

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 408**

51 Int. Cl.:

D21H 13/50 (2006.01)

D21H 15/02 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

D21H 13/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2006 E 12172630 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2530200**

54 Título: **Fabricación a gran escala de material nanoestructurado**

30 Prioridad:

01.09.2005 US 712847 P

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

08.06.2015

73 Titular/es:

**SELDON TECHNOLOGIES, INC (100.0%)
7 Everett Lane, Suite One
Windsor, VT 05089, US**

72 Inventor/es:

**COOPER, CHRISTOPHER H;
CUMMINGS, ALAN G y
STAROSTIN, MIKHAIL Y**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 537 408 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

Fabricación a gran escala de material nanoestructurado

5 La presente divulgación se refiere a un método eficaz para la fabricación de grandes cantidades de un material nanoestructurado que comprende nanotubos de carbono con o sin otros componentes, tales como fibras de vidrio. La presente divulgación se refiere, más particularmente, al método continuo, semi-continuo y por lotes de fabricación de material nanoestructurado que se basa en una técnica de filtración por presión diferencial.

10 La mayoría de los materiales bidimensionales, tales como bandas, láminas y artículos similares, tienen deficiencias inherentes a sus propiedades materiales. Si bien los metales y plásticos han sido durante mucho tiempo los favoritos debido a su amplia gama de versatilidad, para muchas aplicaciones materiales de mayor relación resistencia-peso, mayor conductividad, mayor superficie, mayor sostenibilidad y en general de mayor rendimiento son necesarios. Sin embargo, los materiales exóticos de peso ligero, de alta resistencia utilizados para limitarse a aplicaciones de alta tecnología, como la exploración espacial y la electrónica se están convirtiendo cada vez más importantes para las aplicaciones de masa en aplicaciones de mitigación balística (tales como chalecos antibalas), disipadores de calor, filtración de fluidos, separación de fluidos, electrodos de alto rendimiento para condensadores de baterías y pilas de combustible, carcasas de ordenador, carrocerías, alas de aviones, piezas de maquinaria, y muchas otras aplicaciones.

20 La capacidad de un material nanoestructurado, tal como aquellos que comprenden nanotubos de carbono, para tener una densidad de gama amplia, por ejemplo de 1 picogramo/cm³ a 20 g/cm³, permite que el material se adapte para una amplia variedad de aplicaciones. Ejemplos no limitantes de artículos fabricados a partir de material nanoestructurado como se describe en la presente memoria incluyen tejidos, laminas, alambres, soportes estructurales o membranas para la purificación de fluidos. Las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas asociadas con el nanotubo de carbono permiten además que los materiales nanoestructurados se utilicen en actuadores mecánicos de mayor rendimiento, disipadores de calor, conductores térmicos o electrodos.

25 Teniendo en cuenta la gran necesidad de materiales con estas características de rendimiento mejorado en muchas aplicaciones, existe la necesidad de métodos que produzcan estos materiales en grandes cantidades. En consecuencia, la presente divulgación se refiere a un método de fabricación de un material nanoestructurado de nanotubos de carbono en grandes cantidades, de tal manera que el producto resultante se pueda dimensionar para una variedad de aplicaciones, desde medios de filtro hasta tejidos para usos eléctricos o mecánicos.

35 SUMARIO DE LA INVENCION

La siguiente divulgación describe los métodos de producción a gran escala para la fabricación de grandes cantidades de material nanoestructurado, a escala macroscópica. Como se describe a continuación, el método puede ser un proceso continuo, o semi-continuo que se basa en la filtración por presión diferencial de un fluido portador que contiene nanotubos de carbono, con o sin otros componentes, incluyendo fibras, partículas, y similares.

40 La presente divulgación se refiere a un procedimiento continuo o semi-continuo de fabricación de un material nanoestructurado que comprende nanotubos de carbono, comprendiendo dicho método: proporcionar nanotubos de carbono que tienen al menos un grupo funcional unido a los mismos; suspender dichos nanotubos de carbono en un fluido portador para formar una mezcla; inducir dicha mezcla para que fluya a través de un sustrato poroso en movimiento que es permeable al fluido portador; y depositar dichos nanotubos de carbono de dicha mezcla sobre dicho sustrato para formar un material nanoestructurado. El método comprende típicamente suspender los nanotubos de carbono en un fluido portador para formar una mezcla, inducir la mezcla para que fluya a través de un sustrato que es permeable al fluido portador por filtración por presión diferencial, y depositar los nanotubos de carbono (y componentes opcionales, tales como fibras de vidrio), procedentes de la mezcla sobre el sustrato. El material nanoestructurado a gran escala es uno que tiene al menos una dimensión mayor que 1 cm.

45 La presente divulgación se refiere a un procedimiento continuo o semi-continuo para fabricar un material nanoestructurado que comprende nanotubos de carbono. En una realización, los nanotubos de carbono se depositan procedentes de la mezcla sobre un sustrato en movimiento para formar un material nanoestructurado que tiene una longitud mayor que 1 metro. Esta realización permite que se pueda formar material nanoestructurado muy grande, tal como un material que tiene al menos una dimensión mayor que 1 metro, por ejemplo una longitud de cientos o miles de metros, y hasta diez mil metros.

50 El método descrito en la presente memoria se puede utilizar para hacer una amplia variedad de nuevos productos, tales como material nanoestructurado, a escala macroscópica para el filtrado de fluidos. Este método se puede utilizar para depositar directamente un material nanoestructurado transparente sobre un sustrato que se convertirá en una parte integral del producto final. En una realización, este método se puede utilizar para depositar material nanoestructurado, a escala macroscópica en un medio de filtro, tal como un bloque de carbono poroso.

65

Aparte de la materia objeto descrita anteriormente, la presente divulgación incluye un número de otras características ejemplares tales como las explicadas en lo sucesivo. Se debe entender que tanto la descripción anterior como la siguiente descripción son solamente ejemplares.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras adjuntas se incorporan en, y constituyen una parte de la presente memoria descriptiva.

10 La Figura 1 es un esquema de un sistema para la producción continua de un material nanoestructurado de acuerdo con la presente divulgación.

La Figura 2 es un esquema de un sistema continuo de deposición por rotoformadores para la fabricación de un material nanoestructurado de acuerdo con la presente divulgación.

La Figura 3, proporcionada para fines de referencia, es un esquema de un sistema para la deposición directa de material nanoestructurado sobre un sustrato rígido para formar un producto transparente.

15 La Figura 4 es un esquema de un sistema de tipo de alambre continuo para fabricar un material nanoestructurado de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 A. Definiciones

Los siguientes términos o frases utilizados en la presente divulgación tienen los significados que se indican a continuación:

25 El término "fibra" o cualquier versión del mismo, se define como un material de alta relación de aspecto. Las fibras utilizadas en la presente divulgación pueden incluir materiales que consisten en uno o muchas composiciones diferentes.

30 El término "nanotubos" se refiere a una estructura molecular de forma tubular que tiene generalmente un diámetro medio en el intervalo inclusivo de 1-60 nm y una longitud media en el intervalo inclusivo de 0,1 μm a 250mm.

35 La frase "nanotubo de carbono" o cualquier versión de la misma se refiere a una estructura de forma tubular molecular compuesta principalmente de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal (una lámina de grafeno) que se cierra sobre sí misma para formar las paredes de un tubo cilíndrico transparente. Estas láminas tubulares pueden ocurrir ya sea solas (de pared única) o como muchas capas anidadas (de paredes múltiples) para formar la estructura cilíndrica.

40 La frase "nanotubos de carbono defectuosos" se refiere a nanotubos que contienen una distorsión de celosía en al menos un anillo de carbono en al menos una de las capas de la estructura tubular.

45 La frase "distorsión de celosía" significa cualquier distorsión de la celosía cristalina de átomos de nanotubos de carbono que forman la estructura de lámina tubular. Ejemplos no limitantes incluyen cualquier desplazamiento de los átomos debido a la deformación inelástica, o presencia de 5 o 7 miembros de anillos de carbono, o interacción química seguida por el cambio en la hibridación sp^2 de enlaces de átomos de carbono. Tales defectos o distorsiones pueden dar lugar a una curva natural en el nanotubo de carbono.

50 El término "cubierta", "revestimiento", o cualquier versión de los mismos, pretende significar una capa de revestimiento formada de partículas discretas, una capa contigua de material, o ambas. En otras palabras, mientras que es posible, no es necesario que el componente "revestido" contenga una capa de revestimiento continua para que sea considerada una superficie "revestida", sino simplemente que contenga un material que cubra una porción de la superficie.

55 La frase "grupo funcional" se define como cualquier grupo o átomo químico que proporciona un comportamiento específico. El término "funcionalizado" se define como la adición de un grupo o grupos funcionales a la superficie de los nanotubos y/o de la fibra adicional que pueden alterar las propiedades del nanotubo, como el potencial zeta.

El término "impregnado" se define como la presencia de otros átomos o grupos en el interior de los nanotubos. La frase "nanotubo de carbono lleno" se utiliza indistintamente con "nanotubo de carbono impregnado".

60 El término "dopado" se define como la inserción o la existencia de los átomos, distintos del carbono, en la celosía cristalina de los nanotubos.

El término "cargado" se define como la presencia de carga eléctrica no compensada, en o sobre la superficie de los nanotubos de carbono o en las fibras adicionales.

65

El término "irradiado/a" se define como el bombardeo de los nanotubos, las fibras, o ambos con partículas o fotones, tales como rayos X con niveles de energía suficientes para causar el cambio inelástico en la celosía cristalina de los nanotubos, fibras o ambos.

5 Los términos "fusionado", "fusión", o cualquier versión de la palabra "fusionar" se definen como la unión de nanotubos, fibras o combinaciones de los mismos, en su punto o puntos de contacto. Por ejemplo, dicha unión puede ser unión química de carbono-carbono, incluyendo hibridación sp^3 o unión química de carbono a otros átomos.

10 Los términos "interconectar", "interconectado/a", o cualquier versión de la palabra "conectar" se define como la conexión de los nanotubos y/u otras fibras en una estructura más amplia a través de fuerzas mecánicas, eléctricas o químicas. Por ejemplo, dicha conexión puede ser debido a la creación de una estructura de tipo nudo, entrelazada, grande que resiste la separación.

15 Los términos "tejida", "tejido" o cualquier versión de la palabra "tejer" se define como el entrelazamiento de los nanotubos y/u otras fibras en un material de mayor escala.

20 Las frases "nanoestructurada" y "escala nanoscópica" se refieren a una estructura o un material que posee componentes que tienen al menos una dimensión que es 100 nm o más pequeña. Una definición para nanoestructura se proporciona en la Física y Química de Materiales, Joel I. Gersten y Frederick W. Smith, Wiley editores, pág. 382-383, que se incorpora aquí como referencia a esta definición.

25 La frase "material nanoestructurado" se refiere a un material cuyos componentes tienen una disposición que tiene al menos una escala de longitud característica de 100 nanómetros o menos. La frase "escala de longitud característica" se refiere a una medida del tamaño de un patrón dentro de la disposición, tal como, pero no limitado al diámetro característico de los poros creados dentro de la estructura, la distancia intersticial entre las fibras o la distancia entre los cruces de fibras posteriores. Esta medición también se puede realizar a través de los métodos de matemáticas aplicadas tales como principio componente o análisis espectral que proporcionan información multi-escala caracterizando las escalas de longitud dentro del material.

30 El término "nanomalla" se refiere a un material nanoestructurado se ha definido anteriormente, y que es más poroso. Por ejemplo, en una realización, un material de nanomalla se utiliza generalmente como un medio de filtro, y por lo tanto, debe ser poroso o permeable al fluido que se pretende purificar.

35 Los términos "grande" o "macro", solo o en combinación con "escala" se refieren a materiales que comprenden un material nanoestructurado, como se ha definido anteriormente, que han sido fabricados utilizando los métodos descritos en la presente memoria para tener al menos dos dimensiones mayor que 1 cm. Ejemplos no limitantes de tal material nanoestructurado, a escala macroscópica es una lámina de material nanoestructurado de 1 metro cuadrado o un rollo de material nanoestructurado fabricado continuamente con una longitud de al menos 100 metros. Dependiendo del uso, grande o a escala macroscópica pretende que signifique mayor que 10 cm, o 100 cm o incluso 1 metro, como cuando se utiliza para definir el tamaño del material fabricado a través de un proceso por lotes. Cuando se utiliza para describir los métodos continuos o semi-continuos, la fabricación a gran escala puede abarcar la producción de material que tiene una longitud mayor que un metro, tal como mayor de un metro y hasta diez mil metros de longitud.

45 Un "método continuo" se refiere a un método en el que el sustrato de deposición se mueve continuamente durante el proceso hasta que se termina la fabricación del material nanoestructurado.

50 Un "método semi-continuo" se refiere a un método en el que el sustrato de deposición se mueve, de manera gradual, durante el proceso de fabricación. A diferencia del proceso continuo, el sustrato puede llegar a una parada durante un método semi-continuo para permitir realizar un cierto proceso, tal como para permitir la deposición de capas múltiples.

55 Un "método por lotes" se refiere a un método en el que el sustrato de deposición es estacionario durante todo el método.

La frase "macro-material", es un material que tiene las longitudes descritas anteriormente, por ejemplo, como fabricado por un proceso de fabricación a "gran escala" o "escala macroscópica" descrito anteriormente.

60 La frase "sustrato de deposición selectivo" tal como se utiliza aquí, se refiere a un sustrato que es sustancialmente transparente para el fluido portador y sustancialmente opaco para dichos componentes de material compuesto de nanotubos de carbono. Por ejemplo, un material de filtración que permite que el agua fluya a su través, pero no permite que los componentes de nanotubos de carbono pasen, sería considerado un sustrato de deposición selectivo.

65

La frase "material activo" se define como un material que es responsable de una actividad particular, tal como la eliminación de contaminantes del fluido, ya sea por medios físicos, químicos, catalíticos o bioquímicos. A la inversa, un material "pasivo" se define como un tipo de material inerte, tal como uno que no presenta propiedades químicas que contribuyen a la eliminación de contaminantes cuando se utiliza como un medio de filtro.

5 El término "fluido" pretende abarcar líquidos o gases.

La frase "fluido portador cargado" se refiere a un fluido portador que comprende además al menos nanotubos de carbono, y los componentes opcionales descritos en la presente memoria, tales como fibras de vidrio.

10 La frase "contaminante o contaminantes" significa al menos un elemento, molécula u organismo indeseado o no deseado en el fluido.

15 El término "eliminar" (o cualquier versión del mismo) significa destruir, modificar, o separar los contaminantes utilizando al menos uno de los siguientes mecanismos: exclusión por tamaño de partículas, absorción, adsorción, interacción o reacción química o biológica.

20 Se entiende que la frase "interacción o reacción química o biológica" significa una interacción con el contaminante a través de cualquiera de los procesos químicos o biológicos que hace que el contaminante sea incapaz de causar daño. Ejemplos de esto son la reducción, oxidación, desnaturalización química, daños físicos a microorganismos, moléculas biológicas, ingestión y encierro.

25 La frase "tamaño de partícula" se define por una distribución de número, por ejemplo, por el número de partículas que tienen un tamaño particular. El método se mide típicamente por técnicas microscópicas, tales como por un microscopio óptico calibrado, por perlas de poliestireno calibradas, por microscopio calibrado de sonda de barrido, microscopio electrónico de barrido, o un microscopio óptico de campo cercano. Los métodos de medición de los tamaños de partículas descritos en la presente memoria se imparten en Walter C. McCrone's *et al.*, El Atlas de Partículas, (Una enciclopedia de técnicas para la identificación de partículas pequeñas), vol. I, Principios y Técnicas, Ed. 2 (Ann Arbor Ciencia Editores), que se incorpora aquí por referencia.

30 Las frases "elegido/a entre" o "seleccionado/a de" como se utiliza aquí, se refiere a la selección de los componentes individuales o la combinación de dos (o más) componentes. Por ejemplo, el material nanoestructurado puede comprender nanotubos de carbono que tienen solo uno de nanotubos de carbono impregnados, funcionalizados, dopados, cargados, revestidos, y defectuosos, o una mezcla de cualquiera o todos estos tipos de nanotubos tal como una mezcla de diferentes tratamientos aplicados a los nanotubos.

B. Métodos de fabricación de materiales nanoestructurados

40 Se desvela un método para fabricar un material nanoestructurado a partir de un fluido portador en base a una técnica por presión diferencial. En una realización, el método comprende suspender los nanotubos de carbono, y opcionalmente otros componentes, en un fluido portador, depositar los nanotubos de carbono sobre un sustrato que es permeable al fluido portador, y permitir que el fluido portador fluya a través del sustrato por filtración por presión diferencial para formar un material nanoestructurado. El método descrito en la presente memoria se puede utilizar para producir materiales grandes o de tamaño macro, tales como un material que tiene al menos una dimensión mayor que 1 cm, o incluso mayor que 100 cm.

50 El método puede comprender además retirar el material nanoestructurado del sustrato. En esta realización, el sustrato se puede eliminar por una técnica de separación simple, o se puede eliminar por calentamiento, o disolviendo químicamente el sustrato.

Como alternativa, el sustrato se mantiene como una parte permanente del producto final, con el material nanoestructurado de nanotubos fijado al mismo.

55 El sustrato que se puede utilizar en la presente divulgación puede comprender materiales fibrosos o no fibrosos. Ejemplos no limitantes de tales materiales fibrosos y no fibrosos incluyen metales, polímeros, materiales cerámicos, fibras naturales, y combinaciones de los mismos. En una realización, dichos materiales se tratan opcionalmente con calor y/o presión antes de la deposición de los nanotubos de carbono.

60 El fluido portador que se describe en la presente memoria puede incluir al menos líquido acuoso y no acuoso, al menos un gas, o combinaciones de los mismos. Cuando se utiliza, el líquido acuoso puede tener un pH comprendido entre 1 y 8,9,

65 El disolvente no acuoso se elige típicamente a partir de disolventes orgánicos e inorgánicos, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos incluyen metanol, iso-propanol, etanol, tolueno, xileno, dimetilformamida, tetracloruro de carbono, 1,2-diclorobenceno, y combinaciones de los mismos.

En una realización, el fluido portador es un gas, tal como uno compuesto por aire, nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, vapor de agua, helio, neón, o cualquier combinación de los mismos.

5 Además de los nanotubos de carbono, otros componentes que pueden incluirse en el fluido portador incluyen fibras, agrupaciones, y/o partículas compuestas de metales, polímeros, materiales cerámicos, materiales naturales, y combinaciones de los mismos. Tales componentes opcionales tienen típicamente al menos una dimensión que va de 1 nm a 100 nm.

10 En una realización, el fluido portador comprende además agentes aglutinantes químicos, tales como alcohol polivinílico, agentes tensioactivos, agentes de tamponamiento, polielectrolitos, y combinaciones de los mismos. El fluido portador también o, como alternativa, puede comprender materiales biológicos elegidos de proteínas, ADN, ARN, y combinaciones de los mismos.

15 Otros componentes que se pueden añadir al fluido portador son moléculas que contienen átomos elegidos entre antimonio, aluminio, bario, boro, bromo, calcio, carbono, cerio, cloro, cromo, cobalto, cobre, flúor, galio, germanio, oro, hafnio, hidrógeno, indio, yodo, iridio, hierro, lantano, plomo, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, nitrógeno, osmio, oxígeno, paladio, fósforo, platino, renio, rodio, rutenio, escandio, selenio, silicio, plata, azufre, tantalio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, cinc, circonio, o combinaciones de los mismos.

20 Los otros componentes descritos en la presente memoria se pueden pre-montar o unir a los nanotubos de carbono, a otros componentes, o a cualquier combinación de los mismos antes de la etapa de deposición.

25 En una realización, el método descrito en la presente memoria se puede utilizar para formar una estructura de capas múltiples por deposición secuencial de al menos una capa nanoestructurada y de al menos una capa adicional, que puede o no puede ser nanoestructurada.

30 El método puede comprender además la aplicación de un campo acústico para obtener o mantener la dispersión de los nanotubos de carbono en el fluido portador antes de la etapa de deposición. Ejemplos no limitantes de un campo acústico que se puede utilizar en el método descrito es uno que tiene una frecuencia que va de 10 kHz a 50 kHz.

También es posible dispersar y o mezclar los nanotubos de carbono en el fluido portador mediante la aplicación de un campo de flujo de alta cizalla en el fluido portador. Este mismo proceso se puede utilizar para dispersar y o mezclar los nanotubos de carbono con otros componentes, cuando están presentes.

35 También es posible utilizar una combinación de un campo acústico con el intervalo de frecuencia mencionado anteriormente y un campo de flujo de alta cizalla, de forma secuencial o en combinación, para obtener o mantener la dispersión de los nanotubos de carbono en el fluido portador antes de dicha deposición.

40 En diversas realizaciones, el método comprende además el tratamiento del material nanoestructurado con al menos un proceso de tratamiento de posterior a la deposición. Ejemplos no limitantes de tales procesos incluyen (a) el tratamiento químico, tal como la adición de un grupo funcional, revestimiento con otro material (tal como un polímero o metal) o ambos, (b) la irradiación, tal como la exposición del material nanoestructurado a al menos una radiación elegida de radiación infrarroja, haces de electrones, haces de iones, rayos X, fotones, o cualquier combinación de (a) y (b).

45 El proceso de funcionalización por posterior a la deposición descrito en la presente memoria puede comprender procedimientos elegidos a partir de: lavado ácido, tratamientos de agentes tensioactivos, injerto molecular, deposición de materiales polielectrolitos, revestimiento, calentamiento, pulverización, inmersión química o electrolítica, o combinaciones de los mismos.

50 El método descrito en la presente memoria puede comprender, además, acabar el material nanoestructurado para formar una forma y tamaño suficiente para una aplicación particular. Por ejemplo, el acabado del material nanoestructurado comprende al menos un método seleccionado de entre corte, laminación, sellado, prensado, envoltura, o combinaciones de los mismos.

55 El método descrito se puede utilizar de manera continua o semi-continua para fabricar un material nanoestructurado. Los nanotubos de carbono se depositan a través de un fluido portador, sobre un sustrato móvil que es permeable al fluido portador. Esta realización permite que materiales nanoestructurados muy grandes se conformen continuamente, como un material que tiene al menos una dimensión mayor que 1 metro, incluyendo longitudes de hasta cientos y hasta miles de metros.

60 En una realización, el fluido portador comprende una combinación de nanotubos de carbono y fibras de vidrio. Las fibras de vidrio pueden ser no revestidas o revestidas con compuestos de metal-oxígeno, tales como los seleccionados entre hidróxido de metal $M_x(OH)_y$, oxihidróxidos $M_xO_y(OH)_z$, óxido M_xO_y , oxi-, hidroxi-, oxihidroxi sales $M_xO_y(OH)_zA_n$.

En una realización no limitante, M es al menos un catión elegido entre magnesio, aluminio, calcio, titanio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc o combinaciones de los mismos.

5 Además, A es al menos un anión seleccionado entre hidruro, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, óxido, sulfuro, nitruro, sulfato, tiosulfato, sulfito, perclorato, clorato, clorito, hipoclorito, carbonato, fosfato, nitrato, Nitrito, yodato, bromato, hipobromito, boro, o combinaciones de los mismos.

10 Se ha descubierto que la combinación de nanotubos de carbono y fibras de vidrio revestidas con compuestos de metal-oxígeno proporcionan propiedades excepcionales de purificación cuando se utilizan para limpiar fluidos contaminados. Por lo tanto, con respecto al uso del producto final como un medio de filtro, una realización descrita en la presente memoria, se cree que a diferencia de los nanotubos de carbono que sirven como un componente activo, la función primordial que sirven las fibras de mayor escala, tales como cinco fibras de vidrio, es como soporte para el material o materiales activos. Si bien la fibra puede eliminar las partículas del fluido a través de un principio de exclusión por tamaño, es típicamente un elemento pasivo, no reactivo en el que el material nanoestructurado
15 utilizado para filtrar el líquido contaminado.

El método descrito en la presente memoria se puede ejemplificar adicionalmente por las figuras adjuntas, que se describen ampliamente a continuación.

20 Como se muestra en las Figuras 1 y 2, el método descrito en la presente memoria puede comprender un método continuo o semi-continuo de fabricación de un material nanoestructurado que utiliza un proceso de tipo fabricación de papel modificado. En ciertas realizaciones, el método comprende las siguientes etapas:

- 25 (1) tratar químicamente, tal como por funcionalización, los nanotubos de carbono, para impartir una química, electro-química y propiedades físicas deseadas para ayudar en la dispersión y/o auto-montaje del material nanoestructurado. Dicho proceso puede añadir también características de posterior a la deposición deseables tales como la morfología de los nanotubos de carbono,
- (2) dispersar los nanotubos, con o sin fibras de soporte adicionales, utilizando ultra-sonicación y/o mezcla mecánica y/o un campo de fluido de alta cizalla apropiado para formar una suspensión de componente de
30 nanotubos de carbono y, si es necesario, otros componentes. Esta suspensión se conoce como "fluido portador cargado",
- (3) introducir el fluido portador cargado en la caja de cabezales de deposición en la que el fluido portador cargado entra en contacto con el sustrato de deposición selectivo,
- 35 (4) depositar los nanotubos y/u otros componentes del fluido portador cargado en el sustrato de deposición selectivo utilizando un proceso impulsado por la presión diferencial en una cantidad suficiente para obtener una estructura monolítica, de enclavamiento sustancialmente estable,
- (5) exfoliar, opcionalmente, la estructura monolítica del sustrato de deposición selectivo,
- (6) secar el nanomaterial a través de prensado, calentamiento y/o filtración por presión diferencial para crear un material nanoestructurado, fuerte, semi-continuo y
40 (7) opcionalmente, post-tratar el material nanoestructurado a través de cualquiera de la pulverización de un aglutinante en aerosol en uno o ambos lados del material y/o la combinación con otro nanomaterial u otras capas de película para crear un nanomaterial de capas múltiples.

45 Un proceso de este tipo se puede diseñar como una operación semi-continua que se ve interrumpida para cambiar el material en rollo de sustrato.

50 Como alternativa, como se muestra en la Figura 1, en una realización de la presente invención, se desvela un método continuo para la fabricación de un material nanoestructurado de nanotubos de carbono. En este proceso, el sustrato de deposición es una cinta periódica que no se convierte en parte del material nanoestructurado, por ejemplo, el método puede comprender un sistema de tipo carrete a carrete, o un sistema de fabricación Fourdrinier o Formador de Alambres Inclinado (Figura 4).

55 En un sistema de este tipo, la integridad mecánica del sustrato de deposición debe ser suficiente para soportar el diferencial de presión por el cual opera el sistema, así como ser capaz de resistir cualquier tensión aplicada al sustrato para moverlo a través del sistema.

60 La Figura 1 muestra una realización en la que el fluido portador cargado (por ejemplo, el fluido portador que contiene los nanotubos de carbono y los componentes opcionales descritos en la presente memoria) se deposita sobre un sustrato que se mueve horizontalmente. El sustrato es poroso o permeable solo al fluido portador, pero no a los componentes en el fluido portador, permitiendo de este modo que los nanotubos de carbono, y los materiales opcionales, se depositen sobre la superficie del sustrato. En una realización, se puede aplicar vacío al lado de baja presión, por ejemplo, al lado donde no se produce la deposición para ayudar a la deposición. Cuando se utiliza vacío, es posible utilizar un mecanismo de recogida para recoger, y opcionalmente reciclar el fluido portador.

Si bien la Figura 1 muestra solo una unidad de deposición de caja de cabezales, se aprecia que un sistema continuo de este tipo puede incorporar múltiples unidades de cajas de cabezales de deposición, especialmente cuando se desea formar una estructura de capas múltiples secuencialmente depositada.

5 Debido a que la Figura 1 es similar a un proceso de fabricación de papel, es posible hacer el material nanoestructurado descrito utilizando el proceso continuo mostrado en la Figura 1 con longitudes que van desde unos pocos metros hasta cientos y hasta miles de metros. Debido a que el sistema es un proceso de tipo de carrete a carrete, el producto acabado se puede recoger fácilmente en un carrete de recogida, donde se puede transportar para su posterior procesamiento, tal como revestimiento, dimensionado, estampado, y similares. Como alternativa,
10 es posible incluir tales etapas post-procesamiento antes de que el material se agrupe en el carrete receptor.

Como se muestra en la Figura 2, en otra realización de la presente invención, se describe un método de fabricación continuo que utiliza un material nanoestructurado de nanotubos de carbono en base a un sistema de rotoformadores. En un sistema de este tipo, la integridad mecánica del sustrato de deposición debe ser suficiente para soportar el diferencial de presión con el que opera el sistema, así como poder de resistir cualquier tensión aplicada al sustrato para moverlo a través del sistema.
15

Si bien la Figura 2 muestra dos unidades de deposición para la deposición secuencial de capas nanoestructuradas, se aprecia que más unidades de deposición se pueden emplear, especialmente cuando se desea formar un material que tiene capas múltiples depositadas secuencialmente.
20

Además, se debe apreciar que los sub-sistemas de posterior a la deposición se pueden utilizar en los sistemas ejemplificados en las Figuras 1 y 2. Ejemplos no limitantes de tales sub-sistemas de posterior a la deposición incluyen, por ejemplo, rodillos calientes para secar el material nanoestructurado o un sistema de revestimiento entre
25 el sistema de deposición y carrete receptor. Además, un mecanismo de alimentación pasante desde la caja de vacío estacionaria hasta un sub-sistema de drenaje o de recuperación de fluido portador se puede emplear también.

El sistema descrito en la Figura 4 es similar al descrito en la Figura 1, excepto que muestra que el ángulo de inclinación se puede cambiar dependiendo de las características deseadas del material nanoestructurado producido.
30

En cualquiera de los métodos descritos en la presente memoria, se puede emplear una secuencia de deposiciones, cada una de las que puede emplear diferentes composiciones de nanotubos y/o suspensiones de fibras, de modo que el nanomaterial resultante posee un gradiente en su composición.

35 En las realizaciones relacionadas con los medios de filtro, el método puede emplear un sustrato de filtración compuesto de materiales tratados tejidos, no tejidos, con unión por hilatura, perforados, sinterizados u otros calentados, tales como madera calentada en un ambiente para formar un sustrato carbonoso, poroso, o combinaciones del mismo. Estos materiales se eligen para asistir en el auto-montaje y/o para proporcionar propiedades mecánicas o físicas específicas de los nanomateriales resultantes. Este sustrato puede ser sacrificial o convertirse en una parte del material final.
40

La dispersión de los nanotubos y/o fibras de carbono comprende típicamente ultra-sonicación y/o mezcla y dispersión mecánica. Estas técnicas de mezcla y/o dispersión se utilizan típicamente para producir campos de flujo de alta cizalla que actúan para romper las aglomeraciones y/o dispersar los componentes dentro del fluido portador.
45 Un fluido apropiado para nanotubos de dispersión puede comprender agua, disolventes orgánicos, ácidos o bases. Ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos apropiados incluyen etanol, isopropanol, metanol, y xileno.

Los cálculos han demostrado que en una realización, el material nanoestructurado comprende aproximadamente 3×10^8 cm de nanotubos de carbono por centímetro cuadrado de material, que es aproximadamente 3×10^6 micrones de nanotubos de carbono por 100 micrones cuadrados de material. Es posible que la dispersión de los nanotubos de carbono en el líquido portador se pueda formular de tal manera que el material nanoestructurado acabado tenga aproximadamente 1×10^{10} micrones de nanotubos de carbono por 100 micrones cuadrados de material.
50

En otra realización, la suspensión de nanotubos comprende además un material de soporte que se dispersa con los nanotubos de carbono que se pueden seleccionar entre polímeros, materiales cerámicos y metales, que se describe en la presente memoria, y cuya morfología puede estar en una forma elegida a partir de fibras, perlas, partículas, alambres, láminas, pliegues, y cualquier combinación de los mismos.
55

Estos materiales de soporte se pueden utilizar para proporcionar solo un soporte durante la fabricación de la estructura tridimensional y/o pueden llegar a ser una parte integral del material nanoestructurado. Como alternativa, algunos de estos materiales pueden ser sacrificial, lo que significa que se eliminan mediante el tratamiento posterior, tal como un proceso térmico o químico, para eliminarlos de la estructura final, dejando una estructura estable compuesta enteramente de componentes de nanotubos de carbono. El material de soporte sacrificial se puede utilizar para ayudar en la exfoliación del nanomaterial durante la producción o se puede utilizar en aplicaciones que no requieren de las propiedades del material de soporte en el producto final, tal como en ciertas aplicaciones de resistencia o armadura/balística alta, pero puede necesitar el mismo durante la producción.
60
65

5 En una realización alternativa, el material de soporte descrito anteriormente se convierte en un material activo. Por ejemplo, cuando se utilizan nanotubos de carbono, las fibras, tales como las fibras de vidrio mencionadas anteriormente se convierten en el material de soporte. En esta realización alternativa, las fibras, cuando están revestidas con componentes de oxígeno metálico descritos anteriormente, se convierten en el material activo para la eliminación de contaminantes del fluido. La flexibilidad y adaptabilidad de los métodos descritos en la presente memoria hacen que la producción a gran escala de material nanoestructurado sea posible para un sistema en base a nanotubos de carbono, fibras de vidrio, o una combinación de nanotubos de carbono y fibras de vidrio. Como se ha señalado, los nanotubos de carbono, fibras de vidrio, especialmente cuando están revestidas con un componente de oxígeno metálico, o ambos pueden ser el material activo.

15 Ejemplos no limitantes de los métodos utilizados para la fabricación de materiales de nanoestructura descritos en la presente memoria incluyen un proceso de filtración por presión diferencial o un proceso de polimerización nanoestructurado. Cada uno de estos procesos, incluyendo los que se describen en más detalle a continuación, puede crear una nanoestructura con nanomateriales incrustados en la misma o compuesta de los mismos.

20 En una realización no limitante, el método podría comprender la deposición por vapor química o física de al menos un material seleccionado de los materiales cerámicos, metales y polímeros previamente descritos. Durante este método, la deposición comprende la deposición de al menos uno de los polímeros, materiales cerámicos y metales anteriormente descritos cerca de los puntos de intersección o en cualquier lugar en la superficie exterior de los nanotubos de carbono dentro del material de nanoestructurado.

25 Para mejorar su soporte estructural y la unión a otras entidades, todo el material nanoestructurado puede revestirse con los metales, plásticos, o materiales cerámicos mencionados. Además, la integridad estructural del material nanoestructurado se puede mejorar por tratamiento químico, eléctrico, electromagnético, térmico o mecánico o cualquier combinación de los mismos. En realizaciones no limitantes, el tratamiento mecánico podría implicar rodar el material bajo presión, el tratamiento eléctrico se puede realizar durante un tiempo suficiente para realizar una electro-migración.

30 Además, la fusión de los materiales dentro del nanomaterial se puede realizar por procesamiento por irradiación, eléctrico, químico, bioquímico, térmico, o mecánico, ya sea independientemente o en combinación entre sí. Por ejemplo, el procesamiento por irradiación puede comprender la irradiación de un haz de electrones, radiación UV e IR, rayos X, y radiación ionizante. El procesamiento químico puede comprender el tratamiento de los nanotubos de carbono con al menos un producto químico seleccionado entre ácidos, bases, carboxilos, peróxidos, y aminos durante un tiempo suficiente para facilitar la fusión de los nanotubos de carbono entre sí. Del mismo modo, el procesamiento químico puede comprender una unión fotoquímica durante un tiempo suficiente para obtener la reticulación química.

40 En una realización, la fusión comprende el calentamiento de la nanoestructura en un horno a una temperatura por debajo del punto de fusión de los otros componentes que actúan como material de soporte y/o aglutinante. Por ejemplo, una fibra polimérica de dos componentes fabricada de tal manera que solo la capa exterior de la fibra se ablanda y se une con otras fibras de dos componentes, componentes de nanotubos de carbono, y/u otros componentes dentro del material. Este proceso se puede realizar al vacío, o en una atmósfera elegida entre gases inertes o aire.

45 Cualquiera o todos de los métodos descritos anteriormente se pueden generalizar adicionalmente para construir un material de nanomalla de capas múltiples en el que cada capa puede tener la misma o diferente composición a partir de otras capas dentro del material a capas. Además, cada capa se puede diseñar específicamente para proporcionar un comportamiento deseado para el material de capas múltiples resultante. Además, algunas de estas capas puede incluir capas no compuestas de nanomateriales y cuya presencia proporciona propiedades mecánicas, eléctricas, y/o térmicas o actúa para definir la separación entre membranas para las capas de nanomalla.

C. Artículos fabricados por los métodos divulgados

55 Un artículo fabricado por el método divulgado se puede utilizar para la eliminación de contaminantes de un fluido, que comprende tanto líquidos como gases.

60 Ejemplos no limitantes de los líquidos que se pueden limpiar utilizando el artículo descrito en la presente memoria incluyen agua, alimentos, fluidos biológicos, petróleo y sus derivados, combustibles no derivados del petróleo, medicamentos, disolventes orgánicos e inorgánicos, y formas líquidas de hidrógeno, oxígeno, dióxido de nitrógeno y de carbono, como se puede utilizar para propulsores de cohetes o en aplicaciones industriales.

65 Ejemplos no limitantes de los productos alimenticios que se pueden tratar con este artículo comprenden subproductos animales (tales como huevos y leche), zumo de frutas, bebidas alcohólicas y no alcohólicas, jarabes naturales y sintéticos y aceites naturales y sintéticos utilizados en el cocina o industria alimentaria [tales como aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceites de flores (de girasol, de cártamo), aceite vegetal, o aceites derivados de

fuentes animales (es decir, mantequilla, manteca de cerdo)], o cualquier combinación de los mismos. Como un ejemplo, los sulfitos se agregan a menudo al vino para evitar la decoloración y ayudar en la conservación. Sin embargo, los sulfitos plantean problemas de salud y se deben evitar. Un aspecto podría incluir la eliminación selectiva de los sulfitos tras la dispensación, en beneficio de la industria del vino desde el proceso de purificación que se describe en la presente memoria.

Los fluidos biológicos que se pueden descontaminar con el artículo descrito en la presente memoria podrían estar derivados generalmente de un animal, humano, vegetal, o comprender un caldo de cultivo/crecimiento utilizado en el procesamiento de un producto biotecnológico o farmacéutico. Los fluidos biológicos que se pueden limpiar comprenden sangre (o componentes sanguíneos), sueros, y leche. Los reactivos biológicos utilizados en los productos farmacéuticos son a menudo bastante lábiles y difíciles de esterilizar mediante técnicas convencionales. La eliminación de pequeños microorganismos (tales como *Mycoplasma* y virus) no se puede realizar por filtración convencional. El artículo de nanomalla de carbono se puede utilizar para la eliminación viral sin causar daño a las proteínas del suero a menudo presentes y necesarias en reactivos biológicos. Las propiedades físicas y químicas de la nanomalla se pueden controlar para permitir la retirada de los contaminantes que se crean durante la fabricación de fármacos.

El artículo se puede utilizar para la esterilización de productos derivados del petróleo. Un problema significativo es la contaminación de crecimiento latente de bacterias en petróleo o sus derivados durante el almacenamiento, lo que ha sido un problema particularmente con el combustible de aviación. La presencia de tales bacterias puede producir graves falta y eventualmente arruinar el combustible. En consecuencia, un área importante de preocupación en el área de purificación líquida es la bacteria de limpieza de productos derivados del petróleo naturales y/o sintéticos. El petróleo natural y/o sintético y sus derivados incluyen combustibles de aviación, automoción, marinos, locomoción, y de cohetes, aceites y lubricantes industriales y de maquinaria y aceites y gases de calentamiento.

Otra cuestión contaminante significativa con productos derivados del petróleo es el alto contenido de azufre y los niveles excesivos de ciertos metales, un ejemplo notable es el plomo. Las regulaciones gubernamentales prohíben las concentraciones de azufre y plomo en combustibles de hidrocarburos (utilizados en motores de combustión interna) en exceso de cantidades específicas (MCL - nivel máximo de contaminación). Por consiguiente, existe una necesidad de un artículo para eliminar los contaminantes químicos específicos del petróleo sin la adición de otros constituyentes no deseados. El artículo descrito en la presente memoria se puede utilizar para eliminar el azufre y/o metales específicos de hidrocarburos u otros tipos de combustibles, tales como los gases utilizados en pilas de combustible.

Dado que muchos de los contaminantes anteriores se pueden dispersar en el aire, existe la necesidad de un artículo para limpiar los gases utilizando un material fabricado a partir del procedimiento divulgado. El aire se puede limpiar para eliminar cualquiera de los contaminantes enumerados anteriormente. Ejemplos no limitantes de gases que se pueden limpiar con el artículo descrito en la presente memoria incluyen uno o más gases seleccionados del aire o escape de vehículos, chimeneas, chimeneas, o cigarrillos. Cuando se utiliza para limpiar el aire, el artículo puede tomar una forma plana para proporcionar una mayor superficie para el flujo de aire. Tales formas planas proporcionan el beneficio adicional de poderse cortar fácilmente en formas apropiadas para diversos diseños de filtros, tales como los utilizados en las máscaras de gas, así como en los sistemas de HVAC. Los siguientes gases que pueden ser tratados de acuerdo con la presente divulgación, tales como fregados para limpiar el gas o eliminarlos del escape, incluyen argón, acetileno, nitrógeno, óxido nitroso, helio, hidrógeno, oxígeno, amoníaco, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propano, butano, gas natural, etileno, cloro, o mezclas de cualquiera de los anteriores, tales como el aire, el óxido de nitrógeno, y los gases utilizados en aplicaciones de buceo, tales como mezclas de helio/oxígeno.

Además, se debe tener en cuenta que lo que podría identificarse como un contaminante en una aplicación de fluido puede ser en realidad un producto deseado en otra. Por ejemplo, el contaminante puede contener metales preciosos o un producto farmacéutico beneficioso. Por lo tanto, puede ser beneficioso separar, retener y recoger los contaminantes en vez de solo eliminarlos y destruirlos. La capacidad de "captura y liberación" de los contaminantes deseados, permitiendo el aislamiento de contaminantes útiles o ciertos subproductos de reacción, se puede lograr mediante el ajuste del potencial zeta y/o la utilización del control nanoelectrónico del artículo de nanomalla, como se describe en más detalle a continuación.

Las solicitudes de los artículos descritos en la presente memoria incluyen entornos domésticos (por ejemplo, agua para uso doméstico y filtración de aire), recreativo (filtración del medio ambiente), industrial (por ejemplo, la recuperación, purificación del reactivo disolvente), gubernamental (por ejemplo, el proyecto de Construcción Inmune, usos militares, remediación de residuos) y médico (por ejemplo, salas de operaciones, aire limpio y mascarillas).

Aunque no es necesario, la nanomalla descrita en la presente memoria puede comprender nanotubos de carbono unidos entre sí, o a otro material. La unión y/o conexión dentro de la nanomalla es el resultado de las fuerzas que actúan en la escala nanoscópica, cuyos ejemplos no limitantes son fuerzas de Van der Waals, enlaces covalentes, enlaces iónicos, restricciones geométricas, fuerzas electrostáticas, magnéticas, electromagnéticas o de Casimir o combinaciones de los mismos.

La presente divulgación se refiere también a un método de purificación del fluido mediante el contacto del fluido contaminado con la nanomalla en el artículo descrito en la presente memoria. El método de purificación de fluido puede comprender poner en contacto el fluido con una nanomalla, en el que los nanotubos de carbono están presentes en la nanomalla en una cantidad suficiente para reducir la concentración de al menos un contaminante en el fluido que entra en contacto con la nanomalla o la zona de interacción creada por la nanomalla. Tal como se utiliza en la presente memoria "reducir las concentraciones de al menos un contaminante", significa una reducción de al menos un contaminante en un nivel inferior a las del fluido no tratado, tal como por debajo de los niveles de contaminación máximos (MCL) como se define por las agencias reguladoras apropiadas o requisitos industriales que regulan los estándares de calidad del fluido particular después de tratarse con el artículo de la invención.

Los nanotubos de carbono tienen generalmente dos formas: de pared única y de paredes múltiples. Los nanotubos de carbono de pared única comprenden una de estas estructuras tubulares de manera para que los hexágonos interconectados se alineen entre sí. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples comprenden muchas capas concéntricas de estas estructuras tubulares. Lo mismos pueden tener diámetros de decenas de nanómetros, y pueden tener teóricamente longitudes hasta cientos de metros.

Un aspecto de la presente divulgación se relaciona con el uso de nanotubos de carbono que tienen una nanoestructura de anillos de carbono tubular o no tubular enrollado. Estos nanotubos de carbono son generalmente de pared única, paredes múltiples o combinaciones de los mismos, y pueden tomar una variedad de morfologías. Por ejemplo, los nanotubos de carbono utilizados en la presente divulgación pueden tener una morfología elegida a partir de cuernos, espirales, hélices de hebras múltiples, muelles, dendritas, árboles, estructuras de nanotubos de araña, uniones en Y de nanotubos, y morfología de bambú. Algunas de las formas descritas anteriormente se definen, más particularmente, en M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, y P. Avouris, eds. Nanotubos de carbono: Síntesis, Estructura, Propiedades y Aplicaciones, Temas de Física Aplicada. 80, 2000, Springer-Verlag y "Una Ruta Química a los Nanoscrolls de Carbono, Lisa M. Viculis, Julia J. Mack, y Richard B. Kaner; Ciencia, 28 de febrero de 2003; 299, ambos de los que se incorporan aquí como referencia.

En un aspecto, se pueden utilizar los nanotubos de carbono cuya morfología se ha modificado con un dímero de carbono, individual o en patrones. Por ejemplo, se pueden utilizar los dímeros de carbono que han sido insertados en dos enlaces hexagonales, creando dos pentágonos y heptágonos adyacentes en el eslabón de la cadena.

Los nanotubos de carbono que comprenden patrones de dímeros de carbono se pueden utilizar también. Ejemplos no limitantes de tales nanotubos de carbono incluyen: tubos de "baches", que tienen dímeros de carbono añadidos simétricamente alrededor de la circunferencia del tubo para crear una protuberancia estable; tubos de "cremallera", que tienen dímeros añadido horizontalmente a lo largo de la dirección axial en cualquier otro hexágono, creando octógonos individuales alternantes y pares de pentágonos; y tubos de "cremalleras múltiples", que tienen seis "cremalleras" axiales (descritas anteriormente) separadas por filas hexagonales alrededor de un tubo.

En un aspecto del artículo divulgado, la mayoría de los nanotubos de carbono se distorsionan por defectos cristalinos de tal manera que los mismos exhiben un mayor rendimiento de purificación que los nanotubos de carbono no distorsionados. Los "defectos cristalinos" se refieren a sitios en las paredes del tubo de los nanotubos de carbono donde hay una distorsión de celosía en al menos un anillo de carbono.

La frase "exhibir un mayor rendimiento de purificación" significa que la nanomalla demuestra ya sea mejoras en la integridad estructural del material resultante, su porosidad, su distribución de la porosidad, su conductancia eléctrica, su resistencia al flujo de fluido, restricciones geométricas, o cualquier combinación de los mismos que conducen a una mejora en la eliminación de contaminantes. Por ejemplo, un mayor rendimiento de purificación podría ser debido a propiedades de adsorción o absorción mejoradas y más eficaces de los nanotubos de carbono individuales. Adicionalmente, mientras haya más defectos en los nanotubos de carbono, existirán más sitios para unir los grupos funcionales químicos. En una realización, el aumento del número de grupos funcionales presentes en la nanomalla debería mejorar el rendimiento del artículo resultante.

D. Tratamiento de los nanotubos de carbono

A diferencia de la descripción anterior sobre los componentes opcionales que pueden añadirse al fluido portador, la siguiente descripción se refiere al tratamiento directo de los nanotubos de carbono, que puede realizarse antes de dispersar los nanotubos de carbono en el fluido portador. Se hace notar sin embargo, que el método divulgado permite que el tratamiento del fluido portador y de los nanotubos de carbono se realice por separado o en combinación, dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, se entiende que los nanotubos de carbono se pueden funcionalizar como se describe a continuación, para ayudar en su dispersión en el fluido portador, y que el fluido portador puede comprender además componentes que mejoran la integridad del producto final.

Por lo tanto, los nanotubos de carbono se pueden someter también a tratamientos químicos y/o físicos para alterar su comportamiento químico y/o físico antes de añadirse al fluido portador. Estos tratamientos se hacen típicamente para permitir que el artículo resultante exhiba las propiedades deseadas, tales como un rendimiento único de

purificación, en el sentido definido anteriormente. Ejemplos no limitantes de algunas propiedades únicas de purificación se proporcionan en los ejemplos de la presente divulgación.

5 En una realización, los nanotubos de carbono se pueden tratar química o físicamente para lograr al menos uno de los siguientes efectos: eliminar los contaminantes, añadir defectos, o unir grupos funcionales a los sitios de defecto y/o superficie de los nanotubos.

10 En la presente memoria, la frase "tratamiento químico o físico" significa un tratamiento con un ácido, disolvente o un oxidante durante un tiempo suficiente para eliminar los constituyentes no deseados, tales como el carbono amorfo, óxidos o cantidades traza de subproductos resultantes del proceso de fabricación de nanotubos de carbono.

Un ejemplo del segundo tipo de tratamiento químico es exponer los nanotubos de carbono a un oxidante durante un tiempo suficiente para crear una densidad de defectos deseada en la superficie del nanotubo de carbono.

15 Un ejemplo del tercer tipo de tratamiento químico para unir grupos funcionales específicos que tienen un potencial zeta deseado (como se define en Johnson, PR, Fundamentos de la Filtración de Líquidos, 2ª edición, 1998, Tall Oaks Publishing Inc., cuya definición se incorpora aquí por referencia). Esto actuará para sintonizar el potencial zeta o el punto isoeléctrico (pH donde el potencial zeta es cero) de los nanotubos de carbono suficientemente para eliminar un conjunto específico de contaminantes deseados de un fluido particular.

20 En otra realización, los nanotubos de carbono comprenden átomos, iones, moléculas o grupos unidos a los mismos o situados en el mismo en una cantidad eficaz para ayudar en la eliminación y/o modificación de los contaminantes del fluido.

25 Los nanotubos de carbono descritos en la presente memoria se pueden tratar también para alterar sus propiedades, así como los contaminantes que se pueden eliminar de y/o modificada dentro del fluido. Por ejemplo, en una realización, los nanotubos de carbono se tratan químicamente con un oxidante, seleccionado de entre, pero no limitado a un gas que contiene oxígeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, y combinaciones de los mismos. Los nanotubos que han sido tratados con un oxidante pueden proporcionar propiedades únicas, ya sea en términos de flujo de fluido, dispersión de los nanotubos en el líquido de deposición, o desde una perspectiva de funcionalización (por ejemplo, tener la capacidad de estar particularmente funcionalizados).

35 La funcionalización se realiza generalmente mediante la modificación de la superficie de los nanotubos de carbono utilizando técnicas químicas, incluyendo química húmeda o vapor, gas o química de plasma, y técnicas químicas asistidas por microondas, y la utilización de la química superficial para unir los materiales a la superficie de los nanotubos de carbono. Estos métodos se utilizan para "activar" el nanotubo de carbono, que se define como la ruptura de al menos un enlace C-C o C-heteroátomo, proporcionando de esta manera una superficie para la unión de una molécula o grupo de la misma. En una realización, los nanotubos de carbono funcionalizados comprenden grupos químicos, tales como grupos carboxilo, unidos a la superficie, tales como a las paredes laterales exteriores, del nanotubo de carbono. Además, la funcionalización de nanotubos puede ocurrir a través de un procedimiento de etapas múltiples en el que los grupos funcionales se añaden secuencialmente al nanotubo para llegar a un nanotubo funcionalizado específico, deseado.

45 Los nanotubos de carbono funcionalizados pueden comprender una composición no uniforme y/o densidad de grupos funcionales, incluyendo el tipo o especies de grupos funcionales a través de la superficie de los nanotubos de carbono. Del mismo modo, los nanotubos de carbono funcionalizados pueden comprender un gradiente sustancialmente uniforme de grupos funcionales a través de la superficie de los nanotubos de carbono. Por ejemplo, pueden existir, ya sea hacia debajo de la longitud de un nanotubo o dentro de una colección de nanotubos, muchos tipos de grupos funcionales diferentes (es decir, hidroxilo, carboxilo, amida, amina, poli-amina y/u otros grupos funcionales químicos) y/o densidades de funcionalización.

50 Además, otros componentes de la nanomalla, tales como fibras y/o nanopartículas, se pueden funcionalizar también con grupos químicos, decoraciones o revestimientos o combinaciones de los mismos para cambiar su potencial zeta y/o capacidades de reticulación y con ello mejorar el rendimiento de filtración de la nanomalla.

55 Un ejemplo no limitante de realizar una funcionalización de etapas múltiples es uno que permite que el potencial zeta de nanotubos de carbono se controle y mejore su capacidad para eliminar los virus. Los nanotubos de carbono se someten a reflujo en una mezcla de ácidos. Aunque no está ligado a ninguna teoría, se cree que un proceso de este tipo aumenta el número de defectos en la superficie del nanotubo, aumentando los grupos funcionales carboxilo unidos a los lugares de defectos, y/o cambia el potencial zeta de los nanotubos debido a la carga negativa de los grupos funcionales carboxilo en agua.

65 Los nanotubos funcionalizados con carboxilo pueden después someterse a reflujo en una solución de cloruro de tionilo en una atmósfera de nitrógeno. Sin quedar ligado a ninguna teoría, se cree que este actúa para convertir los grupos funcionales de carboxilo previamente unidos a grupos funcionales de cloruro de acilo. Posteriormente, estos

nanotubos de cloruro de acilo funcionalizados se someten a reflujo en una solución de etilendiamina nuevamente en una atmósfera de nitrógeno. Se cree que esta reacciona con los grupos amina en el extremo de la diamina con el grupo funcional de cloruro de acilo, convirtiendo de este modo el grupo funcional de cloruro de acilo en un grupo funcional de 2-aminoetilamida por sustitución del átomo de cloro con un grupo amina de la diamina. La terminación de la funcionalización de nanotubos con un grupo amina, impartirá una carga positiva al nanotubo en agua, dándole un potencial zeta positivo o menos negativo. Lo anterior permitiría un dispositivo de nanomalla construido con nanotubos de este tipo para dirigirse específicamente a los contaminantes cargados negativamente (tales como aniones, ciertas moléculas, y partículas de virus) para la captura de las fuerzas de Van der Waals y/o electrostáticas, conduciendo a su eliminación de la corriente de contaminante.

En otra realización, los nanotubos de carbono se pueden utilizar también para estructurar el área de alta superficie molecular ya sea para los grupos funcionales que comprenden receptores orgánica y/o inorgánicos o para proporcionar la estructura y el soporte para las células naturales o de bioingeniería [incluyendo bacterias, nanobacterias y bacterias extremófilas]. Ejemplos de las nanobacterias, incluyendo imágenes de nanobacterias en los sedimentos y rocas de carbonato se pueden encontrar en las siguientes referencias, que se incorporan aquí por referencia. R.L. Folk, J. Sedimento. Petrol. 63: 990-999 (1993), R.H. Sillitoe, R.L. Folk y N. Saric, Science 272: 1153-1155 (1996). Los receptores orgánicos y/o inorgánicos se dirigirán selectivamente a la eliminación de contaminantes específicos a partir de una corriente de fluido. Las células naturales o de bioingeniería soportadas por los nanotubos consumirán, metabolizarán, neutralizarán, y/o bio-mineralizarán los contaminantes biológicamente activos específicos. Por ejemplo, hay microorganismos específicos adheridos a los nanotubos que pueden reducir la toxicidad de los vertidos de petróleo.

En otro aspecto de la presente invención, los nanotubos de carbono, el material de nanotubo de carbono, o cualquier subconjunto del mismo se puede tratar con radiación. La radiación se puede elegir de, pero no limitarse a la exposición de la radiación electromagnética y/o al menos una partícula elegida de electrones, radionucleidos, iones, partículas, agrupaciones, moléculas o cualquier combinación de los mismos. Como se ha descrito anteriormente, la radiación debe incidir en el nanotubo de carbono en una cantidad suficiente para 1) romper al menos un enlace carbono-carbono o carbono-heteroátomo; 2) realizar la reticulación entre nanotubos-nanotubos, nanotubos a otro constituyente de nanomalla o nanotubos a sustrato; 3) realizar la implantación de partícula, 4) mejorar el tratamiento químico de los nanotubos de carbono, o cualquier combinación de los mismos. La irradiación puede conducir a una dosificación diferencial de los nanotubos (por ejemplo, debido a la penetración diferencial de la radiación) que causa una estructura defectuosa no uniforme dentro de la estructura de nanomalla. Esto se puede utilizar para proporcionar una variación de las propiedades, a través de una variación de grupos funcionales unidos a los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono descritos en la presente memoria se pueden llenar o impregnar también con un material deseado para lograr ciertas propiedades beneficiosas. Los términos "lleno/a" o "impregnado/a" se pueden utilizar indistintamente, y se refieren a los nanotubos de carbono que están al menos parcialmente llenos de una sustancia de interés. La sustancia llena o impregnada en el nanotubo de carbono puede mejorar normalmente el rendimiento de filtración de la nanomalla y/o específicamente re-orientar su aplicación. Un ejemplo no limitante es la mejora de la filtración a través del aumento de la afinidad de nanotubos para contaminantes específicos. Por ejemplo, si un artículo se va a utilizar para eliminar un contaminante electronegativo, tales como complejos de arsénico en el agua, los nanotubos de carbono se impregnan primero con una sustancia electropositiva.

Además, los nanotubos de carbono, de acuerdo con la presente divulgación, se pueden modificar mediante revestimiento o decoración con un material y/o una o muchas partículas para ayudar en la eliminación de contaminantes a partir de fluidos o aumentar otras características de rendimiento tales como resistencia mecánica, conductividad a granel, o las características de nanomecánica. A diferencia de los nanotubos de carbono funcionalizados, los nanotubos de carbono revestidos o decorados están revestidos con una capa de material y/o una o muchas partículas que, a diferencia de un grupo funcional, no se une necesariamente de forma química al nanotubo, y que cubre un área superficial del nanotubo suficiente para mejorar el rendimiento de filtración de la nanomalla.

Los nanotubos de carbono utilizados en el artículo descrito en la presente memoria pueden también doparse con constituyentes para ayudar en la eliminación de contaminantes de los fluidos. Como se utiliza en la presente memoria, un nanotubo de carbono "dopado" se refiere a la presencia de iones o átomos, distintos del carbono, en la estructura cristalina de las láminas laminadas de carbono hexagonal. En los medios de nanotubos de carbono dopados, al menos un carbono en el anillo hexagonal se sustituye con un átomo que no es carbono.

En otra realización, los nanotubos de carbono, como se han descrito en la presente memoria, se podrían decorar por un grupo o grupos de átomos o moléculas. Tal como se utiliza en la presente memoria "decorado/a" se refiere a un nanotubo de carbono parcialmente revestido. Una "agrupación" significa al menos dos átomos o moléculas unidas por cualquier sustancia química o unión física.

Las agrupaciones pueden exhibir propiedades de puntos cuánticos que resultan en un nanocristal foto-estable, sintonizable por color con un amplio espectro de absorción y un pico de emisión estrecho. Las agrupaciones,

incluyendo los puntos cuánticos, pueden estar compuestas de metales, no metales y combinaciones de los mismos. Estas agrupaciones unidad se pueden foto-activar posteriormente para eliminar, desactivar y/o destruir los contaminantes. Un punto cuántico es una partícula de materia tan pequeña que la adición o eliminación de un electrón se puede detectar, y cambia sus propiedades de alguna manera útil. En una realización, un punto cuántico es un vidrio semiconductor con un diámetro de unos pocos nanómetros, también denominado nanocrystal, que debido a su pequeño tamaño se comporta como un pocillo potencial que confina los electrones en tres dimensiones en una región de unos pocos nanómetros.

Las moléculas o agrupaciones pueden incluir compuestos inorgánicos que contienen al menos un átomo de metal seleccionado entre: litio, sodio, magnesio, aluminio, potasio, calcio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, galio, rubidio, estroncio, itrio, circonio, niobio, molibdeno, rodio, paladio, plata, indio, estaño, cesio, bario, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, hafnio, tantalio, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, bismuto y al menos un átomo de no metal seleccionado entre: hidrógeno, boro, carbono, nitrógeno, oxígeno, flúor, silicio, fósforo, azufre, cloro, bromo, antimonio, yodo y combinaciones de los mismos.

Las moléculas o agrupaciones también pueden incluir compuestos orgánicos que contienen al menos una proteína, incluyendo polímeros naturales compuestos de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos, hidratos de carbono, polímeros, alcoholes aromáticos o alifáticos, y ácidos nucleicos o no nucleicos, tales como RNA y el ADN.

Los ejemplos no limitantes del compuesto orgánico pueden comprender al menos un grupo químico elegido entre carboxilos, aminas, arenos, nitrilos, amidas, alcanos, alquenos, alquinos, alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas, poliamidas, polianfilos, sales de diazonio, sales metálicas, pirenilos, tioles, tioéteres, sulfhidrilos, silanos, y combinaciones de los mismos.

La lista anterior de materiales poliméricos, cerámicos, metálicos y biológicos abarca los mismos materiales que pueden llenar, funcionalizar o revestir los nanotubos de carbono. Se ha descubierto que tales materiales se pueden unir a o colocarse dentro de los nanotubos de carbono más fácilmente si la superficie de los nanotubos de carbono se hace fallar a propósito.

E. Fibras incluidas en la nanomalla

La nanomalla descrita en la presente memoria puede comprender también fibras que actúan para mantener la dispersión (o exfoliación) de los nanotubos de carbono durante el procesamiento, y/o que pueden añadir integridad mecánica al sustrato de deposición o al producto final. Tales fibras pueden ser sacrificiales (eliminarse de la estructura durante el procesamiento posterior, tal como mediante tratamientos químicos o calor) o pueden seguir siendo una parte integral del dispositivo acabado. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "fibra" significa un objeto de longitud L y de diámetro D tal que L sea mayor que D , donde D es el diámetro del círculo en el que se inscribe la sección transversal de la fibra. Por ejemplo, se elige la relación de aspecto UD (o factor de forma) que va, por ejemplo, de 2 a 10^9 , tal como de 5 a 10^7 y adicionalmente, tal como de 5 a 10^6 . Típicamente, estas fibras tienen un diámetro que va de 1 nm a 1 mm, tal como de 10 nm a $100\mu\text{m}$.

Las fibras que se pueden utilizar en la composición de acuerdo con la invención pueden ser fibras minerales u orgánicas de origen sintético o natural. Pueden ser cortas o largas, individuales u organizadas, por ejemplo, trenzadas, y huecas o sólidas. Pueden tener cualquier forma, y pueden, por ejemplo, tener una sección transversal circular o poligonal (cuadrada, hexagonal u octogonal), dependiendo de la aplicación específica prevista.

Las fibras tienen una longitud que varía, por ejemplo, de 10 nm a 10 m, tal como de 20 nm a 1 cm. Su sección transversal puede estar dentro de un círculo de diámetro que oscila, por ejemplo, entre 1 nm y 1 mm.

Las fibras pueden ser las utilizadas en la fabricación de textiles como los derivados de la bio-mineralización o bio-polimerización, tales como fibras de seda, algodón, fibras de lana, fibras de lino, fibras de plumas, fibras de celulosa extraída, por ejemplo, a partir de madera, legumbres o algas.

Las fibras médicas se pueden utilizar también en la presente divulgación. Por ejemplo, las fibras sintéticas reabsorbibles pueden incluir: aquellas preparadas a partir de ácido glicólico y caprolactona; fibras sintéticas reabsorbibles del tipo que es un copolímero de ácido láctico y de ácido glicólico; y fibras de éster politereftálico. Se pueden utilizar fibras no reabsorbibles tales como hilos de acero inoxidable.

Las fibras se pueden elegir entre:

- (a) al menos un material polimérico elegido a partir de polímeros individuales o de múltiples componentes, tales como nylon, acrílico, metacrílico, epoxi, cauchos de silicona, cauchos sintéticos, polipropileno, polietileno, poliuretano, poliestireno, policarbonatos, aramidias (es decir, Kevlar® y Nomex®), policloropreno, tereftalato de polibutileno, tereftalamida de poli-parafileno, poli (tereftalamida de p-fenileno), poliéster y éster de cetona, poliésteres [por ejemplo, poli (tereftalato de etileno), tales como Dacron®], politetrafluoroetileno (es decir,

Teflon[®]), cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, viton fluoroelastómero, polimetacrilato de metilo (es decir, Plexiglas[®]), y poliacrilonitrilo (es decir, Orlon[®]), y combinaciones de los mismos;

(b) al menos un material cerámico seleccionado de entre el carburo de boro, nitruro de boro, espinela, granate, fluoruro de lantano, fluoruro de calcio, carburo de silicio, carbono y sus alótropos, óxido de silicio, vidrio, cuarzo, nitruro de silicio, alúmina, nitruro de aluminio, aluminio hidróxido, boruro de hafnio, óxido de torio, cordierita, mullita, ferrita, zafiro, esteatita, carburo de titanio, nitruro de titanio, boruro de titanio, carburo de circonio, boruro de zirconio, nitruro de zirconio, y combinaciones de los mismos;

(c) al menos un material metálico seleccionado de entre aluminio, boro, cobre, cobalto, oro, platino, paladio, silicio, acero, titanio, rodio, iridio, indio, hierro, galio, germanio, estaño, tungsteno, niobio, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, plata, circonio, itrio, sus óxidos, hidruros, hidróxidos y aleaciones de los mismos;

(d) al menos un material biológico o derivado del mismo elegido de algodón, celulosa, lana, seda, y plumas, y combinaciones de los mismos; y

(e) al menos un nanotubo de carbono elegido entre los nanotubos de pared única, de doble pared o de paredes múltiples de carbono que tienen ya sea una morfología anidada o no anidada de nanocuernos, nanoespirales, nanomuelles, dendritas, árboles, nanotubos de araña estructuras, uniones en Y de nanotubos, y morfología de bambú o hélices de hebras múltiples;

(f) al menos un nanoalambre de óxido metálico o hidróxido metálico. Por ejemplo, un nanoalambre de óxido de metal se puede preparar mediante el calentamiento de alambres de metal con oxígeno en un recipiente de reacción a una temperatura comprendida entre 230-1000 °C durante un período que varía de 30 minutos a 2 horas. Los nanoalambres crecerán mediante el uso de alambres a escala macroscópica fabricados de cualquier metal anteriormente mencionado como materia prima. Los nanoalambres de óxido metálico resultantes pueden tener un tamaño que oscila de 1 a 100 nanómetros de diámetro, tal como 1-50 nanómetros de diámetro, incluyendo 2-5 nanómetros de diámetro. En un aspecto ventajoso de este proceso, la superficie del alambre de base se desgasta para proporcionar una textura superficial rugosa para permitir una mejor adherencia de los nanotubos dentro de la nanomalla, así como para mejorar el rendimiento de purificación del artículo. Estos nanoalambres de óxido de metal o de hidróxido de metal se pueden obtener también de proveedores comerciales.

F. Sustratos utilizados en el dispositivo

Una realización incluye un sustrato de soporte para depositar los nanotubos de carbono mediante un proceso de presión diferencial, en el que el sustrato es poroso o permeable al fluido portador utilizado para depositar los nanotubos de carbono. El sustrato de soporte poroso puede estar en cualquier forma adecuada para la forma del artículo resultante, tal como un bloque, tubo (o cilindro), lámina o rollo, y puede comprender un material elegido de cerámica, carbono, metal, aleaciones metálicas, o plástico o combinaciones de los mismos. En una realización, el sustrato comprende un material fibroso tejido o no tejido.

Además, cuando el sustrato tiene la forma de lámina, el sustrato puede ser una lámina plana o planar o tener una forma plisada. Siendo la forma plisada la elegida para aumentar el área superficial de la nanomalla expuesta al fluido contaminado, cuando se utiliza para purificar líquidos contaminados.

En una realización, el sustrato es un rollo de material sobre el que se deposita la nanomalla. En este proceso, el rodillo se puede desplazar a través de una serie de puestos de deposición y otros de procesamiento, ya sea de forma continua o semi-continua, como se ha descrito anteriormente.

En otra realización, en la que la nanomalla se crea por un proceso de laminado, la misma se puede utilizar para envolverse alrededor de un cilindro, bloque u otra estructura de soporte hueca, porosa para formar los medios de filtro.

En otra realización, el sustrato tubular poroso comprende un material de carbono, tal como carbón activado (a granel o fibra), cuya superficie exterior está revestida con los nanotubos de carbono descritos en la presente memoria.

En otra realización, una colección de nanoalambres óxido/hidróxido de metal, fabricados como se ha descrito anteriormente, se puede utilizar también como un sustrato para la deposición o deposiciones de nanotubos de carbono utilizando un proceso de deposición por presión diferencial. La nanomalla de nanotubos de nanoalambre/carbono resultante puede o no tratarse térmicamente, mecánicamente o químicamente para mejorar la integridad estructural y/o mejorar el rendimiento de purificación del artículo. Los tratamientos químicos pueden incluir la funcionalización, revestimiento o decoración de la nanomalla resultante con grupos químicos, metales, materiales cerámicos, plásticos, o polímeros. Además, estos tratamientos químicos se pueden hacer para que el artículo de nanomalla reaccione o interacciones química o físicamente con los contaminantes para destruirlos, modificarlos, inmovilizarlos, eliminarlos o separarlos.

En otras realizaciones, el sustrato de soporte poroso utilizado durante el proceso de deposición por presión diferencial puede ser sacrificial o utilizarse solo temporalmente durante la deposición para formar la nanomalla en un método análogo a la fabricación de papel.

G. Otras manifestaciones del dispositivo

Otra realización del artículo comprende capas múltiples de nanomalla, cada una de las que se puede sintonizar específicamente, y de forma independiente, a través de su potencial zeta u otros medios para eliminar una distribución específica de contaminantes o para mejorar otras características de rendimiento del artículo se pretende que la frase, "otros medios" significa la sintonización de las propiedades específicas de la capa de nanomalla tal como su porosidad, la afinidad contaminante [por ejemplo, la funcionalización de los componentes de nanomalla, receptores del contaminante o contaminantes específicos], o la resistencia (por ejemplo, agentes aglutinantes o de reticulación utilizados).

En otra realización, la nanomalla contiene un agente aglutinante (tal como alcohol polivinílico) que actúa para mejorar el rendimiento de filtración del artículo. Dicho agente aglutinante se puede introducir en la suspensión que contiene los nanotubos de carbono y otros componentes de nanomalla antes de la formación de la estructura de nanomalla.

En otra realización, la nanomalla se puede formar a través de un proceso de automontaje. El término " automontaje" significa que los componentes de nanomalla se disponen a sí mismos en la estructura de nanomalla final. Esto se logra mediante el control de las restricciones eléctricas, magnéticas, químicas y geométricas a través de la elección de los grupos funcionales, distribuciones de carga superficial, la composición o las propiedades del agente dispersivo, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el ajuste de la distribución de carga superficial de los componentes de nanomalla controla su comportamiento eléctrico, que a su vez determina cómo se organizan en la estructura de nanomalla montada. Este automontaje puede tener cualquier forma que conduzca a un marco estructural mejorado dentro de la nanomalla que mejore las propiedades de eliminación, la porosidad, la resistencia eléctrica, la resistencia al flujo de fluido, las características de resistencia o combinaciones de los mismos.

Adicionalmente, el automontaje anterior se puede "dirigir" a través de la imposición de un campo externo. Este campo aplicado trabaja en concierto con las propiedades de cualquiera o todos los componentes de nanomalla y/o el fluido en el que los componentes se suspenden para guiar su montaje en la nanomalla resultante. Por ejemplo, una suspensión que contiene todos o algunos de los componentes de la nanomalla se puede someter a una estimulación electromagnética durante la formación de la nanomalla para lograr una alineación del componente deseado y/o tejido para mejorar el rendimiento de purificación de fluido.

H. Mecanismos de acción

1. Esterilización de fluidos

Sin desear quedar ligado a ninguna teoría, se cree que la nanomalla descrita en la presente memoria forma una zona de interacción nanoscópica única que utiliza fuerzas químicas y físicas para primero atraer, después, modificar o separar los microbios y otros patógenos de la corriente de fluido. Por ejemplo, se cree que durante la esterilización de un fluido, los microorganismos entran en contacto con la nanomalla, originando fuerzas enfocadas que deben aplicarse a los microorganismos. Estas fuerzas primero se atraen, después, o provocan la adhesión y/o la modificación de las células. Es posible que esta modificación implique la interrupción de las membranas celulares o cause daño celular interno, desactivando y/o destruyendo por tanto los microorganismos o su capacidad para reproducirse. De esta manera, los líquidos se pueden esterilizar eficazmente con respecto a los microorganismos. Los microorganismos comunes están en el intervalo de tamaño de 1-5 micrones de longitud y, como tal, son al menos 100 veces más grande que una nanoestructura tal como los nanotubos de carbono. Ejemplos conocidos de estos organismos incluyen *E. coli*, *Vibrio cholerae*, *Salmonella typhi*, *Shigella dysenteriae*, *Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia*, *Entamoeba histolytica*, y muchos otros. Ejemplos de virus transmitidos a través del agua incluyen *poliomielitis*, *hepatitis A*, *virus de Rota*, *enterovirus* y muchos otros. Ejemplos de agentes químicos incluyen, pero no se limitan a, iones, metales pesados, pesticidas, herbicidas, toxinas orgánicas e inorgánicas, y toxinas microbianas (tales como los que causan el botulismo).

Debido a las grandes diferencias de tamaño, las fuerzas a escala nanoscópica que se pueden aplicar son órdenes de magnitud más intensa que las basadas en las tecnologías micro o macroscópica. Por analogía con la forma en que la luz enfocada da la intensidad a un láser, las fuerzas enfocadas dan la intensidad a la atracción y/o destrucción de los microbios a escala nanoscópica. Por lo tanto, las fuerzas mecánicas y eléctricas que están en escalas más grandes son o bien demasiado pequeñas para ser eficaces o muy intensivas en energía, en la escala nanoscópica se pueden utilizar para eliminar o destruir eficaz y eficientemente los microorganismos.

Se cree que los mecanismos capaces de adsorber y destruir después los microorganismos en este nanorégimen pueden actuar de forma independiente o en concierto con otros. Ejemplos no limitantes de tales mecanismos incluyen:

- La penetración y/o la abrasión mecánica de la pared celular a través de fuerzas enfocadas;

- Ondas vibratorias que causan un daño externo a la pared celular o a los canales de transporte y/o daño celular interno en ADN, ARN, proteínas, orgánulos, y similares;
- Cavitaciones de burbuja de las ondas de choque en el líquido alrededor de los nanotubos de carbono, que dañan la estructura de la célula;
- 5 • Fuerzas electromagnéticas, electrostáticas y/o de Van der Waals que capturan y retienen contaminantes biológicos;
- Interrupción de la unión de hidrógeno en el entorno de nanoestructuras a través de la acción zeta que causa daño a las paredes celulares y/o ADN;
- 10 • La acidificación del entorno alrededor de la nanoestructura, debido a funcionalizaciones de nanotubos específicas que atraen los iones H^+ que se producen naturalmente en el agua, que dañan las paredes celulares y/o ADN.

15 Dado que la presión osmótica dentro de una célula microbiana típica es mayor que la del fluido circundante, suponiendo condiciones no fisiológicas, incluso un ligero daño en la pared celular puede causar la ruptura total, ya que los contenidos de la celda fluyen de alta a baja presión. Además, un daño suficiente en el ADN de una célula viral o microbiana puede destruir la capacidad de al menos un microorganismo para reproducir o infectar células huésped haciéndolo incapaz de causar infección.

20 2. Purificación de fluidos nanoelectrónicos

De acuerdo con la presente divulgación, otro proceso de purificación de fluidos se basa también en el artículo de nanomalla. En este caso, se impone un campo electrostático o electromagnético sobre una nanomalla para controlar la purificación de un fluido. Al igual que el comportamiento de los dispositivos de separación electro-estáticos, la imposición de un potencial eléctrico a través de la nanomalla puede eliminar los contaminantes a escala nanoscópica. Además, este proceso se puede utilizar a la inversa para limpiar el artículo de filtro.

Además, toda la nanomalla se puede estimular con los campos electromagnéticos dinámicos que, cuando se ajustan correctamente, excitarán las vibraciones en toda la nanomalla. Estas vibraciones podrían tener tanto efectos dañinos de microorganismos o inducir un efecto de auto-limpieza ultrasónica. La utilidad del artículo de la invención, en relación con esto, es que se aprovecha la alta resistencia, alta rigidez (módulo de Young elevado), alta conductividad, y la propiedad piezo-eléctrica de los nanotubos.

Además, para algunas aplicaciones, la imposición de un campo electromagnético más generalizado puede proporcionar un rendimiento de purificación de líquido que va más allá de las tecnologías existentes. Por ejemplo, en el caso de dos capas de nanomalla conductoras, la imposición de una corriente eléctrica genera un campo magnético entre las capas de nanomalla. Este campo se puede sintonizar para capturar todas las partículas cargadas de una corriente de fluido.

40 3. Desalinización de líquido

De acuerdo con la presente divulgación, un proceso de desalinización de líquido se basa también en el artículo de nanomalla descrito. Se cree que un mecanismo capaz de desalinizar el líquido con la nanomalla descrita, es la imposición de un diferencial de tensión entre dos o más membranas de nanomalla. En este caso, una membrana de nanomalla lleva una carga positiva y la otra membrana una carga negativa. El potencial aplicado hace que los cationes migren hacia la membrana negativamente cargada y que los aniones migren hacia la positivamente cargada. Debido a la gran superficie ($1000m^2/gramo$) de nanotubos de carbono, la aplicación de un diferencial de tensión a través de la membrana de nanomalla crea un dispositivo de muy alta capacitancia, creando de este modo una zona de separación iónica reversible, eficaz, compacta (es decir, una trampa de iones).

50 Una unidad de desalinización podría incorporar dos o más capas paralelas de nanomalla conductora soportada que están eléctricamente aisladas unas de otras. Las dos o más capas pueden estar cargadas eléctricamente, ya sea en un modo estático o activo. En el modo estático, por ejemplo, las capas de nanomalla podrían cargarse de manera opuesta para crear una trampa de sal entre las mismas. En un dispositivo de modo activo con cuatro o más capas, por ejemplo, una señal de cuatro fases se aplicaría a las estructuras de nanomalla de capas múltiples de tal manera que las cuatro patas de la señal se aplican a cuatro capas de nanomalla secuenciales. Este patrón se repite cada cuarto capas de nanomalla. De esta manera, la carga de cada capa de nanomalla y a través del dispositivo se indexa secuencialmente en el tiempo de positivo a neutro a negativo a neutro. Realizado secuencialmente en el tiempo crearía, electrónicamente, un movimiento *virtual* del condensador dentro del dispositivo que puede causar que los iones de sal migren en una dirección diferente al flujo de agua a través del dispositivo. El agua salada concentrada se acumularía en el extremo terminal del condensador virtual y podría canalizarse hacia fuera de un puerto de salmuera en el dispositivo, mientras que el agua fresca pasaría a través del dispositivo.

65 En la práctica, debido a la naturaleza polarizada de la molécula de agua, los iones en una solución de agua tienen sus cargas protegidas por una nube de moléculas de agua que los rodean, que se describe como la atmósfera de Debye. Debido a que esta nube de moléculas de agua se transporta junto con los iones a medida que se mueven, la

misma actúa para aumentar la masa efectiva de los iones y el radio iónico. Por lo tanto, una señal de CA de frecuencia más alta (con relación a la frecuencia requerida para inducir la separación de iones) se puede imponer a través de las capas de membrana en el dispositivo de desalinización. La finalidad de esta señal de frecuencia más alta es interrumpir la atmósfera de Debye que protege los iones en la solución. Como resultado de proteger esta cáscara de molécula de agua, los iones parecen más pequeños y con menos masa y se pueden mover con menos resistencia a través del fluido. Este aspecto de la invención mejora la eficacia del dispositivo de desalinización.

Adicionalmente, el dispositivo de desalinización que se describe en la presente memoria podría diseñarse para tomar ventaja de las características de eliminación biológica de la estructura de nanomalla, como se ha descrito anteriormente, para purificar el agua fresca resultante.

4. Prevención de biopelículas

De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, las superficies susceptibles a la formación de biopelículas, debido a la unión y el crecimiento de microbios contaminantes, se pueden revestir con una capa de nanomaterial para evitar la unión o un crecimiento subsiguiente de elementos indeseables, tales como mohos, bacterias. Ejemplos no limitantes de tales nanomateriales incluyen elementos o compuestos que tienen propiedades antibacterianas (tales como resina de yodo, plata, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, o triclosan) que están unidos a la superficie o se localizan dentro del nanotubo de carbono o están conectado a cualquier otro componente de nanomalla.

I. Tipos de contaminantes eliminables con la invención

Ejemplos no limitantes de contaminantes que se pueden eliminar del fluido mediante el artículo divulgado incluyen, pero no se limitan a, los siguientes agentes biológicos: microorganismos patógenos [tales como virus (por ejemplo, la viruela y la hepatitis), bacterias (por ejemplo ántrax, tífus, cólera), oquistes, esporas (tanto naturales como en armas), mohos, hongos, coliformes, y parásitos intestinales], moléculas biológicas (por ejemplo, ADN, ARN), y otros patógenos [tales como los priones y las nanobacterias (tanto naturales como sintéticas)].

Los "priones" se definen como pequeñas partículas infecciosas proteínicas, que resisten la inactivación por procedimientos que modifican ácidos nucleicos y la mayoría de otras proteínas. Los seres humanos y los animales son susceptibles a las enfermedades priónicas [tales como la encefalopatía espongiiforme bovina (EEB o enfermedad de las vacas locas) en vacas, o la enfermedad de Creutzfeld-Jacob (ECJ) en humanos].

Las "nanobacterias" son bacterias a escala nanoscópica, algunas de las que han sido recientemente postuladas para causar la biomineralización en seres humanos y animales. Además, se ha postulado que las nanobacterias pueden jugar un papel en la formación de cálculos renales, algunas formas de enfermedades del corazón y en la enfermedad de Alzheimer. Además, las nanobacterias también son sospechosas de causar la biomineralización no deseada y/o reacciones químicas en algunos procesos industriales.

Otros ejemplos no limitantes de contaminantes que se pueden eliminar del fluido utilizando el artículo divulgado incluyen, pero no se limitan a, los productos químicos nocivos, peligrosos o cancerígenos compuestos de moléculas orgánicas naturales y sintéticas (tales como toxinas, endotoxinas, proteínas, enzimas, pesticidas y herbicidas), contaminantes inorgánicos (tales como metales pesados, fertilizantes, venenos inorgánicos) e iones (tales como la sal en el agua de mar o partículas cargadas en el aire).

Las aplicaciones del fluido limpio, específicamente agua limpia, incluyen agua potable, de riego, médica e industrial. Por ejemplo, como una fuente de agua desionizada para procesos industriales incluyendo, pero no limitado a, la fabricación de semiconductores, placas de metal, y industria química general y usos de laboratorio.

Más específicamente, los compuestos químicos que se pueden eliminar del fluido utilizando el artículo divulgado en la presente memoria son átomos o moléculas dianas para su eliminación que incluyen al menos un átomo o ion seleccionado de entre los siguientes elementos: antimonio, arsénico, aluminio, selenio, hidrógeno, litio, boro, carbono, oxígeno, calcio, magnesio, azufre, cloro, niobio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, galio, germanio, bromo, estroncio, circonio, itrio, molibdeno, rodio, paladio, yodo, plata, cadmio, indio, cesio, estaño, bario, lantano, tantalio, berilio, cobre, flúor, mercurio, tungsteno, iridio, hafnio, renio, osmio, platino, oro, mercurio, talio, plomo, bismuto, el polonio, el radón, radio, torio, uranio, plutonio, el radón y combinaciones de los mismos.

J. Construcción generalizada de la invención

Otro aspecto de la presente divulgación se refiere a un método de fabricación de un material de nanomalla para su uso en un artículo para la eliminación de contaminantes del fluido, tal como un material de nanomalla que comprende nanotubos de carbono funcionalizados.

1. Preparación de nanotubos de carbono funcionalizados

Un proceso para la preparación de nanotubos de carbono funcionalizados comprende generalmente una sonicación inicial de nanotubos de carbono disponibles en el mercado en un disolvente. Tales nanotubos de carbono de paredes múltiples incluyen polvo de nanotubos de carbono fabricados por cualquier proceso químico, tal como por proceso de horno por deposición de vapor químico (CVD) que tiene típicamente una pureza > 95 % en peso, y dimensiones características de 500 nm-50µm de longitud, tal como 10-20µm, y 2-200 nm de diámetro.

Por lo tanto, posterior a, o simultáneamente con, la sonicación, los nanotubos de carbono se tratan en un ácido, seleccionados entre, pero no limitado a, el ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico, y/o fluorhídrico o combinaciones de los mismos. Estos ácidos se pueden utilizar individualmente para lavar los nanotubos de carbono, o utilizarse en diversas combinaciones. Por ejemplo, en una realización, los nanotubos de carbono se lavan primero en ácido nítrico y después se lavan en ácido fluorhídrico. En otra realización, los nanotubos de carbono se lavan en ácido sulfúrico después de lavarse en ácido nítrico.

El lavado con ácido se realiza para eliminar cualquier contaminante, tales como el carbono amorfo, o partículas de catalizador y sus soportes que pueden interferir con la química de la superficie del nanotubo, y los grupos funcionales que producen (tales como carboxilo, por ejemplo) unidos a la ubicaciones de defectos en la superficie de los nanotubos de carbono.

Esta funcionalización proporciona también una capacidad hidrófila a los nanotubos de carbono, que se cree que mejora el rendimiento de la filtración del artículo resultante. Los nanotubos de carbono se someten después a un enjuague con agua destilada final, y a la suspensión en un dispersante apropiado, tal como agua destilada, o un alcohol, tal como etanol o isopropanol. En una realización, la sonicación, la agitación y el calentamiento se emplean en todo este proceso de funcionalización para mantener una dispersión adecuada de los nanotubos durante su limpieza.

2. Preparación de fibras tratadas con óxido de metal

En una realización, el proceso de hacer una nanomalla para su uso en el artículo descrito comprende mezclar los nanotubos de carbono funcionalizados descritos anteriormente con fibras tratadas (ya sean revestidas o decoradas) con óxido de metal (tal como, óxido de hierro) o hidróxido de metal (tal como, hidróxido de hierro) como se describe en la presente memoria. La preparación de tales fibras de vidrio tratadas con óxido de metal o hidróxido de metal puede comprender la mezcla de una solución que contiene óxido de metal o hidróxido de metal con fibras de vidrio disponibles en el mercado, tales como fibras que tienen un diámetro comprendido entre 0,2µm-5µm.

En una realización, el procedimiento comprende agitar las fibras de vidrio con una mezcla de agua destilada y solución coloidal de óxido de metal o hidróxido de metal durante un tiempo suficiente para tratar las fibras de vidrio. Las fibras tratadas pueden después secarse en un horno.

3. Preparación de suspensiones

Los ingredientes utilizados para hacer la suspensión comprenden la solución de nanotubos de carbono funcionalizados y las fibras tratadas con óxido de metal o hidróxido de metal preparadas en los procesos mencionados anteriormente. Para preparar las partes componentes de la suspensión, los nanotubos de carbono funcionalizados se dispersan primero en un medio apropiado, tal como agua o etanol, por sonicación. Las fibras de vidrio tratadas con óxido o hidróxido de metal se dispersan por separado en un recipiente, de nuevo en un medio apropiado, tal como agua o etanol. Estas dispersiones separadas se mezclan a continuación para formar una suspensión de nanotubos de carbono funcionalizados y las fibras tratadas con óxido de metal o hidróxido de metal.

En una realización, la estructura de nanomalla final puede comprender diferentes capas de nanotubos de carbono funcionalizados y de fibras de vidrio tratadas con óxido de metal o hidróxido de metal. Estas capas diferentes se forman a partir de una suspensión distinta realizada a partir de diferentes proporciones de nanotubos de carbono y fibra de vidrio tratada.

4. Deposición de la nanomalla de carbono

El procedimiento para depositar la mezcla de nanotubos de carbono funcionalizados/fibras tratadas incluyendo, pero sin limitado a, revestimiento de óxido de metal o hidróxido de metal de cualquiera de las fibras divulgadas en el presente documento. Por ejemplo, la nanomalla se puede hacer a partir de la mezcla de nanotubos de carbono/fibras tratadas mediante una deposición de presión diferencial o montaje directo. En esta realización, el proceso de deposición utiliza la presión diferencial a través del sustrato para depositar la suspensión de nanotubos de carbono funcionalizados/fibras tratadas con metal sobre un sustrato de bloque de carbono. En esta realización, la diferencia de presión aplicada a través del sustrato es tal que la presión es más baja dentro del bloque de sustrato. Esta presión diferencial hace que el fluido que comprende la suspensión fluya a través del sustrato, depositando la mezcla de nanotubos de carbono/fibras de vidrio en la superficie exterior del sustrato, formando de ese modo la nanomalla.

5. Montaje del artículo

Después de que se seca el material de nanomalla, el sustrato revestido se cubre con un papel de protección poroso y una malla de plástico grueso para proteger el material de nanomalla. Las tapas terminales se unen después y los bordes de la nanomalla se sellan para evitar que el fluido eluda la nanomalla. Este conjunto se incorpora a continuación en un alojamiento exterior que está sellado para formar el artículo para eliminar contaminantes de un fluido.

10 K. Métodos para la eficacia de determinación

Utilizando técnicas microbiológicas establecidas, que se describen en la presente memoria, ha demostrado que los filtros de nanomalla de carbono son capaces de eliminar más de log 7 de un contaminante bacteriano (*E. coli*) y más de log 4 de un sustituto de agentes virales (el MS 2 bacteriófago). Estas capacidades de eliminación exceden los requisitos para la eliminación de bacterias y los niveles recomendados de eliminación viral especificados por el manual US-EPA (Manual Guía para el Cumplimiento de los Requisitos de Filtración y Desinfección de Sistemas de Agua Públicos que Utilizan Agua Superficial, US Environmental Protection Agency, marzo 1991). Las pruebas independientes del artículo de la invención han confirmado que el artículo cumple con las normas básicas para la purificación del agua en los Estados Unidos.

Múltiples pruebas se han realizado sobre muestras hechas utilizando los métodos generalmente descritos anteriormente utilizando bacterias, tales como *E. coli*, y virus, tales como MS 2 bacteriófago. El MS 2 bacteriófago, que se utiliza comúnmente como un sustituto en la evaluación de las capacidades de eliminación de virus de dispositivos para el agua potable, es un virus ARN monocatenario, macho específico con un diámetro de 0,025µm y una forma icosaédrica. Su tamaño y forma son similares a otros virus transmitidos por el agua tales como los virus de la polio y la hepatitis, aunque el bacteriófago MS 2 no es un patógeno humano.

El protocolo utilizado para probar la eliminación de bacteria *E. coli* y del MS 2 bacteriófago del agua en todos los siguientes ejemplos fue consistente con y estuvo generalmente ligado a: (i) Procedimiento operativo estándar para la Propagación/Enumeración de MS 2 bacteriófago. Margolin, Aaron, 2001, Universidad de New Hampshire, Durham, NH y (ii) Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales, 20ª edición, Standard Methods, 1998, APHA, AWWA, WEF, Washington, DC, que se incorporan en la presente memoria por referencia.

Al utilizar estos métodos descritos anteriormente, y como se ejemplifican en los siguientes ejemplos, se observaron fuertes fuerzas de adherencia entre las bacterias y los nanotubos de carbono. Por ejemplo, las bacterias adheridas a la superficie de los nanotubos de carbono, especialmente cuando se dispersan durante la sonicación. Se cree que la misma adherencia de la suspensión de *E. coli* se produce cuando se hace pasar a través de la nanomalla divulgada de nanotubos de carbono.

Además, se observó la evidencia de que la integridad de la célula bacteriana, puede verse comprometida parcialmente tras la interacción con la nanomalla de carbono. Por ejemplo, la microscopía electrónica de las bacterias en presencia de los nanotubos de carbono descritos en la presente memoria reveló imágenes que muestran alguna penetración aparente de la pared de la cáscara/célula bacteriana. Después de un período prolongado (24 horas) alguna interrupción ha resultado aparentemente de una recámara en la integridad de la pared celular, que, debido a la diferencia en la presión osmótica entre el interior y el exterior de la célula, ha conducido a un fallo catastrófico de la pared celular y la desintegración de las bacterias. Sin embargo, esta interrupción de la integridad celular fue inmediatamente evidente al entrar en contacto con los nanotubos de carbono, como se observó mediante la microscopía de luz en un microscopio de fase.

Además, las pruebas confirmaron la destrucción de algunas bacterias, como se evidenció por la presencia de al menos una pequeña cantidad de ADN bacteriano libre y de proteína en el material filtrado. Sin embargo, la mayoría de las células bacterianas permanecieron intactas inmediatamente después del contacto con los nanotubos. Aunque el artículo de nanomalla de la invención ha demostrado que elimina eficazmente las bacterias de la corriente efluente, la capacidad de los nanotubos para matar las células bacterianas todavía no se ha establecido, aunque es una posibilidad probable.

Adicionalmente, a través de otras pruebas del artículo de la invención otros contaminantes, tales como aquellos descritos anteriormente (incluyendo metales, sales, contaminantes orgánicos, endotoxinas) se pueden eliminar del agua y del aire.

La invención se clarificará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes, que están destinados a ser meramente ejemplos de la invención.

65

Ejemplo 1: interacción de *E. coli* con nanotubos de carbono

La interacción de un cultivo bacteriano *E. coli* con una suspensión de nanotubos de carbono se ha investigado para determinar la eficacia de los nanotubos de carbono para unirse a y, posteriormente, desactivar o destruir las células bacterianas. Además, este estudio proporcionará información sobre los mecanismos que actúan en el artículo nanopurificación de la invención. El procedimiento comparó una muestra no tratada que contenía cultivos bacterianos con una muestra mezclada con nanotubos de carbono. Las comparaciones se harán bajo alta magnificación utilizando tanto técnicas de microscopía de luz como de fuerza atómica.

Preparación de la suspensión de E. coli

Una suspensión de *E. coli* se realizó mediante un bucle estéril, biológico (disponible en el comercio) para eliminar un bucle completo del caldo reconstituido [obtenido de la American Type Culture Collection (ATCC), caldo de cultivo ATCC N° 25922] que fue sembrado en una placa de agar de sangre disponible en el mercado. A continuación, esta placa se incubó durante 12-18 horas a 36 °C, se retiró de la incubadora y se examinó para su pureza.

Al utilizar un bucle biológico estéril (disponible en el mercado) un bucle completo del cultivo incubado se ha retirado y colocado en 10ml de caldo tripticasa-soya estéril disponible en el mercado (Remel Cat. N° 07228). El *E. coli* se cultivó después en el caldo de tripticasa-soja resultante durante 18 horas a 37 °C, seguido de centrifugación y suspensión, para formar un cultivo bacteriano concentrado de aproximadamente 5×10^9 unidades formadoras de colonias (ufc)/ml en agua pura.

Funcionalización de los nanotubos de carbono con ácido nítrico

Los nanotubos de carbono se trataron con una solución de ácido nítrico para eliminar los contaminantes (tales como carbono amorfo, o partículas de catalizador y sus soportes que pueden interferir con la química de la superficie del nanotubo), aumentar el número de sitios de defectos cristalinos en los nanotubos y adjuntar un grupo químico de carboxilo a estos sitios de defecto. Esta funcionalización proporcionó también un comportamiento hidrófilo a los nanotubos de carbono.

El tratamiento se realizó mediante la mezcla de 250 mg de nanotubos purificados en un volumen total de 35ml de ácido nítrico concentrado en un tubo de centrifuga, moviendo bien y realizado una sonicación en un Sonicador Cole Parmer 8851 a plena potencia durante 10 minutos en un baño de agua a 50 °C. Después, la mezcla de nanotubos de carbono/ácido nítrico se centrifugó a 2500rpm hasta que el sobrenadante era claro (6-10 minutos) y luego se decantó el sobrenadante. El tratamiento con ácido nítrico se repitió, pero con 20 minutos de sonicación. Los nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico fueron después lavados suspendiéndolos en un volumen total de 35ml de agua destilada, sometidos a sonicación (como anteriormente) durante 10 min, a centrifugación (como anteriormente), después se decantó el sobrenadante. Este lavado con agua se repitió hasta que el pH fue de al menos 5,5 (-3-4 veces), una sonicación durante 5 minutos cada vez.

Preparación de las soluciones de prueba

La suspensión de *E. coli*, preparada como se ha señalado anteriormente, se dividió en dos partes iguales. La solución no tratada (Solución de Prueba N° 1) se preparó diluyendo una de las suspensiones de *E. coli* dividida con agua destilada hasta alcanzar una *Concentración de E. coli* de $\sim 2 \times 10^9$ ufc/ml (2:5 de dilución). La otra solución (Solución de Prueba N° 2) se preparó mediante la adición de 25 mg de nanotubos funcionalizados a la otra suspensión de *E. coli* dividida. Después, esta solución se diluyó con agua destilada hasta alcanzar la misma concentración de *E. coli* como en la Solución de Prueba N° 1. Esta dilución dio lugar a una concentración de nanotubos de carbono en la Solución de Prueba N° 2 de 625ppm.

Ambas Soluciones de Prueba N° 1 y N° 2 se sometieron a ultrasonidos de forma simultánea con un aparato de ultrasonidos Branson-2510 durante 3 min. Estas Soluciones de Prueba se centrifugaron después en una centrifuga disponible en el mercado a 2500 rpm durante 2 minutos para formar gránulos, y decantaron el sobrenadante dejando 1ml de sobrenadante. Los gránulos de las Soluciones de Prueba N° 1 y N° 2 a continuación, fueron utilizados para hacer dos muestras (N° 1 y N° 2) que se describen a continuación.

Preparación de la Muestra N° 1: nanotubos de carbono libres

La Muestra N° 1 se preparó mediante la colocación de una gota de la solución de prueba libre de nanotubos de carbono (Solución de Prueba N° 1) en un portaobjetos de vidrio para microscopios disponible en el mercado (American Scientific Products, Micro Portaobjetos, llano, Cat. M6145, tamaño 75 x 25mm que se limpió con ácido sulfúrico y se enjuagó con agua destilada) y se refrigeró a 4 °C durante 19 horas. Después de la refrigeración, se realizó el análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) (sin unión) utilizando un Sistema de Sonda de Barrido Veeco Dimensión 3100 en el modo de oscilación para investigar la muestra.

La Muestra N° 1 se unió también térmicamente (mediante una breve exposición a una llama abierta) y se tiñó después (con tinte violeta vidrio Gram), seguido de un lavado con agua. Se realizó una microscopía de luz utilizando

un microscopio óptico Olympus con un aumento de 1000 y en aceite de inmersión. Las imágenes digitales se hicieron con un CCD Olympus DP10.

Preparación de la Muestra N° 2: nanotubos de carbono tratados

5 La Muestra N° 2 se preparó colocando (y difundiendo) una gota de la solución de prueba de *E. coli* de nanotubos de carbono (Solución de Prueba N° 2) en un portaobjetos de vidrio para microscopios como el descrito anteriormente. La muestra se unió térmicamente, se manchó, y se le realizó una microscopía de luz como en la Muestra N° 1 anterior. La Muestra N° 2 se colocó en un refrigerador a 4 °C durante 19 horas, tiempo después del que se retiró y se realizó un análisis AFM (como se ha descrito anteriormente) como en la Muestra N° 1. La Muestra N° 2 fue devuelto a la nevera durante 24 horas, después de lo que se realizó de nuevo la microscopía de luz.

Resultados de los análisis microscópicos

15 La Muestra N° 1 (suspensión de bacterias sin nanotubos de carbono) mostró células bacterianas de *E. coli* distribuidas de manera uniforme sobre toda la superficie del portaobjetos. La imagen muestra además que las bacterias tenían bordes bien definidos, lo que sugiere que las células de las bacterias estaban intactas. No se encontraron cambios en su forma después de 2 días almacenados en un estado seco en el refrigerador.

20 Los resultados de las muestras de la solución de prueba tratada de nanotubos de carbono (Muestra N° 2) mostró bacterias agrupadas en los nanotubos de carbono. La mayoría de los nanotubos se eliminaron cuando el exceso de tinción se lavó del portaobjetos. La concentración de bacterias se observó en los límites de los nanotubos de carbono.

25 Hubo numerosas células bacterianas individuales presentes en todo el portaobjetos en la muestra sin nanotubos de carbono (Muestra N° 1), las células bacterianas estaban ausentes en la mayor parte del portaobjetos en la muestra con nanotubos de carbono (Muestra N° 2). Cualquier bacteria que estuviera presente en este último caso quedó compactada alrededor de los nanotubos de carbono, lo que indica que los nanotubos de carbono capturaron y retuvieron bacterias.

30 La Muestra N° 1 mostró bacterias *E. coli* compactadas entre sí. Las células bacterianas de las células normales tenían límites afilados. La disminución en el tamaño y la densidad de compactación de las bacterias se observó en la imagen AFM de la Muestra N° 1 antes del tratamiento térmico e imágenes ópticas de esta muestra después del tratamiento térmico.

35 La Muestra N° 2 mostró algunas células en la proximidad de los nanotubos, con el límite de las paredes celulares de *E. coli* difundiéndose y/o dañándose. De hecho, después de mezclarse con los nanotubos, algunas de las células de *E. coli* se desintegraron más allá del punto de reconocimiento. La presencia de algunos fragmentos de *E. coli* difusos se observó también en las inmediaciones de los nanotubos.

40 Durante la sonicación de los nanotubos de carbono de *E. coli* y funcionalizados en agua destilada, los dos componentes se aglomeraron. Esto se cree que es debido a las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals que actúan a escala nanoscópica. Para el límite de detección, se observó que todas las bacterias en suspensión estaban en contacto con los nanotubos, y adheridas. Ya no habían células de *E. coli* libres en la Solución N° 2. Esto ilustró la capacidad de los nanotubos de carbono dispersos para unirse fuertemente a e inmovilizar las bacterias.

45 La desintegración de las células de *E. coli*, cuando se observó, apareció después de que las células habían entrado en contacto íntimo con los nanotubos. Como resultado, estas células de bacterias aparecieron para perder sus límites de células afilados y sus contenidos internos parecían derramarse fuera de la célula.

50 En las células afectadas, el comienzo de este proceso se observó después de 3 horas, y después de 22 horas los contenidos internos repartidos se dispersaron tan lejos que fue difícil distinguir la forma de la célula. Una bacteria altamente móvil, *Pseudomonas fluorescens*, cultivada durante 12 horas en caldo nutriente (de Difco de Laboratorio) a temperatura ambiente, se mezcló con una solución de nanotubos de carbono.

55 Observada bajo un microscopio de campo oscuro, se observaron las bacterias móviles que nadan cerca y se atraen en los nanotubos de carbono agregados y que se unen firmemente a las fibras de nanotubos de carbono expuestas. En 5 minutos de contacto, toda la superficie del agregado de nanotubos de carbono estaba cubierta con cientos de bacterias intactas, que se unieron, obviamente, con firmeza ya que parecían luchar, pero no pudieron, abandonar. Estas bacterias perdieron toda la movilidad y se volvieron completamente rígidas tras los 30 segundos de contacto inicial con las fibras de nanotubos de carbono. Esto indica la capacidad de las fibras de nanotubos de carbono finamente dispersas para unirse rápidamente a e inmovilizar grandes cantidades de bacterias. Esto confirma la base para la eficacia de los filtros de nanotubos de carbono en la eliminación de microorganismos.

65

Ejemplo 2: artículo de purificación cilíndrico

Construcción del artículo de purificación cilíndrico

a. Preparación de fibras de vidrio tratadas con hidróxido de hierro

5 Una solución de 23,5 litros de agua destilada y 9,62ml de 10N de hidróxido de sodio (NaOH) se realizó y se agitó durante 1 hora. Una cantidad de 16,66 gramos de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se añadió y se agitó hasta que se alcanzó (-24 horas) un pH final de ~2,2. A esta solución, se añadieron 200 gramos de fibras de vidrio de tamaño 100-500 nm de diámetro y 300-500 μm de longitud (Johns-Mansville) y la agitación se continuó hasta que la solución estaba libre de hierro (~3 horas). La solución se diluyó con agua destilada para obtener una concentración de fibra de vidrio de 10 gramos/litro.

b. Preparación de suspensión de deposición

15 Se preparó una suspensión utilizando una solución de nanotubos de carbono funcionalizados y fibras de vidrio tratadas con hidróxido de hierro previamente preparadas como se ha descrito anteriormente. Para preparar las partes componentes de la suspensión, 5 g de los nanotubos de carbono funcionalizados (carboxilado a través del procedimiento de lavado con ácido nítrico descrito en el Ejemplo N° 1) se suspendieron en 1 litro de agua y se colocaron en un baño de agua a temperatura ambiente en un Sonicador Cole Parmer 8851 y se sometió a sonicación a plena potencia durante 20 minutos. Cuatro litros de agua destilada se añadieron a la mezcla de nanotubos de carbono funcionalizados/agua sonicada para dar una concentración de 1 mg de nanotubos de carbono funcionalizados por 1ml de agua. Aproximadamente 100ml de solución de fibra de vidrio decorada con Fe se colocó en un recipiente separado y se diluyó en 1 litro con agua destilada. Esta mezcla se mezcló en un mezclador comercial durante 5 minutos.

25 Para mezclar la primera suspensión de deposición, se añadió 600ml de los nanotubos de carbono funcionalizados suspendidos (descritos anteriormente) en 960ml de la solución de fibra de vidrio (5:8 relación CNT/vidrio en peso). Esta mezcla se diluyó en 4 litros añadiendo una cantidad suficiente de agua destilada, y se sonicó con un Sonicador de sonda modelo Branson 900B durante 10 minutos a plena potencia.

30 c. Deposición de la nanomalla de carbono

La estructura de la nanomalla final se logra mediante la deposición de una capa de la mezcla de nanotubos de carbono funcionalizados /fibra de vidrio revestida con hidróxido de hierro sobre un sustrato de bloque de carbono.

35 El procedimiento para depositar la mezcla de nanotubos de carbono funcionalizados /vidrio decorado o revestido con hidróxido de hierro se describe como sigue. Un conjunto de filtro se elaboró cargando un bloque de carbono cilíndrico sobre un mandril perforado. La cámara de depósito se llenó con la suspensión de nanotubos de carbono/fibras de vidrio (relación 5:8). El conjunto de filtro se conectó a un tubo de vacío que conducía a una bomba de vacío Franklin Electrónica Varian TriScroll y se sumergió después en la cámara de depósito llena. La bomba de vacío unida al conjunto de filtro se encendió y toda la suspensión se extrajo a través del sustrato de filtro de carbono al vacío, depositando una nanomalla en su superficie exterior. Después de la deposición, el conjunto de filtro depositado se eliminó de la cámara de deposición, se mantuvo conectado a la bomba de vacío y el conjunto de filtro de nanomalla depositado se secó al vacío durante 1-2 horas en un horno de secado preestablecido en 50 °C dentro de una atmósfera de nitrógeno.

45 El artículo de filtro completamente montado se compone de un núcleo de filtro de carbono central revestido con la nanomalla de nanotubos de carbono funcionalizados y cubierto por un papel protector poroso mantenido en su lugar con una malla de plástico cilíndrico. Este cartucho se tapó y los bordes de la nanomalla se sellaron para evitar que el fluido eluda la nanomalla y colocado en un alojamiento exterior para crear el producto final.

50 *Eficacia del artículo de purificación cilíndrico*

Como una prueba de purificación de fluidos de la forma cilíndrica del artículo de la invención en agua contaminada se realizó un cultivo bacteriano de *E. coli* [obtenido a partir de la American Type Culture Collection (ATCC)].

55 Una prueba bacteriana fue realizado desafiando la nanomalla, realizada de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 2), con un fluido de estimulación de caldo de cultivo de *E. coli* reconstituido ATCC N° 25922. Este fluido de estimulación se hizo mediante el uso de un bucle biológico estéril (disponible en el comercio) para eliminar un bucle completo del caldo reconstituido y sembrado en una placa de agar de sangre disponible en el mercado. A continuación, esta placa se incubó durante 12-18 horas a 36 °C. El cultivo se retiró después de la incubadora y se examinó para su pureza.

65 Al utilizar un bucle biológico estéril (disponible en el mercado) un bucle completo del cultivo incubado se ha retirado y colocado en 10ml de caldo tripticasa-soya estéril disponible en el mercado (Remel Cat. N° 07228). El *E. coli* se cultivó después en el caldo de tripticasa-soja resultante durante 18 horas a 37 °C para formar un cultivo de aproximadamente 1×10^9 unidades formadoras de colonias (ufc)/ml. Una muestra de 1ml de este caldo de cultivo se

añadió a 100ml de agua para utilizarse para la prueba de estimulación, diluyendo así la concentración a aproximadamente 1×10^7 ufc/ml. Después, el agua de estimulación resultante se hizo pasar a través del artículo de purificación cilíndrico.

5 La prueba se realizó de acuerdo con los "*Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales*" antes mencionado. Los resultados de las pruebas que siguen los protocolos descritos anteriormente establecieron la eliminación consistente de la bacteria *E. coli* en más de log 6 (> 99,99995 %) a mayor que log 7 (> 99,999995 %) cuando el fluido de estimulación se hizo pasar a través de la nanomalla de la invención. Estos resultados establecen tasas de eliminación que excedieron los estándares de agua potable de la EPA (mencionada anteriormente) para la eliminación de bacterias del agua. Las normas de la EPA dictan la eliminación de log 6 (> 99,99995 %) de bacterias *E. coli* para conseguir agua potable. Una purificación mejorada por eliminaciones logarítmicas mayores de bacterias *E. coli* se ha alcanzado en tales pruebas, al hacer pasar una solución de concentración bacteriana conocida (es decir, de estimulación) la nanomalla con mayores concentraciones de la suspensión de estimulación de bacterias *E. coli*, realizado como se ha descrito anteriormente. Tales pruebas con concentraciones más altas confirman tasas de eliminación de más de log 7 (> 99,999995 %). Las pruebas independientes de la nanomalla, utilizando los procedimientos de prueba descritos en este ejemplo, establecen este material como una barrera para la bacteria *E. coli*. Además, resultados de pruebas de laboratorio independientes mostraron más de log 6 de eliminación de diferentes bacterias de prueba (*Klebsiella terrigena* y *Brevindomonas*), lo que confirma que el material es una barrera general para las bacterias.

20 Ejemplo 3: Fabricación de un artículo de purificación plano

Análogamente al Ejemplo 2, una nanomalla plana se elaboró a partir de nanotubos de carbono purificados disponibles en el mercado y un sustrato de tejido de polipropileno no tejido, fusionado. Para empezar, se añadieron 100 mg de nanotubos de carbono funcionalizados (carboxilados a través de un lavado con ácido nítrico como se ha descrito en el Ejemplo N° 1) a 400ml de isopropanol puro disponible en el mercado y se sonicó en un "Ultrasonificador Branson 900B" al 80 % de potencia hasta que los nanotubos de carbono estuvieron bien dispersos (aproximadamente 10 minutos). La mezcla se diluyó aún más mediante la adición de 2 litros de isopropanol, de tal manera que el volumen total de la mezcla resultante fue de 2,4 litros. Esta mezcla diluida se sonicó durante 10 minutos adicionales.

A continuación, 800 mg de una nanofibra de vidrio disponible en el mercado de 200 nm de diámetro se homogeneizó en un mezclador disponible en el mercado a plena potencia durante 10 minutos en 500ml de isopropanol puro disponible en el mercado. Después, la mezcla homogeneizada se diluyó mediante la adición de un 1 litro adicional de isopropanol puro disponible en el mercado.

Las mezclas de nanotubos de carbono y nanofibras de vidrio se combinaron y se añadieron después cantidades suficientes (QS) de isopropanol para obtener 4 litros. Después, esta solución de 4 litros se sonicó con un "Ultrasonificador Branson 900B" al 80 % de potencia durante 15 minutos, lo que provocó que el nanomaterial de los nanotubos de carbono se dispersara uniformemente.

Toda la solución de 4 litros se entonces introdujo después a través de un tejido de carbono activado de 5 micrones, no tejido, fusionado disponible en el mercado bajo una presión diferencial de 1 atmósfera para depositar la nanomalla de nanotubos de carbono/fibra de vidrio tratada. La nanomalla resultante se retiró del elemento de fabricación y se dejó secar en un horno a 50 °C durante 2 horas.

La membrana de nanomalla/sustrato plana, cuadrada resultante se pega, utilizando un adhesivo de fusión en caliente compatible NSF, en un lado del alojamiento plano. Esta mitad del alojamiento se acopla y pega después a su compañero para su sellado.

50 *Prueba de eficacia del artículo de purificación plano*

a. Agua contaminada con *E. coli* - Análisis químico

55 A continuación se describen los resultados de un análisis químico del material filtrado de una prueba de estimulación de *E. coli*, realizada como se describe en el Ejemplo 2, en el artículo de purificación de nanomalla plano fabricado de acuerdo con el presente ejemplo. Este ejemplo proporciona alguna evidencia de una cierta cantidad de destrucción de bacterias *E. coli* que pasan a través de la nanomalla de la invención. Esta evidencia de destrucción parcial del contaminante (Bacteria *E. coli*) se ha establecido por la presencia de ADN bacteriano y proteínas en el material filtrado de estimulación.

65 Una prueba de estimulación se realizó siguiendo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 2, excepto que la composición de la solución de estimulación era $\sim 1 \times 10^8$ ufc/ml de *E. coli*. Un total de 100ml (total $\sim 1 \times 10^{10}$ ufc) de esta solución de estimulación se introdujo a través de la nanomalla carbono/ material de sustrato utilizando una presión diferencial de $\sim 0,25$ psi. Un material filtrado de control se obtuvo haciendo pasar el material filtrado de estimulación de *E. coli* a través de un filtro Millipore disponible en el mercado de 0,45 micrones. El material filtrado de

estimulación de prueba no se concentró. Los material filtrados resultantes, de control y de estimulación, a continuación, se analizaron con un espectrofotómetro disponible en el mercado para determinar la presencia de proteínas y ADN. Sin embargo, el análisis del material filtrado con un espectrofotómetro disponible en el mercado reveló 40 µg/ml de ADN y 0,5 mg/ml de proteína. Las concentraciones de proteína y ADN en estos niveles en el material filtrado de estimulación no concentrado eran 6 veces mayor que el material de prueba de control obtenido por filtración a través de un filtro Millipore. Estas concentraciones confirmaron la destrucción de al menos alguna porción de la *E. coli* añadida por la nanomalla.

b. Agua contaminada con virus MS-2 Bacteriófago

El artículo de purificación plano, fabricado de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3) se puso a prueba con agua contaminada por el virus MS-2 bacteriófago utilizando el procedimiento descrito anteriormente y en el "Procedimiento Operativo Estándar para la Propagación/Enumeración de MS-2 Bacteriófago, Margolin, Aaron, 2001, Un Protocolo de Referencia de la EPA". El virus MS-2 bacteriófago se utiliza comúnmente en la evaluación de las capacidades de tratamiento de las membranas diseñadas para el tratamiento de agua potable (NSF 1998). Las estimulaciones presurizadas para este ejemplo se realizaron con 100ml de soluciones de estimulación utilizando los protocolos descritos anteriormente. Los materiales estimulación de MS-2 fueron preparados de acuerdo con las etapas enumeradas anteriormente.

En esta prueba, ochenta (80) membranas compuestas de material nanoestructurado de nanotubos de carbono realizado de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3), fueron estimuladas. El material de estimulación utilizado fue agua contaminada con virus MS-2 bacteriófago a una concentración de aproximadamente 5×10^6 unidad formadoras de placa (ufp)/ml.

De las 80 unidades sometidas a prueba, 50 unidades alcanzaron la eliminación MS-2 de log 5 (99,999 %) o mayor que log 5 ($> 99,9995$ %). Las 30 unidades restantes mostraron una eliminación de MS-2 de log 4 (99,99 %) o mayor que log 4 ($> 99,995$ %). Si bien las normas EPA recomiendan la eliminación MS-2 Bacteriófago de log 4 para lograr agua potable, se cree que una mejor sensibilidad (mayor eliminación logarítmica) se puede lograr estimulando con mayores estimulaciones logarítmicas de MS-2. La purificación mejorada por mayores eliminaciones logarítmicas de MS-2 bacteriófago se han alcanzado en tales pruebas, estimulando la nanomalla de nanotubos de carbono, fabricada de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3), con concentraciones más altas de suspensión de estimulación de MS-2 Bacteriófago, realizadas como se ha expuesto anteriormente. Pruebas independientes del artículo de nanomalla de carbono, fabricado de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3), establecen este material como una barrera para el MS-2 bacteriófago.

c. Agua contaminada con arsénico (As)

El artículo de purificación plano, fabricado de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3), con agua contaminada con arsénico. En esta prueba, una solución de 100ml de agua que contiene ~150 ppb (partes por mil millones) de arsénico se hizo pasar a través de la nanomalla de carbono realizada de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3). Una muestra de agua tratada con arsénico se analizó de acuerdo con el método EPA N° SM 183113B. El análisis del material filtrado de estimulación confirmó una reducción del nivel de arsénico en 86 ± 5 %; después de hacer pasar el agua de estimulación tratada con arsénico, una vez a través del material de nanomalla de carbono de la invención.

d. Combustible de aeronaves contaminado con bacterias

El artículo de purificación plano, realizado de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3), se puso a prueba para combustible para aviones contaminado. Una muestra de combustible para aviones contaminados (JP8) se obtuvo a partir de un tanque de almacenamiento de 124,92 litros (33,000 galones) situado en las instalaciones de la Fuerza Aérea de Investigaciones de Estados Unidos en la base de la Fuerza Aérea Wright Patterson. Después de la recogida, la muestra se cultivó en agar tripticosa-soja y se encontró que contenía tres tipos de bacterias: dos especies *Bacillus* y una *Micrococcus*. La muestra se separó en dos recipientes de 2 litros cada uno. Ambos recipientes presentaban dos capas distintas, combustible para aviones en la parte superior y agua en la parte inferior. El recipiente A contenía una capa de cultivo contaminada pesado en la interfaz entre el agua y el combustible. El recipiente B solo mostró ligera contaminación. Las bacterias de la prueba de estimulación se obtuvieron de la interfaz del combustible y el agua del recipiente B.

Después de homogeneizarse, lo que se realizó agitando el combustible de estimulación de prueba /agua/bacterias vigorosamente durante 1 minuto, 200ml de mezcla de estimulación de combustible/agua/bacterias se hicieron pasar una vez, utilizando una presión diferencial ~1,5 psi, a través del nanotubo de carbono, material nanoestructurado, realizado de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3).

Se permitió la separación de la muestra de material filtrado de estimulación de combustible/agua/bacterias en sus componentes combustible - agua, y cuatro muestras de prueba se obtuvieron de cada componente. Cada muestra de prueba se sembró en la placa de agar. Las muestras se incubaron a continuación para analizar el crecimiento de

las bacterias a 37 °C y las muestras se incubaron a temperatura ambiente para analizar el crecimiento del moho. No se observó un crecimiento del cultivo de bacterias o moho en las placas de prueba de material filtrado de estimulación después de incubar las muestras durante 24 y 48 horas. Las muestras de control presentaron colonias vigorosas de crecimiento de bacterias y moho después de incubación durante 24 y 48 horas. Los resultados confirman que la nanomalla de carbono, fabricada de acuerdo con el presente ejemplo (Ejemplo 3), es una barrera para las bacterias en el combustible que realiza la eliminación de las bacterias y del moho del combustible más allá de los límites de detección con protocolos de prueba.

Ejemplo 4: artículo de purificación plano que utiliza una funcionalización de etapas múltiples

Un dispositivo de nanomalla plano se realizó a partir de nanotubos de carbono purificados disponibles en el mercado y un sustrato de papel tisú de carbono de 0,018 l/m² (0,5oz/yard²) no tejido, fusionado. La construcción de este dispositivo utiliza un proceso de automontaje de la nanomalla, como se ha definido anteriormente. Los componentes funcionales electropositivos y electronegativos específicos se utilizaron para habilitar este automontaje. Los nanotubos de carbono fueron funcionalizados con grupos amino lo que provocó que se cargaran electropositivamente (potencial zeta es decir, positivo) cuando se dispersaron en agua. Las fibras de vidrio estaban decoradas con agrupaciones de hidróxido de hierro que causaron que se cargaran electronegativamente cuando se dispersaron en agua. Cuando se combinaron las dos suspensiones, los nanotubos se envolvieron alrededor de las fibras de vidrio debido a las fuerzas eléctricas.

Para empezar, 20 g de nanotubos de carbono se sometieron a reflujo con 400ml de los cuales el 60 % es ácido sulfúrico al 36N y el 40 % es ácido nítrico al 15,8N a 110 °C durante 30 minutos. Se sabe que esto añade grupos funcionales de carboxilo a los nanotubos de carbono. Estos nanotubos funcionalizados con carboxilo se filtraron, se lavaron en agua destilada y se secaron después en un horno a 100 °C. Los nanotubos secos se suspendieron después en 500ml de cloruro de tionilo y se sonicaron durante 20 horas a 60 °C. El cloruro de tionilo se separó por destilación y la muestra de nanotubos de carbono se deshidrató utilizando una bomba de vacío. Los nanotubos deshidratados se suspendieron en 500ml de etilendiamina y se sonicaron durante 20 horas a 60 °C en una atmósfera de nitrógeno. La etilendiamina se separó por destilación y la muestra se lavó con 0,1M de ácido clorhídrico, se filtró y se enjuagó repetidamente con agua destilada hasta que alcanzó un pH neutro. Los nanotubos de carbono funcionalizados con amina enjuagados se secaron en un horno a 100 °C durante 24 horas.

Una mezcla de 360 mg de nanotubos de carbono funcionalizados con amina y 960 mg de fibras de vidrio tratadas se combinaron, y después, se añadió una cantidad suficiente (QS) de agua destilada para obtener 4 litros. Después, esta solución de 4 litros se sonicó con un "Ultrasonificador Branson 900B" al 80 % de potencia durante 15 minutos, lo que provocó que el nanomaterial de nanotubos de carbono/fibra de vidrio se dispersara uniformemente.

Toda la solución de 4 litros se entonces introdujo después a través de un tejido de carbono de 0,018 l/m² (0,5oz/yard²) no tejido, fusionado disponible en el mercado bajo una presión diferencial de ~1 atmósfera para depositar la nanomalla de nanotubos de carbono/fibra de vidrio tratada, automontada. La nanomalla resultante se retiró del elemento de fabricación y se dejó secar en un horno a 50 °C durante 2 horas.

La membrana de nanomalla/sustrato plana, cuadrada resultante se pega, utilizando un adhesivo de fusión en caliente compatible NSF, en un lado del alojamiento plano. Esta mitad del alojamiento se acopla y pega después a su compañero para su sellado.

Prueba de eficacia del artículo de purificación plano

El dispositivo de purificación plano construido en el presente ejemplo (Ejemplo N° 4) utilizando los nanotubos de carbono funcionalizados con amina y las fibras de vidrio decoradas con hidróxido de hierro se sometió a prueba para su eliminación biológica como se ha descrito en las pruebas de eficacia del Ejemplo N° 3 [prueba a) *E. coli* y b) MS-2 bacteriófago]. Estas pruebas demostraron que el artículo de nanomalla automontado logró una capacidad de eliminación de bacterias y virus de más de log 8 y log 7, respectivamente.

Ejemplo 5: Desalación del fluido

Una dispositivo de nanomalla plano, de 64 capas se realizó a partir de: nanotubos de carbono funcionalizados, purificados disponibles en el mercado; fibras de vidrio son 100-500 nm de diámetro y 300-500 µm de longitud; una solución del 0,0125 % en peso de alcohol polivinílico con un peso molecular de 20.000 g en agua destilada; de papel de filtro de celulosa de 0,050 l/m (1,5 oz/yarda) como aislante; un sustrato de papel tisú de carbono conductor de 0,018 l/m² (0,5 oz/yarda²) no tejido, fusionado; epoxis conductores y aislantes incrustados en plata; un alojamiento plástico, no conductor; y una fuente de alimentación para el suministro de 1,5 V de CC a través de cada par vecino de capas de nanomalla conductoras.

Para comenzar, 25 mg de nanotubos funcionalizados (carboxilados a través de un procedimiento de lavado con ácido nítrico como se ha descrito en el Ejemplo N° 1) y 50 mg de fibra de vidrio (descrita anteriormente) se suspendieron en 4 litros de agua destilada que contenía una concentración del 0,0125 % de alcohol polivinílico como

se ha mencionado anteriormente. La suspensión se agitó durante 3 minutos utilizando una batidora de inmersión IKA Ultra Turrax T18 a velocidad 3.

5 Esta suspensión de nanotubos de carbono/fibra de vidrio se depositó en un área de 13 cmx13 cm (5"x5") de una lámina de 13 cmx13 cm (5,5"x5,5") de papel tisú de carbono de 0,018 l/m² (0,5 oz/yarda²) bajo una presión diferencial de ~1 psi. Cuatro discos de 5 cm (2") de diámetro fueron cortados de esta lámina de nanomalla de 13 cmx13 cm (5"x5"), completando de este modo 4 capas de las 64 capas, dispositivo de 5 cm (2") diámetro (32 de las 64 capas son conductoras, las demás son aislantes).

10 Un cable eléctrico se conectó a cada capa de nanomalla conductora utilizando un epoxi conductor relleno de plata. Todas las capas de nanomalla conductoras se intercalaron entre las capas aislantes y estas "formaciones intercaladas" se apilaron después con los cables eléctricos estando igualmente espaciados en azimutal (es decir, girados ~11,25° desde los cables sobre la capa de arriba y abajo). Los cables eléctricos se agruparon y enviaron a través de la pared del alojamiento de plástico hasta la fuente de alimentación y todo el conjunto se selló.

15 Un prueba de retención estática se realizó haciendo fluir 1 litro de una solución salina al 1 ‰ (1 ‰ = 1 g de sal/1.000 g de agua) a través del dispositivo sin carga eléctrica o estimulación impuesta. El material filtrado se sometió a prueba para determinar su contenido de sal y se encontró que había perdido ~13 mg de sal. Por tanto, el dispositivo de la invención en modo estático (es decir, sin estimulación electrónica) redujo la salinidad en ~1,3 ‰. Esta reducción ascendió a 0,42 gramos de sal retirados por gramo de nanotubos de carbono en el dispositivo de la invención.

20 Se realizó un prueba de retención dinámico, en la que una tensión de CC diferencial de 4,0 mV se aplicó a cada uno de 16 pares vecinos de capas de nanomalla conductoras (es decir, un número par de capas de nanomalla fueron cargadas positivamente y un número impar de capas fueron cargadas negativamente). Una solución de estimulación salina de 1 g de cloruro de sodio disuelto en 1000ml de agua destilada (1‰ de salinidad) se utilizó para probar la eficacia del dispositivo. En un pase a través del dispositivo, se retiró el 1,6 ‰ de la sal. Esta tasa de eliminación fue equivalente a 0,52 g de sal por g de nanotubos de carbono. Esto representó un aumento del 23 ‰ en la eliminación de la sal sobre el dispositivo estático, lo que demostró que incluso una tensión muy débil mejora la eliminación de iones de sal de una solución de agua, lo que demuestra el efecto de eliminación nanoeléctrico. Además mejoras en la eliminación de la sal se lograrán sin duda dado que las tensiones de CC aumentan y las señales de CA, que perturban la atmosfera de Debye, se imponen.

35 Ejemplo 6: Membrana de aire

Se construyó un filtro de membrana de aire plano utilizando nanotubos de carbono funcionalizados (carboxilados a través del lavado con ácido nítrico como se ha descrito en el Ejemplo N° 1). El procedimiento suspendió 25 mg de estos nanotubos funcionalizados en 25ml de agua destilada y se sonicó durante 10 minutos en un Sonicador Branson Modelo 9008 en un baño de agua a temperatura ambiente. Esta solución se diluyó después hasta 4 litros con agua destilada y se añadió alcohol polivinílico de modo que se logró una concentración del 0,125 ‰ de alcohol polivinílico en peso. La suspensión se mezcló durante 3 minutos en la configuración de velocidad 3 con una batidora de inmersión Ultra Turrax T18 Basic. La nanomalla fue creado por deposición en un área de 13 cmx13 cm (5"x5") de una pieza cuadrada de 13,34 cm x13,34m (5,25"x5,25") sustrato polimérico, utilizando un proceso de filtración por presión diferencial con una presión diferencial de ~1 psi.

45 *Prueba de eficacia del artículo de membrana de aire*

La prueba de eliminación biológica se realizó en la membrana para determinar su eficacia. Dos discos de 6,35 cm (2,5") se cortaron de la membrana cuadrada y se montaron entre dos anillos de metal planos de 5,08 cm (2") de DI, 6,35 cm (2,5) de DE. Un disco se utilizó para medir la caída de presión frente a las curvas de velocidad de flujo para el dispositivo de artículo de membrana, mientras que el otro fue utilizado para las pruebas de eliminación biológica. La prueba eliminación biológica se realizó mediante el montaje del disco de filtro en un túnel de viento cilíndrico de 5,08 cm (2") de DI que era capaz de probar la eficacia de captura de las esporas bacterianas de *Bacillus subtilis*, un sustituto ampliamente aceptado para agentes biológicos, pero no un patógeno humano, lo que es seguro para las pruebas de laboratorio.

La prueba implicaba la liberación de las esporas bacterianas aguas arriba del disco de filtro a través de un aerosolizador y la captura de la fracción que pasa a través del filtro en un impactor todo de vidrio, lleno de líquido en el extremo de aguas abajo del aparato de prueba. Un conjunto controlado de experimentos se realizaron para estimar la retención de esporas del aparato de prueba. En esta prueba biológica, hemos conseguido más de log 6 de eliminación de esporas *Bacillus subtilis*: Además, hemos sido capaces de determinar que la eliminación de agentes biológicos es independiente de la eliminación de partículas no biológicas y de la resistencia del filtro al flujo de aire.

65

Ejemplo 7: Proceso de fabricación carrete-a-carrete

El ejemplo se refiere a un procedimiento para fabricar un material nanoestructurado de acuerdo con la presente divulgación. Este ejemplo describe el pre-procesamiento de cada material componente, su combinación en el fluido portador, y la deposición del fluido portador sobre y a través de un sustrato en movimiento. También se describe el tratamiento posterior del material nanoestructurado depositado y la prueba de la actuación del material nanoestructurado.

Pre-procesamiento de materiales de componentes

a. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se trataron con solución de ácido nítrico para eliminar los contaminantes, tales como carbono amorfo, que pueden interferir con la química de la superficie del nanotubo. Esta etapa de tratamiento se realizó también para aumentar el número de sitios de defectos cristalinos en los nanotubos y para fijar un grupo químico carboxilo a estos sitios de defecto. Un lote de 75 g de nanotubos funcionalizados se crea a partir de varios lotes más pequeños. En estos lotes más pequeños, el tratamiento se realizó mediante la mezcla de 20 mg de nanotubos purificados suspendidos en 600ml de agua destilada con un volumen total de 450ml de ácido nítrico concentrado al 70 %.

Esta mezcla se vertió en un vaso de precipitados de vidrio que luego se colocó después en un baño sonicación a 70 °C y se agitó durante 30 minutos. Después, la mezcla de nanotubos de carbono/ácido nítrico se vertió en un embudo Buchner y el ácido se extrajo de los nanotubos de carbono utilizando filtración al vacío. Estos nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico fueron después lavados con agua de 3-4 veces con agua destilada (se utilizó aproximadamente 4 litros de volumen en total) hasta que el pH fue de aproximadamente 5,5. Los mismos se suspendieron a continuación en 75 litros de agua tratada por ósmosis inversa. La mezcla de nanotubos de carbono funcionalizados se procesó a través de un dispersor de alta presión microfluídico utilizando un cabezal de dispersión de 75 µm de diámetro y una caída de presión de 10 kPsi para romper las aglomeraciones de nanotubos.

b. Fibras de vidrio

Una mezcla que contiene 600 g de fibras de vidrio se preparó a partir de fibras de vidrio Johns-Manville Code 90 suspendidas en 120 litros de agua tratada por ósmosis inversa y se agitó durante 60 minutos. Esta mezcla de fibras se hizo pasar por un mezclador de alta cizalla Silverson Modelo 200L en línea que funciona a 75Hz con un cabezal de desintegración de finalidad general. Estas fibras de vidrio se revistieron con una fina capa de hidróxido de hierro mediante la adición a la mezcla de una solución de 1 litro que contenía 220 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esta mezcla se agitó bien hasta que el color se igualó y el pH se registró. Esta mezcla se cubrió y se dejó curar en reposo durante 60 horas bajo agitación constante.

Se preparó una solución de 4 litros de hidróxido de sodio de 0,50N y se añadió automáticamente a una velocidad de 2ml/min a la mezcla de hierro/vidrio utilizando una bomba Waters Millipore Modelo 520 durante 24 horas. Esta titulación se continuó hasta que se alcanzó un pH de $3,95 \pm 0,05$. En este punto, la solución titulada se dejó curar en reposo durante otros 2 días para completar el procedimiento de revestimiento de hidróxido de hierro (III). El valor de pH final después del período de curación en reposo adicional fue de $4,60 \pm 0,05$.

Preparación de la suspensión y dispersión

Después del pre-procesamiento, los materiales componentes se combinaron como sigue. Se preparó una suspensión utilizando las mezclas de nanotubos de carbono funcionalizados y fibras de vidrio tratadas con hidróxido de hierro preparadas como se ha descrito anteriormente. Para mezclar la suspensión de deposición, se añadieron 75 litros de suspensión de nanotubos de carbono funcionalizados de 1 gramo/litro en 120 litros de solución de fibra de vidrio de 5 gramos/litro y se hizo pasar a través de un mezclador de alta cizalla Greerco modelo AEHNXU X0022 en línea, de doble cabezal para obtener 195 litros de una suspensión de relación 1:8 de nanotubos a vidrio (en peso).

Deposición de nanotubos de carbono y fibras de vidrio

Se utilizó sonicación para lograr y/o mantener una dispersión adecuada de la suspensión de nanotubos de fibra/carbono en su trayectoria hacia la caja de cabezales de deposición del equipo de producción de nanomaterial de carrete a carrete. La suspensión de nanotubos de carbono/fibras de vidrio combinada preparada como se ha descrito anteriormente se bombea a través de un elemento de tipo de mezcla estático de tipo tornillo de Arquímedes y después secuencialmente a través de sonicadores en línea de frecuencia dual 4 kW y 20 kW, 16/20 kHz de Advanced Sonics a un caudal de 45,42 l/min (12 gal/min) utilizando una bomba de cavidad progresiva Seepex modelo 12F-90 L/4 CUS.

Después de prepararse, la suspensión de fibras/ nanotubos de carbono se alimentó a la caja de cabezales de una máquina de fabricación de papel de tipo Fordrinier de 45,72 cm (18") de ancho que opera a 6,1m/min (20 pies/minuto). Esta suspensión se depositó sobre un sustrato compuesto de material de sustrato Blue Thunder

Novatech-1000 y el material resultante se cubrió con el género no tejido Reemay 2014 como protección para su posterior maquinado y manipulación manual y rodadura. No se realizó un post-tratamiento. A menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades buscadas que se desean obtener por la presente invención.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método continuo o semi-continuo de fabricación de un material nanoestructurado que comprende nanotubos de carbono, comprendiendo dicho método:
- proporcionar nanotubos de carbono que tienen al menos un grupo funcional unido a los mismos;
suspender dichos nanotubos de carbono en un fluido portador para formar una mezcla;
inducir dicha mezcla para que fluya a través de un sustrato poroso en movimiento que es permeable al fluido portador; y
10 depositar dichos nanotubos de carbono de dicha mezcla sobre dicho sustrato para formar un material nanoestructurado.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el método comprende calentar dicho sustrato para eliminar el fluido portador.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que dicho sustrato, forma una parte de dicho material nanoestructurado.
4. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende además la eliminación de dicho material nanoestructurado de dicho sustrato.
- 20 5. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho sustrato está compuesto de materiales fibrosos o no fibrosos que comprenden metales, polímeros, materiales cerámicos, fibras naturales, y combinaciones de los mismos, en el que dichos materiales se tratan opcionalmente con calor y/o presión antes de depositar los nanotubos de carbono.
- 25 6. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho fluido portador comprende:
- un líquido acuoso que tiene un pH comprendido entre 1 y 8,9,
un disolvente no acuoso que comprende disolventes orgánicos o inorgánicos, en el que dichos disolventes orgánicos se eligen a partir de metanol, iso-propanol, etanol, tolueno, xileno, dimetilformamida, tetracloruro de carbono, 1,2-diclorobenceno,
30 o combinaciones de los disolventes acuosos y no acuosos anteriores.
- 35 7. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho fluido portador comprende componentes distintos de los nanotubos de carbono elegidos entre fibras, agrupaciones, y/o partículas compuestas de metales, polímeros, materiales cerámicos, materiales naturales, y combinaciones de los mismos.
- 40 8. El método de la reivindicación 7, en el que dichos componentes distintos de los nanotubos de carbono se pre-montan y unen a los nanotubos de carbono, a otros componentes, o a cualquier combinación de los mismos antes de dicha deposición, y se componen de moléculas que contienen átomos elegidos entre antimonio, aluminio, bario, boro, bromo, calcio, carbono, cerio, cloro, cromo, cobalto, cobre, flúor, galio, germanio, oro, hafnio, hidrógeno, indio, yodo, iridio, hierro, lantano, plomo, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, nitrógeno, osmio, oxígeno, paladio, fósforo, platino, renio, rodio, rutenio, escandio, selenio, silicio, plata, azufre, tantalio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, cinc, circonio, o combinaciones de los mismos.
- 45 9. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho fluido portador comprende además agentes aglutinantes químicos, agentes tensoactivos, agentes de tamponamiento, polielectrolitos, y combinaciones de los mismos, en el que dichos agentes aglutinantes químicos comprenden alcohol polivinílico; y/o en el que dicho fluido portador comprende además materiales biológicos elegidos a partir de proteínas, ADN, ARN, y combinaciones de los mismos.
- 50 10. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además la formación de una estructura de capas múltiples mediante la deposición secuencial de al menos un material nanoestructurado que comprende nanotubos de carbono, y al menos una capa adicional que puede o no estar nanoestructurada.
- 55 11. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho fluido portador es un gas formado por aire, nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, vapor de agua, helio, neón, o cualquier combinación de los mismos.
- 60 12. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además aplicar dicho fluido portador antes de dicha deposición:
- (a) un campo acústico que tiene una frecuencia que va de 10 kHz a 50 kHz;
(b) un campo de flujo de alta cizalla; o
una combinación de (a) y (b),
65 en el que cuando se aplica dicha combinación, se realiza secuencialmente o en combinación, para obtener o mantener una dispersión de los nanotubos de carbono en el fluido portador.

- 5 13. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además tratar el material nanoestructurado con al menos un tratamiento posterior a la deposición elegido de tratamiento químico, irradiación, o combinaciones de los mismos, opcionalmente en el que dicho tratamiento químico comprende (a) la adición de un grupo funcional, (b) revestimiento con un material polimérico o metálico, o una combinación de (a) y (b); y/o en el que dicha irradiación comprende exponer el material nanoestructurado a la radiación elegida de radiación infrarroja, haces de electrones, haces de iones, rayos X, fotones, o cualquier combinación de los mismos.
- 10 14. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además acabar dicho material nanoestructurado con al menos un método seleccionado entre corte, laminación, sellado, prensado, envoltura, o combinaciones de los mismos; y/o que comprende además la recopilación de material nanoestructurado en un carrete de recogida.
- 15 15. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además la aplicación de un vacío al lado opuesto del sustrato sobre el que se deposita el material nanoestructurado.
- 20 16. El método de la cualquier reivindicación anterior, en el que dichos nanotubos de carbono se suspenden con fibras de vidrio en un fluido portador para formar dicha mezcla, opcionalmente en el que dichas fibras de vidrio están revestidas con compuestos de metal-oxígeno elegidos de hidróxido de metal $M_x(OH)_y$, oxihidróxidos $M_xO_y(OH)_z$, óxido M_xO_y , oxi-, hidroxi-, oxihidroxi sales $M_xO_y(OH)_zA_n$, en el que
M es al menos un catión elegido entre magnesio, aluminio, calcio, titanio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc o combinaciones de los mismos; y
A es al menos un anión seleccionado entre hidruro, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, óxido, sulfuro, nitruro, sulfato, tiosulfato, sulfito, perclorato, clorato, clorito, hipoclorito, carbonato, fosfato, nitrato, nitrito, yodato, bromato, hipobromito, boro, o combinaciones de los mismos.
- 25

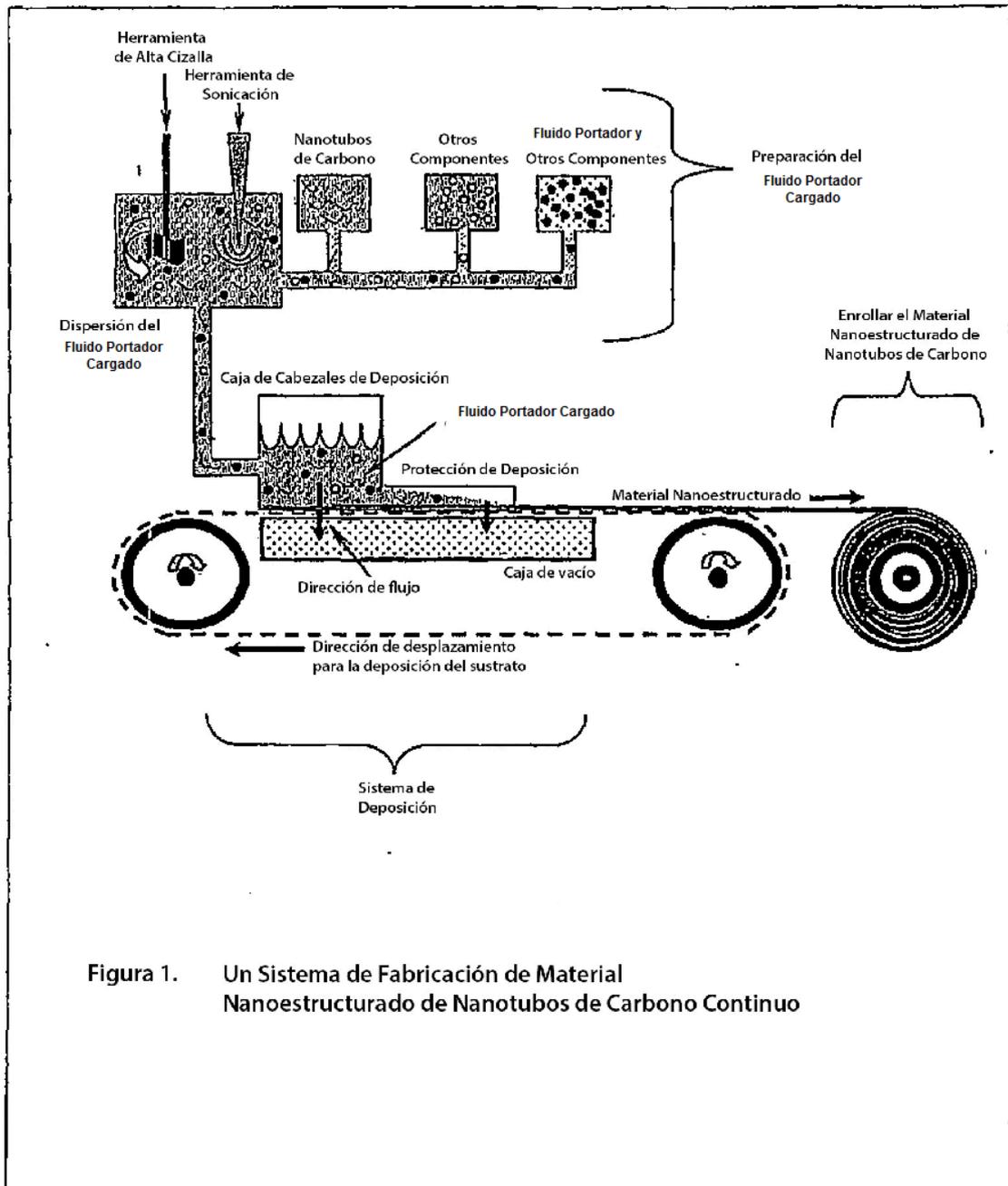


Figura 1. Un Sistema de Fabricación de Material Nanoestructurado de Nanotubos de Carbono Continuo

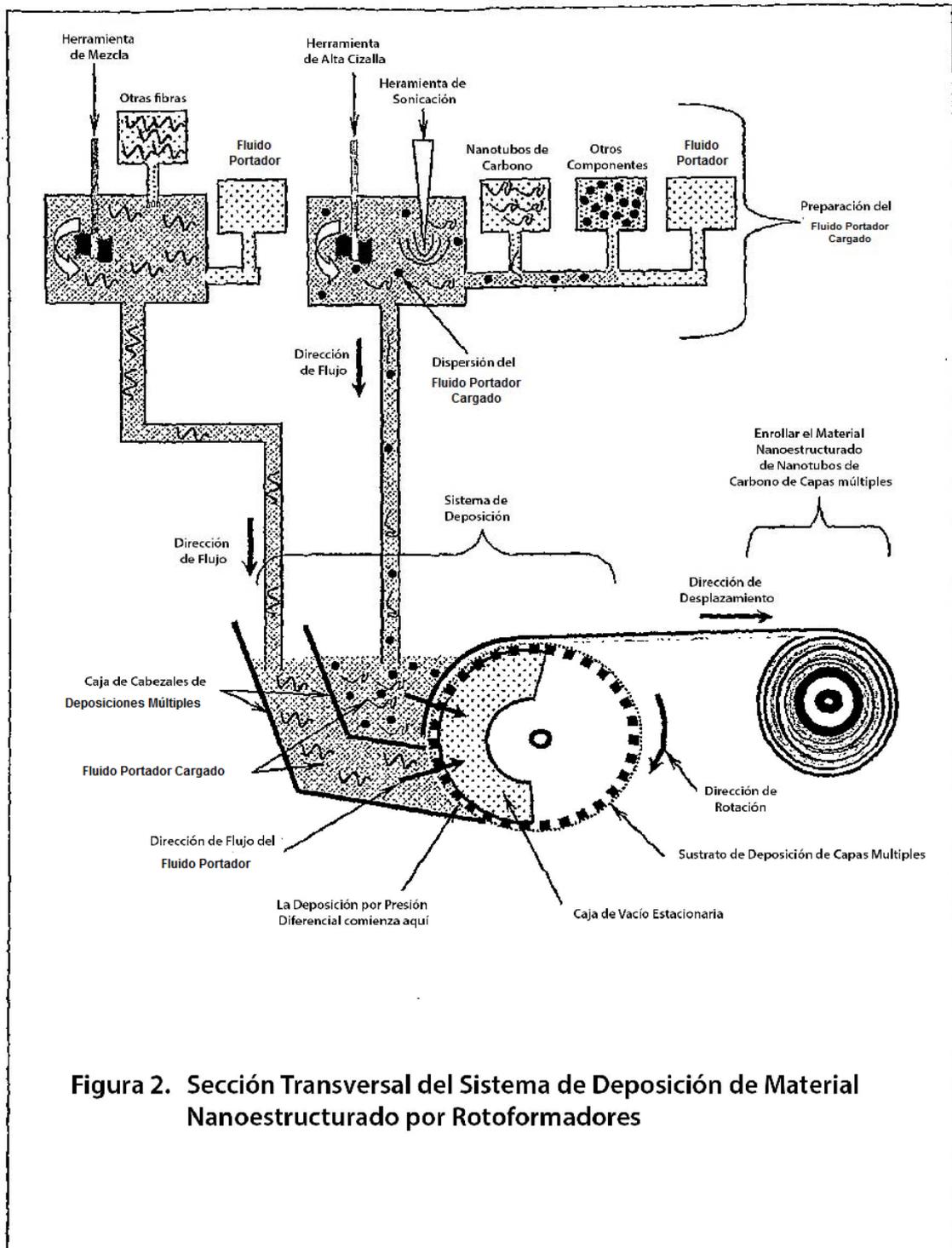


Figura 2. Sección Transversal del Sistema de Deposición de Material Nanoestructurado por Rotoformadores

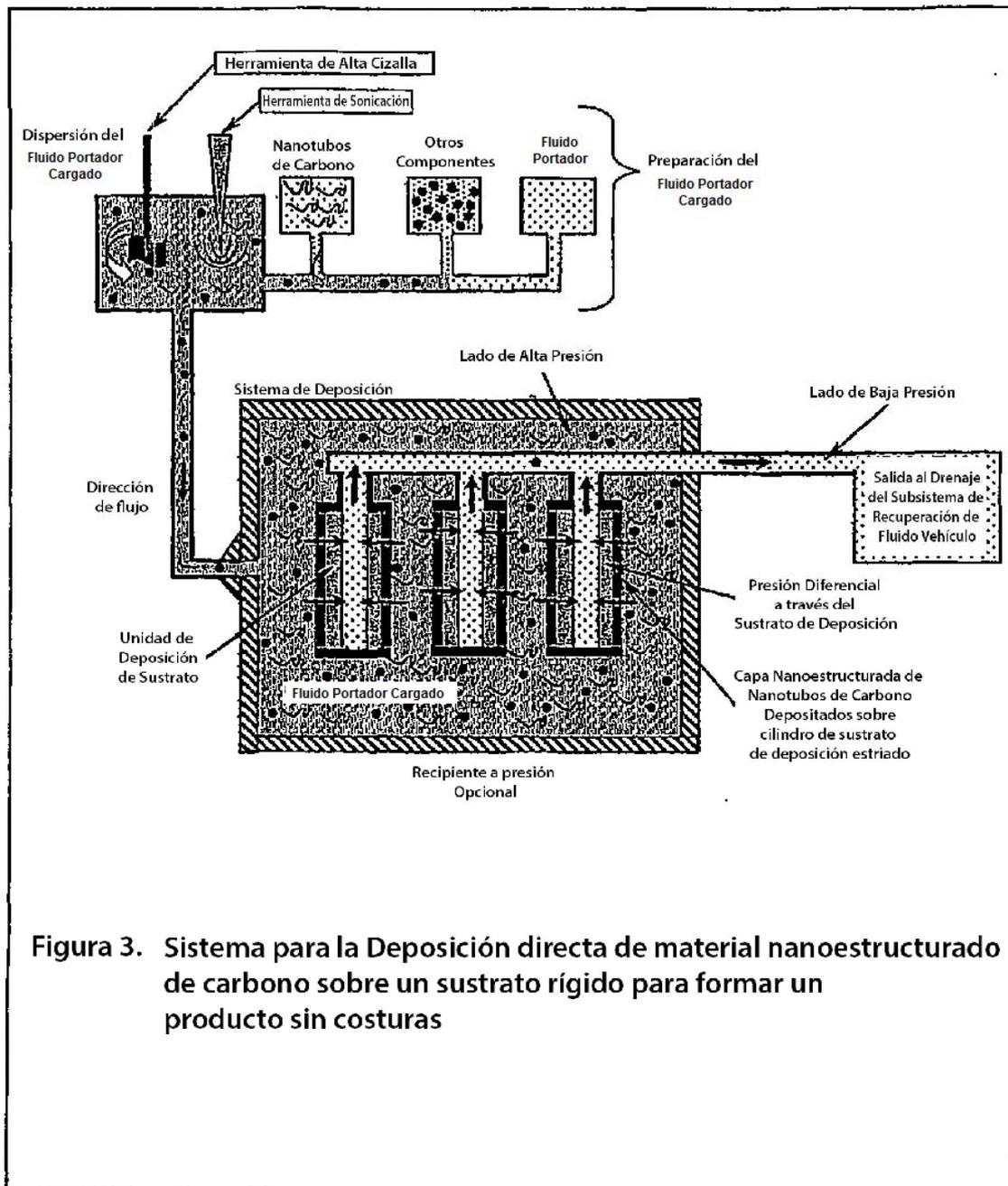


Figura 3. Sistema para la Deposición directa de material nanoestructurado de carbono sobre un sustrato rígido para formar un producto sin costuras

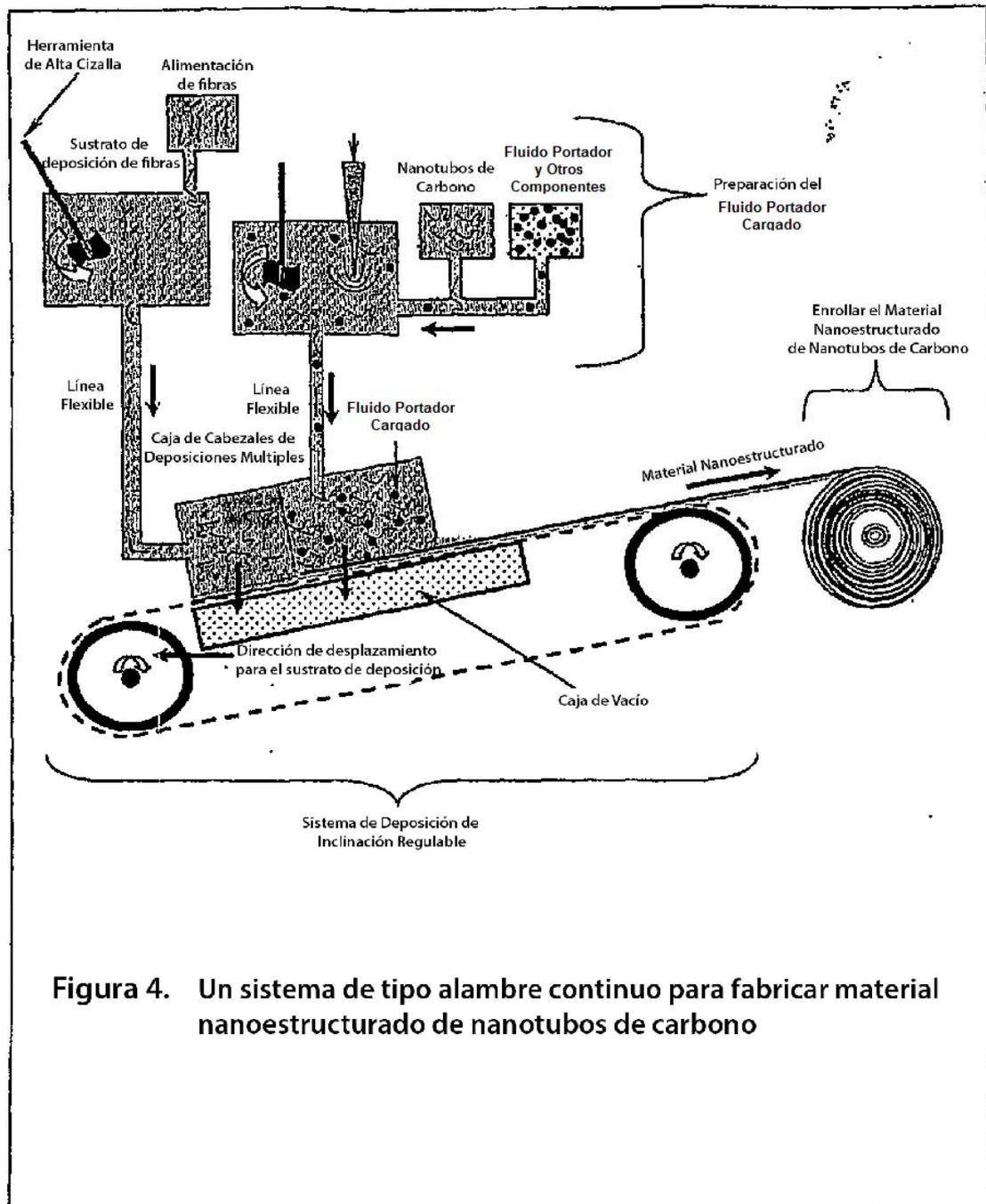


Figura 4. Un sistema de tipo alambre continuo para fabricar material nanoestructurado de nanotubos de carbono