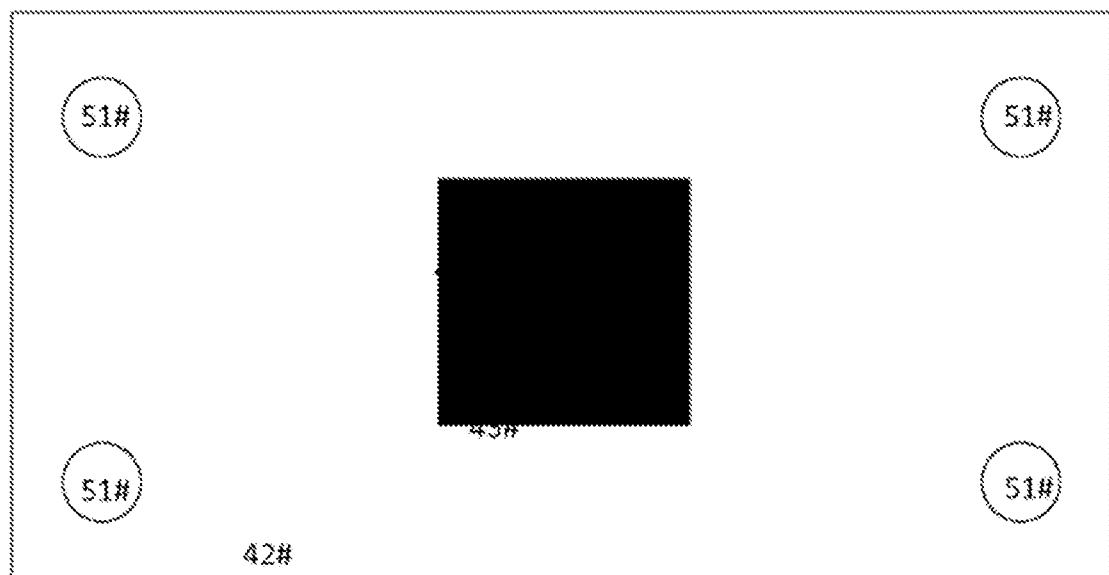


Fig. 9

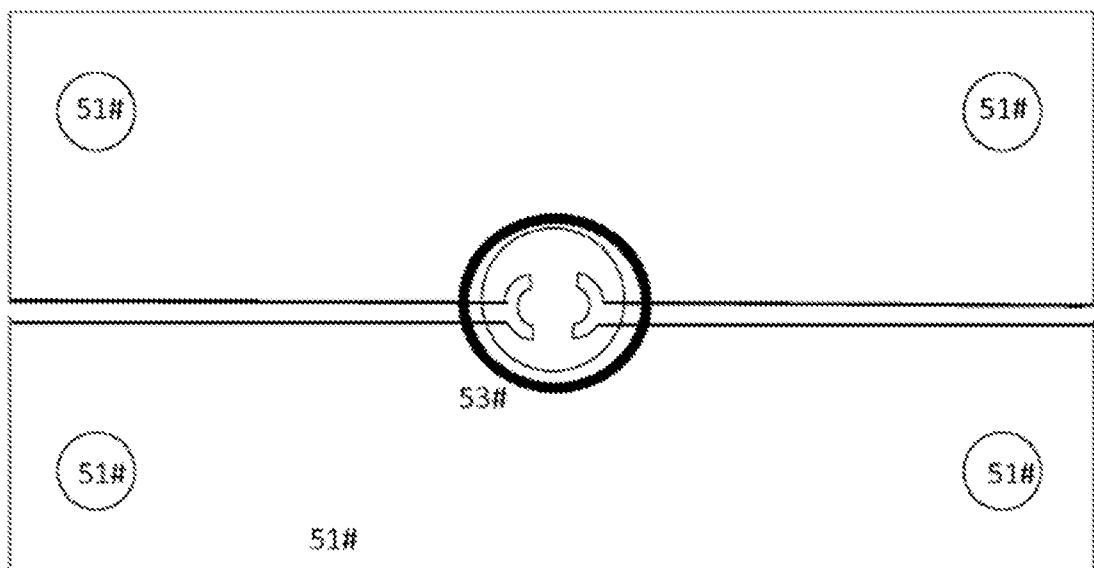


Fig. 10

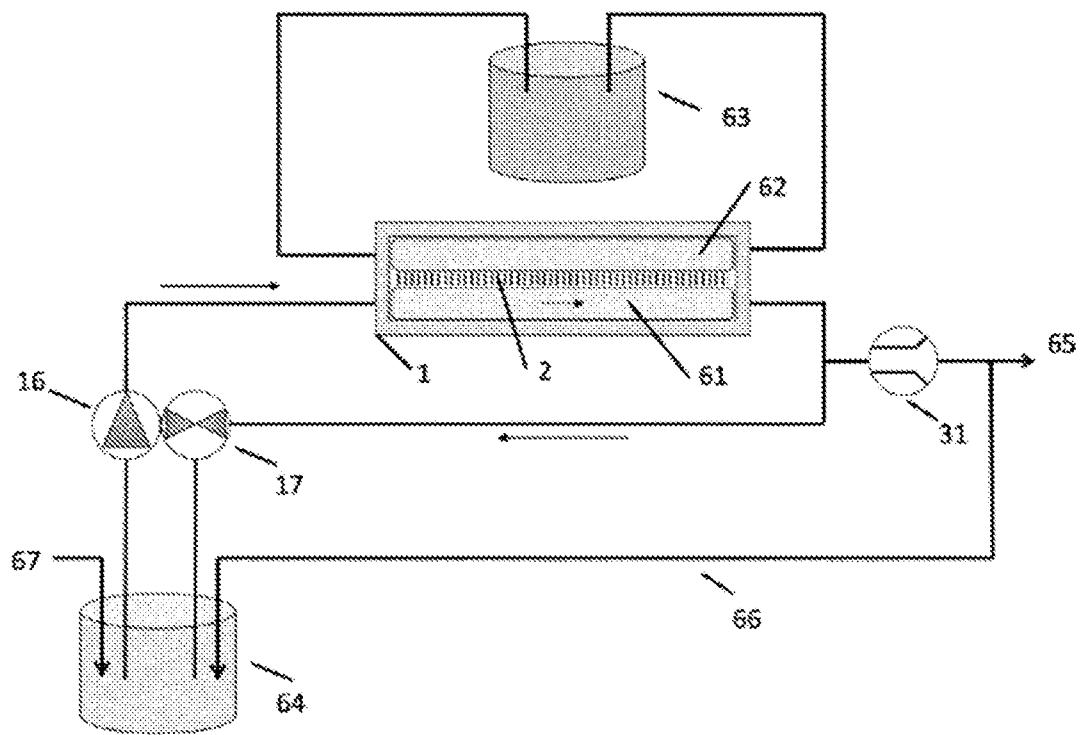


Fig. 11