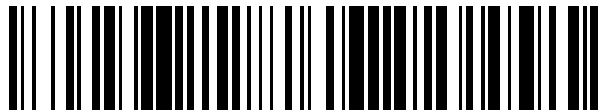


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 645**

51 Int. Cl.:

B01D 71/60 (2006.01)

B01D 63/00 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2009 PCT/US2009/067628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10068839**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2009 E 09832594 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2376215**

54 Título: **Membrana de filtración**

30 Prioridad:

11.12.2008 US 121672 P

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

19.03.2019

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (100.0%)
1111 Franklin Street, 12th Floor
Oakland, CA 94607 , US**

72 Inventor/es:

**HOEK, ERIC M.V.;
GUILLEN, GREGORY R.;
KANER, RICHARD B. y
FARRELL, THOMAS P.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 645 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

Membrana de filtración

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a membranas de filtración como se definen en las reivindicaciones.

2. Antecedentes

10 La escasez de agua dulce, la contaminación generalizada y las regulaciones gubernamentales más estrictas han creado una mayor necesidad de desarrollar tecnologías avanzadas de tratamiento de agua que incluyen procedimientos de separación de fluidos. Los procedimientos de separación de fluidos también se usan ampliamente en una variedad de entornos académicos e industriales. Por consiguiente, las composiciones, dispositivos y técnicas asociadas que facilitan la separación eficaz de componentes en mezclas de fluidos tienen una variedad creciente de aplicaciones. Por estas razones, son muy convenientes materiales y técnicas mejoradas para la separación de componentes de mezclas de fluidos.

15 La filtración es una tecnología de separación común que se usa típicamente para separar constituyentes tales como partículas (p. ej., organismos, materia coloidal y similares) de los fluidos. Existen dos tipos de filtros básicos: filtros de medios (lecho profundo) y filtros de membrana (tamiz). Los filtros de medios son una tecnología bien establecida para usar en la purificación de agua que típicamente se basa en medios naturales, baratos, tales como arena, antracita, magnetita triturada, granate, etc., para tratar aguas residuales (véase, p.ej., Droste, "Theory and practice of water and wastewater treatment". 1997, John Wiley & Sons, Inc.: New York, New York. pág. 416-451). Aunque la filtración por membrana también se ha usado para purificar agua potable durante más de 50 años, la inmensa mayoría de las plantas de tratamiento de agua y aguas residuales modernas continúan usando los filtros de medios granulares.

25 Los filtros de medios granulares tienen limitaciones en una serie de contextos. Por ejemplo, la separación de partículas en filtros de lecho profundo está limitada por la eficacia de la coagulación. Además, puesto que el medio en dichos sistemas no está fijado dentro del lecho del filtro, puede darse la presencia de algunos constituyentes contaminantes en dichos sistemas. Las contaminaciones del agua potable, tal como el brote de protozoo *Cryptosporidium* en Milwaukee en 1993 produjeron epidemias de enfermedades transmitidas por el agua que destacaron este talón de Aquiles de la filtración con medios, es decir, su intrínsecamente mala eliminación de partículas en el intervalo de tamaño de micrómetros, en especial cuando la coagulación es subóptima (véase, p. ej., Corso et al., 2003, 9, 426-431). Dichos sucesos de contaminación han forzado a los responsables de la salud pública y a la industria del agua a considerar la sustitución de los filtros de medios granulares por filtros de membrana, que (con respecto a la filtración con medios) pueden ofrecer una barrera mejorada frente a una amplia variedad de contaminantes. Además, en otros tipos de procedimientos de separación, las membranas ofrecen una capacidad mayor para diseñar selectivamente características de filtración, por ejemplo, modificando la estructura de poros de la superficie y la química de superficie.

35 El documento DE19916802 (A1) describe una película laminada (multicapas) que comprende polianilina y una o más capas de polímeros de modo que se aplica una capa base porosa que consiste en etilcelulosa polieteramida/-imida, poli(difluoruro de vinilideno), acetato de celulosa o poliacrilonitrilo sobre una película de polianilina desde la fase líquida.

40 El documento US6429282 (B1) describe un método para preparar disoluciones que tienen entre 15% y 40% en peso de la forma de base emeraldina de la polianilina de $(M_w) \geq 120000$, $(M_n) \geq 30000$, que comprende las etapas de: a. mezclar un disolvente para la polianilina con una mezcla de una amina primaria y una amina secundaria de modo que la relación molar de la amina primaria y amina secundaria a la unidad de repetición del tetrámero de polianilina es entre 0.1 y 5.0, formando así una disolución; y b. disolver la polianilina que tiene $(M_w) \geq 120000$ y $(M_n) \geq 30000$ en la disolución así preparada, de modo que se forma una disolución que es estable a lo largo de un periodo de tiempo elegido.

En vista de la amplia variedad de tecnologías en las que es deseable el uso de membranas para la separación de componentes en un medio fluido, se necesitan en la técnica materiales de membrana que tengan propiedades mejoradas que optimicen su uso en dichos contextos.

50 **Resumen de la invención**

Las composiciones de polianilina presentan características que las hacen adecuadas para usar en membranas de filtración, por ejemplo, membranas de filtración usadas en la separación de constituyentes en fluidos. Mediante la modificación de métodos existentes para sintetizar polianilina, se han formado polímeros de polianilina que tienen una nueva constelación de propiedades de materiales. Las propiedades de materiales de estas composiciones poliméricas potencian su uso en una variedad de procedimientos, en particular procedimientos usados en la

formación de membranas de filtración. Como se describe en detalle más adelante, realizaciones de la invención incluyen membranas de filtración formadas a partir de una composición de materia que comprende una pluralidad de polímeros de polianilina como se definen en las reivindicaciones que tienen propiedades de materiales únicas (p. ej., una solubilidad potenciada).

5 Se describe en la presente memoria un método para hacer composiciones de polianilina que tienen propiedades de materiales únicas (p. ej., perfiles de solubilidad). Los métodos para producir las composiciones para formar la membrana de filtración de la invención, comprenden combinar monómeros de anilina y un iniciador de polímero de anilina juntos en una sola etapa de modo que formen una reacción de polimerización oxidativa; y después someter la reacción de polimerización oxidativa a una fuerza mecánica durante la reacción de polimerización oxidativa, en donde la fuerza mecánica es suficiente para alterar un proceso de nucleación de un polímero de polianilina formado por la reacción de polimerización oxidativa. En una opción, la reacción de polimerización oxidativa transcurre a temperatura ambiente y forma polímeros de polianilina con alta densidad de defectos que tienen una proporción alta de enlaces de polímero en los restos en las posiciones meta y/u orto en los anillos de anilina, en comparación con los polímeros de polianilina formados en una reacción de polimerización oxidativa donde el iniciador se añade de una forma gradual. Típicamente, los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria forman polímeros de polianilina que tienen una capacidad menor para formar las interacciones de enlaces de hidrógeno entre cadenas en un disolvente, en comparación con polímeros de polianilina hechos por procedimientos de polimerización convencionales.

De acuerdo con la invención, la pluralidad de polímeros de polianilina tienen un peso molecular medio de entre 1000 y 1×10^6 Daltons; y en una concentración de 11% en peso a 18% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión en un disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de un codisolvente. Típicamente dichas composiciones de polianilina comprenden además uno o más agentes adicionales seleccionados para modular las propiedades de materiales de la composición, por ejemplo, un agente hidrófilo que contribuye a la hidrofiliidad de la composición o un agente de dopado que contribuye a la conductividad eléctrica de la composición. En una realización ilustrativa, una membrana de filtración de la invención comprende una mezcla de polímeros de polianilina y polímeros hidrófilos tales como polímeros de polietileno. En otra realización ilustrativa, una membrana de filtración de la invención comprende polímeros de polianilina dopados con un ácido tal como H_2SO_4 . En otra realización ilustrativa más, una membrana de filtración de la invención comprende una mezcla de polímeros de polianilina y polímeros de polisulfona, en donde los polímeros de polisulfona tienen un peso molecular medio de entre 1000 y 1×10^6 Daltons.

Se describe además un sistema de separación de fluidos que comprende un primer entorno fluido confinado; un primer conducto de fluido en contacto operativo con el primer entorno fluido confinado para permitir el movimiento de fluido entre el primer entorno de fluido contenido y un primer depósito externo; un segundo entorno fluido confinado; un segundo conducto de fluido en contacto operativo con el segundo entorno fluido confinado para permitir el movimiento de fluido entre el segundo entorno fluido confinado y un segundo depósito externo. Estos sistemas de separación de fluidos incluyen además una membrana de filtración dispuesta entre el primer entorno fluido confinado y el segundo entorno fluido confinado para formar así una barrera permeable entre un fluido en el primer entorno fluido confinado y un fluido en el segundo entorno fluido confinado. En dichos sistemas de separación de fluidos, la membrana se forma a partir de una composición de materia que comprende una pluralidad de polímeros de polianilina, en donde la pluralidad de polímeros de polianilina tiene un peso molecular medio que es entre 1000 y 1×10^6 Daltons; y en una concentración de al menos 11% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión en un disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de un codisolvente. En estos sistemas de separación de fluidos, esta membrana está diseñada para presentar una permeabilidad selectiva de forma que permita que solutos de un primer tamaño se difundan entre fluidos en el primer y segundo entornos fluidos confinados mientras que simultáneamente inhiben que solutos de un segundo tamaño se difundan entre fluidos en el primer y segundo entornos fluidos confinados. De esta forma, la membrana del sistema de separación de fluidos funciona para separar solutos de un fluido en el primer entorno fluido confinado o el segundo entorno fluido confinado.

También se describen métodos para separar compuestos presentes en un fluido usando membranas hechas partir de las composiciones de polianilina únicas descritas en la presente memoria. Típicamente en dichos métodos, las membranas de polianilina están acopladas a un dispositivo que tiene una organización de elementos diseñados para separar fluidos (p. ej., depósitos, conductos de fluidos y similares). En estos métodos, las membranas hechas a partir de estas composiciones de polianilina permiten que solutos presentes en un fluido migren selectivamente a través de la membrana y sean separados del fluido. El método se puede usar para separar compuestos del agua, para así hacer que el agua sea adecuada para el consumo humano (p. ej., como parte de un procedimiento de esterilización o desalinización). El método también se puede usar para separar compuestos de la sangre (p. ej., como parte de un procedimiento de diálisis).

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada.

60

Breve descripción de las figuras

- La fig. 1A proporciona una representación esquemática de una estructura química de polianilina. La fig. 1B proporciona una representación esquemática de estructuras químicas de diferentes estados de oxidación de la polianilina. La fig. 1C proporciona una representación esquemática de la polimerización oxidativa de la anilina en una disolución ácida. Las formas de polianilina sintetizadas en su estado de sal de emeraldina dopada que después se pueden desdopar mediante una base a su forma de base de emeraldina. La parte inferior izquierda de este esquema ilustra una reacción típica para hacer polianilina. La fig. 1D proporciona imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de polvos de polianilina hechos por polimerización química tradicional usando HCl 1.0 M y que muestra una parte pequeña de nanofibras (flechas) en la muestra. Una vista aumentada de las nanofibras se muestra a la derecha. La fig. 1E proporciona una representación esquemática de la evolución morfológica de la polianilina durante la polimerización química, (a) se explora por microscopía electrónica. Muestra que se producen nanofibras en las etapas tempranas de la polimerización (b) y después se convierten en aglomerados de forma irregular grandes (c) debido al crecimiento secundario. Las tres imágenes de TEM tienen los mismos aumentos. La fig. 1F proporciona una ilustración esquemática que muestra una reacción de polimerización mezclada rápidamente en la que (a) se mezclan las disoluciones del iniciador y monómero rápidamente entre sí de una vez. Por lo tanto (b y c), las moléculas de iniciador se consumen durante la formación de nanofibras, limitando la polimerización adicional que conduce al sobrecrecimiento. Se obtienen nanofibras puras como se muestra en la imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) a la derecha.
- La fig. 2A proporciona representaciones esquemáticas de las estructuras químicas, dopantes y conductividades para una serie de polímeros conductores ilustrativos. La fig. 2B proporciona una representación esquemática de n-conjugación en poliacetileno. Panel izquierdo: representación esquemática básica. Panel derecho: Representación esquemática 3-D, incluyendo defectos.
- La fig. 3 proporciona una representación esquemática de una formación de membrana por precipitación por inmersión.
- La fig. 4 proporciona una gráfica que ilustra el tiempo de retraso de desmezclado para el sistema de acetato de celulosa/agua/disolvente.
- La fig. 5 proporciona una ilustración de una membrana de ultrafiltración que muestra una estructura asimétrica. Como se muestra mediante esta ilustración, las membranas de ultrafiltración tienen una capa de "piel" fina que contiene poros pequeños. Debajo de la capa de piel hay huecos más grandes.
- La fig. 6A proporciona una representación esquemática de filtración por membrana de flujo cruzado. La fig. 6B proporciona una representación esquemática de filtración por membrana sin salida. La fig. 6C proporciona una representación esquemática de la retención de partículas de acuerdo con el modelo de Ferry. La fig. 6D proporciona una representación esquemática de un mecanismo de captura de partículas en la filtración de disoluciones líquidas por microfiltros de lecho profundo. Se muestran cuatro mecanismos de captura: tamizado simple; adsorción electrostática; impacto inercial; y difusión browniana (véase, p. ej., Baker, R. W., *Membrane Technology and Applications*. 2ª ed. ed.; John Wiley & Sons, Ltd: New York, New York, 2004; pág. 538). Las partículas capturadas se muestran en gris oscuro. La fig. 6E proporciona una gráfica que muestra la relación entre el tamaño de poros, peso molecular de solutos ideales y clasificaciones de membranas ideales y reales. La fig. 6F proporciona una representación esquemática de una membrana modelada como una matriz de canales cilíndricos (izquierda) y un poro con diámetro, d_p , y longitud, l , (derecha). La fig. 6G proporciona una representación esquemática de un corte transversal de una membrana de filtración modelada como un lecho empaquetado de partículas esféricas.
- La fig. 7A proporciona una gráfica que muestra la presión transmembrana normalizada frente al tiempo para diferentes fuerzas de campo. La fig. 7B proporciona una gráfica que muestra el rechazo de nanopartículas de sílice frente al tiempo para diferentes fuerzas de campo. La fig. 7C proporciona una gráfica que muestra la presión transmembrana y la fuerza de campo aplicada frente al tiempo.
- La fig. 8 proporciona un diagrama de flujo de un procedimiento de síntesis de polianilina del ejemplo 1.
- La fig. 9 muestra una imagen de superficie de SEM en escala de grises de membrana de PANi (izquierda) convertida en imagen en blanco y negro (derecha) para determinar el tamaño de poros de la membrana y la porosidad.
- La fig. 10 muestra una imagen de SEM de PANi aglomerada.
- La fig. 11 muestra imágenes de SEM de membranas de contenido variable de polianilina y polisulfona formadas usando la técnica de precipitación por inmersión.
- La fig. 12 muestra una gráfica de permeabilidad para agua pura más rechazo de nanopartículas de sílice y BSA para membranas compuestas de PANi-PSf.
- La fig. 13 muestra espectros de FTIR para membranas mezcla de polianilina-polisulfona.

La fig. 14 muestra imágenes de SEM de una vista plana de SEM (izquierda), corte transversal completo (medio), y capa de piel (derecha) de membranas mezcla de PANi-PSf dopadas con H₂SO₄. Las membranas están compuestas de relaciones de PANi:PSf de a) 1:0, b) 3:1, c) 1:1, d) 1:3 y e) 0:1 (recubierta de oro).

5 La fig. 15 muestra imágenes de SEM de secuencia en el tiempo de vista plana de SEM de membranas mezcla de PANi-PSf expuestas a un haz de iones focalizado.

La fig. 16A proporciona una representación esquemática de un sistema para la caracterización de la conductividad eléctrica de la membrana. La fig. 16B muestra una gráfica de la conductividad eléctrica de diferentes composiciones de polianilina y polianilina/polisulfona.

10 La fig. 17 muestra una gráfica de datos de flujo obtenidos de diferentes composiciones de polianilina y polianilina/polisulfona.

Descripción detallada de las realizaciones

15 Salvo que se defina otra cosa, todos los términos de la técnica, notaciones y otros términos o terminología científica usados en la presente memoria se pretende que tengan los significados entendidos normalmente por los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención. En algunos casos, los términos con significados entendidos normalmente se definen en la presente memoria por claridad y/o por referencia rápida, y la inclusión de dichas definiciones en la presente memoria no debe considerarse necesariamente que representa una diferencia sustancial frente a lo que se entiende en general en la técnica.

20 Muchas de las técnicas y procedimientos descritos o mencionados en la presente memoria se entienden bien y los expertos en la técnica los emplean habitualmente usando metodología convencional. Según sea adecuado, los procedimientos que implican el uso de kits y reactivos disponibles en el mercado en general se llevan a cabo de acuerdo con los protocolos y/o parámetros definidos por el fabricante salvo que se indique otra cosa.

25 Las publicaciones citadas en la presente memoria se citan por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada aquí debe considerarse como una admisión de que los autores de la invención no tienen derecho a anticipar las publicaciones en virtud de una fecha de prioridad anterior o de una fecha anterior de la invención. Además, las fechas de publicación reales pueden ser diferentes de las que se muestran y requieren una verificación independiente.

30 Debe indicarse que como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen referencias plurales salvo que el contexto dicte claramente otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a "un polímero" incluye una pluralidad de polímeros y sus equivalentes conocidos por los expertos en la técnica, etc. Todos los números citados en la memoria descriptiva y reivindicaciones asociadas que se refieren a valores que se pueden caracterizar numéricamente con un valor distinto de un número entero (p. ej., entre 1000 y 10⁶) se entiende que están modificados por el término "aproximadamente".

Composiciones, membranas, dispositivos y métodos

A. Realizaciones de la invención y sus propiedades

35 En concentraciones mayores que 10% en peso, las composiciones de polianilina hechas por procedimientos de polimerización convencionales forman un gel en el disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de algún codisolvente. Este umbral de concentración para la formación de gel de polianilina puede ser problemático en situaciones en las que son necesarias concentraciones mayores de polianilina, pero no es deseable una forma de gel de esta composición. Dichas situaciones incluyen procedimientos para la formación de membranas de ultrafiltración de polianilina (p. ej., inversión de fase), procedimientos que típicamente requieren concentraciones mayores de polímero para operar eficazmente (p. ej., superiores a 10-15% en peso). Dichos problemas se pueden abordar proporcionando un procedimiento para hacer composiciones de polianilina que tienen nuevas propiedades de materiales, así como composiciones de polianilina hechas por este procedimiento. Como se describe más adelante, las composiciones de polianilina producidas por este procedimiento forman una dispersión (no un gel) en el disolvente 2-metil-pirrolidona en concentraciones por encima de 10% en peso (y hasta al menos 18% en peso), incluso en ausencia de aditivos codisolventes. Por consiguiente, las composiciones de polianilina que tienen estas propiedades de materiales se pueden usar en una variedad más amplia de procedimientos que las composiciones de polianilina formadas por técnicas convencionales.

50 Se describe en la presente memoria un método para hacer composiciones de polianilina que tienen propiedades materiales potenciadas tales como una mayor solubilidad en NMP. Típicamente dichos métodos comprenden combinar monómeros de anilina y un iniciador de polímero de anilina juntos en una sola etapa para así formar una reacción de polimerización oxidativa; y someter la reacción de polimerización oxidativa a una fuerza mecánica durante la reacción de polimerización oxidativa, en donde la fuerza mecánica es suficiente para alterar un proceso de nucleación de un polímero de polianilina formado por la reacción de polimerización oxidativa. Típicamente, la reacción de polimerización oxidativa procede a temperatura ambiente (p. ej., 20-25 grados centígrados). En polímeros de polianilina hechos por procedimientos de polimerización convencionales, las subunidades de anilina se

unen entre sí predominantemente por enlaces covalentes en los restos en posición para en anillos de anilina. En cambio, sin querer estar unidos por una teoría o principio científico específico, se cree que la reacción de polimerización oxidativa forma polímeros de polianilina que tienen una mayor proporción de enlaces covalentes en restos en las posiciones meta y/u orto en los anillos de anilina en comparación con los polímeros de polianilina formados en una reacción de polimerización oxidativa donde el iniciador se añade de una forma gradual; y/o en una reacción de polimerización oxidativa a una temperatura por debajo de 15 grados centígrados. Típicamente, los polímeros de polianilina de alta densidad de defectos formados por los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria presentan una menor capacidad para formar interacciones de enlaces de hidrógeno entre cadenas en disolvente NMP en comparación con polímeros de anilina formados por procedimientos de polimerización convencionales.

La composición para formar la membrana de filtración de la invención es una composición de materia que comprende una pluralidad de polímeros de polianilina, en donde la pluralidad de polímeros de polianilina tienen un peso molecular medio que está entre 1000 y 1×10^6 (1000000) Daltons; y en una concentración de al menos 11 o 12 o 13 o 14 o 15 o 16 o 17 y hasta 18% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión (no un gel) en el disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de un codisolvente. Al no requerir un codisolvente orgánico (p. ej., un codisolvente de amina secundaria), estas composiciones se pueden usar en procedimientos que son más baratos, medioambientalmente más respetuosos y más fáciles de aumentar de escala de forma segura que procedimientos que requieren dichos codisolventes. Además, debido a que una serie de codisolventes comunes son muy tóxicos (p. ej., 2-metil-aziridina, pirrolidina, morfolina, piperidina, n-metilhexil-amina), los procedimientos que no requieren dichos agentes son inherentemente más seguros. Aunque realizaciones de la invención comprenden típicamente una membrana de filtración hecha a partir de composiciones de polianilina dispersadas en un disolvente en ausencia de cualquier codisolvente, no obstante, algunas realizaciones de la invención consideran el uso de uno o más codisolventes para aumentar más la solubilidad. En una de dichas realizaciones de la invención, en concentración de al menos 16 o 17 o 18% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión en un disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en presencia de un codisolvente.

De acuerdo con la invención, la pluralidad de polímeros de polianilina tiene un peso molecular medio que está entre 1000 y 1×10^6 (1000000) Daltons. En algunas realizaciones de la invención, los polímeros de polianilina tienen pesos moleculares medios relativamente altos, típicamente por encima de 100000, o 200000, o 300000 Daltons. En realizaciones de la invención, la pluralidad de polímeros de polianilina puede tener un peso molecular medio entre 10000 y 1000000 Daltons, o entre 10000 y 500000 Daltons, o entre 10000 y 100000 Daltons, o entre 50000 y 100000 Daltons. En algunas realizaciones de la invención, la pluralidad de polímeros de polianilina puede tener un peso molecular medio entre 60000 y 70000 Daltons. De forma similar, en algunas realizaciones de la invención, la pluralidad de polímeros de polisulfona típicamente tiene un peso molecular medio entre 1000 y 1000000 Daltons, o en el intervalo de 10000-1000000 Daltons, o en el intervalo de 10000-100000 Daltons, o en el intervalo de 50000-100000 Daltons, o en el intervalo de 60000 y 70000 Daltons.

Los monómeros de anilina que se pueden usar en realizaciones de la invención incluyen la anilina como se muestra en la figura 1A, así como derivados de anilina. Los derivados de anilina para usar en realizaciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a alquilanilinas, alcóxianilinas, halogenoanilinas (incluyendo, fluoro-, cloro-, bromo- y yodo-anilinas), anisidinas y sus mezclas. Opcionalmente, por ejemplo, un derivado de polianilina es un toluideno, etilanilina, fluoroanilina y/o sus mezclas. Además, se puede modular el estado de oxidación de la polianilina. Por ejemplo, en algunas realizaciones de la invención, una mayoría de polímeros de polianilina en la composición están al menos en un estado de oxidación de protoemeraldina. En otras realizaciones de la invención, una mayoría de polímeros de polianilina en la composición están al menos en un estado de oxidación de emeraldina. En otras realizaciones de la invención, una mayoría de polímeros de polianilina en la composición están al menos en un estado de oxidación de nigranilina. Opcionalmente, en los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria, el iniciador del polímero de anilina funciona como un agente oxidante.

Realizaciones típicas de la invención se refieren a una membrana de filtración que comprende las composiciones de polianilina descritas en la presente memoria combinadas con un compuesto adicional seleccionado para modular las propiedades de materiales de estas composiciones, por ejemplo, otros materiales poliméricos tales como una polisulfona (p. ej., polímeros de polisulfona que tiene un peso molecular medio entre 1000 y 1×10^6 Daltons). En algunas realizaciones de la invención, la composición incluye un agente hidrófilo que contribuye a la hidrofiliidad de la composición, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico), un polivinilpirrol, una polivinilpirrolidona, una hidroxipropilcelulosa, un poliol tal como polietilenglicol, un copolímero de polietileno-acetato de vinilo saponificado, un trietilenglicol, un dietilenglicol o similares, o sus mezclas. Las composiciones de polianilina pueden comprender un agente dopante que contribuye a la conductividad eléctrica de la composición, por ejemplo, un ácido tal como H_2SO_4 . En este contexto, la patente de EE.UU. n.º 5096586 describe una variedad de especies dopantes y su selección (es decir, elección de una especie dopante de tamaño adecuado con la fuerza ácida y/o potencial de oxidorreducción adecuado) así como el control del procedimiento de dopado/redopado (es decir, usando la concentración adecuada de dopante). Los dopantes ilustrativos incluyen ácidos de Bronsted y Lewis. Además, las composiciones de polianilina se pueden mezclar con, encapsular o atrapar otros materiales típicamente usados en esta clase de membranas (p. ej., zeolitas y similares). Los agentes adicionales que se pueden combinar con las composiciones de polianilina descritas en la presente memoria incluyen los descritos por ejemplo en Fan et al., *J. Membr. Sci.*, 2008, 320, 363-371; Ball et al., *J. Membr. Sci.*, 2000, 174, 161-176; Anderson et al., *Science*, 1991,

252, 1412-1415; patente de EE.UU. nº 5096586; solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/260365; WO 2009/039467; WO 2006/098872; publicación de patente de EE.UU. nº 20050270442; publicación de patente de EE.UU. nº 20080233400; publicación de patente de EE.UU. nº 20070194286; solicitud de patente de EE.UU. nº 11/927521; y solicitud de patente de EE.UU. nº 11/364885.

5 Como se describe en detalle más adelante, la invención se refiere a membranas de filtración formadas a partir de composiciones de polianilina únicas descritas en la presente memoria, por ejemplo, las formadas usando un procedimiento de inversión de fase. Además de modificar las composiciones de polianilina combinando estas composiciones con uno o más compuestos seleccionados para modular las propiedades de materiales de estas composiciones, las membranas de filtro hechas a partir de estas composiciones también se pueden modificar por la adición de compuestos después de que se forme la membrana, por ejemplo, los seleccionados para disminuir el ensuciamiento y/o potenciar la hidrofiliidad de la membrana. Por ejemplo, se pueden modificar superficies de membrana aplicando una capa de recubrimiento compuesta de un polímero hidrófilo tal como poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilpirrol (PVP) o polietilenglicol (PEG). Se conocen una serie de métodos de modificación de superficie en la técnica que incluyen métodos de recubrimiento por inmersión simple convencional y polimerización interfacial, así como polimerización de injerto iniciada por plasma, fotoquímica y oxidorreducción, secado-lixiviación (dos etapas), multicapas autoensambladas electrostáticamente Gilron et al., *Desalination* 140 (2001) 167-179; Hammond, *Science* 4 (1999) 430-442; Gilron et al. "Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes", *Desalination*, 140 (2001) 167-179. Ma et al. *Separation Science and Technology*, 36 (2001) 1557-1573. Ma et al., *Journal of Membrane Science*, 173 (2000) 191-200. Chiang et al., *Journal of Applied Polymer Science* 43 (1991) 2005-2012.

Como se describe más adelante, la hidrofiliidad y/o la rugosidad de las membranas de la invención se pueden modular y/o caracterizar usando técnicas descritas en la presente memoria y/o adaptadas a partir de las conocidas en la técnica. La hidrofiliidad de las membranas se puede expresar en términos de ángulo de contacto en equilibrio de agua pura. Los ángulos de contacto de las membranas de la invención se pueden medir usando un goniómetro de ángulo de contacto (p. ej., DSA10, KRUSS GmbH). En una realización, una membrana de la invención puede tener un ángulo de contacto en equilibrio del agua pura menor que 50°. Por ejemplo, el ángulo de contacto puede ser menor que 50°, menor que 45°, menor que 40°, menor que 35°, menor que 30° o menor que 25°. La rugosidad de las membranas de la invención se puede modular usando técnicas descritas en la presente memoria y/o conocidas en la técnica. En este contexto, la topografía de la superficie de las membranas sintetizadas se puede investigar por microscopía de fuerza atómica (AFM). Dichas investigaciones permiten el cálculo de un valor de la raíz de la rugosidad cuadrática media (RMS) para una superficie de membrana (véase, p. ej., Hoek et al., *Langmuir* 19 (2003) 4836-4847). En una realización, una membrana de la invención puede tener una rugosidad de la superficie RMS menor que 50, 40, 30, 20, 10, 5, 4 o 3 nm.

Las realizaciones de membranas de la invención se pueden preparar de modo que sean sustancialmente impermeables a una variedad de impurezas diferentes que se observan en diferentes entornos líquidos. Como se usa en la presente memoria, "impurezas" en general se refiere a materiales disueltos, dispersos o suspendidos en un líquido. Puede no quererse los materiales; en dicho caso, las membranas se pueden usar para separar las impurezas indeseadas del líquido, purificando así el líquido, y posteriormente se puede recoger el líquido. Se pueden querer los materiales; en dicho caso, las membranas se pueden usar para disminuir el volumen del líquido, concentrando así las impurezas, y posteriormente se pueden recoger las impurezas. En un aspecto, las membranas se pueden proporcionar para ser sustancialmente impermeables a impurezas particulares, las cuales se pueden seleccionar de entre impurezas conocidas para los expertos en la técnica, incluyendo microorganismos tales como *Cryptosporidium*. En un aspecto adicional, las impurezas pueden comprender al menos uno de iones sodio, iones potasio, iones magnesio, iones calcio, silicatos, ácidos orgánicos o sólidos disueltos no ionizados, con un peso molecular mayor que aproximadamente 200 Daltons y una de sus mezclas. Las impurezas se pueden disolver o dispersar dentro de un líquido. Las impurezas pueden ser hidrófobas o hidrófilas o ninguna de las dos o una mezcla de las mismas. Las impurezas de ejemplo pueden incluir iones, especies neutras, silicatos y compuestos orgánicos, por ejemplo, aminas o ácidos carboxílicos.

Se describe también un sistema de separación de fluidos que comprende un primer entorno fluido confinado; un primer conducto de fluido en contacto operativo con el primer entorno fluido confinado para permitir el movimiento de fluido entre el primer entorno de fluido contenido y un primer depósito externo; un segundo entorno fluido confinado; un segundo conducto de fluido en contacto operativo con el segundo entorno fluido confinado para permitir el movimiento de fluido entre el segundo entorno fluido confinado y un segundo depósito externo; y una membrana de filtración dispuesta entre el primer entorno fluido confinado y el segundo entorno fluido confinado para formar así una barrera permeable entre un fluido en el primer entorno fluido confinado y un fluido en el segundo entorno fluido confinado. En dichos sistemas de separación de fluidos, la membrana se forma a partir de una composición de materia que comprende una pluralidad de polímeros de polianilina, en donde la pluralidad de polímeros de polianilina tiene un peso molecular medio de entre 1.000 y 1×10^6 Daltons; y en una concentración de al menos 11% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión en un disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de un codisolvente. Además, en dichos sistemas de separación de fluidos, la membrana está diseñada para presentar una permeabilidad selectiva de forma que permita que solutos de un primer tamaño se difundan a través de la membrana y entre fluidos en el primer y segundo entornos fluidos confinados y simultáneamente inhiba que solutos de un segundo tamaño se difundan entre fluidos en el primer y segundo entornos fluidos confinados. De esta

5 forma, la membrana del sistema de separación de fluidos funciona para separar solutos de un fluido en el primer entorno fluido confinado o el segundo entorno fluido confinado. En un ejemplo de esto, la permeabilidad de la membrana se selecciona para modular la difusión de constituyentes que tienen un cierto peso molecular (p. ej., por encima o por debajo del peso molecular de la albumina de suero bovino u otro agente descritos en la presente memoria).

10 Típicamente, un sistema de separación de fluidos es parte de un dispositivo y el primer entorno fluido confinado; el segundo entorno fluido confinado; y/o la membrana está operativamente acoplada a una carcasa del dispositivo. En un sistema ilustrativo, el primero conducto de fluido comprende un conducto de alimentación que introduce fluido en el primer entorno fluido; y el segundo conducto fluido comprende un conducto de permeado que elimina fluido del segundo entorno fluido, de modo que el sistema comprende una configuración de filtración por membrana sin salida (véase, p. ej., la fig. 6A). En otro sistema ilustrativo, el primero conducto de fluido comprende un conducto de alimentación que introduce fluido en el primer entorno fluido; el primer entorno fluido confinado comprende además un conducto de retenido que elimina fluido del primer entorno fluido; y el segundo conducto fluido comprende un conducto de permeado que elimina fluido del segundo entorno fluido, de modo que el sistema comprende una configuración de filtración por membrana cruzada (véase, p. ej., la fig. 6B). El sistema puede comprender una fuente de energía operativamente acoplada a la membrana para así suministrar a la membrana una señal eléctrica. Además, las membranas de la invención incluyen típicamente las composiciones de polianilina descritas en la presente memoria acopladas a un soporte poroso, normalmente llamadas una "membrana compuesta" que típicamente proporciona resistencia física pero ofrece poca resistencia al flujo debido a su porosidad.

20 Se describen además métodos para separar compuestos presentes en un fluido usando membranas hechas a partir de las composiciones de polianilina únicas descritas en la presente memoria. Típicamente en dichos métodos, las membranas de polianilina están acopladas a un dispositivo que tiene una organización de elementos diseñados para separar fluidos. En estos métodos, las membranas hechas a partir de las composiciones de polianilina únicas permiten que solutos presentes en un fluido migren selectivamente a través de la membrana de modo que los solutos presentes en el fluido sean separados del fluido. El método se puede usar para separar compuestos del agua, para así hacer que el agua sea adecuada para el consumo humano (p. ej., como parte de un procedimiento de esterilización o desalinización). También se describe un método de purificación de agua usando una membrana de la invención que tiene una primera cara y una segunda cara. Este método comprende poner en contacto la primera cara de la membrana con una primera disolución de un primer volumen que tiene una primera concentración salina a una primera presión; y poner en contacto la segunda cara de la membrana con una segunda disolución de un segundo volumen que tiene una segunda concentración salina a una segunda presión; en donde la primera disolución está en comunicación fluida con la segunda disolución a través de la membrana, en donde la primera concentración salina es mayor que la segunda concentración salina, de modo que se crea una presión osmótica a través de la membrana, y en donde la primera presión es suficientemente mayor que la segunda presión para superar la presión osmótica, aumentando así el segundo volumen y disminuyendo el primer volumen.

40 El método se puede usar para separar compuestos de la sangre. En un ejemplo ilustrativo, se usa una composición de polianilina como se describe en la presente memoria en un procedimiento de diálisis. En este contexto, una potencial mejora importante para la tecnología de la hemodiálisis es la creación de membranas de ultrafiltración (UF) capaces de pasar los solutos a la vez que retienen células sanguíneas y proteínas de albúmina en la sangre. El riñón que funciona normalmente presenta un corte de exclusión de peso molecular relativamente estrecho en comparación con las membranas sintéticas, específicamente en el intervalo de ~10-20 kDa. Los materiales de membrana poliméricos convencionales no logran esta selectividad deseada. Además, incluso las mejores membranas de UF logran separaciones de soluto casi completamente por filtración pasiva, es decir, exclusión estérica (tamaño). Por consiguiente, son necesarias membranas avanzadas con exclusión de Donnan (carga) ajustable para permitir separación más altamente selectiva de microsolutos basándose en la carga así como en el tamaño. El control externo de la carga de la membrana, y por lo tanto la selectividad del soluto cargado, tiene importantes implicaciones terapéuticas para mejorar la selectividad del soluto y controlar la pérdida de sales, minerales, bicarbonato y péptidos durante la hemodiálisis. Además, en la hemodiálisis las proteínas adsorbidas ensucian rápidamente las membranas de UF cambiando la permeabilidad al agua y la selectividad del soluto. Aunque la adherencia de proteínas a membranas de UF tiene a mejorar la compatibilidad sanguínea y motiva la reutilización de la membrana, esto requiere lavado y esterilización, lo que aumenta el componente de trabajo humano, daña potencialmente las membranas y aumenta el riesgo de infección para un paciente. En general, materiales más hidrófilos resisten la adherencia de proteínas, pero la hidrofiliidad de un polímero se consigue lo más a menudo mediante la introducción de grupo funcional ácido. Esto es particularmente indeseable si se introducen grupos funcionales carboxilo e hidroxilo debido al problema de coagulación de la sangre; por lo tanto, son necesarios nuevos polímeros hidrófilos para formar membranas de UF sin grupo funcional hidróxido residual en sus superficies. El control externo de las características de carga de la membrana permite el control adicional frente a la adherencia de proteínas y mejora sustancialmente la resistencia al ensuciamiento de las membranas de hemodiálisis.

60 El moldeo de membranas a partir de nanofibras de polianilina (PANi) presenta un aumento de 10 veces del flujo de agua frente a polisulfona (PSf) y mezclas de PANi-PSf moldeadas de forma idéntica. Todas las membranas ofrecían un rechazo similar de nanosílice, que se usa como un trazador de nanopartículas inerte. Estas membranas de PANi presentan nanoporos en la superficie muy ordenados y uniformes con una subestructura que presenta poros de

múltiples medidas. Además, los análisis del ángulo de contacto sugieren que las películas son "superhidrófilas" (investigación anterior sugiere que ángulos de contacto de menos de aproximadamente 40 grados son adecuadamente hidrófilos para resistir fuertemente la adherencia celular y de proteínas, es decir, superhidrófila). Las películas de PANi son eléctricamente conductoras cuando se dopan con ácido o se fabrican a partir de derivados autodopados de polianilina. Se cree que las membranas de PANi nanoestructuradas representan un gran avance en la hemodiálisis y/o tecnología de membrana de hemofiltración. Esta descripción proporcionada en la presente memoria sugiere que se pueden producir membranas de UF-PANi con (1) corte de exclusión por peso molecular muy agudo en el intervalo de ~10-20 kDa, debido a sus nanoporos de superficie muy uniformes, (2) alta resistencia a ensuciamiento sin promover factores de coagulación de la sangre debido a que la interfase hidrófila carece de grupo funcional hidroxilo, y (3) selectividad de soluto cargado ajustable debido a su conductividad eléctrica. Dicho nuevo material de membrana puede revolucionar la hemodiálisis mejorando la selectividad del soluto, la resistencia al ensuciamiento y la eficacia terapéutica.

Como se describe más adelante, se puede usar una amplia variedad de diferentes realizaciones de la invención, usando modificaciones de diferentes procedimientos y reactivos conocidos en la técnica. Los procedimientos y reactivos típicos conocidos en la técnica incluyen los descritos, por ejemplo, en Fan et al., *J. Membr. Sci.*, 2008, 320, 363-371; Ball et al., *J. Membr. Sci.*, 2000, 174, 161-176; Anderson et al., *Science*, 1991, 252, 1412-1415; patente de EE.UU. n° 5096586; solicitud de patente provisional de EE.UU. n° 61/260365; WO 2009/039467; WO 2006/098872; publicación de patente de EE.UU. n° 20050270442; publicación de patente de EE.UU. n° 20080233400; publicación de patente de EE.UU. n° 20070194286; solicitud de patente de EE.UU. n° 11/927,521; y solicitud de patente de EE.UU. n° 11/364885.

B. Composiciones ilustrativas

Las composiciones típicas para usar en la invención comprenden polianilina, normalmente en combinación con otro compuesto tal como una polisulfona. La polianilina es uno de los polímeros conductores más útiles debido a su síntesis fácil, estabilidad medioambiental y química sencilla de dopado/desdopado con ácido/base (véase, p. ej., MacDiarmid, A. G. "Synthetic Metals: A Novel Role For Organic Polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2581 (2001).

La polianilina es una clase de polímeros conductores formados convencionalmente por polimerización de monómeros de anilina. En la reacción de polimerización convencional, átomos de nitrógeno de unidades de monómeros de anilina se unen al carbono en para del anillo de benceno de la siguiente unidad de monómero. Uno de los métodos más sencillos para la síntesis de polianilina en masa es la polimerización química de anilina con un peroxidisulfato de amonio oxidante en una disolución acuosa ácida. Puesto que la polimerización es un procedimiento exotérmico, se ha recomendado desde hace tiempo que esta reacción se lleve a cabo a temperaturas bajas con un reaccionante añadido lentamente en el otro en una forma en múltiples etapas con agitación enérgica (véase, p. ej. Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J., Smith, P., "Influence Of Chemical Polymerization Conditions On The Properties Of Polyaniline", *Polymer* 30, 2305 (1989); Chiang, J.-C, MacDiarmid, A. G, "Polyaniline-Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form To The Metallic Regime", *Synth. Met.* 13, 193 (1986)). Cuando la polianilina se sintetiza a temperatura ambiente o a menores temperaturas por el método convencional, usando una barra agitadora magnética normal para agitar la mezcla de reacción, el producto precipita rápidamente de la disolución de la reacción y los moldes de película a partir de su suspensión son rugosos y discontinuos y por lo tanto se ha considerado que no son satisfactorios para muchas aplicaciones.

Aunque la polianilina es un polímero eléctricamente conductor, los compuestos poliméricos típicamente son malos conductores de la electricidad. Como se sabe en la técnica, la conductividad eléctrica de las composiciones de polímeros se puede modular por la adición de un dopante (llamado también agente dopante o dopado), un agente que puede alterar las propiedades eléctricas de dichas composiciones y realizaciones de la invención contemplan el uso de dichos agentes. Por ejemplo, la conductividad eléctrica del poliacetileno (un polímero orgánico) aumenta en un factor de 10^{12} mediante dopado con un aceptor de electrones tal como yodo o pentafluoruro de arsénico (AsF_5) o un donador de electrones tal como un ion de metal alcalino (véase, p. ej., Gibson et al., *New Freestanding Conductive Substituted Polyacetylene Film*. 1980, 179, (MAR), 93-ORPL, Ikemoto et al., *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study Of Highly Conductive Iodine-Doped Polyacetylene*. 1979, (10), 1189-1192 y Shirakawa et al., *Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene*, (Ch)X. 1977, (16), 578-580). Se encontró que el poliacetileno dopado era similar al cobre en una base de peso equivalente. La tabla 1 a continuación compara conductividades y gravedades específicas para una serie de metales comunes, polímeros conductores y composiciones de carbono.

Tabla 1: Conductividades y gravedades específicas de polímeros y metales.

Material	Conductividad* S cm ¹	Gravedad específica
Plata	10 ⁶	10.5
Cobre	6 x 10 ⁵	8.9
Aluminio	4 x 10 ⁵	2.7

Poliacetileno (dopado)	1.5×10^5	1
Platino	10^5	21.4
Politiofeno (dopado)	10^4	1
Mercurio	10^4	13.5
Fibra de carbono	500	1.7-2
Polietileno cargado con negro de humo	10	1
Electrolito H_2SO_4	10^{-1}	2
Electrolito polímero	10^{-4}	1
Politetrafluoretileno (Teflón)	10^{-18}	2.1-2.3
Polietileno	10^{-22}	0.9-0.97
*Unidades de siemens (S) por cm.		

La estructura química, dopantes y conductividades dados para una serie de polímeros conductores ilustrativos se muestran en la fig. 2A. Una característica común a estos polímeros es la alternancia de enlaces sencillos y dobles a lo largo de la cadena principal del polímero o estructura de anillo. Es la estructura de n electrones conjugados, mostrada en la fig. 2B, la que permite el transporte de carga eléctrica a lo largo de estos polímeros. Se cree que el dopado produce un desequilibrio electrónico. La estructura n -conjugada extendida permite el transporte de carga a lo largo de la cadena principal del polímero cuando se aplica un potencial eléctrico.

Muchos polímeros conductores eran bien conocidos en sus formas no conductoras antes del descubrimiento de sus propiedades conductoras. Las propiedades deseables de la polianilina se revelaron a principios de la década de 1980 (véase, p. ej. Huang et al., *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. En *Handbook of Conducting Polymers*, 3ª ed.; Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R., Eds. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007) y se han adaptado para usar en electrodos de baterías (véase, p. ej., Desilvestro et al., *In situ Determination Of Gravimetric And Volumetric Charge-Densities Of Battery Electrodes - Polyaniline In Aqueous And Nonaqueous Electrolytes*. 1992, 139, (10), 2727-2736), dispositivos de apantallamiento electromagnético (véase, p. ej. Joo et al., *Electromagnetic-Radiation Shielding By Intrinsically Conducting Polymers*. 1994, 65, (18), 2278-2280 y Trivedi et al., *Shielding Of Electromagnetic-Interference Using Polyaniline*. 1993, 59, (2), 267-272), y recubrimientos anticorrosión (véase, p. ej. Yao et al., *Corrosion inhibition of carbon steel by polyaniline nanofibers*. 2008, 62, (12-13), 1775-1778, Alam et al., *Development of nanostructured polyaniline dispersed smart anticorrosive composite coatings*, 2008, 19, (7), 882-888 y Lu et al., *Corrosion Protection Of Mild-Steel By Coatings Containing Polyaniline*. 1995, 71, (1-3), 2163-2166). El interés en la polianilina ha continuado creciendo debido a sus propiedades conductoras, síntesis relativamente simple y el bajo coste de la anilina (véase, p. ej. Feast et al., *Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers*. 1996, 37, (22), 5017-5047). La estructura química de la polianilina se muestra en la fig. 1A.

La polianilina es insoluble en agua. La formación de cadenas de polianilina es seguida por la rápida precipitación del polímero. En términos de la teoría clásica de nucleación o precipitación (véase, p. ej., Zettlemoyer, A. C., *Nucleation* Marcel Dekker, New York (1969)), las moléculas necesitan acumularse hasta un primer nivel de supersaturación específico y después experimentan nucleación y crecimiento. Los núcleos se pueden formar espontánea y homogéneamente en la fase original o pueden crecer de forma heterogénea en otras especies tales como superficies de reactor u otras partículas en solución. Con la polianilina se producen ambos modos de nucleación y el modo que predomina depende de las condiciones del experimento. En particular, la forma de las partículas de polianilina está relacionada con el modo de nucleación. En concordancia con las observaciones previas de los autores de la invención (véase, p. ej., Huang et al., "Nanofiber Formation In The Chemical Polymerization Of Aniline: A Mechanistic Study", *Angew Chem. Int. Ed.*, 43, 5817 (2004)), en la etapa inicial de polimerización, las partículas formadas son exclusivamente nanofibras, caracterizadas por superficies lisas y tamaños bastante uniformes. Puesto que no hay heteronúcleos disponibles en la disolución madre en esta etapa, esta forma fibrilar se puede atribuir al resultado de la nucleación homogénea. A medida que avanza la polimerización con cizalladura, crecen gradualmente nanopartículas granulares en las nanofibras formas previamente, conduciendo a la formación de agregados.

Algunos procedimientos de polimerización permiten la producción de composiciones de polianilina que tienen propiedades de materiales mejoradas. Típicamente estos procedimientos implican la mezcla/combinación rápida de anilina y un iniciador de polímero de anilina en una sola etapa de manera que se forme una reacción de polimerización oxidativa; y someter la reacción de polimerización oxidativa a una fuerza mecánica durante la

reacción de polimerización oxidativa, en donde la fuerza mecánica es suficiente para alterar un proceso de nucleación de un polímero de polianilina formado por la reacción de polimerización oxidativa. Como se describe en el ejemplo más adelante, aunque sin querer estar limitados por un mecanismo o principio científico específico, el crecimiento de polímero secundario en los métodos descritos en la presente memoria se produce probablemente durante la etapa de mezclado rápido, que produce aglomerados de polianilina en lugar de nanofibras discretas. A diferencia de las nanofibras de anilina discretas producidas por procedimientos de polimerización convencionales, las composiciones de polianilina producidas por los procedimientos de polimerización son dirigidas a formar aglomerados. A diferencia de las composiciones de nanofibras de polianilina hechas por los procedimientos de polimerización convencionales que gelifican y forman estructuras globulares irregulares durante los procedimientos diseñados para formar dichas composiciones en filtros, estas composiciones de aglomerados de polianilina no presentan esta tendencia y en su lugar forman un material más uniforme cuando son procesados. Por consiguiente, una diferencia crítica entre las composiciones de polianilina nanofibras previamente descritas en la técnica y las composiciones de polianilina aglomeradas descritas en la presente memoria es su procesabilidad. La procesabilidad de estas composiciones de polianilina aglomeradas facilita su uso en una amplia variedad de contextos, por ejemplo, su uso en métodos para hacer membranas de filtración.

La polianilina puede existir en una serie de estados de oxidación diferentes, que se muestran en la fig. 1B. El estado de oxidación varía desde totalmente reducido (leucoemeraldina) hasta totalmente oxidado (pernigranilina). La polianilina en el estado de emeraldina tiene la mitad de sus nitrógenos en la forma de amina y la mitad en la forma de imina. A diferencia de la mayoría de los polímeros conductores, la forma totalmente oxidada de la polianilina típicamente no es conductora. La polianilina en el estado de oxidación de emeraldina es capaz de llevar carga. El estado de emeraldina de la polianilina se convierte en conductor eléctrico cuando se dopa con una sal que protona todos los nitrógenos de imina en la cadena principal de polímero. La forma de base de la emeraldina sin dopar tiene una conductividad inferior a 10^{-10} S·cm⁻¹. La polianilina emeraldina dopada tiene una conductividad del orden de 1 S·cm⁻¹ (véase, p. ej., Huang et al., A Novel Conducting Polymer - Morphology And Chemistry Of Its Oxidation And Reduction In Aqueous-Electrolytes. 1986, 82, 2385-8). La conductividad de la polianilina que contiene agua es cinco veces mayor que la polianilina completamente seca. En algunas realizaciones de la invención, una mayoría de polímeros de polianilina en la composición (y o membrana) están al menos en un estado de oxidación de protoemeraldina. En otras realizaciones de la invención, una mayoría de polímeros de polianilina en la composición están al menos en un estado de oxidación de emeraldina. En otras realizaciones de la invención, una mayoría de polímeros de polianilina en la composición están al menos en un estado de oxidación de nigranilina.

La conductividad eléctrica de las composiciones de polianilina se puede modular por la adición de un dopante y algunas realizaciones de la invención incluyen dichos agentes. El dopado de los polímeros de polianilina se logra típicamente añadiendo ácidos comunes tales como ácido clorhídrico. El dopado con ácido protónico de la polianilina es único en cuanto que no se han añadido o quitado electrones del polímero para hacerlo conductor. Otros estados de oxidación de la polianilina se pueden hacer mediante dopado con oxidantes como el yodo, pero estas formas son mucho menos conductoras que las formadas por dopado protónico (véase, p. ej., Wang et al., On The Iodine-Doping Of Polyaniline And Poly-Ortho-Methylaniline. 1991, 41, (1-2), 739-744). El desdopado se lleva a cabo usando bases comunes tales como hidróxido amónico. También se pueden usar procedimientos electroquímicos para dopar y desdopar la polianilina. El dopado y desdopado no solo afecta a la conductividad de la polianilina, sino que estos procedimientos también pueden influir mucho en la morfología de la película de polianilina. La oxidación de la anilina en polianilina se logra típicamente por vía química o electroquímica en medios ácidos. La oxidación química normalmente se lleva a cabo en una disolución ácida acuosa que contiene un agente oxidante/oxidante tal como peroxisulfato amónico (véase, p. ej., Scherr et al., Polyaniline - Oriented Films And Fibers. 1991, 41, (1-2), 735-738). La fig. 1C ilustra la polimerización oxidativa de la polianilina y el posterior dopado y desdopado del polímero.

La polianilina se puede formar en diferentes nanoestructuras que incluyen nanohilos, nanovarillas, nanotubos y nanofibras, y hay varias técnicas usadas para sintetizar cada estructura. La polimerización oxidativa química convencional de la anilina en polianilina, descrita e ilustrada antes, se ha centrado en producir polianilina granular (véase, p. ej., Avlyanov, J. K.; Josefowicz, J. Y.; Macdiarmid, A. G., Atomic-Force Microscopy Surface-Morphology Studies Of In-Situ Deposited Polyaniline Thin-Films. 1995, 73, (3), 205-208). Sin embargo, tras examinar de cerca la polianilina granular, parece que hay una pequeña porción de nanofibras como se muestra en la fig. 1D (véase, p. ej. Huang et al., 2004, 126, (3), 851-855). Las nanofibras de polianilina se forman pronto durante la polimerización química (véase, p. ej., la solicitud de patente de Estados Unidos 20070194286). A medida que esta reacción continúa, el crecimiento secundario y la agregación de las nanofibras puede crear polianilina granular como se muestra en la fig. 1E. Si las nanofibras de polianilina son el producto deseado, debe inhibirse el procedimiento secundario. Esto se puede lograr por polimerización interfacial o por reacciones de polimerización rápidamente mezcladas. Ambos métodos dan nanofibras de polianilina con diámetros entre 30 y 120 nm con longitudes de 500 nm a varios micrómetros. Sin embargo, el método de polimerización interfacial requiere el uso de un disolvente orgánico además de la anilina, peroxisulfato amónico y un ácido acuoso.

Otra ventaja de los procedimientos de reacción de polimerización mezclada rápidamente descritos en la presente memoria, es que no requieren un codisolvente orgánico, lo que hace a este procedimiento más barato, medioambientalmente más respetuoso y más fácil de aumentar de escala de forma segura. Se usan los mismos reactivos en estos procedimientos de reacción mezclada rápida que los usados en los procedimientos de síntesis de polianilina convencionales. Sin embargo, una diferencia está en la rápida combinación de la disolución de iniciador

con la disolución de monómero, más que en la adición gota a gota de iniciador como se hace en la síntesis de polianilina convencional. Este método se ilustra en la fig. 1F. La disolución de iniciador (peroxidisulfato amónico disuelto en una disolución acuosa de ácido) se mezcla rápidamente junto con la disolución de monómero (anilina disuelta en un ácido acuoso). La mezcla se agita rápidamente para distribuir uniformemente el iniciador y monómero antes de la polimerización. Una vez empieza la polimerización, las moléculas de iniciador inducen la formación de nanofibras por la polimerización rápida de monómeros de anilina. Todas las moléculas de iniciador son consumidas en la formación de las nanofibras de polianilina y por lo tanto no pueden inducir el crecimiento secundario de la polianilina.

Las nanofibras de polianilina típicamente se recuperan por filtración y se lavan con una disolución básica seguido de agua desionizada y disoluciones de metanol. El polímero lavado se seca en un horno a 50°C durante la noche. La polianilina es soluble en una variedad de disolventes tales como *N,N*-dimetilformamida (DMF) (véase, p. ej. Xia et al., *Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt - Conformations In Different Solvents Studied By An Ultraviolet-Visible Near-Infrared Spectroscopic Method*. 1995, 7, (3), 443-445), y *N*-metilpirrolidinona (NMP) (véase, p. ej., Virji et al., "Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms". 2004, 4, (3), 491-496 y Angelopoulos et al., "Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity". 1997, 84, (1-3), 35-39), cloroformo, alcohol bencílico, hexafluoroisopropanol (HFIP) (véase, p. ej., Hopkins et al., "Characterization of solution and solid state properties of undoped and doped polyanilines processed from hexafluoro-2-propanol". 1996, 29, (24), 7838-7846), *m*-cresol (véase, p. ej., Matveeva et al., "Variation of AC electrical properties of emeraldine base of polyaniline during its drying from suspension in *m*-cresol". 1996, 79, (2), 159-163), *p*-cresol, 2-clorofenol, 2-fluorofenol, 3-etilfenol, y ácido fórmico (véase, p. ej., Hatchett et al., "Acid doping of polyaniline: Spectroscopic and electrochemical studies". 1999, 103, (50), 10992-10998).

C. Membranas ilustrativas

Síntesis de membranas porosas (filtración de partículas)

Las membranas que comprenden las composiciones descritas en la presente memoria se pueden producir por una serie de procedimientos conocidos en la técnica. Los procedimientos y reactivos típicos conocidos en la técnica incluyen los descritos, por ejemplo, en Fan et al., *J. Membr. Sci.*, 2008, 320, 363-371; Ball et al., *J. Membr. Sci.*, 2000, 174, 161-176; Anderson et al., *Science*, 1991, 252, 1412-1415; patente de EE.UU. nº 5096586; solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/260365; WO 2009/039467; WO 2006/098872; publicación de patente de EE.UU. nº 20050270442; solicitud de patente de EE.UU. nº 11/927521; y solicitud de patente de EE.UU. nº 11/364885.

La inversión de fase es un método común usando para la síntesis de membranas porosas. Los polímeros se transforman de forma controlable de un estado líquido a un estado sólido por este procedimiento. La solidificación se inicia por la formación de dos fases líquidas a partir de una sola fase líquida. Esto se conoce como desmezclado líquido-líquido. Durante el desmezclado líquido-líquido, la fase de alta concentración de polímero empieza a solidificar y forma una matriz. La estructura de la membrana se puede diseñar controlando el desmezclado líquido-líquido. La inversión de fase cubre varias técnicas específicas tales como precipitación en fase de vapor, evaporación de disolvente, precipitación térmica y precipitación por inmersión. La precipitación por inmersión es la técnica más común usada para producir las membranas de inversión de fase (véase, p. ej. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 2ª Edición ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2003).

Los factores que influyen en la morfología de la membrana de inversión de fase incluyen: (1) la elección del sistema de disolvente/no disolvente; (2) la composición de la disolución de polímero, que incluye el polímero seleccionado, su concentración y distribución de peso molecular más la adición de los otros polímeros o no disolvente; (3) la composición del baño de coagulación, que en general se limita a añadir disolvente hasta la curva binodal; y (4) las condiciones de moldeo de películas tales como la temperatura de la disolución de polímero y del baño de coagulación, espesor de la película, inmersión en un no disolvente con afinidad mutua baja con el disolvente o uso de una etapa de evaporación antes de la inmersión en un no disolvente. Las últimas dos técnicas del ítem (4) en general se usan para producir membranas integralmente tipo piel para separación de gases, permeación de vapor o pervaporación.

Las membranas de precipitación por inmersión se forman típicamente mediante moldeo de una disolución de polímero como una película fina sobre un soporte. La disolución de polímero, o dopante, está compuesta de polímero, disolvente y puede contener algunos aditivos. La película fina y soporte se sumergen en un baño de coagulación. Un baño de coagulación consiste en el no disolvente y puede contener aditivos. El disolvente se difunde hacia fuera del polímero/fase de disolvente y al baño de coagulación mientras que el no disolvente se difunde al polímero/fase de disolvente como se muestra en la fig. 3. Esto continua hasta que el sistema de polímero/disolvente/no disolvente se vuelve termodinámicamente inestable y se desmezcla, o se produce la precipitación del polímero y se forma una membrana polimérica sólida. El tiempo hasta la etapa de desmezclado determina la estructura final de la membrana. Se produce desmezclado retrasado en membranas con una capa superior no porosa, densa. Estas membranas se usan típicamente en aplicaciones de separación de gases y pervaporación. El desmezclado instantáneo produce membranas con capas superiores relativamente porosas útiles

como membranas de filtración.

La elección del sistema de disolvente/no disolvente en la síntesis de la membrana de filtración es importante. El polímero típicamente es soluble o fácilmente dispersable en el disolvente elegido. Normalmente hay varios disolventes que son compatibles con un polímero dado. Sin embargo, el disolvente también se puede emparejar con un no disolvente en el que es miscible. La tabla 2 a continuación cita varios disolventes que son compatibles con polisulfona y son miscibles con agua.

Tabla 2: Disolventes compatibles con el sistema de polisulfona/agua.

polímero/no disolvente	disolvente
polisulfona/agua	dimetilformamida (DMF)
	dimetilacetamida (DMAc)
	dimetilsulfóxido (DMSO)
	formilpiperidina (FP)
	morfolina (MP)
	N-metilpirrolidona (NMP)

Factores usados para modular la morfología de la membrana

En una opción, uno o más procedimientos son controlados de modo que se module una propiedad tal como la morfología de una membrana de polianilina como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, el polímero típicamente no debe ser soluble o dispersable en el no disolvente elegido. Normalmente se usa agua como el no disolvente en las síntesis de membrana por precipitación por inmersión. La elección del disolvente/no disolvente afecta a la estructura/morfología. El emparejamiento de disolventes y no disolventes que son menos miscibles retrasa el desmezclado líquido-líquido, que tiende a dar como resultado la formación de membranas muy densas. Alternativamente, el emparejamiento de disolventes y no disolventes con alta afinidad mutua puede conducir a desmezclado de líquido-líquido instantáneo, dando como resultado finalmente membranas porosas (véase, p. ej., Mulder, M. H. V. Ph.D. Thesis. University of Twente, 1984). Se usa un sistema de acetato de celulosa/disolvente/agua como una relación de ejemplo entre miscibilidad de disolventes y tiempo de retraso del desmezclado. La miscibilidad del disolvente con agua disminuye en el siguiente orden: DMSO > DMF > dioxano > acetona > tetrahidrofurano (THF). La fig. 4 muestra el tiempo de desmezclado para disoluciones de acetato de celulosa/disolvente al 15% en agua. El disolvente menos miscible, el THF, tiene el mayor tiempo de retraso para el desmezclado. El disolvente más miscible, el DMSO, no tiene tiempo de retraso hasta que está en concentraciones mayores en el baño de coagulación. Los tiempos de retraso de desmezclado disminuyen al aumentar la miscibilidad del disolvente. Los disolventes que son muy miscibles con los no disolventes producen el desmezclado instantáneo, lo cual produce membranas porosas. Por lo tanto, la morfología de la membrana se puede modular eligiendo sistemas de disolvente/no disolvente adecuados.

Se pueden usar muchos polímeros diferentes en la síntesis de las membranas de filtración para realizar la morfología. Las membranas de MF poliméricas se dividen en dos clases, hidrófobas e hidrófilas. Los materiales de membranas de MF hidrófobas incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polietileno (PE), politetrafluoroetileno (PTFE, Teflón), y polipropileno (PP). Los materiales de membranas de MF hidrófilas incluyen policarbonato (PC), polisulfona (PSf), poli(éter sulfona) (PES), ésteres de celulosa, polieteretercetona (PEEK), poliamida (alifática) (PA), poliimida (PI), y poli(éter imida) (PEI) Crittenden et al., "Water Treatment: Principles and Design". 2ª ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2005). Las membranas de microfiltración típicamente son de estructura simétrica. La porosidad y la estructura de poros son bastante homogéneas por todo el espesor de las membranas de MF.

Como se muestra en la fig. 5, las membranas de ultrafiltración pueden tener una estructura asimétrica y típicamente tienen una capa de "piel" fina que contiene poros pequeños. Debajo de la capa de piel hay huecos más grandes. Los polímeros usados tradicionalmente para hacer membranas de UF incluyen PVDF, productos celulósicos, PSf, PES, PSf sulfaonada, PI, PEI, PEEK, poliácilonitrilo y PA. Las membranas de ultrafiltración típicamente son hidrófilas, como se pone de manifiesto por los polímeros usados en su síntesis. La hidrofiliidad de la membrana típicamente determina la permeabilidad de la membrana y la tendencia a ensuciarse.

La concentración de polímero en la disolución de dopante es otro parámetro que afecta a la morfología de la membrana. Típicamente la concentración de polímero está en el intervalo de 15 - 20 por ciento en peso (véase, p. ej., Baker, R. W., "Membrane Technology and Applications". 2ª ed. ed.; John Wiley & Sons, Ltd: New York, New York, 2004; pág. 538). El aumento de la concentración de polímero en la disolución de polímero reduce el volumen de disolvente en la película de polímero. La concentración de polímero es mucho mayor en la superficie de la película, lo cual da como resultado una capa superior más densa (véase, p. ej., Mosqueda-Jimenez et al., "Influence

of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes". 2004, 231, (1-2), 209-224). Todavía se puede producir el desmezclado instantáneo, pero la membrana resultante tiene menor porosidad. La tabla 3 muestra la permeabilidad de una membrana de UF de polisulfona en función de la concentración de polímero. A medida que aumenta la concentración de polímero, la permeabilidad de la membrana disminuye (véase, p. ej., Chakrabarty et al., "Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive". 2008, 315, (1-2), 36-47).

Tabla 3: Flujo de agua pura a través de membranas de polisulfona. Sistema = polisulfona/DMAc/agua; presión aplicada = 3 bar; T = 25°C.

Conc. de polímero (%)	Flujo (l·m ⁻² ·h ⁻¹)
12	200
15	80
17	20
35	0

La adición de no disolvente al dopante de polímero también altera la morfología de la membrana. La presencia de no disolvente en la disolución de polímero disminuye la concentración de polímero y puede acortar el retraso del desmezclado líquido-líquido. Se pueden hacer sistemas que normalmente producen membranas no porosas (p. ej., CA/acetona/agua) para producir membranas porosas añadiendo agua a la disolución de polímero. Si hay suficiente agua presente en la disolución de polímero, se puede producir el desmezclado instantáneo. Esto puede dar como resultado una estructura de membrana más abierta.

La adición de disolvente al baño de coagulación también tiene un efecto en la morfología de la membrana. Al añadir disolvente al baño de coagulación, se puede detener el desmezclado instantáneo. Se produce un retraso en el desmezclado, lo cual conduce a la formación de una membrana no porosa. La adición de disolvente al baño de coagulación disminuye la concentración de polímero en la interfase de la película. Esto puede conducir a una membrana más abierta. Añadiendo un porcentaje pequeño de disolvente al baño de coagulación (NMP al 3 por ciento en agua) se puede aumentar la permeabilidad de la membrana.

La adición de polímeros hidrófilos a la disolución de moldeo es otro método usado para alterar la morfología de la membrana. Se añaden polímeros hidrófilos tales como polietilenglicol (PEG) y polivinilpirrolidona (PVP) a las disoluciones de modelo de polímero para crear membranas más "tipo esponja". Estas membranas tienen más poros, menos macrohuecos, mejor interconectividad entre poros y mayor hidrofiliidad (véase, p. ej., Chakrabarty et al., "Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive". 2008, 315, (1-2), 36-47, Liu et al., "Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution". 2003, 223, (1-2), 187-199, y Chakrabarty et al., "Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties". 2008, 309, 209-221).

D. Sistemas, dispositivos y metodología asociada ilustrativos

30 Sistema y elementos de dispositivo ilustrativos y configuraciones

Las realizaciones de la invención se pueden adaptar para usar con una amplia variedad de sistemas, dispositivos que usan membranas para separar constituyentes (p. ej., partículas) de una fase líquida. Por consiguiente, se pueden usar realizaciones de la invención para la producción de agua potable, tratamiento de aguas residuales, pretratamiento de desalinización, separaciones de proteínas, purificación farmacéutica, separaciones analíticas y similares.

Se describen sistemas de separación de fluidos y dispositivos. Típicamente, estos sistemas y/o dispositivos comprenden un primer entorno fluido confinado; un segundo entorno fluido confinado; y una membrana de filtración dispuesta entre el primer entorno fluido confinado y el segundo entorno fluido confinado para formar así una barrera selectivamente permeable entre estos entornos fluidos. En dichos sistemas de separación de fluidos, la membrana de filtración según la invención se forma a partir de una composición de materia que comprende una pluralidad de polímeros de polianilina, en donde la pluralidad de polímeros de polianilina tiene un peso molecular medio de entre 1.000 y 1 x 10⁶ Daltons; y en una concentración de al menos 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, y hasta 18% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión en un disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de un codisolvente.

En muchos dispositivos que usan filtración por membrana, una diferencia de presión fuerza el líquido a fluir a través de la membrana. Las partículas suspendidas en el líquido son retenidas basándose en el tamaño; las partículas más grandes que los poros del filtro son retenidas, mientras que las partículas más pequeñas pueden pasar a través del filtro. Hay tres corrientes líquidas en un procedimiento de filtración por membrana: alimentación, retenido y permeado. La corriente de alimentación entra en el módulo de membrana y está compuesta de líquido y partículas.

El líquido que pasa a través de la membrana se llama permeado o producto. Las partículas retenidas y líquido forman una corriente concentrada llamada el retenido, o concentrado. Estas corrientes se muestran en la fig. 6A.

Hay dos configuraciones de flujo comunes en los dispositivos de filtración por membrana, las configuraciones de flujo cruzado y sin salida. En la filtración de flujo cruzado, el líquido fluye tangente a la superficie de la membrana y a través de la membrana como se muestra en la fig. 6A. Las partículas en la corriente de alimentación se concentran a medida que son retenidas por la membrana y finalmente salen del módulo. La corriente de retenido se puede reciclar o desechar. En la filtración sin salida, el líquido fluye normal a la superficie de la membrana y a través de la membrana como se muestra en la fig. 6B. No hay corriente de retenido en la filtración sin salida. La filtración por membrana se separa en dos clases: microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF). Las membranas tanto de microfiltración como de ultrafiltración retienen solutos basado en el tamaño y forma del soluto respecto al tamaño y forma del poro de membrana. El transporte de disolventes a través de esas membranas es directamente proporcional a la presión transmembrana. Las membranas de microfiltración y ultrafiltración se dividen basándose en el tamaño de los poros o la retención de soluto. Las membranas de ultrafiltración son más "apretadas" que las membranas de MF; las membranas de UF tienen poros más pequeños y retienen partículas más pequeñas que las membranas de MF. Las membranas de microfiltración tienen poros en el intervalo de diámetro de 0.05 µm a 10 µm, mientras que las membranas de ultrafiltración tienen poros en el intervalo de 1 nm a 100 nm de diámetro.

Factores típicos que influyen en la separación de partículas por membranas de filtración porosas

Se puede usar una serie de modelos, mecanismos y fenómenos asociados con el uso de membranas para separar constituyentes de mezclas líquidas, para hacer, caracterizar y/o alterar diferentes realizaciones de la invención. Por ejemplo, se pueden considerar estos factores para hacer realizaciones de la invención que tienen características adaptadas. A continuación se describe brevemente una serie de estos factores.

Los mecanismos predominantes por los que las partículas son retenidas por las membranas de filtración porosas son (1) exclusión por poros, (2) exclusión química, y (3) filtración de lecho profundo. La exclusión por poros es el mecanismo de filtración dominante. Las partículas mucho mayores que los poros de la membrana son retenidas mientras que las partículas mucho más pequeñas pasan. El transporte de partículas de tamaño similar a los poros de la membrana es más difícil de seguir. Las membranas reales tienen un intervalo de tamaños de poros, y las partículas pueden variar de forma. Las proteínas, por ejemplo, pueden cambiar de forma cuando son forzadas a través de un poro de membrana. Ferry desarrolló un modelo análogo para el mecanismo de interceptación en el modelo de colector aislado para la filtración granular para describir la retención de partículas por exclusión por poro (véase, p. ej., Ferry, J. D., "Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration". 1936, 20, (1), 95-104). Sin embargo, este modelo no explica la eficacia de la unión. El modelo de Ferry se basa en la suposición de que cualquier partícula en contacto con la superficie de la membrana es retenida. En condiciones de flujo laminar, las partículas se mueven paralelas a líneas de corriente hacia poros cilíndricos de la membrana. Las partículas que impactan en los bordes del poro son retenidas, mientras que las que siguen las líneas de corriente a través del centro de los poros pasan como se muestra en la fig. 6C.

Por el modelo mostrado en la fig. 6C, las partículas más pequeñas que el poro pueden ser retenidas. El paso de partículas (p) es una función del diámetro de partícula (d_p) con respecto al diámetro de poro (d_{poro}) de acuerdo con la siguiente ecuación (Wiesner et al., "Principles of Rejection in Pressure-Driven Membrane Processes". En Water Treatment: Membrane Processes, Mallevalle, J. I.; Odendaal, P. E.; Wiesner, M. R., Eds. McGraw-Hill: New York, NY, 1996);

$$p = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{(1-\lambda)^2 [2 - (1-\lambda)^2] G}{0} & ; \lambda \leq 1 \\ & ; \lambda > 1 \end{array} \right\},$$

donde $\lambda = d_p / d_{poro}$ y G es el coeficiente de retraso determinado empíricamente por Zeman y Wales (véase, p. ej., Zeman, L.; Wales, M., "Polymer Solute Rejection by Ultrafiltration Membranes". En Synthetic Membranes, Vol. II. Hyper and Ultrafiltration Uses, Turbak, A. F., Ed. American Chemical Society: Washington D.C., 1981) para ser

$$G = \exp(-0.7146\lambda^2).$$

El tamaño de los poros se puede alterar durante el procedimiento de filtración por el bloqueo de poros. Las partículas esféricas mayores que los poros esféricos ($\lambda > 1$) pueden producir el bloqueo de poros completo. Las partículas no esféricas más pequeñas pueden bloquear parcialmente el poro en la superficie de la membrana o en las paredes de la membrana. Esto da como resultado la restricción de poros y altera las propiedades de rechazo de la membrana.

Las membranas de filtración también pueden retener partículas por un mecanismo de exclusión química. Las interacciones fisicoquímicas entre partículas y superficies de membrana conducen a la retención de partículas de dos formas: 1) adsorción de partículas en las superficies de la membrana, o 2) repulsión de las partículas y posterior exclusión de los poros de la membrana (véase, p. ej., Probstein, R. F., Physicochemical Hydrodynamics. 2ª ed.; John

Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2003). La química de la disolución y la superficie de partículas tiene una función importante en la exclusión química. Las partículas son atraídas a las superficies de membranas por fuerzas de van der Waals. La polarización temporal causada por el movimiento constante de electrones o los dipolos permanentes producen una distribución desigual de la carga entre dos especies, lo que induce una fuerza de atracción de largo alcance que disminuye en función de la distancia de separación hasta aproximadamente 10 nm. Más allá de 10 nm, las fuerzas de van der Waals disminuyen en función del cuadrado de la distancia de separación (véase, p. ej., van Oss, C. J., Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions. 2003, 16, (4), 177-190, y Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces. Academic Press: New York, New York, 1991). Las fuerzas de van der Waals pueden conducir a la adsorción de partículas en las superficies de membrana. La interacción electrostática entre superficies es causada por el solapamiento de dobles capas eléctricas. Esta fuerza se siente en un intervalo de 1 - 100 nm, disminuye exponencialmente con la distancia, es atractiva (repulsiva) cuando las superficies (p. ej., partículas y membrana) tienen carga opuesta (la misma). Las fuerzas electrostáticas repulsivas pueden ser suficientemente grandes para excluir que las partículas entren en los poros de la membrana (véase, p. ej., Deen, W. M., Hindered Transport Of Large Molecules In Liquid-Filled Pores. 1987, 33, (9), 1409-1425, Causserand et al., Proteins transport through charged porous membranes. 1996, 74, (A1), 113-122, Pujar et al., Electrostatic And Electrokinetic Interactions During Protein-Transport Through Narrow Pore Membranes. 1994, 33, (10), 2473-2482, y Bhattacharjee et al., Membrane interactions in Ultrafiltration. 1996, 35, (9), 3108-3121). En disoluciones de fuerza iónica alta, las dobles capas eléctricas de las superficies se acortan. En el caso de partículas y membranas tipo cargadas, la compresión de dobles capas eléctricas permite que las partículas se acerquen a las superficies de la membrana a una distancia más corta antes de notar la repulsión electrostática. Los potenciales de la partícula y la superficie de la membrana disminuyen más a medida que el pH de la disolución se acerca al punto isoeléctrico bien de la partícula o bien de la membrana. A medida que las superficies pierden carga, las partículas se pueden acercar a las superficies de la membrana más cerca. Las fuerzas hidrófilas/hidrófobas se notan en intervalos de menos de 10 nm. Las partículas hidrófilas pueden ser excluidas de adherirse a una membrana debido a capas de agua adsorbidas en cada superficie. Las capas de agua adsorbidas se unen fuertemente a las superficies hidrófilas y no permiten que estas superficies se acerquen lo suficiente para que se produzca la adhesión. Las partículas hidrófobas pueden ser forzadas sobre las superficies de membrana por el agua y por lo tanto ser retenidas por las membranas de filtración por la adsorción a las superficies de membrana.

La filtración de lecho profundo a través del corte transversal de la membrana es otro mecanismo para separar partículas mediante membranas de filtración. La fig. 6D proporciona una representación esquemática de una descripción simplificada de un poro de membrana de filtración. En realidad, los poros de las membranas de filtración no son canales cilíndricos uniformes que pasan rectos a través del corte transversal de la membrana. Los diámetros de los poros de membrana no son uniformes. Los poros a menudo están interconectados y siguen un recorrido tortuoso, que aumenta la longitud efectiva del poro. Poros más grandes aumentan la posibilidad de la unión de la partícula a las paredes del poro por difusión o colisión como se muestra en la fig. 6D. Poros sinuosos producen cambios abruptos en la dirección de flujo del disolvente. Las partículas densas no son capaces de seguir líneas de corriente debido a efectos de inercia y pueden adsorberse a paredes de los poros debido a la afinidad polímero-partícula.

Como se ha expuesto antes, el tamaño de poros de la membrana es el factor dominante en la determinación de las características de rechazo de una membrana de filtración. El tamaño de poros de una membrana de filtración se puede describir por la capacidad de la membrana para retener solutos o partículas de un tamaño o peso molecular dado. La expresión corte de exclusión de peso molecular se usa para referirse al tamaño de una proteína que sería retenida, o casi completamente retenida, por una membrana dada con ese tamaño de poros de membrana (véase, p. ej., Cheryan, M., Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster, PA, 1998). El corte de exclusión de peso molecular se determina llevando a cabo ensayos de rechazo usando solutos o proteínas globulares de tamaños conocidos con la membrana de interés. Estos solutos de ensayo pueden ser idealmente solubles en agua o en una disolución ligeramente tamponada, cubren un amplio intervalo de tamaños, y no deben adsorberse a la superficie de la membrana. Solutos tales como el cloruro sódico (PM = 58.5 Da) y la glucosa (PM = 180 Da) se usan habitualmente para cubrir el extremo inferior del intervalo de pesos moleculares. Proteínas grandes tales como inmunoglobulinas (PM > 900 kDa) se usan para ensayos de rechazo de solutos de alto peso molecular. Los solutos con tamaños/pesos moleculares intermedios se usan para completar el ensayo de corte de exclusión de peso molecular. Se pueden incluir en el análisis varios solutos con pesos moleculares cerca del corte de exclusión de peso molecular previsto de la membrana. La siguiente figura muestra una relación general entre el tamaño de poros de la membrana, peso molecular del soluto y rechazo del soluto.

En la fig. 6E, la curva abrupta (línea de trazos) en la figura superior representa la distribución del tamaño de poros de una membrana ideal. Una membrana ideal tiene una distribución de tamaño de poros muy estrecha, y dicha membrana no se ha visto nunca en la práctica. El corte de exclusión de peso molecular para una membrana ideal es muy abrupto debido a la distribución estrecha de tamaño de poros. Las membranas reales tienen distribuciones de tamaños de poros y cortes de exclusión de peso molecular más amplios. Por convenio, se da a las membranas de microfiltración "clasificaciones absolutas", que se basan en el mayor tamaño de poro en la superficie de la membrana. El rechazo absoluto significa que 100 por cien de un soluto de un determinado peso molecular es retenido. A las membranas de ultrafiltración se les asigna "clasificaciones nominales". El corte de exclusión de peso

molecular *nominal* de una membrana de ultrafiltración corresponde al peso molecular de un soluto que es retenido en un 90 por ciento.

5 No hay método estándar para la caracterización del rechazo de soluto por membranas de filtración. Se pueden estandarizar varias condiciones que incluyen la presión transmembra, solutos de ensayo, temperatura, velocidad de agitación o velocidad de flujo cruzado, concentración de soluto, sistema de tamponamiento, relación de volumen de la disolución de ensayo al área superficial de la membrana, relación de permeado a alimentación, o pretratamiento de la membrana. Cheryan recomienda las siguientes condiciones: (1) presión de 100 kPa; (2) temperatura de 25°C; (3) transferencia de masa posible máxima para minimizar la polarización de la concentración; (4) concentraciones de soluto bajas (p. ej., 0.1 por ciento); (5) solutos individuales en agua o disolución ligeramente tamponada; (6) 200 ml de disolución en una celda sin salida usando membranas de 47 - 62 mm de diámetro (área superficial 18 - 29 cm²); (7) separación de menos de 10 por ciento de la disolución como permeado para evitar efectos de concentración; y (8) la membrana debería ser nueva y estar limpia. Se dan varios solutos de ensayo usados habitualmente en la tabla 4 a continuación. En algunas realizaciones de la invención, la permeabilidad de la membrana se selecciona para modular la difusión de constituyentes que tienen un cierto peso molecular (p. ej., por encima o por debajo del peso molecular de la albumina de suero bovino u otro agente descritos en la tabla 4).

Tabla 4: Solutos de ensayo comunes usados para caracterizar membranas de ultrafiltración.

Especie	Peso molecular (x100)	Diámetro molecular calculado (Å)
Sacarosa	0.34	11
Rafinosa	0.59	13
Vitamina B ₁₂	1.36	17
Bacitracina	1.41	17
Insulina	5.7	27
Citocromo c	13.4	38
Mioglobina	17	40
α-Quimotripsinógeno	25	46
Pepsina	35	50
Ovoalbúmina	43	56
Albúmina bovina	67	64
Aldolasa	142	82
γ-Globulina	150	84

Flujo dirigido por presión a través de membranas de filtración porosas

20 Se han desarrollado varios modelos en un intento de relacionar propiedades de la membrana y condiciones de funcionamiento con el flujo de fluido a través de membranas porosas. El flujo de fluido a través de membranas es inducido por alguna fuerza motriz. En el caso de membranas de filtración, el flujo de fluido es causado por una diferencia de presión a través de la membrana. La siguiente es una expresión general que relaciona presión con el flujo de fluido:

$$J_v = -A \frac{dp}{dx},$$

25 donde J_v es el flujo de fluido (flujo volumétrico por unidad de superficie), A es un coeficiente fenomenológico, p es presión, y x es distancia. Esta expresión se simplifica más recordando que el flujo a través de membranas de filtración porosas es directamente proporcional a la presión. La siguiente ecuación relaciona el flujo de fluido con la caída de presión (Δp) con un coeficiente de permeabilidad (L_p);

$$J_v = L_p \Delta p.$$

30 En una membrana de filtración ideal, los poros están distribuidos uniformemente sobre la superficie de la membrana

5 y tienen diámetros uniformes. El modelo de Hagen-Poiseuille para el flujo a través de membranas porosas supone que una membrana ideal se puede modelar como una matriz de canales cilíndricos, rectos, como se representa en la fig. 6F. En la fig. 6F, se supone que el espacio entre canales es una fase sólida, que es impermeable al fluido. Este modelo relaciona presión aplicada, diámetro de poro, porosidad y viscosidad del fluido con el flujo del fluido. El modelo se obtiene resolviendo un equilibrio de cantidad de movimiento del flujo a través de capilares (véase, p. ej., Bird et al., Transport Phenomena. Wiley: New York, NY, 1960). La forma más aplicable del moldeo de Hagen-Poiseuille (HP) para filtración por membrana se da a continuación

$$J_v = \frac{\varepsilon d_p^2}{32\mu l} \Delta p, \text{ (HP)}$$

10 donde ε es porosidad, d_p es diámetro de poro, μ es viscosidad dinámica del fluido, l es espesor de la membrana, y Δp es la presión transmembrana aplicada. Si la membrana de filtración es asimétrica, entonces ε es la porosidad de la superficie, d_p es el diámetro de poro, μ es la viscosidad dinámica de la disolución, l es el espesor de la piel de membrana, y Δp es la caída de presión a través de la capa de piel. Se puede añadir el término tortuosidad a la ecuación anterior para ayudar a tener en cuenta la sinuosidad de las rutas de flujo que se encuentran con frecuencia en membranas reales. La longitud del poro, l , se multiplica por la tortuosidad del poro, τ . La tortuosidad es la relación de la longitud de poro real al espesor de la membrana (membrana simétrica) o espesor de la piel (membrana asimétrica), $l_{real}/\Delta x$. La tortuosidad se puede aproximar a partir de la porosidad de la membrana por la siguiente relación:

$$\tau = \ln(1 - \varepsilon^2).$$

20 Expresando la ecuación de HP en términos de L_p y Δp , es evidente que la permeabilidad de la membrana es proporcional a $\varepsilon d_p^2 \cdot (\tau l)^{-1}$.

25 Kozeny y Carman desarrollaron un modelo para describir el flujo laminar a través de medios porosos (véase, p. ej., a b McCabe, Warren L.; Smith, Julian C.; Harriot, Peter (2005), Unit Operations of Chemical Engineering (Séptima ed.), New York: McGraw-Hill, pág. 163-165). En el modelo de Kozeny-Carman, una membrana de filtración porosa se representa como un lecho empaquetado de partículas esféricas como se muestra en la fig. 6G. En la fig. 6G, d_p es el diámetro de partículas y l es el espesor de la membrana. La permeabilidad de la membrana de acuerdo con el modelo de Kozeny-Carman se expresa como

$$L_p = \frac{\varepsilon^3}{KS^2(1 - \varepsilon)^2 \mu l},$$

30 donde ε es la porosidad de la membrana, K es el coeficiente de Kozeny, S es la superficie específica de la partícula, μ es la viscosidad dinámica del fluido, y l es el espesor de la membrana. Se ha encontrado que el coeficiente de Kozeny varía con la fracción de partículas en volumen como se muestra en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5: Coeficiente de Kozeny en función de la fracción de partículas en volumen.

Concentración (1 - ε) (v/v)	Coeficiente de Kozeny (K)
<0.1	23
0.1-0.2	20
0.2-0.3	15
0.3-0.4	10
>0.4	5

La superficie específica, S , de una partícula esférica es $6/d_p$. La permeabilidad de la membrana de acuerdo con el modelo de Kozeny-Carman se puede expresar como

$$L_p = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{36K(1 - \varepsilon)^2 \mu l}.$$

35 Como en el modelo de Hagen-Poiseuille, la permeabilidad de la membrana es aproximadamente proporcional a

$$\varepsilon d_p^2 \cdot l^1.$$

Membranas conductoras con selectividad de soluto ajustable y mejor resistencia al ensuciamiento

Las realizaciones de la invención incluyen membranas de filtración formadas a partir de composiciones de polianilina que son conductoras de electricidad. La fig. 16A ilustra aspectos de sistemas diseñados para caracterizar membranas conductoras de electricidad. La fig. 16B proporciona una gráfica que muestra la conductividad eléctrica de diferentes composiciones de membrana. En algunas realizaciones, la selectividad del soluto cargado se puede modular o "ajustar" usando membranas conductoras de electricidad. La selectividad del soluto ajustable se puede demostrar pasando potenciales eléctricos variables a través de las membranas conductoras, dando lugar así a potenciales eléctricos en el poro variables. El apoyo para esto se proporciona en la siguiente ecuación, que describe los efectos combinados de convección (impedida), difusión (impedida) y electromigración en el transporte de soluto cargado en estado estacionario a través de un nanoporo cargado (véase, p. ej., Probstein, R. F., *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*. 2ª ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2003; pág. 267-270).

$$j_i = K_{i,c} J_v c_i - K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{z_i F c_i}{k_B T} K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

Esta es la ecuación de "Nernst-Planck extendida", donde j_i representa el flujo de soluto iónico, c_i representa la concentración de iones intraporos, z_i es el número de cargas iónicas, F es la constante de Faraday, y ψ es el potencial eléctrico de membrana en poro e interfacial (véase, p. ej., Bhattacharjee et al., *Environ. Eng. Sci.* 2002, 19, (6), 399-412). Los parámetros $K_{i,d}$ y $K_{i,c}$ son los factores de impedimento difusivo y convectivo en el poro, respectivamente (véase, p. ej., Bowen et al., *J. Membr. Sci.* 1996, 112, (2), 263-274). Las concentraciones de la superficie de la membrana en el lado de la alimentación y del permeado tradicionalmente están relacionadas con las correspondientes concentraciones intraporos por un coeficiente de reparto estérico de Donnan combinado, donde el potencial de Donnan está relacionado con la densidad de carga (potencial) de la membrana y las concentraciones de iones en masa (véase, p. ej., Bhattacharjee et al., *AIChE J.* 2001, 47, (12), 2733-2745).

En el caso de membranas conductoras de electricidad, el potencial eléctrico aplicado externamente contribuye a la densidad de carga y el potencial eléctrico total de la membrana ($\psi = \psi_{app} + \psi_{mem}$, donde ψ_m es el potencial eléctrico dentro del poro debido a la funcionalidad química de la membrana y $\psi_{app} = \sigma_{app} \lambda_{EL} / \varepsilon_0 \varepsilon_r$ y σ_{app} es la densidad de carga almacenada en la membrana tras la aplicación del campo eléctrico externo aplicado, véase, p. ej., Poortinga, A. T. *Electric double layer interactions in bacterial adhesion and detachment*. Ph.D. Thesis, University of Groningen, Groningen, The Netherlands, 2001). Las membranas electroactivas en contacto con una fuente de alimentación externa presentarán potenciales eléctricos ajustables, y por lo tanto, no es posible el transporte de iones ajustable (rechazo) con membranas convencionales.

En procedimientos de electrofiltración clásicos, se aplica un campo eléctrico a través de la membrana o la propia membrana puede ser el electrodo (véase, p. ej., Huotari et al., *Chem. Eng. Res. Des.* 1999, 77, (A5), 461-468, Elzo et al., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 1998, 138, (2-3), 145-159, y Guizard et al., *J. Membr. Sci.* 1989, 41, 127-142). Algunos investigadores han descrito mejoras significativas para la separación de arsénico, ácidos orgánicos, ácidos húmicos, biopolímeros y *Cryptosporidium* con electro-ultrafiltración o electro-nanofiltración (véase, p. ej., Kulkarni et al., *Water Res.* 2005, 39, (6), 1047-1060, Lapointe et al., *Biotechnol. Bioeng.* 2006, 94, (2), 223-233, Park, Y. G., *Desalination* 2006, 191, (1-3), 404-410, Weng et al., *Water Res.* 2006, 40, (9), 1783-1794, Noel et al., *Desalination* 2000, 129, (2), 125-136, y Noel et al., *Desalination* 2003, 155, (3), 243-254). Otros estudios anteriores comparaban la eficacia de campos eléctricos continuos y pulsados para controlar la deposición de partículas y la formación de torta de filtración (véase, p. ej., Bowen et al., *Chem. Eng. Commun.* 1991, 110, 199-216, y Park et al., *J. Ind. Eng. Chem.* 2005, 11, (5), 692-699) o para limpiar membranas sucias (véase, p. ej., Bowen et al., *Aiche J.* 1997, 43, (4), 959-970, Bowen et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, (2), 515-523, y Ahmad et al., *Sep. Purif. Technol.* 2002, 29, (2), 105-112). El mejor control de ensuciamiento en el procedimiento de electrofiltración de membrana de flujo cruzado (CMEF) se puede deber a la mejora de los fenómenos electroforético, electrosmótico, electrostático, así como a diferentes reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos (véase, p. ej., Saveyn et al., *Chem. Eng. Sci.* 2005, 60, (23), 6768-6779).

Experimentos de electrofiltración

Algunas realizaciones de la invención implican composiciones de polianilina conductoras de electricidad como se describen en la presente memoria. La fig. 16A ilustra aspectos de sistemas diseñados para caracterizar membranas conductoras de electricidad. La fig. 16B proporciona una gráfica que muestra la conductividad eléctrica de diferentes composiciones de membrana.

Se construyeron módulos de membrana de flujo cruzado de electrofiltración para evaluar membranas de polímero (p. ej., polisulfona) con un material de soporte conductor para producir un campo eléctrico. En una ilustración de esto de ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de electrofiltración usando membranas de polisulfona al 18% en peso (en NMP) soportadas por un separador de acero del permeado. La temperatura se mantuvo constante a 25°C y el pH no

se justó (~5.4). Se añadieron nanopartículas de sílice SNOWTEX 20-L ($d_p = 40 - 50$ nm) al agua alimentada en una concentración de 200 mg/l. El sistema de electrofiltración se hizo trabajar con un flujo contante de 68 LMH (40 gfd) y un número de Reynolds constante de 112. Se midieron la turbidez de la alimentación y permeado, el pH y la conductividad a lo largo de los experimentos. El desarrollo de la presión transmembrana normalizada a lo largo del tiempo se representa en la figura 7A para diferentes fuerzas de campo eléctrico.

Se llevaron a cabo experimentos usando fuerzas de campo eléctrico aplicado de 0, 1, 10 y 100 V/cm. Había un efecto pequeño en la caída de la presión transmembrana cuando la fuerza del campo eléctrico era 10 V/cm o menor. Cuando se aplicó una fuerza del campo de 100 V/cm, la presión transmembrana mostró un pequeño aumento frente al tiempo indicando una disminución de la tasa de ensuciamiento. Se llevó a cabo un experimento adicional a pH 9.5 con una fuerza del campo de 10 V/cm para ver si un aumento en el potencial zeta de partícula tenía un efecto en la movilidad de la partícula. La presión transmembrana aumentaba frente al tiempo, lo que indicaba que la tasa de ensuciamiento era similar al experimento llevado a cabo a pH sin ajustar y 10 V/cm.

En la figura 7B se representa gráficamente el rechazo de nanopartículas de sílice medido frente al curso de estos experimentos. Hay poca diferencia en el rechazo de sílice más allá de 3 horas después de las cuales el rechazo es mayor de 99 por ciento para todas las fuerzas de campo aplicadas con la excepción del experimento llevado a cabo a pH 9.5. Las partículas pueden ser más estables a este pH mayor, y por lo tanto pueden tener menos tendencia a formar agregados.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para ver si hay algún efecto de un campo eléctrico pulsado en la presión transmembrana de una membrana que ya está sucia. Se llevó a cabo un experimento después del experimento a pH 9.5, $E = 10$ V/cm descrito en la sección previa, de modo que todos los parámetros de trabajo son idénticos. Se aplicaron pulsos eléctricos de 10, 50, 100, 250 y 500 V/cm durante dos minutos cada uno. En la fig. 7C se representan gráficamente la presión transmembrana y campos eléctricos frente al tiempo. No se detectó respuesta en la presión transmembrana para una fuerza de campo de 10 V/cm. Fuerzas de campo mayores de 10 V/cm mostraban una respuesta creciente en la presión transmembrana. A medida que aumentaba el potencial eléctrico pulsado, la presión transmembrana disminuía. Sin embargo, una vez se desconectaba el potencial, la presión transmembrana volvía a su valor original de aproximadamente 0.10 kg/cm² (1.5 psi). En el caso de 250 y 500 V/cm, la presión transmembrana volvía a un valor ligeramente superior de 0.11 y 0.12 kg/cm² (1.6 y 1.7 psi), respectivamente.

El siguiente ejemplo se da para ayudar a entender la invención, pero deben entenderse que la invención no se limita a los materiales o procedimientos particulares de este ejemplo.

Ejemplo

Ejemplo 1: Propiedades estructurales, morfológicas y de separación de membranas de polianilina y compuestas de polianilina-polisulfona

Como se ha indicado antes, el polímero conductor, polianilina (PANi) se ha estudiado para usar en una serie de aplicaciones que incluyen electrodos de batería, (véase, p. ej., Desilvestro et al., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 2727-2736) dispositivos de protección electromagnética, (véase, p. ej., Joo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65, 2278-2280 y Trivedi et al., *Synth. Met.*, 1993, 59, 267-272) y recubrimientos anticorrosión (véase, p. ej., Alam et al., *Polym. Adv. Technol.*, 2008, 19, 882-888, Lu et al., *Synth. Met.*, 1995, 71, 2163-2166 y Yao et al., *Mat. Lett.*, 2008, 62, 1775-1778). El interés en la polianilina ha seguido aumentando debido a su flexibilidad, conductividad eléctrica (cuando se dopa), síntesis relativamente sencilla, y el bajo coste de la polianilina (véase, p. ej., Feast et al., *Polymer*, 1996, 37, 5017-5047). Más recientemente, la polianilina se ha estudiado como un material de membrana (véase, p. ej., Ball et al., *J. Membr. Sci.*, 2000, 174, 161-176, Ball et al., *Synth. Met.*, 1999, 102, 1311-1312, Huang et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 5456-5464, Ball et al., *Synth. Met.*, 1997, 84, 799-800, Su et al., *Synth. Met.*, 1997, 84, 801-802, Anderson et al., *Science*, 1991, 252, 1412-1415, y Huang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 314-315). Fan et al. mostraron que mezclar polianilina en membranas de ultrafiltración de polisulfona puede mejorar el rendimiento, específicamente mayor permeabilidad y menor potencial de ensuciamiento probablemente debido a la mayor hidrofiliidad (véase, p. ej., Fan et al., *Membr. Sci.*, 2008, 310, 402-408 and Fan et al., *J. Membr. Sci.*, 2008, 320, 363-371).

Como se describe en este ejemplo, se ha sintetizado una forma muy procesable de polianilina que tiene nuevas propiedades de materiales. Además, este nuevo material se ha mezclado con polisulfona para crear membranas de matriz mixta por inversión de fase inducida por no disolvente. Las membranas que contienen solo polianilina eran 10 veces más permeables que las mezclas que contenían polisulfona. El aumento del contenido de polianilina aumentaba el tamaño de poros de la membrana y la hidrofiliidad. Las micrografías electrónicas de barrido ponían de manifiesto grandes diferencias en el espesor de la capa de piel de membrana y la estructura de poros, así como en la morfología de microhuecos de la subcapa. La adición de polianilina a la polisulfona parecía aumentar el tamaño de poros de la membrana, disminuir el espesor de la capa de piel y aumentar la hidrofiliidad, lo que produce diferencias en el rendimiento de separación de membrana observado.

Las disoluciones de polianilina en disolvente 2-metil-pirrolidona forman un gel en concentraciones mayores de 10%

en peso. Este umbral de concentración de 10% en peso para la formación de un gel de polianilina puede ser problemático en situaciones donde sean necesarias concentraciones mayores de polianilina, pero no sea deseable una forma de gel de esta composición. Por ejemplo, se necesitan disoluciones concentradas si la polianilina se va a usar en técnicas de hilado de fibras y moldeado de película convencional. Yang et al. han mostrado que la adición de codisolventes de amina secundaria al disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) permite la disolución de polianilina de alto PM a concentraciones de más de 15% en peso, que es aproximadamente la concentración mínima necesaria para la formación de membranas de ultrafiltración mediante la técnica de inversión de fase (véase, p. ej., Dali Yang, The Dissolution of High Molecular Weight Polyaniline Emeraldine Base in N-Methyl-2-Pyrrolidinone Containing Secondary Amines: Thermodynamics and Characterization (1999), (Tesis doctoral, University of California, Los Angeles). Sin embargo, el uso de codisolventes no es deseable en cuanto que estos compuestos orgánicos adicionales típicamente aumentan los costes de producción, hacen que este procedimiento sea menos respetuoso con el medio ambiente y más difícil de aumentar de escala de forma segura. Para publicaciones adicionales que describen asuntos relacionados con la solubilidad de la polianilina en disolventes orgánicos, véase, p. ej., Guo et al., The Proceeding of International Conference On Science and Technology of Synthetic Metal, 12-18 de Julio, 1998, Montpellier, France; Genies et al., *Synth. Met.* 36, (1989) 139; Nguyen et al., *Macro.*, 27 (1994) 3625; Mangelopoulos et al., *Sci Technol. B.* 11 (1993) 2794; Osaheni et al. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2830; Bergeron et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 180; Osamu et al., *Japanese J. of Appl. Phys.* Vol 30, No. 4A, Abril (1991) 653; Angelopoulos et al., *Synth. Met.*, 21 (1987) 21; Tzou et al., *Polym. Prepr.* 35 (1994) 245; Han et al., patente de EE.UU. n° 5 278 213; y Wroblewski et al., *Polym. Prepr.*, 35(1), (1994), 267.

Los problemas de solubilidad se pueden abordar proporcionando un procedimiento para hacer composiciones de polianilina que tienen nuevas propiedades de materiales, así como composiciones de polianilina hechas por este procedimiento. Los autores de la invención describen un procedimiento para la síntesis de polianilina que produce un material que es estable en disolución en NMP en hasta 18% en peso, sin usar ningún aditivo codisolvente. La mayor solubilidad (p. ej., en NMP) del material de polianilina descrito en la presente memoria facilita procedimientos para la formación de membranas de ultrafiltración de polianilina, por ejemplo, procedimientos de inversión de fase que típicamente usarían concentraciones de polianilina superiores a 15% en peso. Por consiguiente, se pueden usar composiciones de polianilina que tienen estas propiedades de materiales en una variedad más amplia de procedimientos que las composiciones de polianilina formadas por técnicas convencionales.

Se ha mostrado que la síntesis a temperatura ambiente de la polianilina usando APS produce nanofibras de diámetros controlados cuando el ácido y las condiciones para la nucleación están controladas (véase, p. ej., J. Huang et al., *Am. Chem. Soc.* 2004, 126(3): 851-5). Li et al. han mostrado que se forman nanofibras pronto durante la polimerización química de la anilina y que modificaciones pequeñas de estas condiciones tienen un impacto drástico en la morfología y dispersabilidad del material resultante (Li et al., *Accounts of Chemical Research* 2009, 42(1): 135-45). El control de la velocidad de adición de oxidante y la temperatura de reacción pueden influir en la regularidad estructural y peso molecular del polímero resultante (véase, p. ej., Adams et al., *Polymer* 37, 3411 (1996)).

Como se describe en la presente memoria, los autores de la invención han producido de forma inesperada una polianilina con alta densidad de defectos, una que resiste la formación de gel en NMP. Esta composición de polianilina se hace por adición rápida del oxidante a temperatura ambiente seguido de la interrupción deliberada del procedimiento de nucleación mediante agitación durante 1 hora. La solubilidad de esta composición en disolventes tales como NMP es significativa, ya que descripciones previas y la propia experiencia de los autores de la invención con la polianilina han mostrado que disoluciones de polianilina en NMP gelifican en concentraciones tan bajas como 5%, y siempre forman un gel en concentraciones mayores de 10% en peso. Esta formación de gel por la polianilina a estas concentraciones relativamente bajas se atribuye a interacciones de enlaces de hidrógeno fuertes entre los nitrógenos de la amina e imina en cadenas de polímero vecinas puesto que las cadenas de polímero están dispuestas más cerca unas de otras en disoluciones concentradas (véase, p. ej., Yang et al., *Synthetic Metals* 1999; 101(1-3): 746-749). En este contexto, sin estar limitados por una teoría o principio científico específico, se plantea la hipótesis de que las cadenas de polianilina con alta densidad de defectos que se producen por los procedimientos descritos en la presente memoria no son capaces de empaquetarse estrechamente entre sí, previniendo de esta forma que las interacciones de enlaces de hidrógeno entre cadenas alcancen un estado crítico donde la fluidez del sistema se pierde y el proceso de formación de gel es irreversible. La estructura de poros, morfología, hidrofilicidad y rendimiento de separación de la membrana de matriz mixta se compararon con membranas de polisulfona puras formadas de forma idéntica.

Métodos y materiales ilustrativos

El peroxodisulfato amónico (APS) (N° de prod. A682, calidad de ACS, ≥98.0%), acetona (N° de prod. 268310010, calidad de HPLC, ≥99.8%), e hidróxido sódico (N° de prod. S612) se adquirieron en Fisher. La anilina (N° de prod. 10400, calidad de ACS, ≥99.5%), ácido sulfúrico (N° de prod. 320501, calidad de ACS, 95.0-98.0%), metanol (N° de prod. 179957, calidad de laboratorio, ≥99.6%), bromuro potásico (N° de prod. 221864, calidad de FT-IR, ≥99%), perlas de polisulfona (N° de prod. 182443, $M_n \sim 22$ kDa), albúmina de suero bovino (BSA) (N° de prod. A9647, ≥96%), y 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) (N° de prod. 442778, calidad de ACS, ≥99.0%) se adquirieron en Aldrich. Las nanopartículas de sílice (SNOWTEX-20L) se adquirieron en Nissan Chemical Corp. Todos los materiales se usaron como se recibieron.

Síntesis y caracterización de polianilina

La polianilina se formó a partir de anilina por polimerización oxidativa química (véase, p. ej., H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 1862, 15, 161-163, Mohilner et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3618-8, Genies et al., *Synth. Met.*, 1990, 36, 139-182, y Macdiarmid et al., *Synth. Met.*, 1987, 18, 285-290). Una disolución de oxidante compuesta de APS disuelto en H₂SO₄ acuoso se mezcló con una disolución de monómero compuesta de anilina disuelta en H₂SO₄ acuoso. La mezcla se agitó rápidamente para distribuir uniformemente el oxidante y monómero antes de la polimerización. La agitación se detuvo después de 1 h y la mezcla se dejó reposar durante la noche. La polianilina se recuperó por filtración (membrana de 0.45 µm Durapore®, Millipore) y se lavó con hidróxido sódico seguido de agua desionizada y metanol.

- 5 La polianilina sintetizada se preparó para el análisis por SEM añadiendo 1000 mg/l de PANi a ácido sulfúrico 1 M. Después la mezcla se trató con ultrasonidos durante 10 s. Se puso una gota en una pastilla de silicio limpia (lavado con agua, metanol, acetona, metanol, agua) unida por cinta adhesiva de grafito a un soporte de SEM. La gota se puso en un desecador con vacío durante la noche para la evaporación. El líquido residual se eliminó poniendo el soporte en un horno a 50°C durante 2 h. La muestra no se recubrió con oro porque se hizo conductora de electricidad por dopado con ácido. El peso molecular del polímero se determinó por cromatografía de permeabilidad en geles.

Formación y caracterización de membranas

Se prepararon disoluciones de polímero con relaciones en peso de polianilina:polisulfona 1:0 (polianilina pura), 3:1, 1:1, 1:3 y 0:1 (polisulfona pura). La concentración total de polímero era 18% en peso en todos los casos. Se moldearon películas sobre una tela soporte de poliéster no tejido (NanoH₂O Inc., Los Angeles, California) y se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente para inducir la precipitación. La altura de la pala de moldeo era 152 µm. Se eligió la polisulfona (PSf) como un copolímero porque se ha estudiado bien como un material de membrana de filtración (véase, p. ej., M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*. 2ª Edición ed. 2003, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers).

- 25 Se llevaron a cabo ensayos de permeabilidad y rechazo en una celda de flujo sin salida (HP4750 Stirred Cell, Sterlitech Corp.) usando muestras de membrana de 4 cm de diámetro. Se determinó la permeabilidad al agua de la membrana para cada membrana compuesta midiendo el flujo volumétrico de agua a presiones en el intervalo de 0,35-1,4 kg/cm² (5 - 20 psi). La siguiente expresión relaciona el flujo de agua (J_v) con la caída de presión (Δp) por un coeficiente de permeabilidad (L_p):

$$J_v = L_p \Delta p = \frac{\varepsilon d_p^2}{32 \mu l} \Delta p, \quad (1)$$

- 30 donde ε es la porosidad de la membrana, d_p es el diámetro de poros de la membrana, μ es la viscosidad dinámica líquida, y l es el espesor de membrana (véase, p. ej., M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. 1998, Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, Inc). Si la membrana es asimétrica (completamente tipo piel), entonces ε es la porosidad superficial, l es el espesor de la piel de membrana, y Δp es la caída de presión a través de la capa de piel. Se usaron nanopartículas de sílice y BSA para evaluar el rendimiento de separación de la membrana. La concentración de nanopartículas se midió usando un turbidímetro (Z100AN, Hach Company). Se usó un espectrofotómetro de UV-vis (Lambda 20, Perkin Elmer) para determinar la concentración de BSA. El rechazo de partículas de soluto (r) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$r = 1 - \frac{c_p}{c_f}, \quad (2)$$

- 40 donde c_p y c_f son concentraciones de partículas de soluto en las corrientes de permeado y alimentación, respectivamente. La dispersión dinámica de luz (ZetaPALS, Brookhaven) confirmó que la BSA y nanopartículas de sílice tenían diámetros de 6 nm y 48 nm, respectivamente. El tamaño de poros de la membrana se puede aproximar a partir del rechazo de partículas de soluto usando la siguiente relación

$$r = 1 - 2(1 - \lambda)^2 + (1 - \lambda)^4, \quad (3)$$

- 45 donde $\lambda = d_s/d_p$; d_s y d_p son el diámetro de partículas del soluto y el diámetro de poros de la membrana, respectivamente.

Se prepararon muestras de membrana para análisis de SEM (Nova 600 NanoLab DualBeam-SEM/FIB, FEI Company) por inmersión en disoluciones de H₂SO₄ a pH 1 durante 1 h y secado durante la noche en un desecador. Las membranas que contenían algo de polianilina se hicieron conductoras de electricidad mediante dopado, de modo que no era necesario el recubrimiento de la superficie (mediante oro, paladio, platino, etc.) antes de la

- 50

generación de imágenes. Las membranas de polisulfona pura se trataron por pulverización catódica con oro para prevenir la carga. Se prepararon cortes transversales de la membrana por fractura por congelación usando nitrógeno líquido. La molienda de la superficie de la membrana se logró mediante un haz de iones focalizados (FIB) usando una fuente de galio con una corriente de 10 nA, voltaje de aceleración de 30 kV, y un aumento de 5000X.

- 5 El tamaño de poros de la membrana y la porosidad de la superficie se determinaron por análisis de imágenes de las micrografías electrónicas de barrido usando el software NIH ImageJ. Las imágenes de la superficie en escala de grises de gran aumento se convirtieron en imágenes en blanco y negro (figura 9) siguiendo un procedimiento descrito previamente (véase, p. ej., Kang et al., *J. Membr. Sci.*, 2004, 244, 151-165). La porosidad de la superficie se calculó dividiendo la suma de los píxeles negros (A_{negro}) entre los píxeles totales en una imagen. El diámetro de
10 poros medio ($d_{p,medio}$) se calculó mediante lo siguiente

$$d_{p,medio} = \sqrt{\frac{4A_{negro}}{n\pi}}, \quad (4)$$

donde n es el número de áreas negras continuas (poros) contadas mediante el software. El diámetro de poros máximo ($d_{p,máx}$) se midió de forma manual usando ImageJ.

- 15 La rugosidad de la superficie de la membrana se midió usando microscopía de fuerza atómica (AFM) (Synergy ESPM 3-D, Novascan). Se hizo el barrido de las membranas secadas al aire en el modo de repiqueteo en secciones de 500 nm x 500 nm. Los ángulos de contacto del agua se midieron usando un goniómetro (DSA10, Krüss). Aquí se usó la técnica de la burbuja cautiva en lugar de la técnica de la gota sésil debido a la naturaleza porosa e hidrófila de las películas de polianilina puras. Se midieron diez gotas para cada membrana descartándose los valores más alto y más bajo. Se calculó la energía libre de cohesión corregida para la rugosidad de superficie ($-\Delta G_{131}$) como se ha
20 descrito previamente usando un valor de tensión superficial del agua de 72.8 mJ·m⁻² (véase, p. ej., Ghosh et al., *J. Membr. Sci.*, 2008, 311, 34-45). Se midieron los espectros de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) (FT/IR-420, JASCO) para cada compuesto de polímero. Se moldearon películas sin una tela soporte de poliéster y se secaron. Después se trituraron las películas secas y KBr en polvos finos usando un mortero y mano de mortero y se prensaron en pastillas para el análisis de FTIR.

- 25 Una micrografía electrónica de barrido (figura 10) pone de manifiesto que la polianilina sintetizada siguiendo el método descrito antes produce una estructura de polímero aglomerado. Se han creado dispersiones de polímero con fracciones en peso de polianilina aglomerada tan altas como 18% en NMP y se ha encontrado que eran estables durante una semana (es decir, las dispersiones de polímero no precipitarán o formarán un gel durante al menos una semana). Se formaron membranas de contenido variable de polianilina y polisulfona usando la técnica de
30 precipitación por inmersión. Se muestran imágenes de cada membrana en la fig. 11.

- Se midieron la permeabilidad en agua y el rechazo de nanopartículas y proteínas para las membranas compuestas de polianilina-polisulfona. Los resultados de los rendimientos de membrana se muestran en la figura 12. Las membranas de polianilina pura son un orden de magnitud más permeables que las membranas de polisulfona pura y compuestas, es decir, hay una fuerte disminución de la permeabilidad cuando se introduce polisulfona. Las
35 membranas tienen un rechazo comparable para partículas de sílice de 48 nm. Las membranas que contenían fracciones grandes de polianilina mostraban poco o nada de rechazo de BSA, mientras que la membrana de polisulfona pura mostraba más de 45% de rechazo de BSA.

- Se llevaron a cabo análisis de infrarrojo de transformada de Fourier para cada polímero compuesto. Los espectros se muestran en la figura 13. Tanto las sulfonas como las aminas aromáticas secundarias tienen bandas de absorción fuertes a 1350 - 1300 cm⁻¹. Las sulfonas también pueden tener una banda de absorción a 1160 - 1120 cm⁻¹ (véase, p. ej., Silverstein, G.C. Bassler y T.C. Merrill, Chpt. 3 - infrared spectroscopy, in *Spectrometric identification of organic compounds*. 1991, John Wiley & Sons, Inc.: New York. pág. 91-164). Este pico (destacado en la fig. 13) disminuye a medida que disminuye el contenido de polisulfona en cada membrana compuesta.

- Se usó la microscopía de fuerza atómica para medir la rugosidad superficial para cada membrana compuesta. Los
45 datos de rugosidad se presentan en la tabla 6. Los valores de rugosidad media (Ra) y raíz de la rugosidad cuadrática media (RMS) son similares para todas las membranas compuestas. La diferencia de área superficial (SAD), que es la diferencia en el área superficial de la membrana real y el área plana, es menor para la membrana de polisulfona pura. La diferencia de área superficial aumenta con el aumento del contenido de polianilina hasta que se alcanza una SAD máxima para la membrana compuesta de PANi:PSf 1:1, más allá de la cual la SAD disminuye
50 con el contenido creciente de polianilina.

Tabla 6. Datos de rugosidad de superficie por AFM y modelo de poros para diferentes membranas mezcla de polianilina-polisulfona

PANi:PSf	RMS (nm)	Ra (nm)	Rmáx (nm)	SAD (%)	r-poro (nm)	r-poro máx (nm)	ϵ
1:0	5.6	4.1	47.2	16.4	8.14 \pm 11.27	94.37	8.2%
3:1	3.8	3.0	30.7	37.8	6.03 \pm 7.59	61.31	18.9%
1:1	4.6	3.7	35.9	85.3	7.37 \pm 9.27	71.71	42.7%
1:3	2.8	2.1	27.4	24.9	4.21 \pm 5.55	54.84	12.5%
0:1	5.4	4.1	40.6	6.6	8.20 \pm 10.83	81.25	3.3%

5 para cada composición de membrana se dan en la tabla 7. Como se esperaba, la membrana de polisulfona pura es la más hidrófoba, y en general la hidrofiliidad de la membrana aumenta con el aumento del contenido de polianilina. Cuando se considera la rugosidad de la superficie, la energía libre de cohesión para las membranas de PANi:PSf 1:1 se acerca a la de la membrana de polisulfona pura hidrófoba.

Tabla 7: Ángulos de contacto del agua y energías libres de cohesión corregidas por la rugosidad de la superficie para membranas mezcla de polianilina-polisulfona

PANi:PSf	Ángulo de contacto	$-\Delta G_{131}/\text{mJ. m}^{-2}$
1:0	24.2° \pm 2.1°	129.8
3:1	25.3° \pm 2.1°	120.6
1:1	32.0° \pm 3.3°	106.1
1:3	43.0° \pm 4.7°	115.5
0:1	64.7° \pm 3.8°	102.0

10 Se tomaron micrografías electrónicas de barrido (SEM) para cada membrana compuesta (figura 14). Las imágenes muestran la morfología de membrana variada basada en la composición de polímeros. Las imágenes de SEM del corte transversal de las membranas compuestas ponen de manifiesto que las capas de piel de la superficie más finas son para las membranas de polímero puro (1:0 y 0:1), las más espesas para la membrana de mezcla idéntica de polímeros (1:1), y de espesor intermedio para las membranas de otras mezclas (3:1 y 1:3). Las membranas de polianilina (PANi) y polisulfona (PSf) puras tienen una estructura más abierta con muchos macrohuecos grandes tipo dedos. Las membranas compuestas de PANi:PSf 3:1 y 1:3 tienen menos macrohuecos tipo dedos. La membrana de PANi:PSf 1:1 tiene una subestructura de tipo esponja con pocos macrohuecos.

20 Se tomaron micrografías electrónicas de barrido mientras que se exponía simultáneamente las superficies de las membranas compuestas a un haz de iones focalizado (FIB). El FIB elimina material de la superficie mediante el bombardeo de la superficie con iones de galio. Las imágenes por paso de tiempo en la figura 15 muestran resistencia variada de la superficie de la membrana al FIB debido a alguna combinación de la composición química de la membrana y el espesor de la capa de piel. El tamaño de poros de la membrana se puede calcular usando datos de rechazo de nanopartículas de sílice y BSA y la Ec. 3. En la tabla 8 se muestran los diámetros de poro aproximados para cada membrana.

Tabla 8: Diámetro de poros, porosidad de la superficie y longitud de poro efectiva aproximados de la membrana a partir de la permeabilidad al agua, rechazo de nanopartículas de sílice, rechazo de BSA y análisis de imágenes de SEM de la membrana.

	Rendimiento de la membrana			Rechazo de soluto			Análisis de imágenes de SEM				
	$L_p/lm^{-2}h^{-1}kPa^{-1}$	r_{NP}	r_{BSA}	d_p/nm vía r_{NP}	d_p/nm vía r_{BSA}	$\epsilon l^1/nm^{-1}$	$d_{p,medio}/nm$	$d_{p,máx}/nm$	ϵ	l/nm	$\epsilon l^1/nm^{-1}$
1:0	37.8	92%	0%	60	>6	9.3×10^{-5}	11.1	41.8	2.1%	7.8	2.7×10^{-3}
3:1	11.2	97%	1%	54	>6	3.4×10^{-5}	7.0	20.0	4.6%	22.7	2.0×10^{-3}
1:1	6.2	>99%	28%	<48	19	1.5×10^{-4}	4.8	25.1	1.7%	7.1	2.4×10^{-3}
1:3	6.2	>99%	36%	<48	16	2.1×10^{-4}	5.8	22.9	1.8%	10.6	1.7×10^{-3}
0:1	4.0	>99%	47%	<48	14	1.9×10^{-4}	4.7	22.6	4.8%	30.5	1.6×10^{-3}

- 5 El rechazo parcial de nanopartículas de sílice (r_{NP}) por la membrana de polianilina pura se traduce en un diámetro de poros medio de 60 nm, clasificando esta membrana como membrana de ultrafiltración "floja". Sin embargo, el rechazo completo de nanopartículas da una imagen incompleta del diámetro de poros de la membrana; el diámetro de poros es menor que el diámetro de partículas. El rechazo parcial de la BSA indica que la membrana de polisulfona pura es una membrana de ultrafiltración de intervalo medio con un diámetro de poros medio de 14 nm.
- 10 El diámetro de poros medio, diámetro de poros máximo y porosidad de la superficie de la membrana se aproximaron analizando imágenes de SEM de la superficie de membranas compuestas (tabla 8). Se encontraron diámetros de poros medios de membrana en el intervalo de 5-11 nm para membranas compuestas de polianilina-polisulfona. Se encontró que el diámetro de poros disminuía con el aumento del contenido de polisulfona. Los diámetros de poros máximos observados eran típicamente 3-5 veces mayores que los diámetros de poros medios para cada membrana,
- 15 lo cual puede afectar al rechazo de soluto y la permeabilidad. La porosidad de la superficie estaba en el intervalo de 2-5%, y no seguía una tendencia evidente con el contenido relativo de polímero. Se calculó la longitud de poros efectiva usando la Ec. 1, y se encontró que en general aumentaba con el aumento de contenido de polisulfona.

Características de la polianilina

- 20 Se esperaba inicialmente que la síntesis indicada en la fig. 8 formara nanofibras de polianilina, fibras que se forman temprano durante la polimerización química (véase, p. ej., Li et al., *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 135-145). Sin embargo, inesperadamente las imágenes de SEM muestran claramente que se produce una forma aglomerada del polímero. Sin estar limitados por una teoría o mecanismo científico específico, el crecimiento secundario de polímero en este procedimiento de síntesis probablemente se produce durante la etapa de mezclado rápido de 1 hora, que da como resultado la producción de aglomerados en lugar de nanofibras discretas. Una diferencia crítica entre la polianilina nanofibrosa descrita en la técnica y la polianilina aglomerada producida por estos métodos, es su procesabilidad. En particular, como se sabe en la técnica anterior, las dispersiones de polianilina formadas a partir de procedimientos de polimerización convencionales forman instantáneamente un gel con fracciones en peso de polímero superiores a 10% en NMP. En cambio, las dispersiones de polímero de las composiciones de polianilina aglomeradas hechas por los métodos descritos aquí son estables con fracciones en peso de hasta 18% en NMP (es decir, una concentración casi 2 veces mayor). La capacidad de las composiciones de polianilina hechas por los métodos descritos aquí, de estar en fracciones en peso de hasta 18% en NMP facilita su procesamiento, por ejemplo proporcionando una concentración mayor de polianilina en NMP de lo que se había conseguido previamente. Por consiguiente, dichas composiciones son útiles por ejemplo en métodos para hacer membranas a partir de dichas composiciones poliméricas (p. ej., debido a la capacidad de las composiciones para ser moldeadas fácilmente como películas por técnicas de inversión de fase).
- 35

Morfología y estructura de la membrana

- De acuerdo con el modelo de Hagen-Poiseuille para el flujo a través de una membrana porosa, la permeabilidad de la membrana es proporcional al cuadrado del diámetro de poros de la membrana. El diámetro de poros calculado a partir del rechazo de sílice y BSA predice en exceso la diferencia de la permeabilidad al agua entre las membranas de polianilina y polisulfona puras [$L_{p,1:0}/L_{p,0:1} = 9.5$; $(d_{p,1:0}/d_{p,0:1})^2 = 19$]. El factor ϵl^1 de la membrana de polianilina pura es la mitad del de la membrana de polisulfona pura. Sin embargo, el uso de datos de rechazo de partículas de soluto para describir el tamaño de poros de la membrana tiene algunas limitaciones. El ensuciamiento de la membrana debido a interacciones de soluto-membrana puede producir mayor rechazo de soluto, lo cual puede dar como resultado el cálculo de un diámetro de poros menor. Los solutos como la BSA pueden deformarse cuando están bajo tensión y pueden estrujarse a través de poros más pequeños que sus radios hidrodinámicos, lo cual puede dar como
- 40
- 45

resultado el cálculo de un diámetro de poros mayor. La porosidad de la membrana y la longitud de poros no se pueden determinar independientemente a partir de dicho análisis. Varios otros factores también pueden tener una función en el rendimiento y morfología de la membrana. Se sabe que la hidrofiliidad de la membrana afecta al rendimiento de la membrana. Un aumento del contenido de polianilina conduce a un aumento de la hidrofiliidad de la membrana y puede ser responsable parcialmente de la mayor permeabilidad al agua. Estos efectos no se pueden cuantificar a partir del modelo de permeabilidad simple basado en tamaño.

Los diámetros de poros medios de membrana determinados a partir del análisis de imágenes de superficie de SEM eran menores que los determinados a partir del rechazo de partículas de soluto. Sin embargo, los diámetros de poros máximos de membrana observados eran similares en valor a los calculados a partir del rechazo de partículas de soluto. Algunos poros más grandes pueden haber tenido una influencia grande en la retención de partículas de soluto por las membranas. Una ventaja del análisis de imágenes de SEM es la capacidad para cuantificar la porosidad de la superficie de la membrana. El diámetro de poros medio de membrana de polisulfona pura es menor de la mitad del de la membrana de polianilina pura, pero la porosidad de la superficie es más del doble que la de la membrana de polianilina pura. Sin embargo, la permeabilidad de la membrana de polianilina pura es 9,5 veces mayor que la permeabilidad de la membrana de polisulfona. Las diferencias en el diámetro de poros, porosidad y superficie de poro efectiva (ϵd_p^2), no explican la diferencia en la permeabilidad de la membrana entre las membranas de polianilina pura y de polisulfona pura [$L_{p,1:1}/L_{p,0:1} = 9.5$; $(d_{poro,1:1}/d_{poro,0:1})^2 = 5.5$; $\epsilon_{1:1}/\epsilon_{0:1} = 0.44$; $\epsilon_{1:1}/\epsilon_{0:1} \cdot (d_{poro,1:1}/d_{poro,0:1})^2 = 2.4$]. El uso de la longitud de poros efectiva (l) como un parámetro de ajuste para las permeabilidades de las membranas produce valores de l dados en la tabla 8. La longitud de poros efectiva de la membrana de polisulfona característica es casi 4 veces más larga que la de las membranas de PANi puras; proporcionando, por lo tanto, una explicación de mecanismo, basada en la estructura de membrana para el flujo mucho mayor de las membranas de PANi.

Las imágenes de SEM de la superficie (fig. 14) muestran regiones oscuras en la membrana de polianilina pura, que parece que son macrohuecos bajo una capa de piel fina, semitransparente. Estas características son fácilmente visibles como regiones oscuras en la imagen de la superficie de la membrana de polianilina pura y son visibles, pero menos marcado, en membranas de polisulfona pura y de PANi:PSf 3:1. Los macrohuecos no son visibles en las imágenes de SEM de la superficie de membranas compuestas de PANi:PSf 1:1 y 1:3. Los macrohuecos visibles en las membranas de polianilina pura aparecen en grupos y presentan cierto orden espacial. Los cortes transversales de SEM completos ponen de manifiesto que cada membrana tiene macrohuecos de tipo dedos. La membrana compuesta 1:1 es una excepción ya que parece que tiene una mezcla de morfología de tipo esponja y de tipo dedos.

Se analizó el espesor de la capa de piel de membrana a partir de las imágenes de FIB-SEM por paso de tiempo. Una limitación obvia para este análisis está en la suposición de que cada polímero tiene resistencia física/térmica similar al FIB, de modo que el espesor de la capa de piel es proporcional el tiempo de erosión. La membrana de polianilina pura tenía el tiempo de erosión más corto (capa de piel más fina) de las membranas compuestas. La mayor parte de la capa de piel se había eliminado después de solo 5 min. La membrana de polisulfona pura y de PANi:PSf 3:1 mostraban una erosión notable cerca de la marca de 10 min indicando que sus capas de piel son más finas que las de las membranas de PANi:PSf 1:1 y 1:3. Estos resultados reflejan los resultados de las imágenes de SEM de la capa de piel. Las imágenes de FIB-SEM permiten la identificación positiva de macrohuecos bajo las capas de piel transparente, fina, de las membranas de polianilina pura, polisulfona pura y PANi:PSf 3:1. Las regiones más oscuras visibles en $t = 0$ en estas membranas se convierten en macrohuecos después de varios minutos bajo el FIB. La membrana de PANi:PSf 1:1 muestra una ligera picadura después de 10 min, que puede ser la subcapa de tipo esponja expuesta. La membrana de PANi:PSf 1:3 muestra picadura muy ligera solo después de 15 min de irradiación con FIB.

En resumen, modificando un método existente para sintetizar el polímero conductor de polianilina, se ha formado un polímero más procesable. Las membranas de ultrafiltración de polianilina puras muestran permeabilidad al agua y rechazo de partículas altos, lo cual puede deberse a su hidrofiliidad y capa de piel relativamente fina. La adición de polisulfona a membranas de polianilina reduce la permeabilidad al agua, pero aumenta el rechazo de partículas y proteínas y la composición del polímero afecta notablemente a la estructura de la membrana para compuestos de polianilina-polisulfona.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de filtración formada a partir de una composición de materia que comprende una pluralidad de polímeros de polianilina, en donde:
- la pluralidad de polímeros de polianilina tiene un peso molecular medio entre 1000 y 1×10^6 Da; y
- 5 en una concentración de 11% en peso a 18% en peso, la pluralidad de polímeros de polianilina forma una dispersión en un disolvente 2-metil-pirrolidona (NMP) en ausencia de un codisolvente;
- en donde la composición se produce por un procedimiento que comprende las etapas de:
- combinar monómeros de anilina y un iniciador de polímero de anilina juntos en una sola etapa para formar así una reacción de polimerización oxidativa; y
- 10 someter la reacción de polimerización oxidativa a una fuerza mecánica durante la reacción de polimerización oxidativa, en donde la fuerza mecánica es suficiente para interrumpir un proceso de nucleación de un polímero de polianilina formado por la reacción de polimerización oxidativa.
2. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde la membrana se forma usando un procedimiento de inversión de fase.
- 15 3. La membrana de filtración de la reivindicación 2, en donde el procedimiento de inversión de fase es un procedimiento de inversión de fase térmico.
4. La membrana de filtración de la reivindicación 2, en donde el procedimiento de inversión de fase es un procedimiento de inversión de fase por inmersión.
5. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde la membrana de filtración comprende además un polímero de polisulfona.
- 20 6. La membrana de filtración de la reivindicación 5, en donde el polímero de polisulfona tiene un peso molecular medio de entre 1000 y 1×10^6 Daltons.
7. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde la membrana de filtración comprende además: un agente hidrófilo que contribuye a la hidrofiliidad de la composición; o un agente dopante que contribuye a la conductividad eléctrica de la composición.
- 25 8. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde la reacción de polimerización oxidativa se lleva a cabo a temperatura ambiente.
9. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde el iniciador de polímero de anilina funciona como un agente oxidante de polianilina.
- 30 10. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde la fuerza mecánica usada para interrumpir un proceso de nucleación del polímero de polianilina comprende agitar la reacción de polimerización oxidativa durante al menos una hora después de que se inicie la reacción de polimerización oxidativa.
11. La membrana de filtración de la reivindicación 1, en donde la reacción de polimerización oxidativa avanza a una temperatura entre 20 y 25 grados centígrados.

35

FIG. 1A

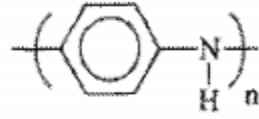
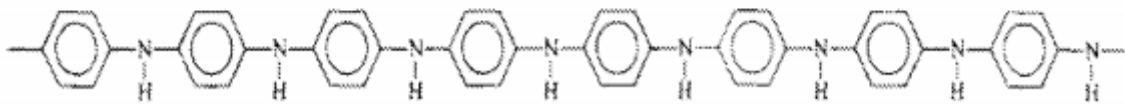
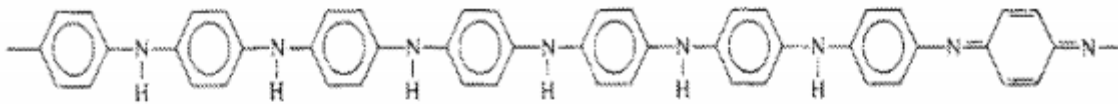


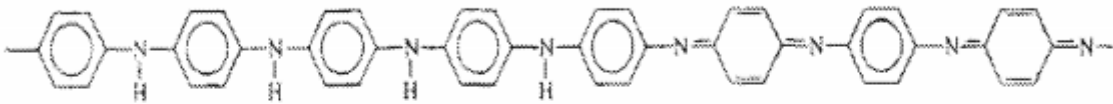
FIG. 1B



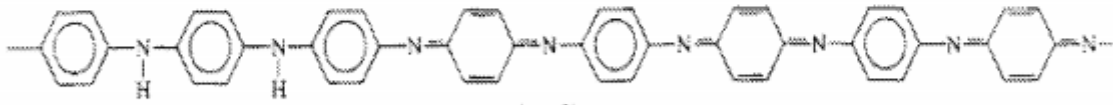
leucoemeraldina



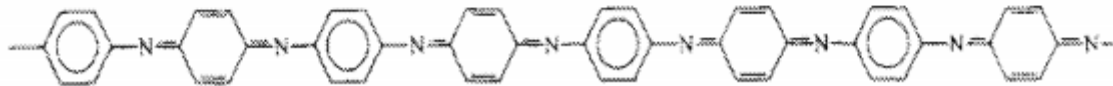
protoemeraldina



emeraldina

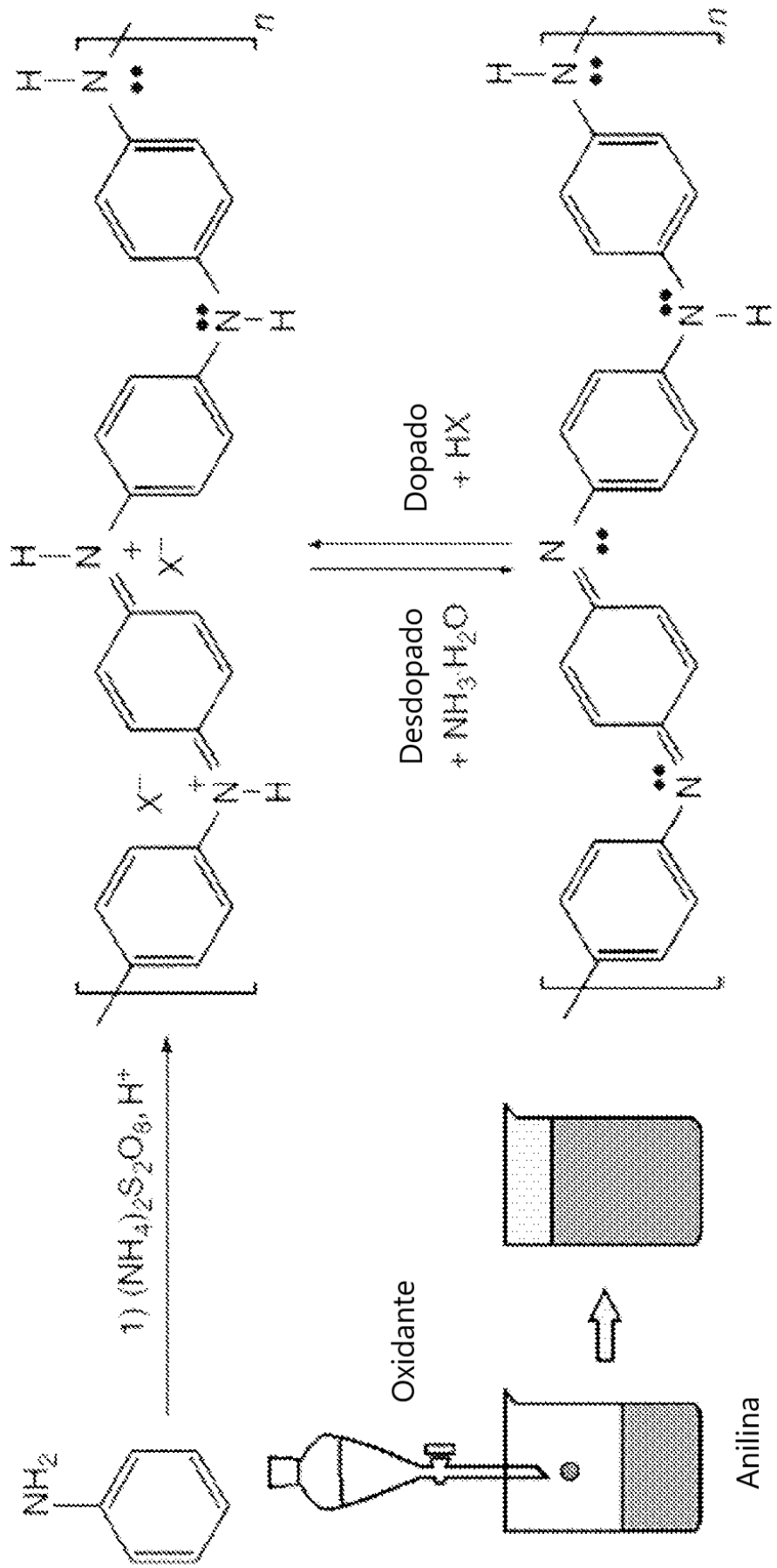


nigranilina



pernigranilina

FIG. 1C



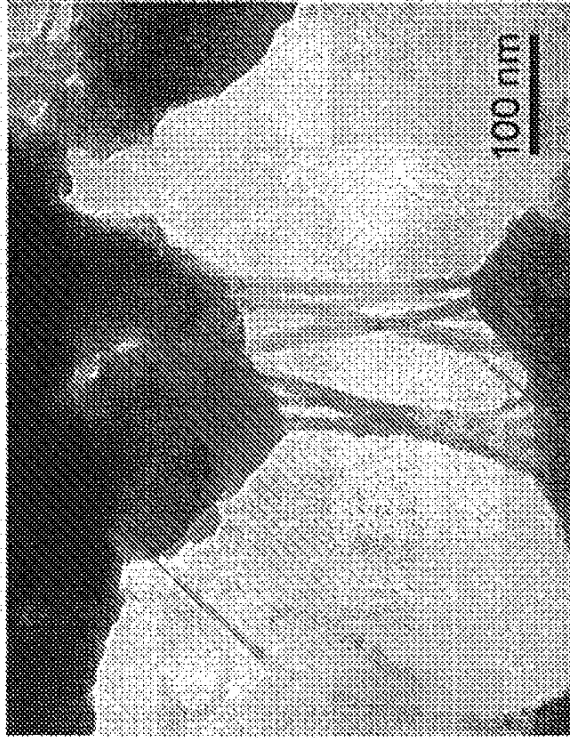


FIG. 1D

FIG. 1E

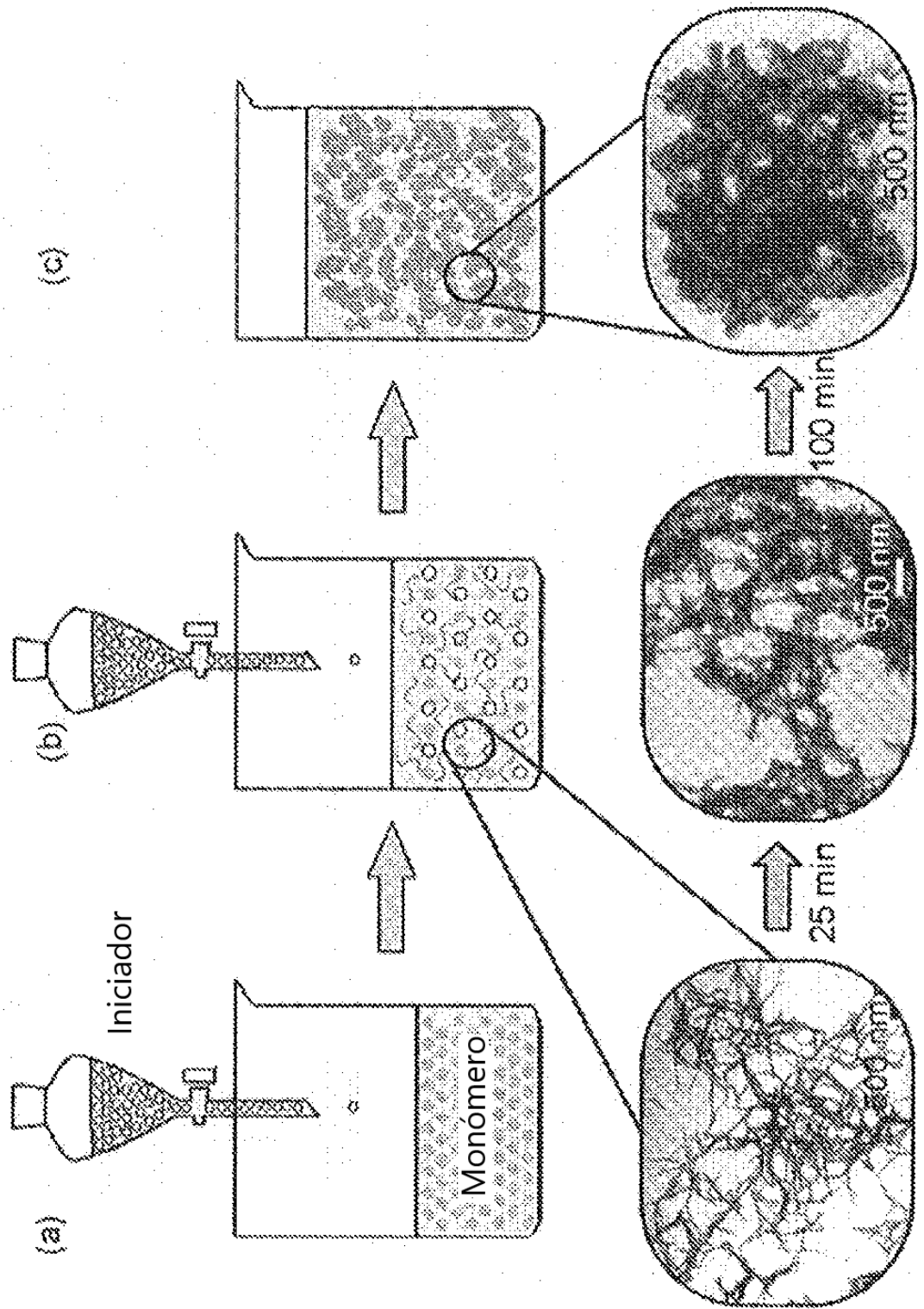


FIG. 1F

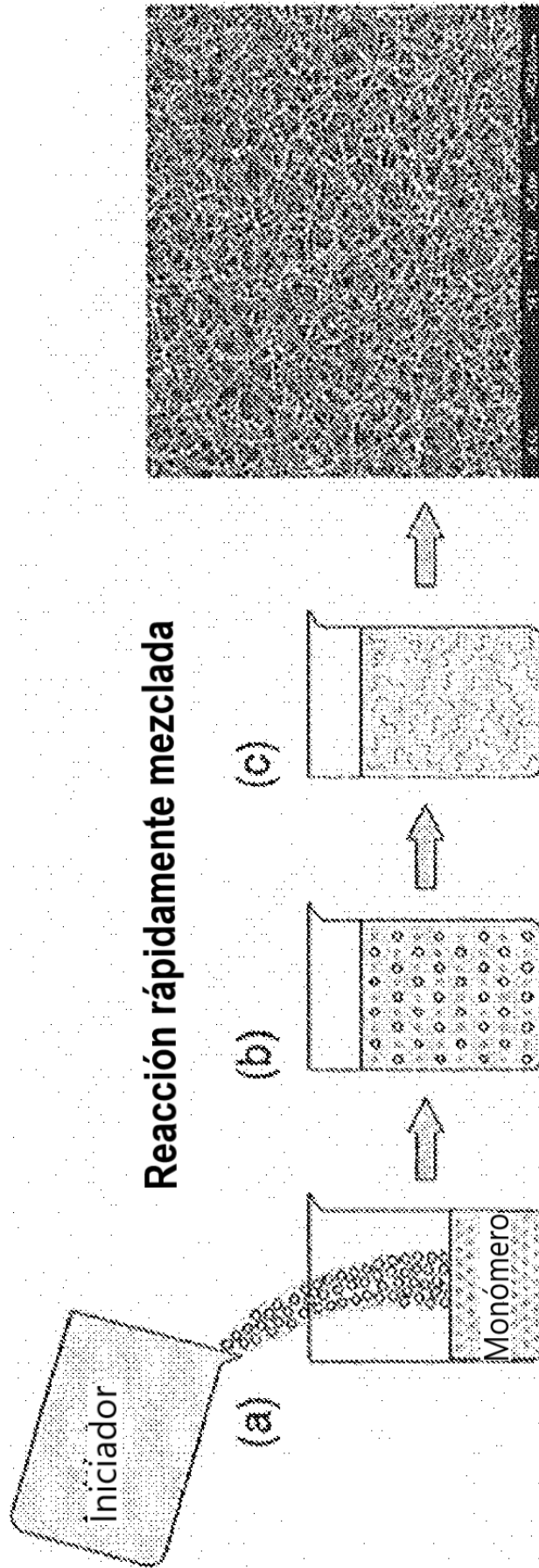
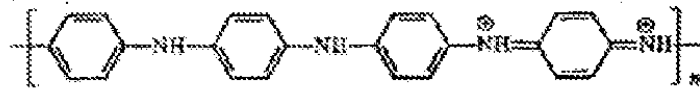


FIG. 2A

Polímero conductor	Unidad que se repite	Dopantes	Conductividad* (S cm ⁻¹)
<i>trans</i> -poliacetileno		I ₂ , Br ₂ , Li, Na, AsF ₅	10 ³
Poli(3-alkil-tiofeno)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻	10 ³ - 10 ⁴
Polianilina [‡]		HCl	200
Poliisotianaftaleno		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	50
Poli(<i>p</i> -fenileno)		AsF ₅ , Li, K	10 ³
Poli(<i>p</i> -fenileno-vinileno)		AsF ₅	10 ⁴
Polipirrol		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tosilato [§]	500-7500
Politiofeno		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tosilato, [§] FeCl ₄ ⁻	10 ³

* Conductividad máxima aproximada del polímero dopado

‡ La polianilina existe en cuatro estados de oxidación, de los cuales solo la sal de emeraldina es



un buen conductor que requiere solo dopado protónico del nitrógeno de la imina como se muestra.

§ *p*-Metilfenilsulfonato

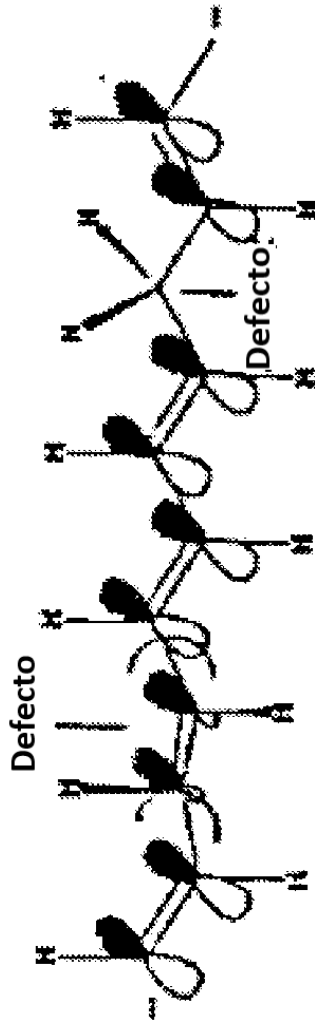


FIG. 2B

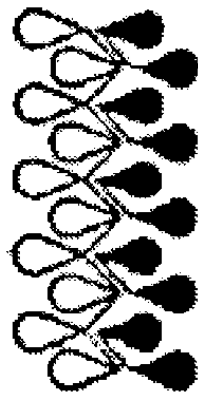


FIG. 3

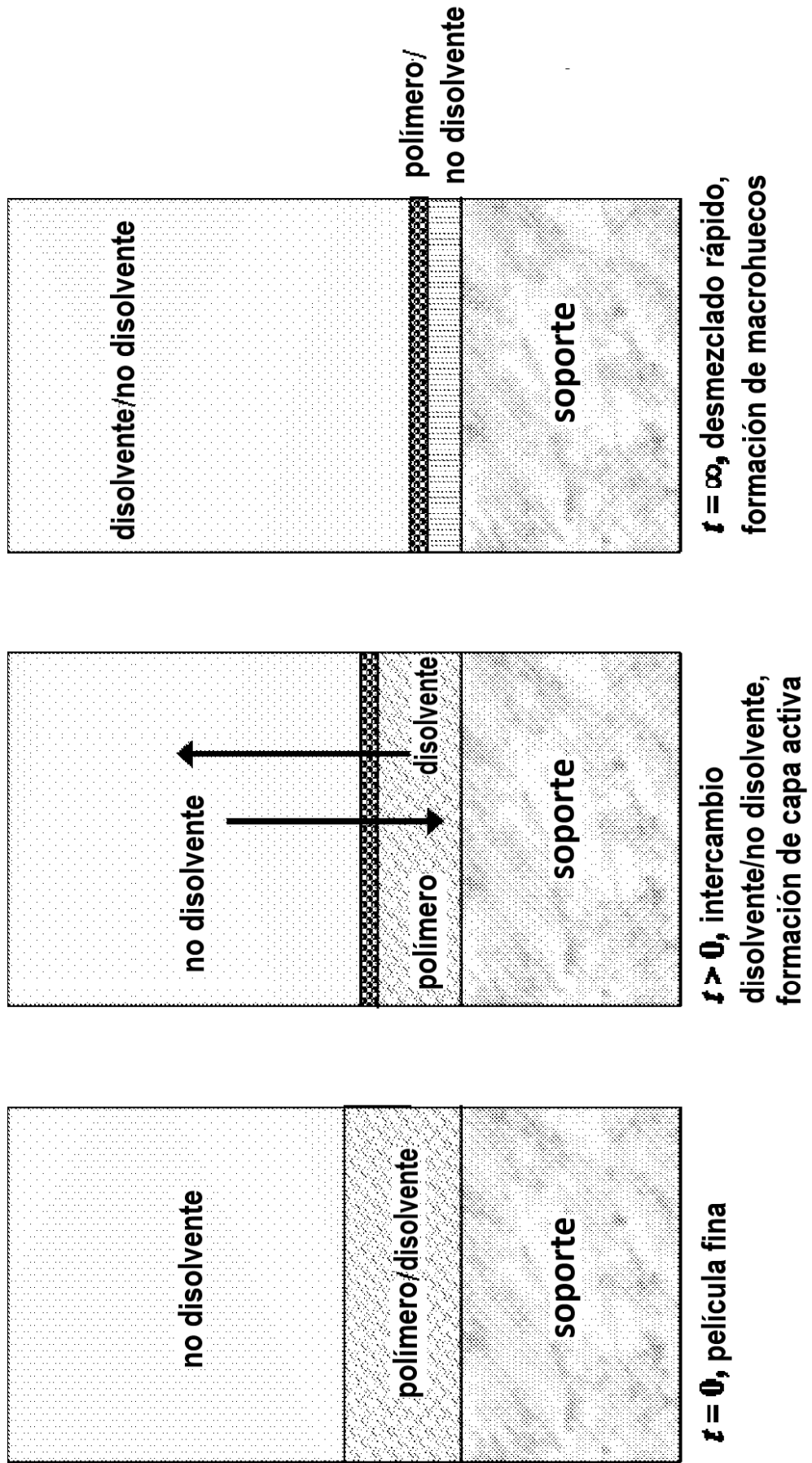


FIG. 4

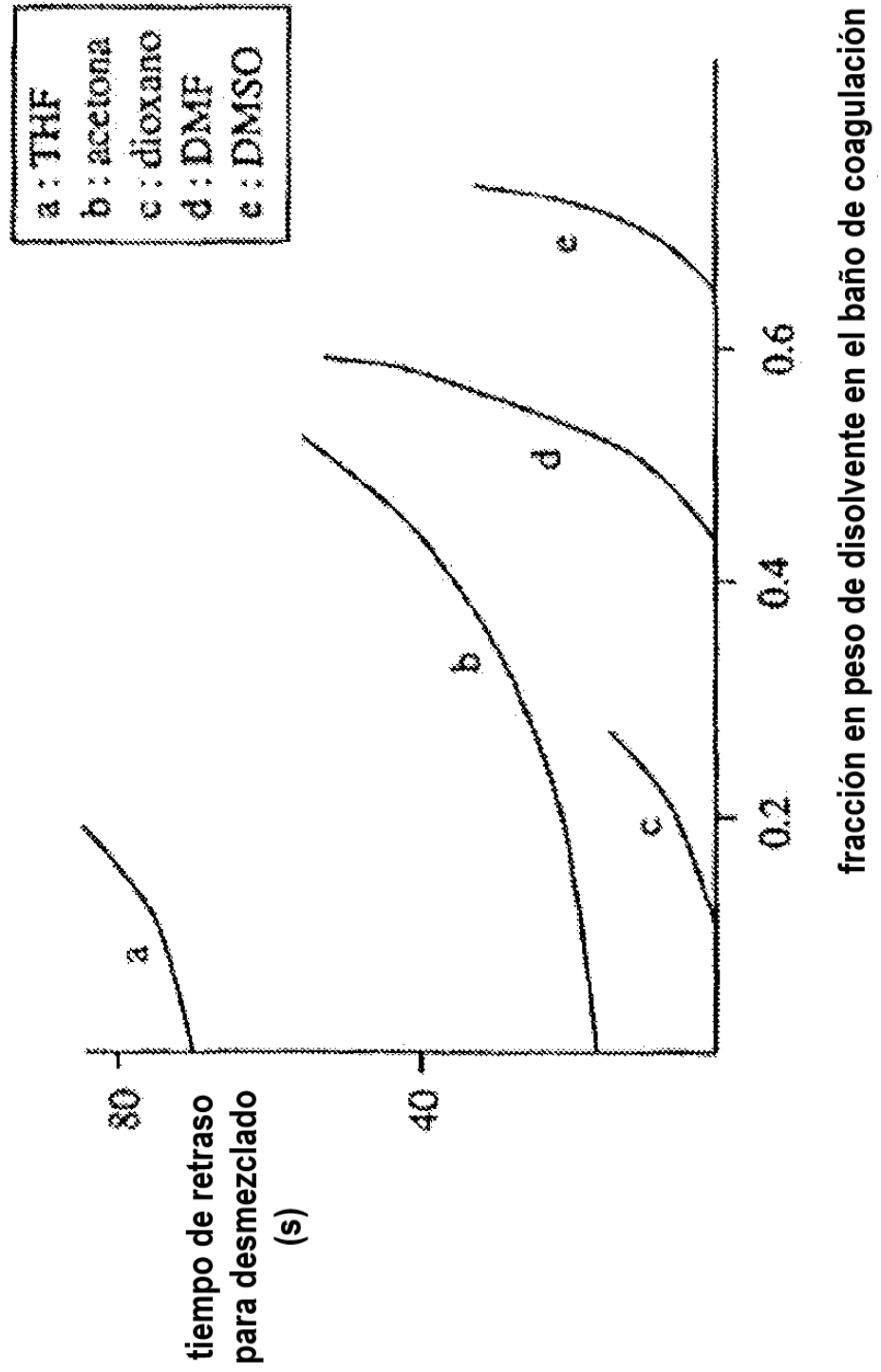


FIG. 5

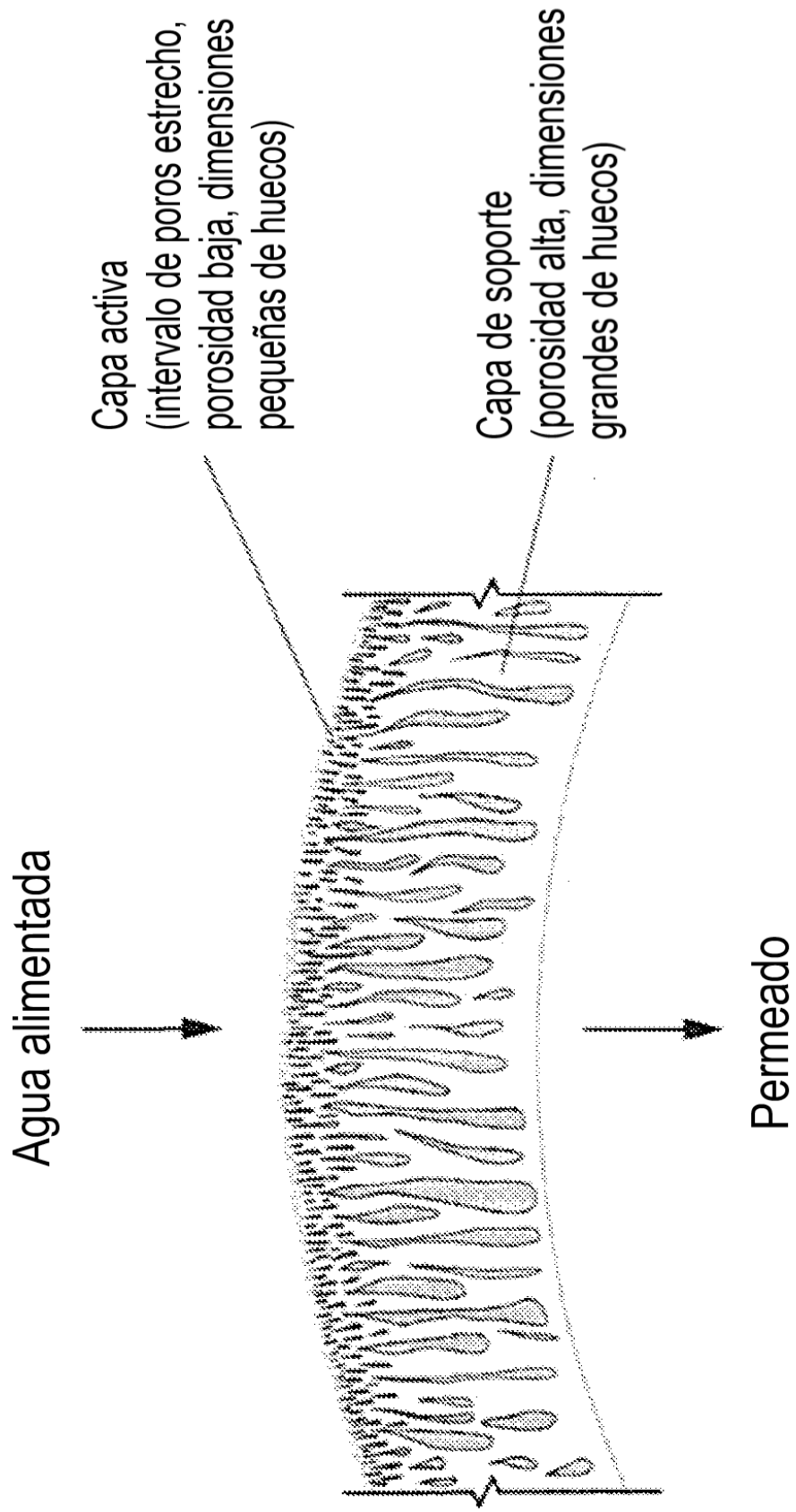


FIG. 6A

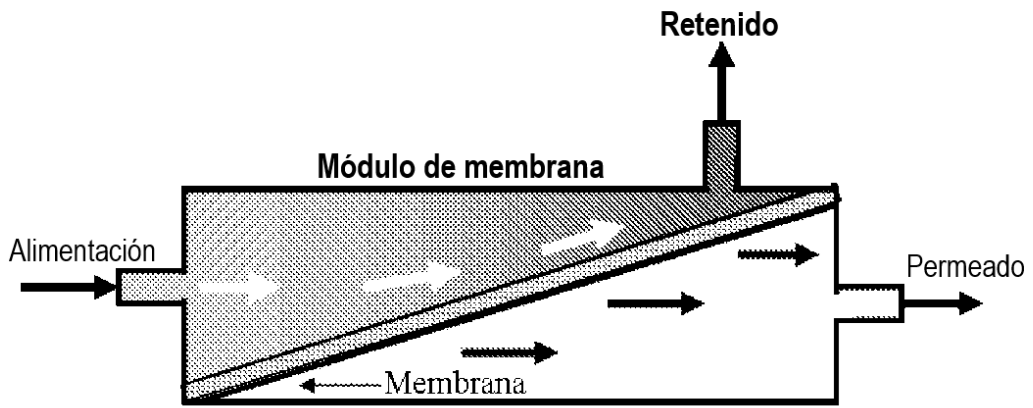


FIG. 6B

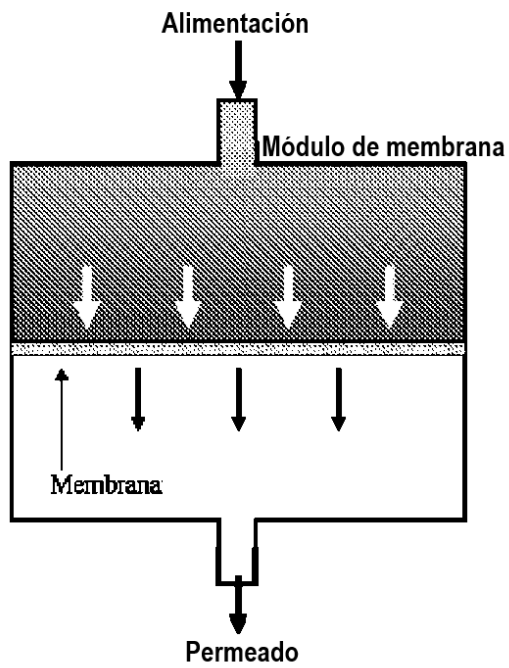


FIG. 6C

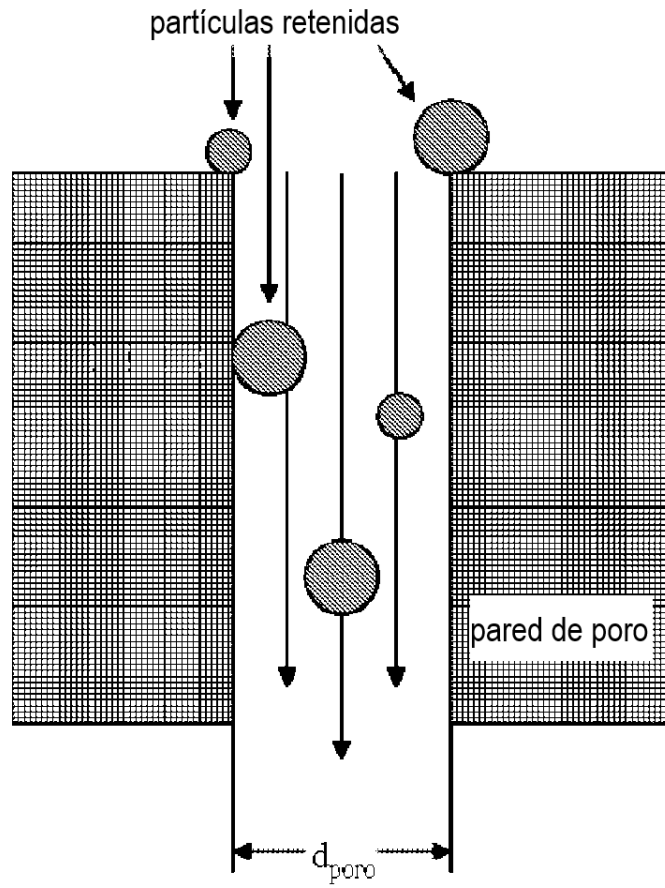


FIG. 6D

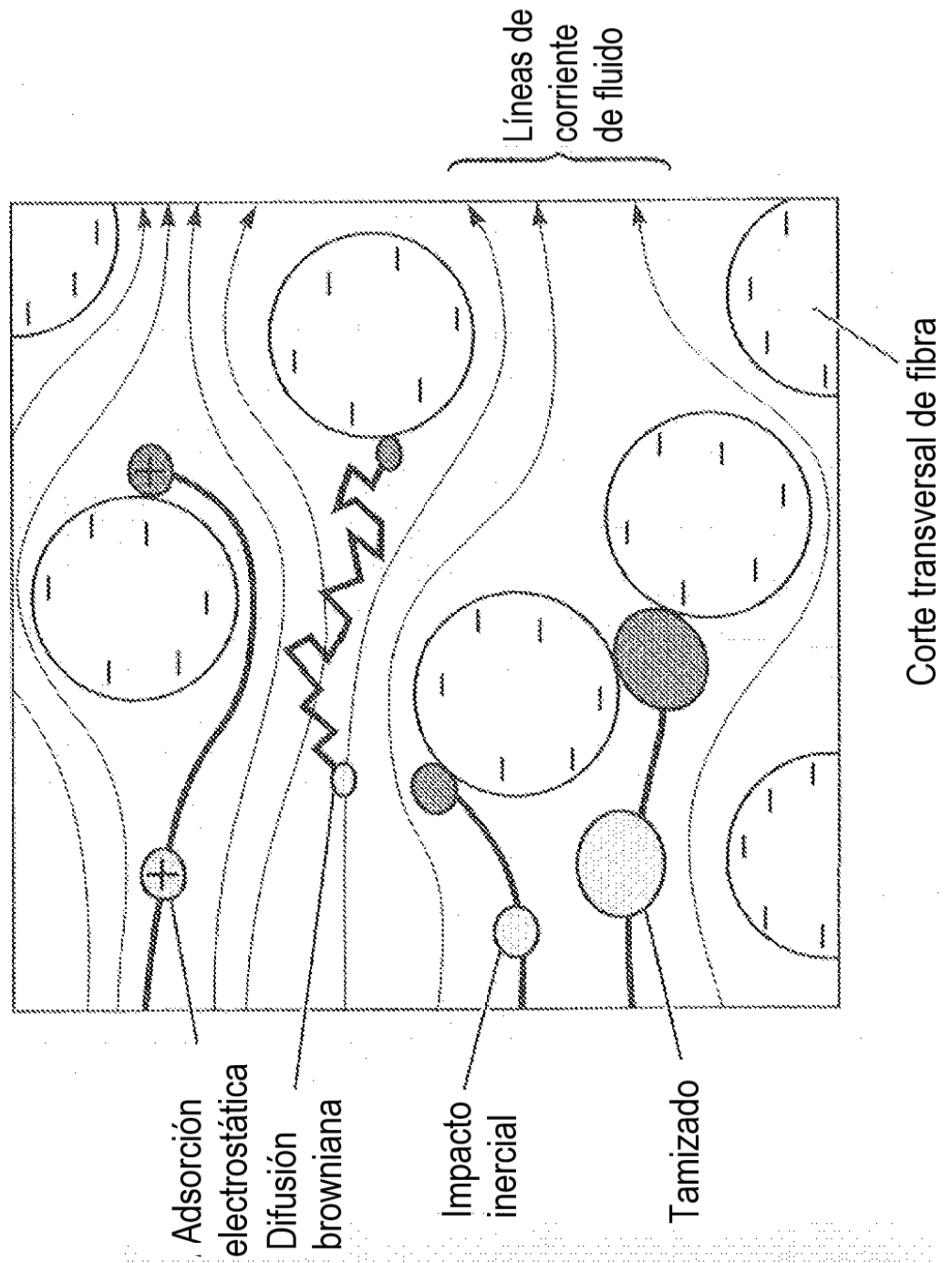


FIG. 6E

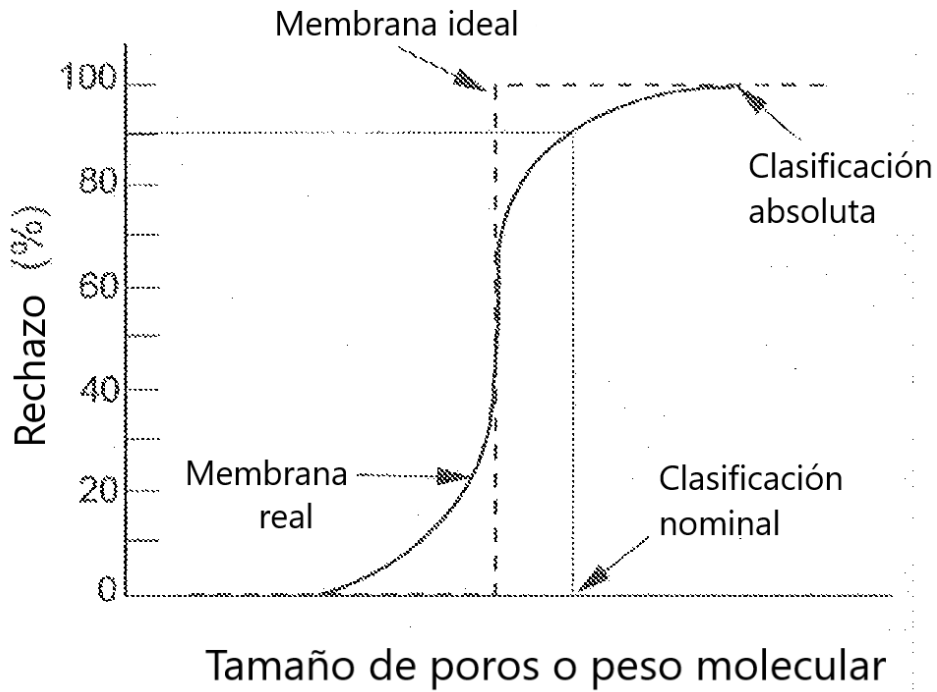


FIG. 6F

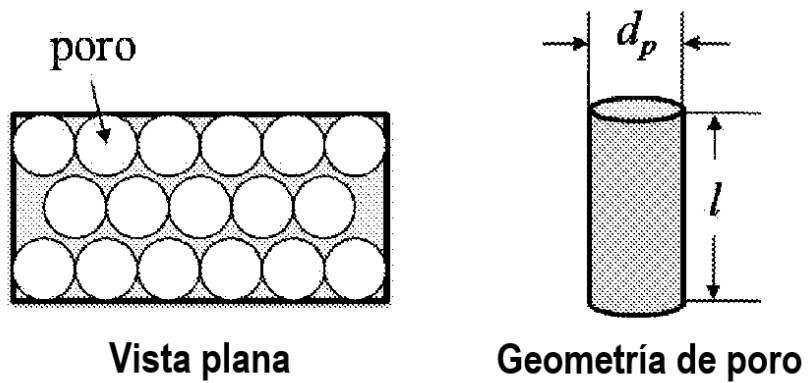


FIG. 6G

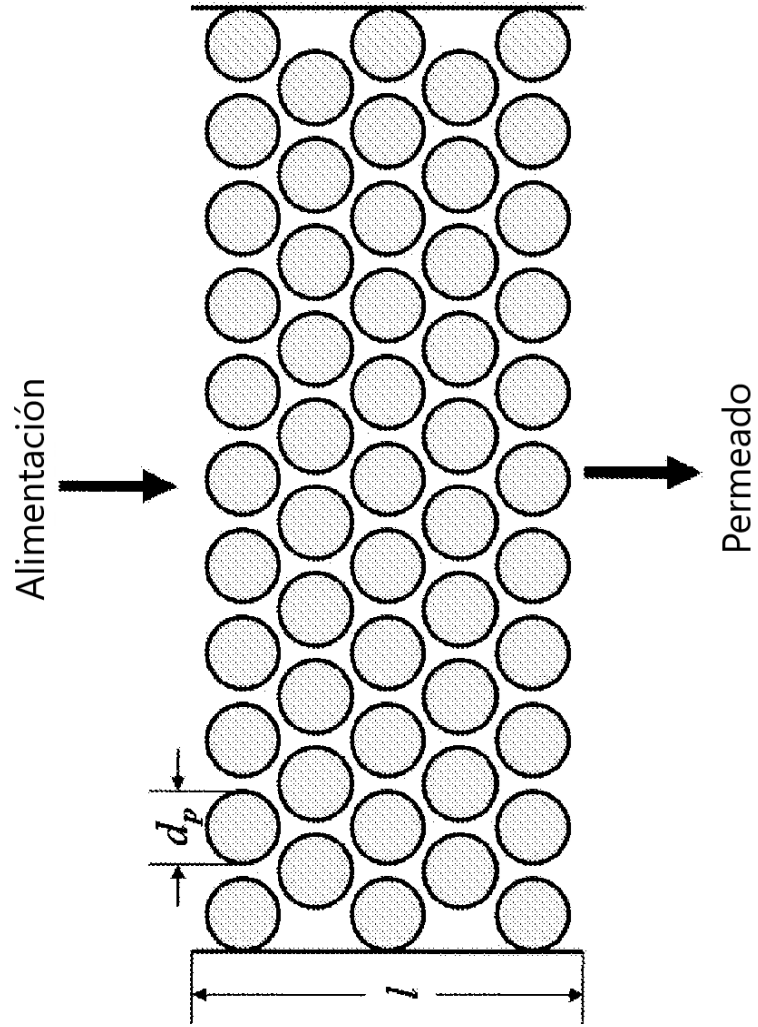


FIG. 7A

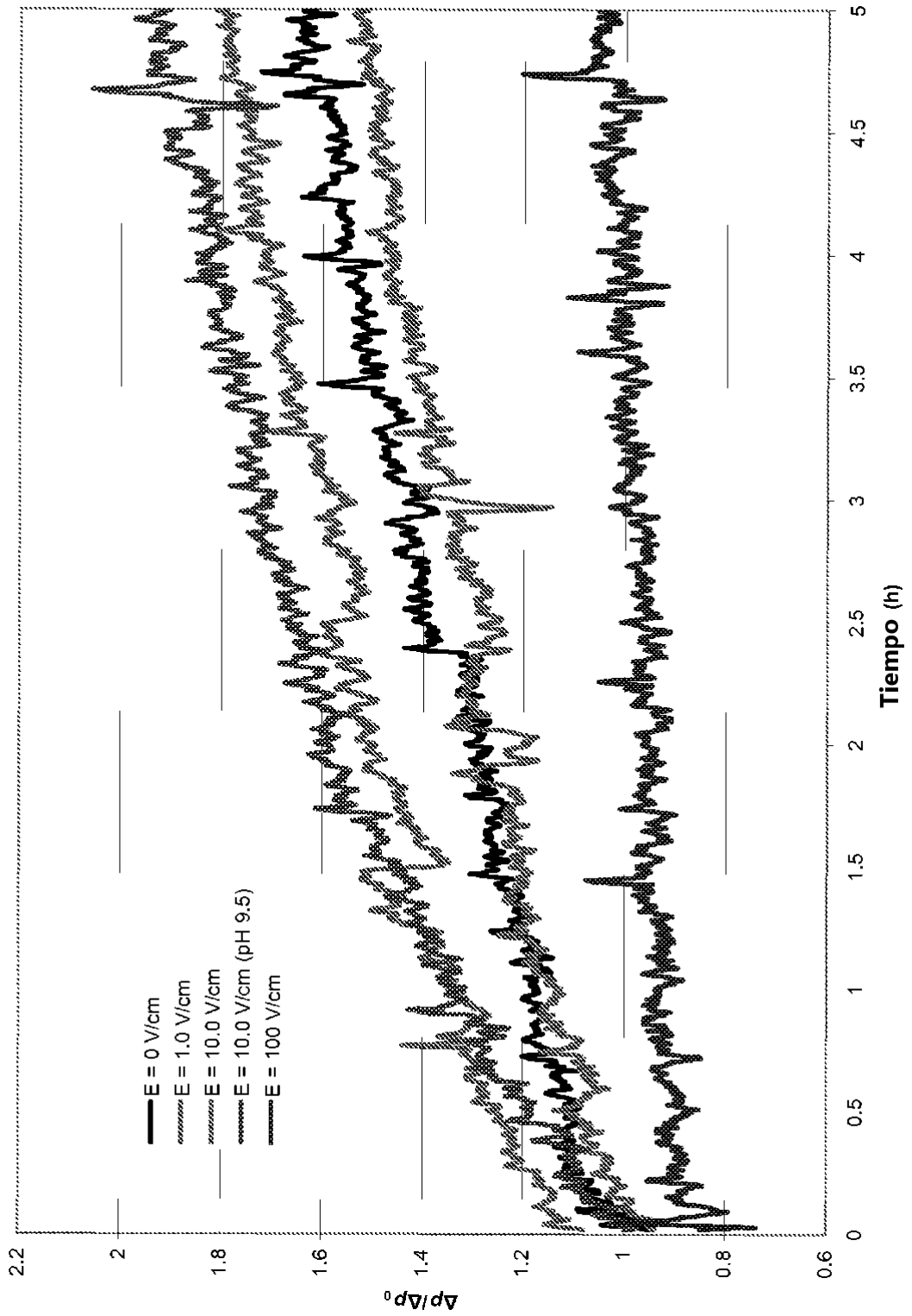


FIG. 7B

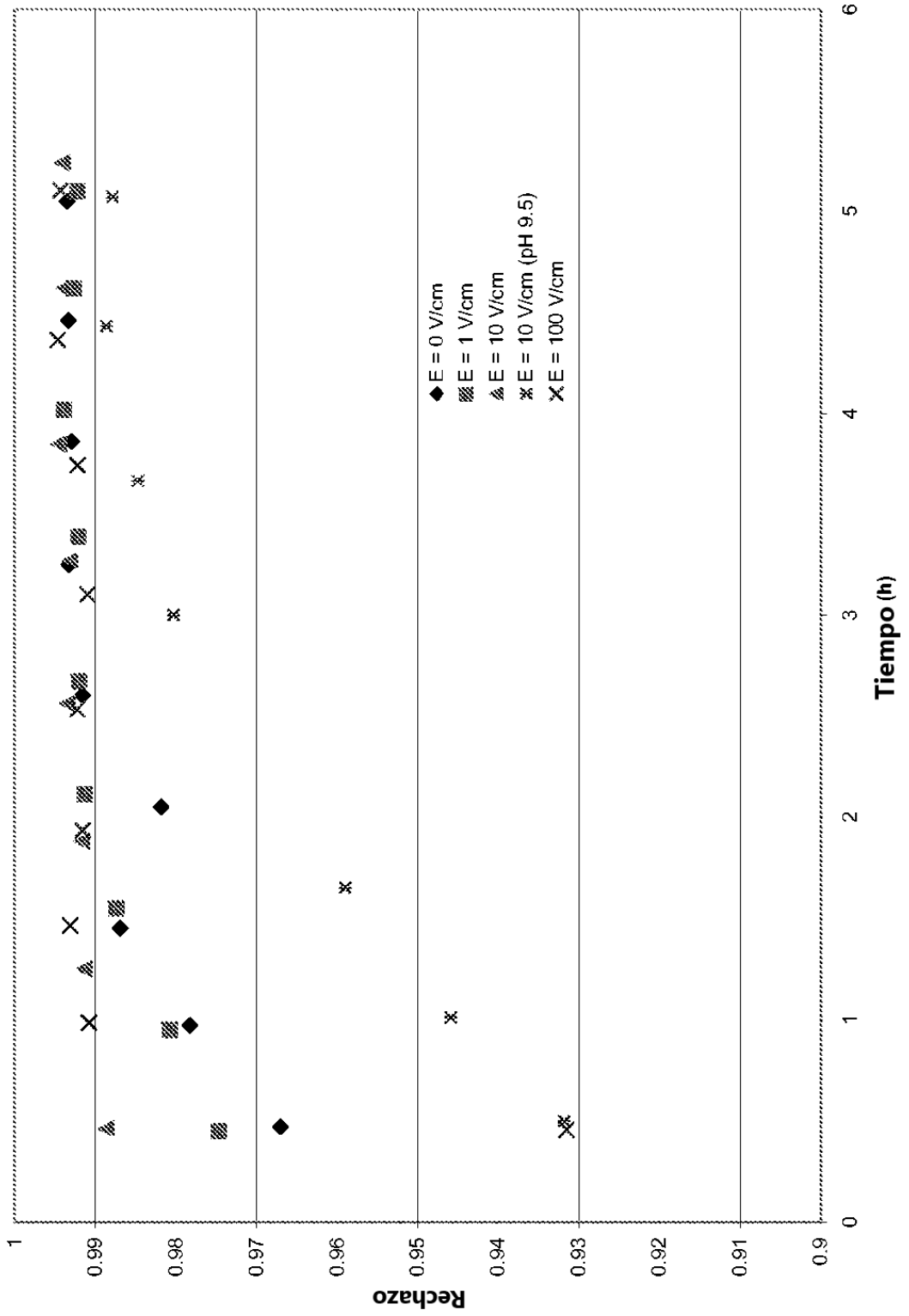


FIG. 7C

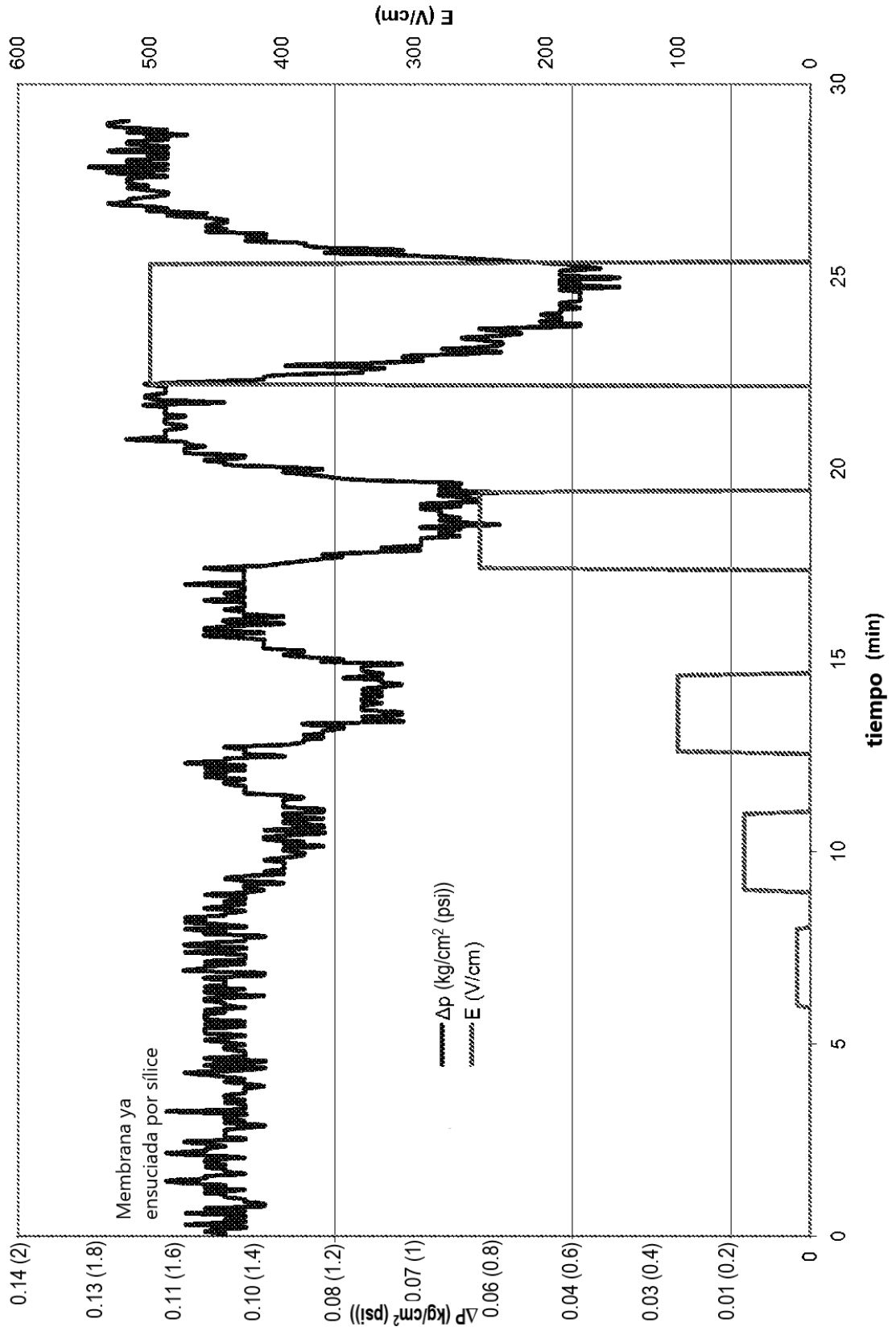


FIG. 8

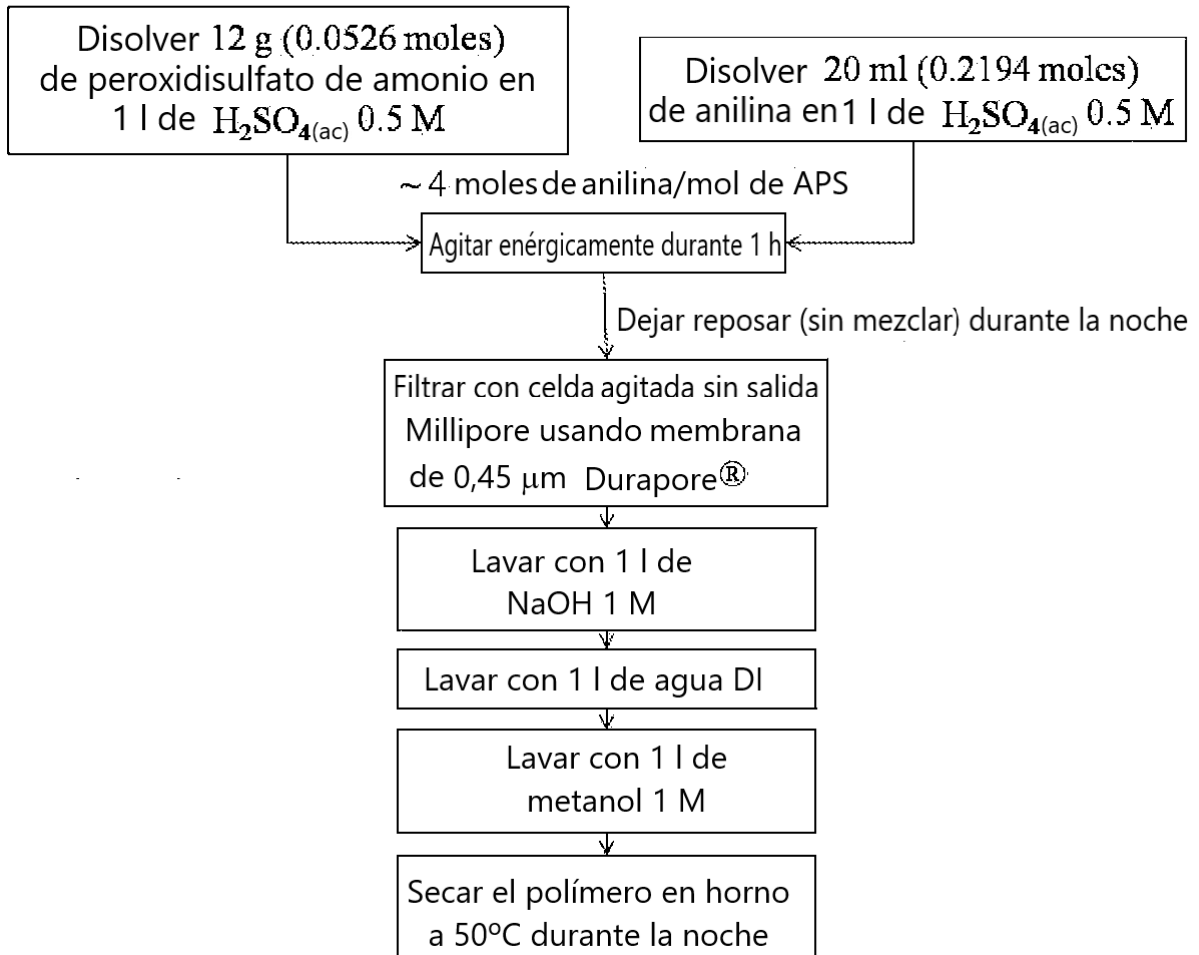


FIG. 9

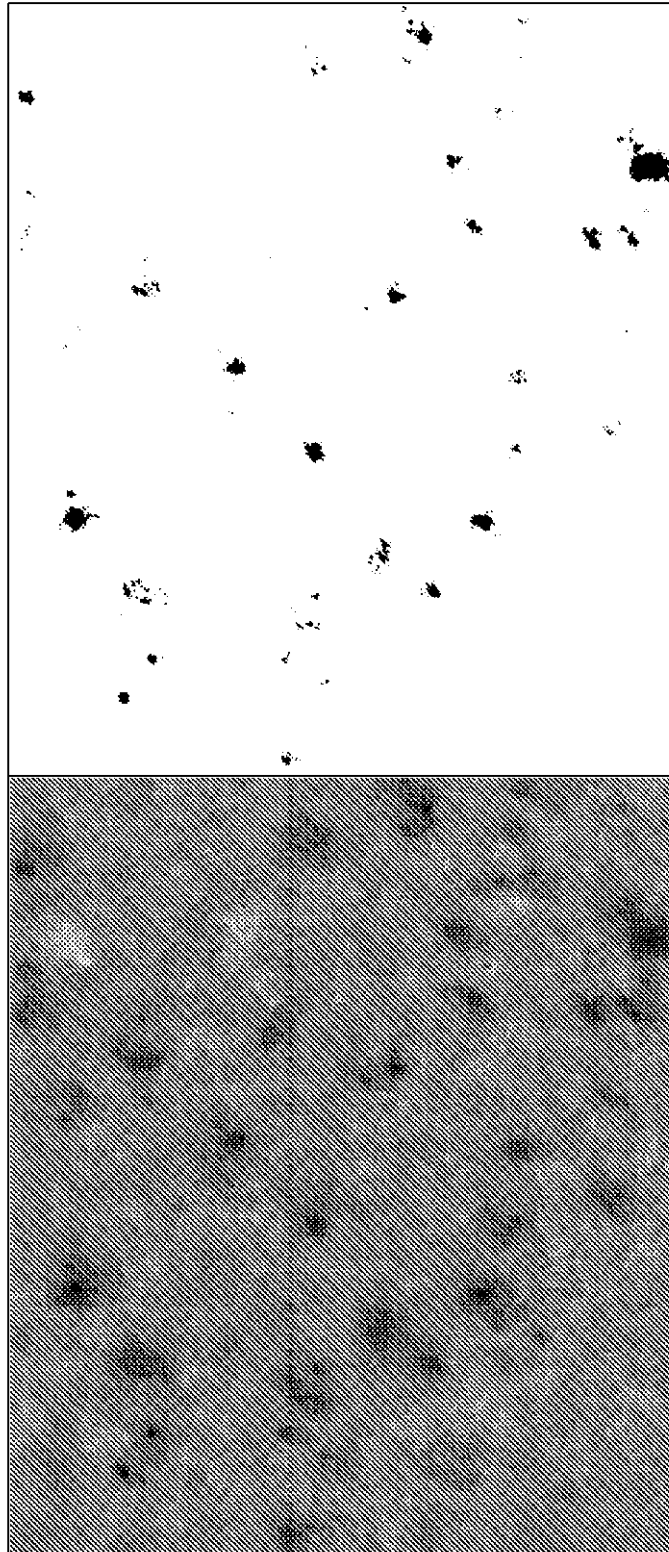


FIG. 10

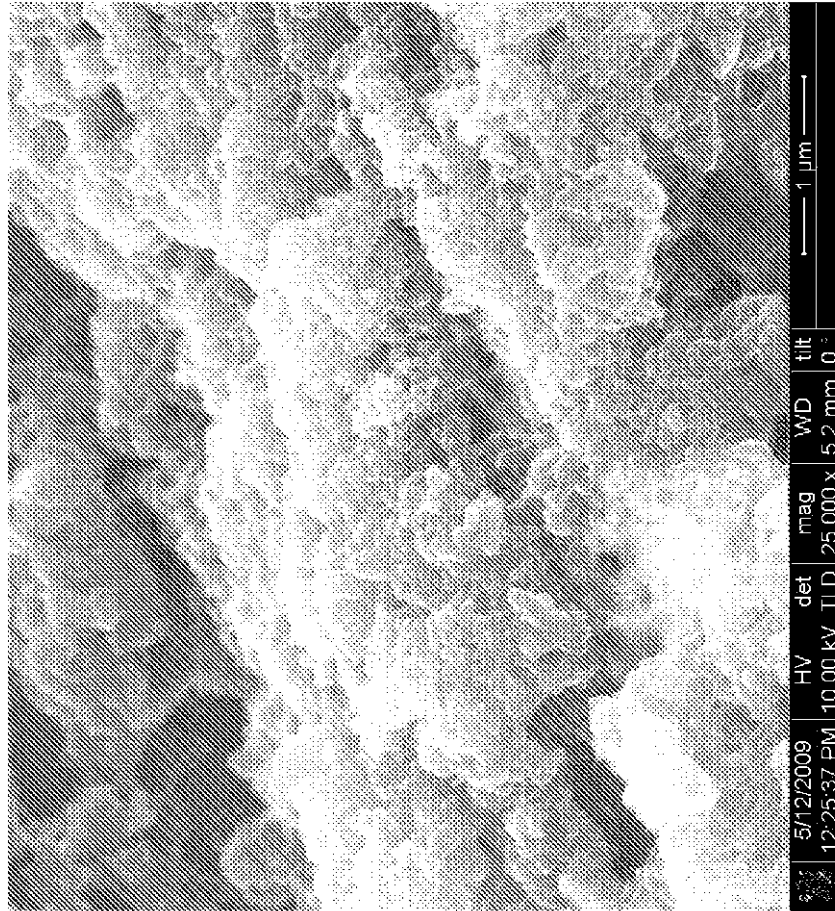


FIG. 11

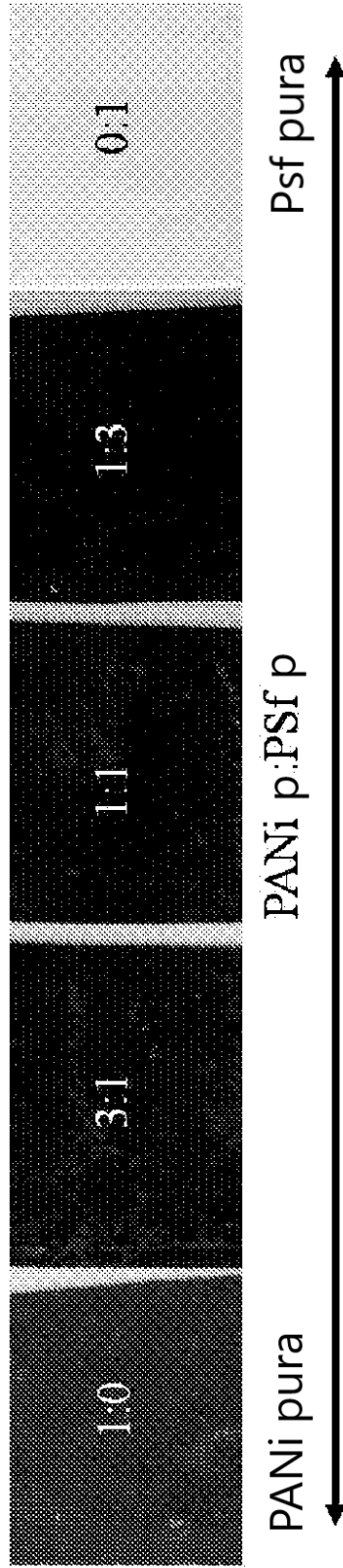


FIG. 12

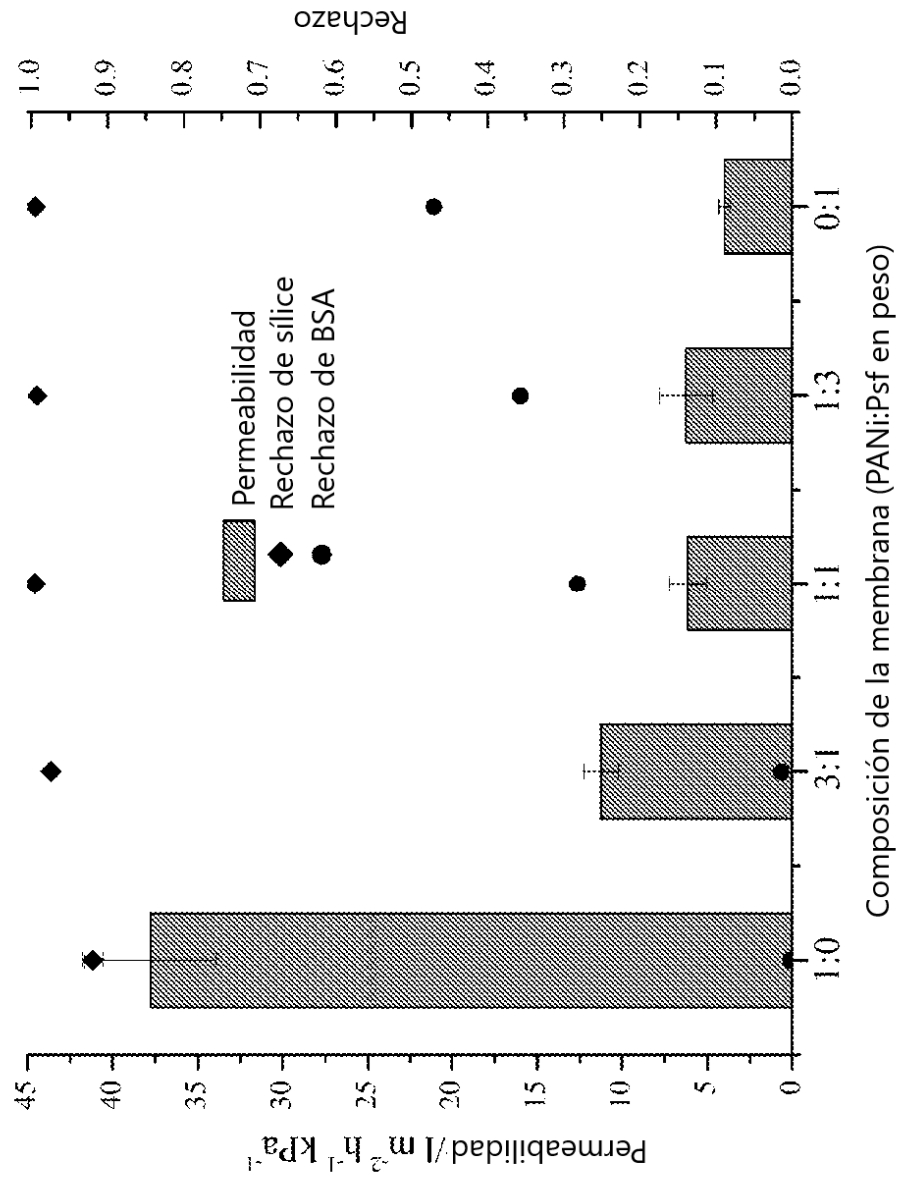


FIG. 13

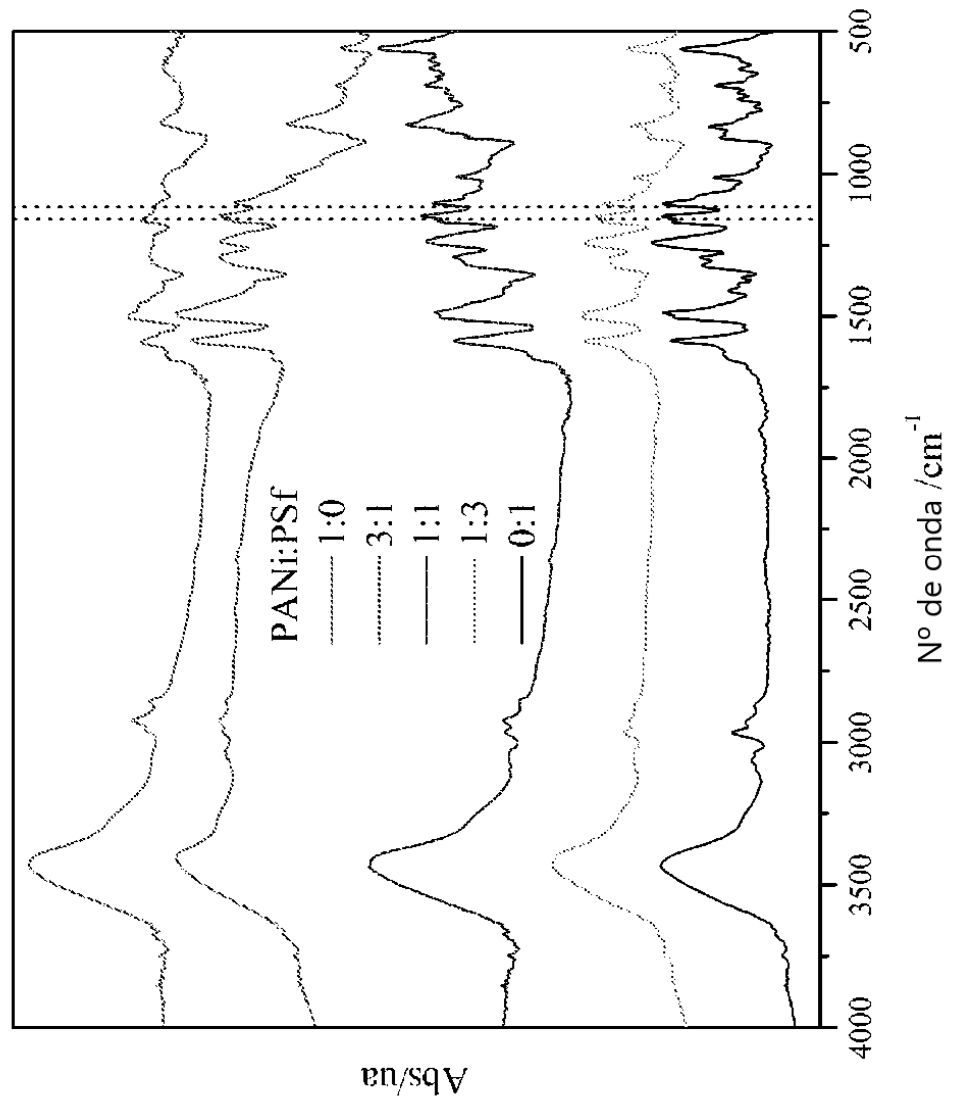


FIG. 14

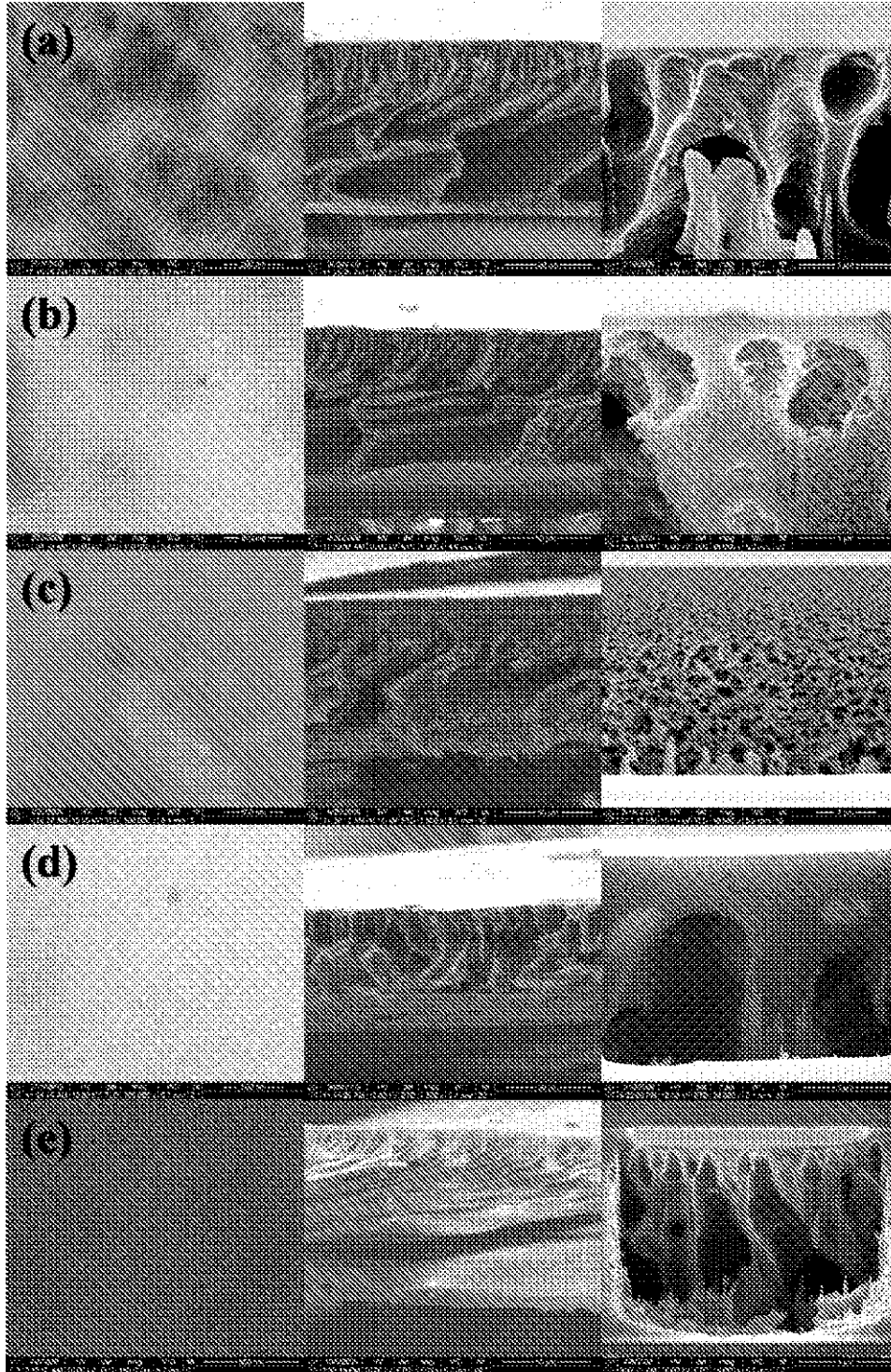


FIG. 15

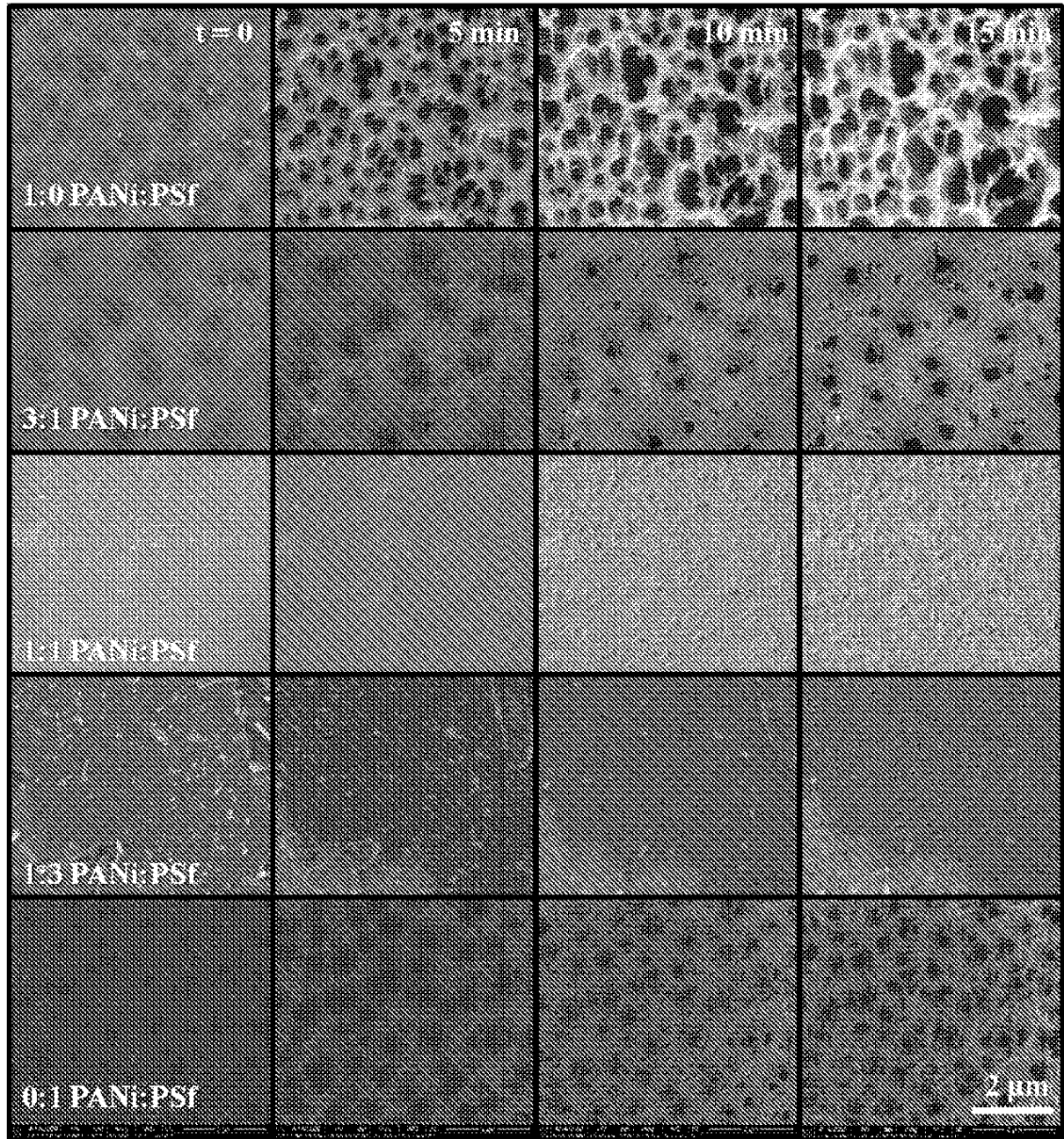


FIG. 16 A

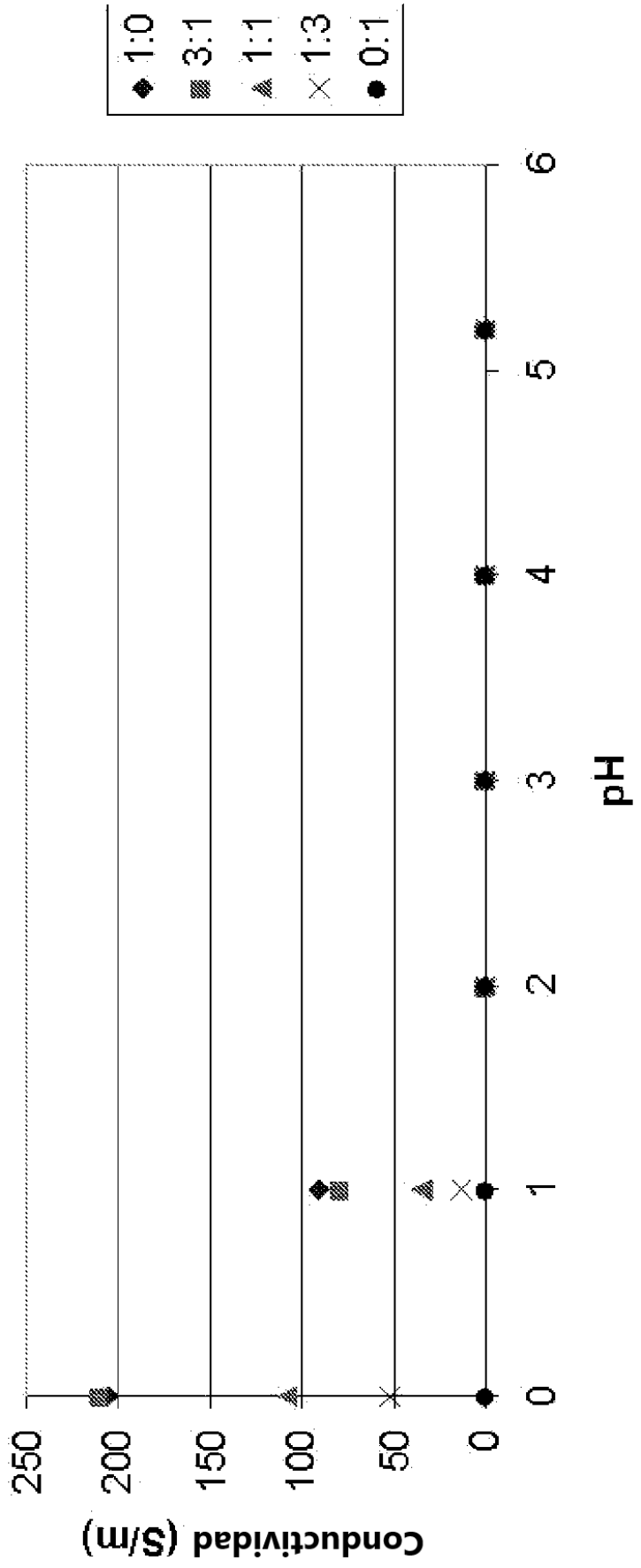


FIG. 16B

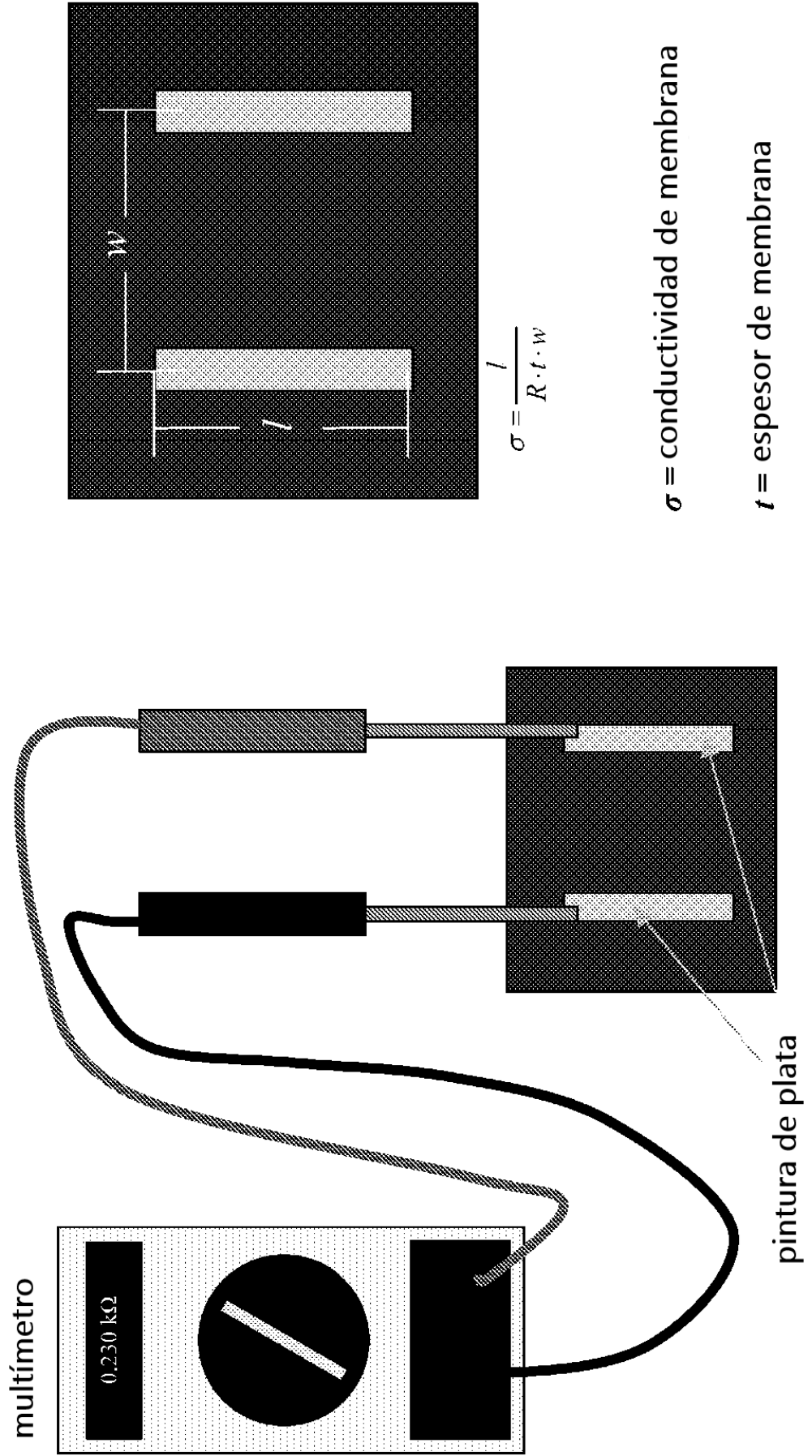


FIG. 17

