

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 476**

51 Int. Cl.:

B01D 71/60 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2013** **PCT/US2013/064641**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014** **WO14059339**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013** **E 13845639 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 2906608**

54 Título: **Membranas de polianilina, usos y métodos para ello**

30 Prioridad:

12.10.2012 US 201261713439 P

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

12.12.2024

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.;
KANER, RICHARD, B.;
GUILLEN, GREGORY, R. y
FARRELL, THOMAS, P.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 992 476 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

Membranas de polianilina, usos y métodos para ello

Antecedentes

- 5 Históricamente, el polímero conductor, la polianilina, se ha utilizado para fabricar sensores [1-3], electrodos de baterías [4], dispositivos de blindaje electromagnético [5, 6] y revestimientos anticorrosivos [7-9]. La polianilina ha llamado recientemente la atención como material de membrana [10-12]. La procesabilidad de la polianilina está algo limitada a disolventes específicos. Se han utilizado agentes inhibidores de gel en sistemas disolventes para aumentar la procesabilidad de la polianilina. Sin embargo, la membrana resultante tiene una hidrofobia más alta cuando se utiliza un agente inhibidor de gel que puede afectar negativamente al rendimiento y mantenimiento de la membrana.
- 10 Por consiguiente, en el presente documento se describen membranas, métodos para fabricar membranas y usos de membranas, en donde las membranas producidas con un agente inhibidor de gel se han tratado para aumentar la hidrofilia de la membrana.

Compendio de la invención

- 15 Según el propósito o los propósitos de la invención, como se realiza y se describe ampliamente en la presente memoria, la invención se refiere a métodos que aumentan la hidrofilia de una membrana que comprende polianilina o copolímero de la misma y uno o más agentes inhibidores de gel.

- Según la presente invención, un método para aumentar la hidrofilia de la membrana comprende las etapas de: (a) proporcionar una membrana que comprende polianilina, un derivado de polianilina, o copolímero de los mismos y uno o más agentes inhibidores de gel; y (b) tratar la membrana con uno o más agentes de restauración de la hidrofilia, aumentando de este modo la hidrofilia de la membrana, en donde el tratamiento comprende poner en contacto la membrana con el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 15 min, los uno o más agentes inhibidores de gel comprenden 4-metilpiperidina, n-butilamina, 2,5-dimetil-3-pirrolina, 3,3-dimetilpiperidina, diisopropilamina, hexametenilamina, N-etilbencilamina, piperazina, 2,6-dimetilmorfolina, piperidina, dibutilamina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, trietilamina o dietilnicotinamida, o una combinación de los mismos, los uno o más agentes de restauración de la hidrofilia comprenden ácido (+/-) alcanfor-10-sulfónico, tal como ácido (-) alcanfor-10-sulfónico o ácido (+) alcanfor-10-sulfónico, o una combinación de los mismos, y en donde la membrana tiene un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} y/o ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o 100 mJ/m² después del tratamiento.
- 20
- 25

También se describen en la presente memoria membranas sometidas a los métodos divulgados en la presente memoria.

- 30 También se describen en la presente memoria artículos de fabricación que comprenden una o más membranas divulgadas en la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

Las figuras adjuntas, que se incorporan en y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran varios aspectos y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención.

- 35 La Figura 1 muestra las interacciones potenciales de enlaces de hidrógeno entre la forma esmeraldina base de polianilina (PANI), el disolvente 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y el inhibidor de gel 4-metilpiperidina (4MP).

La Figura 2 muestra el ángulo de contacto con el agua para membranas de PANi-NMP-4MP después de post-tratamientos con CSA 100 mM a 50°C utilizando diferentes intervalos de tiempo.

La Figura 3 muestra la descomposición térmica del soporte no tejido y las membranas de PANi.

La Figura 4 muestra los espectros FTIR para membranas de PANi y CSA.

- 40 La Figura 5 muestra los espectros de RMN ¹H para a) NMP, b) 4MP, c) una membrana de PANi-NMP, d) una membrana de PANi-NMP-4MP, e) una membrana de PANi-NMP-4MP tratada con CSA, y f) una membrana de PANi-NMP-4MP tratada con NH₄OH-CSA.

La Figura 6 muestra los potenciales Zeta de membranas de PANi determinados mediante mediciones de corriente continua.

- 45 La Figura 7 muestra secciones transversales de membrana de PANi e imágenes de SEM de superficie.

La Figura 8 muestra un diagrama esquemático que ilustra la reducción y sustitución del anillo de 4MP sobre esmeraldina base de PANi.

La Figura 9 muestra una imagen de SEM de una membrana fabricada de PANi-NMP sin un inhibidor de gel.

La Figura 10 muestra una imagen de SEM de una membrana fabricada de PANi-NMP con 4-MP como un inhibidor de gel.

La Figura 11 muestra un gráfico de energía libre de cohesión para diversos materiales de membrana.

- 5 La Figura 12 muestra un gráfico de energía libre de adhesión para diversas membranas y materiales de ensuciamiento. Cada una de las membranas (p. ej., PANi-CAS) se probó contra nueve materiales ensuciantes. En el gráfico para cada membrana, desde la izquierda, el orden del material ensuciante es PEG, *E. coli*, *S. cerevisiae*, HSA, *P. putida*, sílice, alúmina, látex modificado con carboxilo, y hexadecano.

Descripción

A. Definiciones

- 10 Como se emplea en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un grupo funcional", "un alquilo" o "un resto" incluye mezclas de dos o más de tales grupos funcionales, alquilos o restos, y similares.

- 15 Los intervalos se pueden expresar en el presente documento como de "aproximadamente" un valor particular y/o a "aproximadamente" otro valor particular. Cuando se expresa tal intervalo, un aspecto adicional incluye desde un valor particular y/o hasta el otro valor particular. De manera similar, cuando los valores se expresan como aproximaciones, mediante el uso del antecedente "aproximadamente", se entenderá que el valor particular forma un aspecto adicional. Se entenderá adicionalmente que los puntos finales de cada uno de los intervalos son significativos tanto con relación al otro punto final, como independientemente del otro punto final. También se entiende que hay varios valores divulgados en la presente memoria, y que cada valor también se describe en la presente memoria como
- 20 "aproximadamente" ese valor particular además del propio valor. Por ejemplo, si se describe el valor "10", también se describe "aproximadamente 10". También se entiende que se describe igualmente cada unidad entre dos unidades particulares. Por ejemplo, si se describen 10 y 15, se describen también 11, 12, 13 y 14.

- 25 Las referencias en la memoria descriptiva y las reivindicaciones finales a partes en peso de un elemento o componente particular en una composición indican la relación en peso entre el elemento o componente y cualquier otro elemento o componente en la composición o artículo para el que se expresa una parte en peso. Así, en un compuesto que contiene 2 partes en peso del componente X y 5 partes en peso del componente Y, X e Y están presentes en una razón en peso de 2:5, y están presentes en tal razón independientemente de si están contenidos componentes adicionales en el compuesto.

- 30 Un porcentaje en peso (% en peso) de un componente, a menos que se indique específicamente lo contrario, se basa en el peso total de la formulación o composición en donde se incluye el componente.

- 35 Como se emplea en el presente documento, el término "derivado" se refiere a un compuesto (p. ej., un polímero) que tiene una estructura derivada de la estructura de un compuesto original (p. ej., polianilina) y cuya estructura es suficientemente similar a las descritas en el presente documento y basándose en esa similitud, un experto en la técnica esperaría que presentase las mismas o similares propiedades y utilidades que el compuesto original. Los derivados ilustrativos incluyen ésteres, amidas, sustituciones alquílicas y otras sustituciones adecuadas de un compuesto parental.

Como se emplea en el presente documento, los términos "opcional" u "opcionalmente" significan que el evento o circunstancia descritos posteriormente pueden ocurrir o no, y que la descripción incluye casos donde dicho evento o circunstancia ocurren y casos donde no.

- 40 El término "poner en contacto", como se emplea en el presente documento, se refiere a juntar una sustancia, por ejemplo, un agente de restauración de la hidrofilia, y la membrana de tal manera que la sustancia pueda interactuar con la membrana.

- 45 Como se emplea en el presente documento, los términos "cantidad eficaz" y "cantidad efectiva" se refieren a una cantidad que es suficiente para lograr el resultado deseado o para tener un efecto sobre una afección no deseada. Por ejemplo, una "cantidad eficaz de un agente de restauración de la hidrofilia" se refiere a una cantidad que es suficiente para lograr el aumento deseado en la hidrofilia de una membrana.

B. Hidrofilia

- 50 **Humectabilidad de las superficies sólidas.** La definición clásica de "liófilo" o "humectación" es un ángulo de contacto con el líquido menor de 90 grados, mientras que "liófobo" o "no humectación" es un ángulo de contacto con el líquido mayor de 90 grados. Según la ecuación de Dupre, la energía libre interfacial sólido-líquido deriva de la diferencia entre las tensiones interfaciales sólido (1), líquido (3) y sólido-líquido (13). (A. Dupre, *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars: París, 1869). La energía libre interfacial sólido-líquido se calcula directamente a partir del ángulo de contacto con el líquido utilizando la ecuación de Young-Dupre,

$$-\Delta G_{12} = \gamma_s \left(1 + \frac{\cos \theta_s}{r} \right), \quad (1)$$

que se obtiene combinando la ecuación de Dupre con la ecuación de Young. (T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", Philosophical Transactions of the Royal Society of Londres 1805, 95, 65-87). De hecho, la ec (1) es una forma modificada de la ecuación de Young-Dupre que explica el área interfacial en exceso creada por la rugosidad superficial como sugiere Wenzel. En la ecuación (2), r es el área superficial real de una superficie sólida rugosa, que se puede obtener a partir de la diferencia de área superficial mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (a.k.a., "factor de rugosidad" de Wenzel o razón entre el área superficial real y el área superficial geométrica). (R. N. Wenzel, Industrial and Engineering Chemistry 1936, 28, 988-994).

Componentes de la tensión superficial sólida y su determinación. Según van Oss, la tensión superficial total de cualquier medio es la suma de componentes apolares (Lifshitz-van der Waals) y polares (ácido-base de Lewis), o

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}, \quad (2)$$

donde $\gamma^{AB} (= 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-})$ es el componente ácido-base, γ^+ y γ^- son componentes aceptores de electrones y donadores de electrones, γ^{LW} es el componente Lifshitz-van der Waals. (C. J. van Oss, Interfacial Forces in Aqueous Media; Marcel Dekker, Inc.: Nueva York, NY, 1994). Los componentes de tensión superficial individuales se determinan a partir de ángulos de contacto medidos utilizando tres líquidos de sonda de tensión superficial conocida y calculados mediante la ecuación de Young extendida,

$$\left(1 + \frac{\cos \theta}{r} \right) \gamma_l^{TOT} = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \right) \quad (3)$$

donde θ es el ángulo de contacto de equilibrio de un líquido sonda sobre la superficie, γ_l^{TOT} es la tensión superficial total del líquido. Los subíndices s y l representan la superficie sólida y el líquido sonda, respectivamente.

Energía libre interfacial, hidrofilia y resistencia al ensuciamiento. La energía libre interfacial de contacto, ΔG_{132}^{IF} ofrece una idea adicional de la estabilidad inherente de un material sólido (1) que interactúa a través de un medio líquido (3) con otro material sólido (2). Explica las interacciones entre las dos superficies sólidas, entre moléculas de agua y cada una de las superficies sólidas, y entre las propias moléculas de agua. La energía libre interfacial proporciona una indicación de la tendencia termodinámica de las superficies a ser atraídas o repelidas entre sí y se determina a partir de, (D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications; 2ª ed.; John Wiley & Sons: Nueva York, NY, 1999)

$$\Delta G_{132}^{IF} = \Delta G_{132}^{LW} + \Delta G_{132}^{AB}, \quad (4a)$$

$$\Delta G_{132}^{LW} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right) \left(\sqrt{\gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right), \quad (b)$$

$$\Delta G_{132}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) + 2\sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (c)$$

Si las superficies 1 y 2 son del mismo material (es decir, $2 = 1$), ΔG_{131}^{IF} indica la energía libre interfacial de cohesión en el contacto. Esta es la definición termodinámica más fundamental de "hidrofilia" e "hidrofobia". El término "hidrofilia" y términos similares, como se emplean en el presente documento, se refieren a la energía libre interfacial de cohesión

en el contacto según se determina mediante el valor de ΔG_{131}^{IF} . ΔG_{131}^{IF} se mide en mJ/m². Si ΔG_{131}^{IF} es un valor positivo (es decir, por encima de 0), un material se considera "hidrófilo" ya que hay una barrera energética que evita que las superficies entren en contacto espontáneamente (es decir, energía de repulsión hidrófila o hidratación). Por el contrario, si la energía libre cohesiva es negativa, las dos superficies se juntarían espontáneamente expulsando agua de entre ellas; esto se conoce como atracción hidrófoba o efecto hidrófobo. Además, un material es "más hidrófilo" o "menos hidrófobo" en comparación con otro material si el material tiene un valor positivo o menos negativo mayor de ΔG_{131}^{IF} en comparación con el otro material.

Los términos "aumentar la hidrofilia" o "aumenta la hidrofilia" o términos similares, como se emplean en el presente

documento, se refieren a un aumento en el valor de ΔG_{131}^{IF} . Por ejemplo, el valor se puede aumentar desde un número negativo (es decir, -20) hasta un número menos negativo (es decir, -5). En otro ejemplo, el valor se puede aumentar desde un número negativo (es decir, -20) a un número positivo (es decir, 5). En otro ejemplo más, el valor se puede aumentar desde un valor positivo (es decir, 5) a un valor más positivo (es decir, 20). Todos estos ejemplos caen dentro de la definición de "aumentar la hidrofilia" o "aumenta la hidrofilia". Un ejemplo no limitante de un método que aumenta el valor de ΔG_{131}^{IF} de una membrana de 5 mJ/m² puede aumentar, por ejemplo, el valor de ΔG_{131}^{IF} de -10 mJ/m² a -5 mJ/m² o de -3 mJ/m² a 2 mJ/m² o de 5 mJ/m² a 10 mJ/m² de la membrana.

Si las superficies 1 y 2 son materiales diferentes (p. ej., una célula bacteriana y una membrana), ΔG_{132}^{IF} indica la energía libre interfacial de adhesión en el contacto. El término "propensión a la adhesión" y términos similares, como se emplean en el presente documento, se refieren a la energía libre interfacial de adhesión en el contacto como se

determina por el valor de ΔG_{132}^{IF} . ΔG_{132}^{IF} se mide en mJ/m². La propensión a la adhesión describe la favorabilidad termodinámica de dos superficies compuestas por diferentes materiales que entran en contacto cuando se separan mediante agua. Por lo tanto, una energía libre adhesiva positiva indica que se debe introducir energía para expulsar agua de entre las dos superficies de material y forzarlas juntas, mientras que una energía libre negativa indica que la adhesión es un proceso espontáneo. La propensión a la adhesión de un material es determinante de la resistencia al

ensuciamiento del material (es decir, una membrana de polianilina). Un valor negativo mayor de ΔG_{132}^{IF} está asociado con un material (por ejemplo, una membrana) y un agente ensuciante (p. ej., una célula bacteriana) que sería muy propenso al ensuciamiento y difícil de limpiar porque es energéticamente favorable para que el agente ensuciante permanezca adherido al material. Un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} está asociado con un material que sería menos propenso al ensuciamiento y fácil de limpiar.

Los términos "aumentar la propensión a la adhesión" o "aumenta la propensión a la adhesión" o términos similares, como se emplean en el presente documento, se refieren a aumentar el valor de ΔG_{132}^{IF} . Por ejemplo, el valor se puede aumentar desde un número negativo (es decir, -20) hasta un número menos negativo (es decir, -5). En otro ejemplo, el valor se puede aumentar desde un número negativo (es decir, -20) a un número positivo (es decir, 5). En otro ejemplo más, el valor se puede aumentar desde un valor positivo (es decir, 5) a un valor más positivo (es decir, 20). Todos estos ejemplos caen dentro de la definición de "aumentar la propensión a la adhesión" o "aumenta la propensión a la adhesión". Un aumento en la propensión a la adhesión de un material es indicativo de un aumento de la "resistencia al ensuciamiento" del material (es decir, una membrana de polianilina). Un ejemplo no limitante de un método que aumenta el valor de ΔG_{132}^{IF} de una membrana de 5 mJ/m² puede aumentar, por ejemplo, el valor de ΔG_{132}^{IF} de -10 mJ/m² a -5 mJ/m² o de -3 mJ/m² a 2 mJ/m² o de 5 mJ/m² a 10 mJ/m² de la membrana.

Los polímeros que contienen grupos funcionales polares (lo más a menudo radicales que contienen O, N, S y P) se describen y se consideran a veces hidrófilos. En el caso de membranas, el término "hidrófilo" se utiliza a menudo como sinónimo de "resistente al ensuciamiento", pero ha habido alguna confusión en la bibliografía acerca de polímeros aparentemente hidrófilos (según definiciones clásicas de humectabilidad e hidrofilia) que son algo propensos al ensuciamiento (p. ej., PSf, PES, PC y PEI). Quizás para las membranas de tratamiento de agua, debe considerarse un caso especial, van Oss señala que cuando dos materiales con funcionalidad polar mixta significativa (es decir, aparentemente "hidrófilos" pero que contienen tanto donador de electrones como aceptor de electrones) pueden atraerse termodinámicamente entre sí a través de atracción ácido-base de Lewis (véase la ec. 4c). (C. J. van Oss, The Properties of Water and their Role in Colloidal and Biological Systems; Academic Press/Elsevier Ltd.: Nueva York, NY, 2008). A través del tercer y cuarto términos de la ec. 4c, tales materiales pueden introducir energía libre interfacial negativa de AB, y en particular, cuando los componentes de tensión superficial donadores o aceptores de electrones de cualquiera de los materiales sólidos son menores que los del agua. Este fenómeno afecta tanto a la energía libre de cohesión como a la adhesión; por lo tanto, aparentemente los materiales "hidrófilos" pueden producir realmente energías libres "hidrófobas" negativas de cohesión o adhesión.

C. Métodos para incrementar la hidrofilia de una membrana

La procesabilidad de la polianilina ha sido una preocupación, limitándose generalmente la elección del disolvente a NMP y *N,N'*-dimetilpropilenurea (DMPU) [13, 14]. Los enlaces de hidrógeno intercatenarios e intracatenarios entre los nitrógenos de iminas y aminas en la forma de esmeraldina base de PANi causan agregación y la formación final de un gel. Se pueden formar hasta 3 a 4 enlaces de hidrógeno entre la unidad de repetición tetramérica en la esmeraldina base de PANi en una solución de NMP [15]. La gelificación puede ocurrir a concentraciones de PANi de menos de 1% en peso [16-18] y a menudo tiene lugar en un intervalo de tiempo muy corto [19-21]; por lo tanto, las altas concentraciones deseables para la formación de la membrana (aprox. 15-25%) generalmente no son posibles con pocas excepciones.

Los agentes inhibidores de gel, típicamente aditivos de amina secundaria y terciaria, ayudan a aliviar algunos de estos problemas de procesabilidad con PANi [22, 23]. Los agentes inhibidores de gel enlazan hidrógeno a los nitrógenos de imina y de este modo evitan la gelificación por enlaces de hidrógeno intercatenarios [24-28]. La Fig. 1 ilustra la interacción y el enlace de hidrógeno que se espera que se produzca entre la forma de esmeraldina base de PANi y el inhibidor de gel 4MP en NMP. Aunque estos aditivos proporcionan un medio para producir soluciones concentradas de PANi a partir de las cuales se pueden formar membranas robustas, los agentes inhibidores de gel pueden alterar la estructura y la química del polímero. Esto puede alterar negativamente la resistencia mecánica de la película, la conductividad, la hidrofilia, etc. [14, 27-31]. Las membranas más hidrófobas son más propensas al ensuciamiento y, en última instancia, necesitan limpiarse más frecuentemente y requieren presiones de funcionamiento más altas, lo que requiere más energía y es más costoso, con el tiempo para mantener la productividad [32-44].

Según la presente invención, un método para aumentar la hidrofilia de la membrana comprende las etapas de: (a) proporcionar una membrana que comprende polianilina, un derivado de polianilina, o copolímero de los mismos y uno o más agentes inhibidores de gel; y (b) tratar la membrana con uno o más agentes de restauración de la hidrofilia, aumentando de este modo la hidrofilia de la membrana, en donde el tratamiento comprende poner en contacto la membrana con el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 15 min, los uno o más agentes inhibidores de gel comprenden 4-metilpiperidina, n-butilamina, 2,5-dimetil-3-pirrolina, 3,3-dimetilpiperidina, diisopropilamina, hexametenilamina, N-etilbencilamina, piperazina, 2,6-dimetilmorfolina, piperidina, dibutilamina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, trietilamina o dietilnicotinamida, o una combinación de los mismos, los uno o más agentes de restauración de la hidrofilia comprende o comprenden ácido (+/-) alcanfor-10-sulfónico, tal como ácido (-) alcanfor-10-sulfónico o ácido (+) alcanfor-10-sulfónico, o una combinación de los mismos, y en donde la membrana tiene un mayor

valor de ΔG_{131}^{IF} y/o ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o 100 mJ/m² después del tratamiento. El método según la presente invención aumenta y/o restaura la hidrofilia de la membrana que comprende polianilina o copolímero de la misma y uno o más agentes inhibidores de gel. Por tanto, en un aspecto, el método según la presente invención hace que la membrana sea menos propensa a ensuciamiento y también puede aumentar la resistencia mecánica, conductividad y/o hidrofilia de la membrana.

La preparación de soluciones que comprenden polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel que se pueden utilizar para formar membranas se describe en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.981.695; 6.123.883; 6.429.282; 6.797.325; y 7.563.484.

En un aspecto, la solución que comprende polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel que se pueden utilizar para formar membranas puede comprender un disolvente que comprende N-metil-2-pirrolidinona, N-etil-2-pirrolidinona, 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-metil-2-piperidona, N-metilcaprolactama, 1,5-dimetil-2-pirrolidinona 2-pirrolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona, 1-metil-2-piridona, 1-acetilpirrolidina, 1-acetilpiperidina, 4-acetilmorfolina, 1-acetil-3-metilpiperidina, N,N-dimetilpropionamida, N,N,N',N'-tetrametilurea, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetrametilsulfóxido, hexametilfosforamida, Δ -valerolactama o N,N-2-trimetilpropionamida, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, la solución que comprende polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel que se pueden utilizar para formar membranas puede comprender un disolvente que comprende 1-metil-2-pirrolidinona.

Según la presente invención, la membrana comprende polianilina, un derivado de polianilina, o un copolímero de los mismos. Por ejemplo, la membrana puede comprender polianilina o la membrana puede comprender un derivado de polianilina o la membrana puede comprender un copolímero de polianilina. En otro ejemplo, la membrana comprende polianilina. En otro ejemplo más, la membrana comprende un copolímero de polianilina. En otro ejemplo más, la membrana comprende un copolímero derivado de polianilina. Un copolímero de polianilina puede ser un polímero que comprende unidades repetidas de anilina, tal como un tetrámero de esmeraldina base de PANi. Por lo tanto, un copolímero de polianilina puede ser un copolímero aleatorio o de bloque.

Según la presente invención, los uno o más agentes inhibidores de gel comprenden 4-metilpiperidina, n-butilamina, 2,5-dimetil-3-pirrolina, 3,3-dimetilpiperidina, diisopropilamina, hexametenilamina, N-etilbencilamina, piperazina, 2,6-dimetilmorfolina, piperidina, dibutilamina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, trietilamina o dietilnicotinamida, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, los uno o más agentes inhibidores de gel pueden comprender 4-metilpiperidina.

En un aspecto, la membrana que comprende polianilina o copolímero de la misma y uno o más agentes inhibidores de gel se puede preparar a partir de una solución que comprende una razón molar de polianilina o copolímero de la misma a uno o más agentes inhibidores de gel de 0,1 a 5:0,1 a 10, tal como, por ejemplo, una razón molar de 1:2. En un aspecto, la razón de polianilina o copolímero de la misma respecto a uno o más agentes inhibidores de gel puede ser una razón capaz de formar una membrana, en donde se previene la gelificación por enlaces de hidrógeno intercatenarios entre la forma esmeraldina base de PANi. Tal razón puede ser, por ejemplo, una razón molar 1:2 de polianilina o copolímero de la misma a uno o más agentes inhibidores de gel.

En un aspecto, la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel comprende al menos 0,1% en peso de los uno o más agentes inhibidores de gel. Por ejemplo, la

membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel comprende al menos 0,1%, 0,5%, 1%, 3%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20% o 30%, en peso de los uno o más agentes inhibidores de gel.

5 En un aspecto, la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel se moldea sobre un sustrato, tal como un tejido.

En un aspecto, la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel tiene una porosidad superficial de menos de 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0,8%, 0,6%, 0,4%, 0,2%, 0,1% o 0,05%. Por ejemplo, la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel tiene una porosidad superficial de menos de 1%, 0,8%, 0,6%, 0,4%, 0,2%, 0,1% o 0,05%, tal como,
10 por ejemplo, menos del 0,4% o 0,2%.

En un aspecto, la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel tiene un diámetro de tamaño de poro promedio de menos de 20 nm, 15 nm, 10 nm, 7,5 nm, 5 nm o 2,5 nm. Por ejemplo, la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel tiene un diámetro de tamaño de poro promedio de menos de 10 nm, 7,5 nm, 5 nm o 2,5 nm, tal
15 como, por ejemplo, menos de 7,5 nm o 5 nm.

Según la presente invención, el tratamiento comprende poner en contacto la membrana con el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 15 min, preferiblemente al menos 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min o 180 min. Por ejemplo, el tratamiento comprende poner en contacto la membrana con el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 60 min.

20 En un aspecto, el tratamiento de la membrana que comprende la polianilina o copolímero de la misma y los uno o más agentes inhibidores de gel con uno o más agentes de restauración de hidrofilia comprende el tratamiento de la membrana con una cantidad eficaz de los uno o más agentes de restauración de hidrofilia para aumentar la hidrofilia de la membrana.

En un aspecto, el tratamiento comprende la filtración de la membrana con uno o más agentes de restauración de la hidrofilia. En un aspecto, la filtración comprende filtrar a través de la membrana el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min o 180 min. Por ejemplo, la filtración comprende filtrar a través de la membrana el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 15 minutos. En otro ejemplo, la filtración comprende filtrar a través de la membrana el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 60 min.
25

Según la presente invención, los uno o más agentes de restauración de la hidrofilia comprenden ácido (+/-)alcanfor-10-sulfónico, tal como ácido (-)alcanfor-10-sulfónico o ácido(+)alcanfor-10-sulfónico, o una combinación de los mismos.
30

En un aspecto, la membrana tiene un valor negativo de ΔG_{131}^{IF} antes del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor negativo de ΔG_{131}^{IF} inferior a -2, -4, -6, -8, -10, -15 o -20 mJ/m² antes del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor negativo de ΔG_{131}^{IF} inferior a -8 mJ/m² antes del tratamiento. En un aspecto, la membrana puede tener un valor negativo de ΔG_{131}^{IF} de -2 a -20 mJ/m² antes del tratamiento.

35 En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de al menos 10 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de 5 a 25 mJ/m² después del tratamiento.

Según la presente invención, la membrana tiene un mayor valor de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o 100 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{131}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 J/m² después del tratamiento, tal como al menos 20, 25 o 30 J/m² después del tratamiento. En otro aspecto, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{131}^{IF} de 5 a 100 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{131}^{IF} de 5 a 50 mJ/m² después del tratamiento, tal como de 20 a 50 mJ/m² después del tratamiento.
40

En un aspecto, la membrana tiene una propensión a la disminución de la adhesión después del tratamiento.

45 En otro aspecto, la membrana tiene una resistencia al aumento del ensuciamiento después del tratamiento.

En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 10 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 35 mJ/m² después del tratamiento.

Según la presente invención, la membrana tiene un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o

5 100 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 J/m² después del tratamiento, tal como al menos 20, 25 o 30 J/m² después del tratamiento.

En otro aspecto, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 100 mJ/m² después del tratamiento. Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 50 mJ/m² después del tratamiento, tal como de 20 a 50 mJ/m² después del tratamiento.

10 En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, polietilenglicol (PEG), albúmina sérica humana (HSA), hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 10 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 35 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*.

En un aspecto, la membrana tiene un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o 100 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*. Por ejemplo,

la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 J/m² después del tratamiento, tal como al menos 20, 25 o 30 J/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA,

20 hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*. En otro aspecto, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 100 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*.

Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 50 mJ/m² después del tratamiento, tal como de 20 a 50 mJ/m² después del tratamiento medido frente a PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*.

25 En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación

de los mismos. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 10 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación

de los mismos. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 35 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación de los mismos.

30 En un aspecto, la membrana tiene un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o 100 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una

combinación de los mismos. Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento, tal como al menos 20, 25 o 30 J/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación de los mismos. En otro

35 aspecto, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 100 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, la membrana puede tener un mayor valor de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 50 mJ/m² después del tratamiento, tal como de 20 a 50 mJ/m²

después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación de los mismos.

D. Membranas

5 También se describen en la presente memoria membranas que comprenden polianilina, un derivado de polianilina, o un copolímero de los mismos, en donde la membrana se ha sometido a uno o más de los métodos divulgados en la presente memoria. Por ejemplo, las membranas que comprenden polianilina o un copolímero de la misma pueden haber sido sometidas a un método divulgado en la presente memoria.

En un aspecto, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m².

10 Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de al menos 10 mJ/m². Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de 5 a 25 mJ/m².

En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m². Por

ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 10 mJ/m². Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 35 mJ/m².

15 En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 10 mJ/m² 3 medido frente a PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P.*

putida. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 35 mJ/m² medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida*.

20 En un aspecto, la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación

de los mismos. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de al menos 10 mJ/m² después del tratamiento medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación de

los mismos. Por ejemplo, la membrana puede tener un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} de 5 a 25 mJ/m² medido frente a sílice, PEG, HSA, hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, o *P. putida*, o una combinación de los mismos.

25 E. Artículo de fabricación

También se describe en la presente memoria un artículo de fabricación que comprende una o más de las membranas divulgadas en la presente memoria. Por ejemplo, el artículo de fabricación puede comprender una membrana divulgada en la presente memoria.

30 En un aspecto, el artículo de fabricación es un dispositivo para purificar. Por ejemplo, el artículo de fabricación puede ser un dispositivo para purificar agua dulce de superficie, agua de mar antes de la desalinización por membranas de ósmosis inversa, aguas residuales oleosas, aguas residuales municipales u otras aguas residuales industriales. Por ejemplo, el artículo de fabricación puede ser un dispositivo para separar proteínas, purificar productos líquidos de alimentos y bebidas, realizar diálisis renal.

F. Métodos de uso

35 También se describe en la presente memoria un método para purificar agua que comprende las etapas de: (a) proporcionar una membrana divulgada en la presente memoria, en donde la membrana tiene una primera cara y una segunda cara; (b) poner en contacto la primera cara de la membrana con una primera solución de un primer volumen que tiene una primera concentración de sal a una primera presión; y (c) poner en contacto la segunda cara de la membrana con una segunda solución de un segundo volumen que tiene una segunda concentración de sal a una

40 segunda presión; en donde la primera solución está en comunicación de fluido con la segunda solución a través de la membrana, en donde la primera concentración de sal es mayor que la segunda concentración de sal, creando así 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.

También se describe en la presente memoria un método para concentrar una impureza que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una membrana divulgada en la presente memoria, en donde la membrana tiene una primera cara y una segunda cara; (b) poner en contacto la primera cara de la membrana con una primera mezcla de un primer volumen que tiene una primera concentración de impurezas a una primera presión; (c) poner en contacto la segunda cara de la membrana con una segunda mezcla de un segundo volumen que tiene una segunda concentración de impurezas a una segunda presión; y (d) recoger la impureza, en donde la primera mezcla está en comunicación de fluido con la segunda solución a través de la membrana, en donde la primera concentración de impurezas es mayor que la segunda concentración de impurezas, creando así 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.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo se preparan y evalúan los compuestos, composiciones, artículos, dispositivos y/o métodos divulgados en el presente documento y el método reivindicado en el presente documento, y se pretende que sean puramente ilustrativos de la invención y no se pretende que limiten el alcance de lo que los autores de la presente invención consideran su invención. Se han realizado esfuerzos para garantizar la precisión con respecto a los números (p. ej., cantidades, temperatura, etc.), pero deben tenerse en cuenta algunos errores y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C o es temperatura ambiente, y la presión es la atmosférica o cercana a la misma.

En los siguientes Ejemplos se ilustran varios métodos para preparar los compuestos de esta invención. Las sustancias de partida y los intermedios requeridos están en algunos casos disponibles comercialmente, o se pueden preparar según procedimientos de la bibliografía o como se ilustra en el presente documento.

a. Ejemplo 1

La adición del agente inhibidor de gel, 4-metilpiperidina (4MP), a mezclas de polianilina (PANI)/1-metil-2-pirrolidinona (NMP) produjo soluciones poliméricas estables a altas concentraciones poliméricas. Las membranas moldeadas a partir de 18% en peso de polímero de PANi en soluciones de NMP-4MP fueron 98% menos permeables al agua, pero exhibieron 91% de rechazo de proteína mayor que las moldeadas a partir de 18% en peso de polímero de PANi en NMP. Después de la inversión de fase utilizando agua desionizada, las membranas de PANi-NMP tenían ángulos de contacto con el agua de 24° mientras que las membranas de PANi-NMP-4MP tenían ángulos de contacto de 42°. Esta disminución de la hidrofilia de la membrana surgió de una combinación de asociaciones 4MP/polianilina unidas a hidrógeno y sustituidas en el anillo. El post-tratamiento químico con diferentes disolventes ácidos y alcalinos produjo una gama de flujos de agua, rechazos de proteínas, hidrofiliías interfaciales y propiedades mecánicas. El post-post-tratamiento con ácido alcanforsulfónico eliminó completamente la fracción unida a hidrógeno de 4MP de la matriz polimérica y fue más eficaz en la recuperación de la hidrofilia de la membrana. Las implicaciones son que las membranas de ultrafiltración de polianilina pura se pueden preparar con excelentes propiedades mecánicas, interfaciales y de separación mediante el uso de inhibidores de gel y post-tratamientos químicos.

(a) Materiales y Métodos

(i) Materiales

Se produjo agua desionizada (DI) ultrapura de 18 MΩ mediante un sistema de ósmosis inversa (RODI-C-12BL, Aqua Solutions, Inc.). El ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, No. 320501), peroxidisulfato de amonio (Fisher, Núm. A682), hidróxido sódico (Fisher, Núm. S612), metanol (Sigma-Aldrich, Núm. 322415), NMP (Sigma-Aldrich, Núm. 443778), 4MP (Sigma-Aldrich, Núm. M73206), ácido clorhídrico (Sigma-Aldrich, Núm. 258148), monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (PTSA) (Fisher, Núm. AC17178), ácido (+/-) alcanfor-10-sulfónico (CSA) (AlfaAesar, Núm. A12620), ácido 4-dodecylbencenosulfónico (DBSA) (Sigma-Aldrich, Núm. 44198), hidróxido de amonio (Sigma-Aldrich, Núm. 320145), albúmina de suero bovino (BSA) (Sigma-Aldrich, Núm. A9647), cloruro sódico (Fisher, Núm. S271), dimetilsulfóxido- d_6 (Cambridge Isotope Laboratories, Núm. DLM-10) y cloruro potásico (Fisher, Núm. P217) se utilizaron todos tal como se recibieron.

(ii) Preparación de la solución polimérica y formación de la membrana

La polianilina se sintetizó en el laboratorio de los autores de la presente invención como se informó previamente en detalle [12]. La polianilina se secó en un horno de vacío (~635 mm Hg) a 50°C durante la noche antes de la adición a los disolventes. Las soluciones poliméricas se prepararon añadiendo polvo de PANi triturado a 18% en peso a NMP al 82% en peso (PANI-NMP) o una mezcla de NMP al 72% en peso y 4MP al 10% en peso (PANI-NMP-4MP), es decir, 2 moles de 4MP/mol de tetrámero de esmeraldina base de PANi; 0,547 g de 4MP/g de esmeraldina base de PANi [15, 22, 26-28]. Se añadió PANi al disolvente o disolventes en el transcurso de 1 h mientras se agitaba vigorosamente. Las soluciones poliméricas se dejaron agitando durante 3 días en un vial de vidrio herméticamente cerrado.

Se formaron membranas de ultrafiltración PANi mediante precipitación por inmersión [45]. Las soluciones poliméricas se dejaron reposar selladas durante 1 h antes del moldeo de la película. Las películas se extendieron utilizando un cuchillo de función (Aplicador de Película Micrométrica Ajustable Gardco, Microm II, AP-99500701) con una altura de

hoja de 152 μm ajustada utilizando una galga de espesor. Las películas se moldearon a mano sobre un material textil de poliéster no tejido (NanoH₂O, Inc., Los Angeles, CA) y se colocaron inmediatamente en un baño de coagulación que contenía 3 litros de agua DI a 20°C. La humedad relativa durante el moldeo de la película fue de 50-55%. Las membranas permanecieron en el baño de coagulación durante 30 minutos antes de transferirse a bolsas de almacenamiento de plástico donde se empaparon en agua DI. El agua en las bolsas de almacenamiento se reemplazó por agua DI de nueva aportación cada 30 min durante 2 h. Las membranas se almacenaron a 4°C en agua DI antes del post-tratamiento y caracterización adicional.

(iii) Post-tratamiento de la membrana

Las membranas de UF de PANi se sometieron a post-tratamiento colocando muestras de membrana en vasos de precipitados que contenían 150 ml de soluciones acuosas 100 mM de HCl, H₂SO₄, PTSA, CSA, DBSA o NH₄OH. Se llevó a cabo un post-tratamiento similar utilizando agua DI a 50°C. Se mantuvo agitación suave a 125 rpm. Se realizó un post-tratamiento especial destinado a eliminar el CSA de la membrana en NH₄OH 100 mM a 50°C durante 3 h con agitación suave. El post-tratamiento con CSA se realizó utilizando CSA 100 mM a 50°C durante 1 h a menos que se indique lo contrario.

(iv) Caracterización de la membrana

Las muestras de membrana se cortaron para realizar el ensayo utilizando un punzón de 25 mm (punzón del arco Osborne, OS-149-m25, Campbell Bosworth Machinery Co.). Las muestras se mantuvieron húmedas y se colocaron en una celda agitada de flujo directo (UHP-25, Advantec MFS, Inc.) con un área de membrana (A_m) de 3,5 cm². Los caudales volumétricos de producto permeado se midieron utilizando un medidor de flujo de líquido de HPLC digital (FlowCal 5000, Tölvatech, LLC). Las membranas se compactaron con agua DI a una presión transmembrana de 1,38 bar (20 psi) a 20°C hasta que se logró una disminución en la permeabilidad de < 5% durante 30 min. Las membranas se redujeron a vacío. El caudal volumétrico del producto permeado (Q_p) se registró a presiones transmembrana (Δp) de 1,38, 0,69, 0,34 bar (20, 10 y 5 psi). Las permeabilidades al agua pura de la membrana (L_p) se calcularon a partir de [46]:

$$L_p = \frac{Q_p}{A_m \cdot \Delta p} \quad (5)$$

El rechazo de proteínas de membrana se midió inmediatamente después del ensayo de permeabilidad al agua pura. El agua residual del ensayo de permeabilidad se retiró de la celda agitada y se reemplazó por 10 ml de solución de 1000 mg l⁻¹ de BSA en NaCl 50 mM. La BSA tiene un diámetro hidrodinámico de 6 nm en esta solución [12]. La velocidad de agitación se mantuvo a 350 rpm ($Re_{sc} = 2963$). El número de Reynolds de la celda agitada se calculó a partir de

$$Re_{sc} = \frac{\rho \cdot \omega \cdot r_{sc}^2}{\mu} \quad (6)$$

donde ρ es la densidad del fluido (kg m⁻³), ω es la velocidad angular (rad s⁻¹), r_{sc} es el radio de la celda agitada (9 x 10⁻³ m), y μ es la viscosidad dinámica de fluidos (kg m⁻¹ s⁻¹) [47]. El coeficiente de transferencia de masa de la celda agitada (k_{sc}) de 4,1 x 10⁻⁶ m s⁻¹ se calculó utilizando [47]:

$$\frac{k_{sc} \cdot r_{sc}}{D} = Sh_{sc} = 0.27 Re_{sc}^{0.82} Sc^{0.33} \quad (7)$$

donde D es el coeficiente de difusión de BSA (5,9 x 10⁻¹¹ m² s⁻¹), Sh_{sc} es el número de Sherwood de celda agitada, y Sc es el número de Schmidt ($Sc = \mu \cdot \rho \cdot D^{-1}$). Se ajustó una presión transmembrana constante para proporcionar un flujo de producto permeado inicial ($J_v = Q_p / A_m$) de 19 $\mu\text{m s}^{-1}$ (40 galones pie⁻² d⁻¹), y se recogieron 5 ml de producto permeado (recuperación de 50%). Las concentraciones de proteína en la alimentación (c_i) y el producto permeado (c_p) se determinaron las condiciones de absorción de UV-vis a $\lambda = 278$ nm (Espectrofotómetro DU® 730 UV/Vis Life Science, Beckman Coulter). El rechazo de solutos (R_s) se calculó basándose en

$$R_s = 1 - \frac{c_p}{c_i} \quad (8)$$

Los ángulos de contacto con agua desionizada se midieron utilizando un goniómetro (DSA10, KRÜSS GmbH). La técnica de medición de burbujas cautivas se empleó aquí debido a la hidrofilia de las películas de PANi. Se midieron diez gotas y se descartaron los valores más altos y más bajos. Se midieron los espectros infrarrojos mediante transformada de Fourier (FTIR) (JASCO FT/IR-6300 con cristal de ZnSe ATR PRO450-S) para cada membrana. Las películas se secaron en un desecador durante la noche a 20°C antes de la medición.

Los estudios de resonancia magnética nuclear ^1H (RMN ^1H) se llevaron a cabo en un aparato Bruker Avance AV300 (300,1 MHz) a temperatura ambiente. Las membranas no se secaron a vacío o térmicamente para evitar que se evaporasen la NMP y/o 4MP de las membranas. Se prepararon soluciones de membrana saturada en DMSO- d_6 y los patrones de NMP/4MP se midieron como disoluciones puras. Se notificaron los desplazamientos químicos de RMN ^1H con relación a la señal de disolvente DMSO deuterado.

La corriente de flujo se midió utilizando un analizador electrocinético de espacio ajustable (Analizador Electrocinético SurPASS, Anton-Paar GmbH). El espacio del canal de flujo se ajustó a 100 μm , y se utilizó una solución de KCl 1 mM a 20°C como electrolito de fondo. La corriente de flujo se determinó en un intervalo de pH de 2-10, ajustado utilizando HCl y NaOH. El potencial zeta de membrana (ζ) se calculó utilizando la ecuación de Helmholtz-Smoluckowski,

$$\zeta = \frac{dl}{dp} \cdot \frac{\mu}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \quad (9)$$

donde dl/dp es la pendiente de la corriente de flujo frente a la presión, μ es la viscosidad dinámica de la solución, ε es la constante dieléctrica de la solución, ε_0 es la permitividad del vacío, L es la longitud del canal de flujo y A es la sección transversal del canal de flujo.

Se prepararon muestras de membrana para SEM (Nova 600 NanoLab DualBeam™- SEM/FIB, FEI Company) empapando en H_2SO_4 a pH 1 durante 1 h para hacer que el PANi esté completamente dopado y sea eléctricamente conductor. Las muestras se secaron en un desecador durante la noche a 20°C. Se prepararon secciones transversales a partir de películas no soportadas mediante fracturación por congelación utilizando nitrógeno líquido. Se analizaron las imágenes de SEM de la superficie de la membrana para determinar la porosidad y el tamaño de poro mediante un procedimiento descrito previamente [12, 48].

Los análisis de resistencia a la tracción de la membrana se realizaron en muestras de membrana de 5 mm x 100 mm. El espesor de las muestras se midió utilizando un micrómetro antes del análisis, y el valor promedio del espesor se utilizó para calcular el resultado. Todas las muestras se colocaron en un aparato de prueba de tracción de United Testing Systems a 25°C, con una longitud de calibre de 80 mm, y se traccionaron a una velocidad de 2 mm min^{-1} . Se utilizaron dos conjuntos de condiciones de muestra. Se midió un conjunto de muestras en condiciones húmedas, en las que las muestras se probaron directamente después de la retirada de las bolsas de almacenamiento de agua y se secaron con tampón utilizando servilletas. Otro conjunto de muestras se probó en condiciones secas, en las que las muestras se secaron primero al aire durante 1 h y luego se colocaron en un desecador durante 24 h.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un Seiko ExStar TG/DTA 6200 de Haake Instruments. Las muestras se midieron bajo protección de flujo de N_2 (90 ml min^{-1}), con la velocidad de calentamiento a 2°C min^{-1} y se sometió a prueba la temperatura a 20-550°C. Las muestras se secaron en un desecador durante 24 h antes de las mediciones de TGA.

(b) Resultados

(i) Efecto de 4MP sobre la procesabilidad de PANi

La adición de 4MP en una razón molar 2:1 de 4MP:tetrámero de esmeraldina base de PANi mejora la calidad de la solución polimérica. Una mezcla de PANi al 18% en peso que contiene 72% en peso de NMP y 10% en peso de 4MP produce una solución de polímero viable en 1 día. Una solución de polímero viable se define aquí como una mezcla de polímero y disolvente a partir de la cual se puede moldear una membrana; las soluciones poliméricas no viables forman un gel en segundos que no se puede moldear en una membrana. Las soluciones poliméricas que contienen la PANi de los autores de la presente invención sintetizadas con una razón molar 2:1 de 4MP:esmeraldina base de PANi no gelifican durante varios meses. Sin embargo, una mezcla de PANi-NMP sin 4MP tarda 2 d en formar una solución polimérica viable, y esta solución polimérica permanece viable durante 2 - 5 d antes de que se forme un gel. La adición de 4MP permite la disolución completa de PANi y expande en gran medida la ventana de viabilidad de la solución polimérica.

(ii) Efecto de los post-tratamientos químicos sobre la hidrofilia de la membrana de PANi

Los ángulos de contacto del agua con burbuja cautiva para las membranas de PANi-NMP y las membranas de PANi-NMP-4MP no tratadas y postratadas se resumen en la Tabla 1 junto con el peso molecular, las dimensiones del anión y pK_a de los ácidos y bases utilizados para el post-tratamiento.

TABLA 1

Membrana/Post-tratamiento	MW (Da)	Anión Dimensiones (Å)	pK _a	Ángulo de Contacto (°)
PANi-NMP	-	-	-	24.2 ± 2.1
PANi-NMP-4MP	-	-	-	41.9 ± 1.6
H ₂ O	18.0	-	15.7	40.5 ± 2.9
HCl	36.5	3.3	-6.1	53.0 ± 4.1
H ₂ SO ₄	98.1	3.4, 2.5, 2.4	-3.0, 2.0	43.7 ± 3.2
PTSA	190.2	7.0, 4.3, 2.5	0.7	44.5 ± 3.6
CSA	232.3	7.0, 5.4, 5.6	2.0	18.4 ± 1.0
DBSA	326.5	22.2, 5.0, 2.4	2.6	43.9 ± 2.9
NH ₄ OH	35.0	-	9.2	47.1 ± 1.9
CSA-NH ₄ OH	-	-	-	17.2 ± 1.1
CSA-filtro-ácido-base-filtro	-	-	-	17.1 ± 0.5

La Tabla 1 muestra el peso molecular, dimensiones del anión, pK_a de moléculas de post-tratamiento, y ángulos de contacto del agua para la membrana de PANi-NMP-4MP después de 1 h de post-tratamientos a 50°C.

Las dimensiones de los aniones se aproximaron utilizando el programa informático Chem3D (CambridgeSoft) mediante el protocolo descrito por Yang et al. [28]. La dimensión para el ion cloruro es un diámetro iónico [49]. La adición de 4MP a la solución polimérica aumenta el ángulo de contacto del agua con la membrana de 22° a 42° (sin tratar) [12]. El post-tratamiento de esta membrana de PANi-NMP-4MP en H₂O a 50°C durante 1 h no altera el ángulo de contacto del agua con la membrana. Tratamientos posteriores durante 1 h con H₂SO₄ 100 mM, PTSA y DBSA a 50°C tienen poco efecto sobre la hidrofilia de la membrana. Tratamientos posteriores durante 1 h con HCl y NH₄OH 100 mM a 50°C parecen aumentar la hidrofobia de la membrana. El post-tratamiento de la membrana de PANi-NMP-4MP en CSA 100 mM durante 1 h a 50°C, sin embargo, reduce el ángulo de contacto del agua con la membrana a 18,4°. En un intento de eliminar el exceso de CSA de la superficie de la membrana, las membranas de PANi-NMP-4MP tratadas posteriormente con CSA se trataron adicionalmente durante 3 h en NH₄OH 100 mM a 50°C (CSA-NH₄OH). Este tratamiento no afecta adicionalmente a la hidrofilia de la membrana (ángulo de contacto = 17,2°). Una membrana de PANi-NMP-4MP se sometió a post-tratamiento de manera exhaustiva mediante el siguiente procedimiento: tratamiento de 1 h en CSA 100 mM a 50°C → filtración de 60 min de H₂O DI bajo 1,38 bar a 20°C → 10 min con tratamiento con H₂SO₄ 0,5 M a 45°C → 10 min con tratamiento con NaOH 1 M a 45°C → 30 min de filtración con H₂O DI bajo 1,38 bar a 20°C. Este tratamiento se marca como "CSA-filtro-ácido-base-filtro" en la Tabla 1. La hidrofilia de la membrana tratada con CSA no se vio afectada por la filtración de agua adicional y los tratamientos con ácido y base (ángulo de contacto = 17,1°).

El efecto del tiempo de tratamiento con CSA sobre la hidrofilia de la membrana se muestra en la Fig. 2. Las membranas de PANi-NMP-4MP se trataron con CSA 100 mM a 50°C. La hidrofilia de la membrana comenzó a aumentar después del tratamiento durante 10 minutos. Hubo un tiempo de transición entre 10 y 60 min, donde las zonas de la membrana tratada permanecieron relativamente hidrófobas (ángulo de contacto = 42°), mientras que las zonas a unos pocos milímetros de distancia recuperaron la hidrofilia (ángulo de contacto < 20°). Esta es la razón de las barras de error más grandes para los valores del ángulo de contacto a 15 y 30 minutos de tiempo de tratamiento con CSA. La máxima hidrofilia de la membrana se logró después de 1 h de tratamiento con CSA. El efecto de la temperatura de tratamiento con CSA sobre la hidrofilia de la membrana se muestra en la Tabla 2. Se trataron membranas de PANi-NMP-4MP con CSA 100 mM durante 1 h. Se recuperó la hidrofilia de la membrana a todas las temperaturas probadas.

Tabla 2

Temperatura de tratamiento (°C)	Ángulo de contacto (°)
10	18,8 ± 1,2
20	17,6 ± 1,0
50	18,4 ± 1,0

La Tabla 2 muestra los ángulos de contacto con el agua para membranas de PANi-NMP-4MP después de 1 h de post-tratamiento con CSA 100 mM a diferentes temperaturas.

(iii) Efecto del post-tratamiento con CSA sobre el comportamiento de la membrana de PANi

Se midió la permeabilidad al agua pura para membranas de PANi-NMP-4MP no tratadas y tratadas con CSA y se resume en la Tabla 3. Se informó previamente de una permeabilidad de la membrana al agua pura de $1050 \mu\text{m s}^{-1} \text{bar}^{-1}$ con un rechazo de BSA de 0% para una membrana con PANi al 18% en peso-NMP al 82% en peso que no contenía 4MP [12]. La permeabilidad de la membrana disminuye en 98% tras la adición de 4MP al 10% en peso a la disolución de polímero. El rechazo de la proteína BSA de la membrana PANi-NMP-4MP aumenta de 0% a 91%. El post-tratamiento de la membrana de PANi-NMP-4MP con CSA 100 mM durante 1 h a 50°C disminuye el rechazo de BSA en -15% con una ligera disminución en la permeabilidad.

Tabla 3

Membrana	Permeabilidad ($\mu\text{m s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)	Rechazo de BSA
PANi-NMP-4MP	$24,5 \pm 3,0$	$0,91 \pm 0,01$
PANi-NMP-4MP tratada con CSA	$20,3 \pm 4,4$	$0,74 \pm 0,03$

La Tabla 3 muestra la permeabilidad al agua pura de la membrana y el rechazo de BSA para la membrana no tratada y la membrana sometida a post-tratamiento con CSA.

(iv) Propiedades mecánicas y térmicas de la membrana de PANi

La tela de soporte no tejida y los espesores de membrana y los módulos de tracción se proporcionan en la Tabla 4. El tejido de soporte seco es aproximadamente 13% más delgado que la muestra húmeda. De las membranas de PANi, sólo la membrana de PANi-NMP no tratada mostró una disminución menor de espesor (7%). El post-tratamiento utilizando CSA 100 mM a 50°C no tuvo efecto sobre el espesor de la membrana. Ni las membranas de PANi-NMP-4MP tratadas con CSA, ni las no tratadas mostraron diferencia en el espesor húmedo/seco. La resistencia a la tracción aumenta añadiendo una capa de PANi al tejido de soporte. La membrana de PANi-NMP tiene aproximadamente el doble de resistencia a la rotura del soporte de material textil no tejido. El módulo de tracción disminuye en la membrana de PANi-NMP-4MP, pero es todavía mayor que el tejido de soporte. La membrana de PANi-NMP-4MP tratada con CSA tiene el módulo de tracción más grande. Esta tendencia es la misma para las membranas húmedas y secas, teniendo las membranas secas una mayor resistencia a la rotura.

Tabla 4

Muestra	Húmeda		Seca	
	Espesor (pm)	Módulo (MPa)	Espesor (pm)	Módulo (MPa)
Soporte no tejido	170 ± 1	243 ± 26	148 ± 5	294 ± 21
PANi-NMP	230 ± 9	434 ± 66	214 ± 17	723 ± 61
PANi-NMP-4MP	224 ± 9	360 ± 65	223 ± 1	561 ± 90
PANi-NMP-4MP tratada con CSA	222 ± 13	453 ± 98	220 ± 1	796 ± 28

La Tabla 4 muestra un soporte no tejido y espesores de membrana y módulos de tracción para condiciones de ensayo en húmedo y en seco.

Los resultados de TGA se proporcionan en la Fig. 3. Todas las muestras son térmicamente estables hasta 300-330°C antes de la descomposición. El soporte no tejido y la membrana de PANi-NMP dejaron ~15% en peso de residuos después de la descomposición, mientras que las membranas PANi-NMP-4MP y PANi-NMP-4MP tratadas con CSA dejaron ~35% en peso de residuos. Se observó pérdida de agua en todas las muestras antes de 300°C, y las muestras secas tienen < 0,3% en peso de agua.

(v) Propiedades químicas de la membrana de PANi

Se llevó a cabo el análisis espectroscópico infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en una membrana de PANi al 18% en peso-NMP al 82% en peso (PANi-NMP), una membrana de PANi al 18% en peso-NMP-10% en peso-4MP al 72% en peso (PANi-NMP-4MP), una membrana de PANi al 18% en peso-NMP 10% en peso-4MP al 72% en peso de tratada durante 1 h en CSA 100 mM a 50°C (PANi-NMP-4MP tratada con CSA), una membrana de PANi al 18% en peso-NMP al 10% en peso-4MP al 72% en peso de tratada con CSA que se trató adicionalmente con NH_4OH 100 mM durante 3 h a 50°C (PANi-NMP-4MP tratada con CSA+ NH_4OH) y CSA puro. Estos espectros se muestran en la Fig. 4. Se describen las ubicaciones de los picos de los carbonilos (C=O), anillos quinoides (Q) y anillos bencenoides (B). Este espectro coincide muy estrechamente con los descritos en estudios previos [27, 50-53]. El espectro para la membrana de PANi-NMP-4MP tratada con CSA exhibe un pico de aproximadamente 1740 cm^{-1} que puede

corresponder a la presencia del enlace C=O de CSA. Este pico es prominente en el espectro de CSA puro y disminuye en gran medida después del tratamiento con NH_4OH . Las localizaciones y razones de los picos quinoides a bencenoides para cada membrana se muestran en la Tabla 5. La razón de los picos quinoides (1587 cm^{-1}) a bencenoides (1495 cm^{-1}) (Q/B) para la membrana de PANi-NMP es 0,87, que coinciden con los valores de la razón Q/B encontrada por otros [27, 28]. La razón Q/B de la membrana de PANi-NMP-4MP disminuye a 0,52. No hay desplazamiento en el pico Q entre las membranas de PANi-NMP y PANi-NMP-4MP.

Tabla 5

Membrana	Núm. de Onda (cm^{-1})		Razón Q/B
	Q	B	
PANi-NMP	1587	1495	0,87
PANi-NMP-4MP	1588	1502	0,52
PANi-NMP-4MP tratada con CSA	1576	1496	0,43
PANi-NMP-4MP tratada con CSA+ NH_4OH	1591	1496	0,64

La Tabla 5 muestra las localizaciones de los picos de FTIR quinoide y bencenoide y las razones Q/B para las membranas de PANi.

Se realizaron experimentos de RMN ^1H para investigar adicionalmente la composición de las membranas de PANi antes y después de 1 h de tratamiento con CSA 100 mM a 50°C . Los espectros de RMN ^1H se muestran en la Fig. 5. Los espectros de NMP (a) y 4MP (b) se han incluido como referencia. El espectro de RMN de la membrana de PANi-NMP preparada sin 4MP (c) indica que la NMP se elimina completamente de la membrana durante el procedimiento de inversión de fases. Cuando se utiliza 4MP como inhibidor de gel en la disolución de polímero, algo de 4MP y NMP permanece en la membrana después del procedimiento de inversión de fases (d). Esto se muestra por el singlete a $\delta = 2,66\text{ ppm}$, que es indicativo de protones de N-CH_3 en NMP y el multiplete a $\delta = 0,91\text{--}0,81\text{ ppm}$ que se puede atribuir al protón unido al grupo metilo y el protón unido al anillo en la posición 4 del anillo de 6 miembros en 4MP. Tras el tratamiento con CSA 100 mM, se elimina una fracción de la NMP y 4MP de la membrana (e). Cuantitativamente, la cantidad de NMP y 4MP eliminada por tratamiento con CSA no puede interpretarse debido al incremento del número de señales en la región aromática cuando PANi está dopado con un ácido fuerte. Sin embargo, se observa que se elimina más NMP que 4MP mediante el post-tratamiento con CSA. Adicionalmente, el CSA permanece en la membrana después del tratamiento y lavado con agua DI, como se muestra por dos picos a $\delta = 1,01$ y $0,70\text{ ppm}$ que se pueden atribuir a los dos grupos metilo primarios en el CSA. El tratamiento con NH_4OH 100 mM (f) reduce los picos a $\delta = 1,01$ y $0,70\text{ ppm}$, pero aún se observan. Puesto que las muestras no se pudieron secar utilizando calor o vacío, todavía hay algo de agua residual en cada membrana.

(vi) Características de carga superficial de la membrana de PANi

La carga superficial de la membrana para las membranas de PANi-NMP, PANi-NMP-4MP y PANi-NMP-4MP tratadas con CSA se muestran en la Fig. 6. Las mediciones de corriente continua muestran que la adición de 4MP produce una membrana cargada más positivamente como se indica por un desplazamiento en el punto isoeléctrico de 4,5 a 5,8. La membrana de PANi-NMP tiene un potencial zeta de -50 mV a pH 7, mientras que las membranas de PANi-NMP-4MP tanto sin tratar como tratadas con CSA tienen potenciales zeta de -20 a -25 mV a pH 7. El post-tratamiento con CSA disminuye la magnitud del potencial zeta de la membrana.

(vii) Superficie de la membrana de PANi y morfología de la sección transversal

Las imágenes de SEM de la superficie y la sección transversal para las membranas de PANi-NMP, PANi-NMP-4MP y PANi-NMP-4MP tratadas con CSA se muestran en la Fig. 6. Las secciones transversales de SEM muestran que estas membranas tienen una estructura asimétrica con macrohuecos en forma de dedos. La adición de 4MP produce una membrana con menos espacio hueco en comparación con la membrana de PANi-NMP. El post-tratamiento con CSA no parece afectar a la estructura hueca de la membrana. La porosidad de la superficie de la membrana y el diámetro medio de poro se presentan en la Tabla 6. La porosidad superficial y el diámetro medio de poro se reducen tras la adición de 4MP. El post-tratamiento con CSA aumenta tanto la porosidad superficial como el diámetro de poro promedio.

Tabla 6

Membrana	ϵ	d_p (nm)
PANi-NMP	$2,8\% \pm 1,3\%$	$8,8 \pm 0,6$
PANi-NMP-4MP	$0,2\% \pm 0,1\%$	$5,0 \pm 0,6$
Tratado con PANi-NMP-4MP CSA	$0,4\% \pm 0,3\%$	$5,5 \pm 0,1$

La Tabla 6 muestra la porosidad superficial (ϵ) y diámetro medio de poro (d_p) de membranas de PANi determinadas mediante análisis de imágenes por SEM.

(c) *Discusión*

- 5 La adición de 4MP a una solución polimérica de PANi-NMP afecta a PANi más allá de la rotura de los enlaces de hidrógeno de PANi intercatenarios e intracatenarios. La fuerte alcalinidad ($pK_a = 11,3$) y el tamaño (7,29 Å) de 4MP son muy similares a los de la heptametenimina (HPMI), que tiene un $pK_a = 11,2$ y tamaño de 7,16 Å, respectivamente [28]. HPMI es un inhibidor de gel de PANi que se ha demostrado que reduce la estructura quinoide en PANi EB a bencenoide mediante sustitución de anillo [27]. La disminución de la razón Q/B mediante FTIR de 0,87 a 0,52 para
10 membranas moldeadas utilizando 4MP indica que puede haber alguna sustitución anular, sin embargo, la falta de desplazamiento del pico de Q puede mostrar que no hay unión covalente.

Los enlaces de hidrógeno PANi-4MP y la sustitución del anillo reducen la interacción entre el agua y los nitrógenos relativamente hidrófilos de la imina PANi. La presencia del anillo relativamente hidrófobo y el grupo metilo en 4MP, como se muestra en la Fig. 8, conduce a un aumento en la hidrofobia de la membrana de UF de PANi.

- 15 La hidrofilia de la membrana se recupera 1 h después del tratamiento utilizando CSA 100 mM y se mantiene después de 3 h más de tratamiento con NH_4OH 100 mM a 50°C. La reducción en el pico de FTIR a 1740 cm^{-1} después del tratamiento con NH_4OH (Fig. 4) junto con la reducción en los picos de RMN 1H a $\delta = 1,01$ y $0,70$ ppm en la Fig. 5f) muestran que se ha eliminado el exceso de CSA. Puede haber algo de CSA residual disuelto en el agua que queda en la membrana tratada con NH_4OH . La hidrofilia de la membrana no se recupera después de un post-tratamiento de
20 1 h utilizando NH_4OH 100 mM a 50°C, por lo tanto, este tratamiento con NH_4OH no contribuye a la hidrofilia de la membrana cuando se utiliza para eliminar el exceso de CSA. Aunque el mecanismo de hidrofilia es incierto, los autores de la presente invención creen que puede haber alguna interacción fuerte entre la 4MP unida a hidrógeno y el CSA que produce una membrana más hidrófila. El tratamiento con CSA puede eliminar la 4MP unida a hidrógeno, pero solo en la superficie de la membrana. Si el CSA fuera a eliminar 4MP solo en las superficies expuestas de una membrana de PANi-NMP-4MP debido a limitaciones físicas y/o de transferencia de masa, el RMN 1H no detectaría una
25 disminución apreciable de 4MP ya que las películas tratadas se disuelven en un disolvente para análisis y la masa de la membrana puede contener todavía 4MP. La FTIR es una técnica superficial y es más sensible a los cambios químicos en la superficie de la membrana. No se puede detectar la presencia o eliminación de 4MP de una membrana de PANi, quizás debido a la estructura química similar de 4MP y PANi. El tratamiento de PANi con un ácido protona la cadena principal de PANi y satura los nitrógenos de la imina con los que 4MP forma enlaces de hidrógeno. Asimismo, el ácido protona 4MP y elimina su capacidad para formar enlaces de hidrógeno con PANi. Se podría esperar que cualquier ácido liberara 4MP unida a hidrógeno. Los ácidos distintos de CSA son incapaces de restaurar la hidrofilia de la membrana. Se sabe que el CSA induce una conformación de espiral expandida en PANi, aumentando la
30 separación entre cadenas vecinas [54, 55]. Sin embargo, PANi está normalmente en una conformación fuertemente enrollada y los autores de la presente invención sospechan que HCl y H_2SO_4 son demasiado pequeños para expandir las cadenas de PANi lo suficiente como para crear el volumen libre necesario para la difusión hacia fuera de 4MP. La geometría relativamente bidimensional del ácido *p*-toluenosulfónico no promueve la expansión de la cadena y el ácido dodecibencenosulfónico es probablemente demasiado grande para encajar entre las cadenas de PANi.

- La introducción de 4MP produce una membrana menos porosa con poros más pequeños. La membrana resultante es
40 mucho menos permeable, pero tiene un rechazo de proteínas mucho mayor. La mayor porosidad y los poros más grandes observados en las membranas postratadas con CSA surgen potencialmente debido a la reorganización estructural de PANi provocada por el procedimiento de postratamiento tal como desenmarañamiento de polímeros o similares. La membrana resultante tiene un rechazo de BSA menor. Estos defectos se pueden minimizar diseñando un procedimiento de post-tratamiento más suave. Aunque se recupera la hidrofilia de la membrana de PANi, la carga
45 superficial de la membrana todavía se desplaza después del post-tratamiento con CSA. Esto indica de nuevo que puede haber 4MP fuertemente asociado que permanece en la superficie de la membrana incluso después del post-tratamiento con CSA.

- Se han formado membranas de ultrafiltración de polianilina pura con rechazo de proteínas mejorado con la ayuda de un agente inhibidor de gel, 4-metilpiperidina. Estas membranas, sin embargo, muestran una menor permeabilidad al
50 agua y una mayor hidrofobia cuando se comparan con las membranas de PANi elaboradas de NMP solamente. Se encontró que 4MP reduce la estructura del anillo quinoide de la esmeraldina base de PANi a la forma bencenoide mediante sustitución del anillo. La 4MP unida a hidrógeno y sustituida en el anillo aumentó la hidrofobia de la membrana de PANi al ocupar un sitio de nitrógeno de la imina relativamente hidrófilo y reemplazarlo por un anillo relativamente hidrófobo y un grupo metilo. Los post-tratamientos que utilizan soluciones ácidas indican que el ion canforsulfonato provoca que PANi adopte una conformación de espiral más expandida que permite que la 4MP unida
55 a hidrógeno se difunda fuera de la membrana. La eliminación de esta fracción de 4MP permitió que las membranas de ultrafiltración de polianilina recuperaran su hidrofilia. La adaptación de las propiedades de la membrana mediante una etapa de post-tratamiento simple tiene implicaciones para extender el intervalo de rendimiento de separación para membranas basadas en PANi.

La Figura 9 muestra una imagen de SEM de una membrana de PANi-NMP que se fabricó sin un agente inhibidor de gel. Esta membrana presenta varios defectos (fisuras). La Figura 10 es una imagen de SEM de una membrana de PANi-NMP que se fabricó con un agente inhibidor de gel (4-MP). Esta membrana no presenta defectos.

b. Ejemplo 2

5 (a) Medición de los ángulos de contacto de líquidos polares y apolares en membranas poliméricas

Las tensiones superficiales de las células microbianas se determinaron a partir de los ángulos de contacto mediante gota sésil (VCA-1000, AST Products Inc., Billerica, MA) de agua desionizada, etilenglicol, glicerol y diyodometano en céspedes microbianos filtrados en papeles de filtro Whatman de 0,1 μm como se describe en otra parte (G. A. Burks, et al., Langmuir 2003, 19, 2366-2371). Las partículas coloidales (sílice, alúmina y látex modificado con carboxilo) eran de una fuente publicada previamente (J. A. Brant et al., Journal of Membrane Science 2004, 241, 235-248). Se determinaron las tensiones superficiales de las membranas de polianilina y polianilina postratada midiendo los ángulos de contacto mediante gota sésil de agua desionizada, etilenglicol, glicerol y diyodometano en muestras de membrana montadas en portaobjetos de vidrio con cinta de doble cara. Se midieron al menos doce ángulos de contacto en equilibrio para cada muestra obtenida directamente para este estudio, donde el ángulo en equilibrio se determinó a partir de la media de los ángulos derecho e izquierdo. Los valores más altos y más bajos se descartaron antes de tomar la media y la desviación típica. Los ángulos de contacto y las tensiones superficiales correspondientes de otros materiales de membrana se obtuvieron de un estudio publicado previamente. (E.R. Cornelissen, et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1998, 138, 283-289)

Los ángulos de contacto medidos de PANi y PANi post-tratada con CSA ("PANi-CSA") se muestran en la Tabla 7 junto con los materiales de membrana polimérica comerciales más populares que incluyen: acetato de celulosa (CA), poliacrilonitrilo (PAN), policarbonato (PC), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), polipropileno (PP), polisulfona (PSf), politerfloroetileno (PTFE) y fluoruro de polivinilideno (PVDF). Los ángulos de contacto medidos se miden todos mediante el método de gota sésil y, por lo tanto, son directamente comparables. En el caso de ángulos de contacto con el agua, las membranas de PANi exhiben ángulos de contacto similares a los de las membranas de CA y PAN, mientras que las membranas de PANi-CSA producen un ángulo de contacto claramente menor que generalmente se correlaciona con materiales de membrana más hidrófilos y resistentes al ensuciamiento.

TABLA 7 - Ángulos de contacto medidos (grados) de los líquidos de sonda en las membranas

Polímeros	θ_{agua}	θ_{polar}^*	$\theta_{\text{apolar}}^{**}$
CA	59 $\pm$ 3	54 $\pm$ 3	26 $\pm$ 2
PAN	57 $\pm$ 3	49 $\pm$ 4	6 $\pm$ 1
PC	78 $\pm$ 1	66 $\pm$ 2	12 $\pm$ 1
PEI	79 $\pm$ 2	63 $\pm$ 2	8 $\pm$ 1
PES	92 $\pm$ 2	68 $\pm$ 5	13 $\pm$ 2
PP	94 $\pm$ 2	83 $\pm$ 3	42 $\pm$ 1
PSf	82 $\pm$ 2	67 $\pm$ 4	14 $\pm$ 7
PTFE	117 $\pm$ 2	112 $\pm$ 2	93 $\pm$ 2
PVDF	92 $\pm$ 2	104 $\pm$ 3	29 $\pm$ 2
PANi	57 $\pm$ 5	36 $\pm$ 3	35 $\pm$ 3
PANi-CSA	41 $\pm$ 2	19 $\pm$ 2	36 $\pm$ 1

* etilenglicol utilizado aquí; glicerol utilizado por Cornelissen et al.
 **Diyodometano utilizado aquí; a-bromonaftaleno utilizado por Cornelissen et al.

Los componentes de tensión superficial del líquido sonda para el ángulo de contacto (Tabla 8) se utilizan para extraer los componentes de tensión superficial de los materiales ensuciantes (Tabla 9) y los materiales de membrana (Tabla 10). Lo que se puede deducir es que el PP, PVDF y PTFE son prácticamente apolares y decididamente tienen menos energía que todos los demás materiales. Los materiales de PANi exhiben tensiones superficiales totales similares a las de los materiales de CA y PAN, pero decididamente una menor funcionalidad como aceptor de electrones y una mayor funcionalidad como donador de electrones. En general, se ha observado que a medida que los materiales se aproximan a la funcionalidad donadora o aceptora monopolar de electrones parecen más hidrófilos y resistentes al ensuciamiento; esto es bien aceptado para superficies funcionalizadas con polietilenglicol (PEG).

Tabla 8 - Componentes de tensión superficial de líquidos sonda

Líquidos	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Agua	21,8	25,5	25,5	72,8
Glicerol	34,0	3,9	57,4	64,0
Etilenglicol	29,0	1,9	47,0	48,0
Diyodometano	50,8	0,0	0,0	50,8
α -Bromonaftaleno	44,4	0,0	0,0	44,4

Tabla 9 - Componentes de tensión superficial de los agentes de ensuciamiento modelo

Agentes de ensuciamiento	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
HSA	26,8	6,3	50,6	62,5
PEG	43,0	0,0	64,0	43,0
Hexadecano	27,5	0,0	0,0	27,5
Partículas de sílice (100 nm)	34,3	1,0	31,7	45,8
Alúmina (300 nm)	42,9	3,7	19,6	59,9
Látex modificado con carboxilo	37,5	0,6	5,3	41,0
<i>E. coli</i>	39,1	0,6	59,0	50,9
<i>S. cerevisiae</i>	14,2	0,5	44,4	23,8
<i>P. putida</i>	25,4	0,0	39,5	26,3

5

Tabla 10 - Componentes de tensión interfacial calculados de los diferentes polímeros

Polímeros de membrana	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
CA	40,0	0,5	19,0	46,2
PAN	44,0	0,6	19,0	50,8
PC	44,0	0,1	5,8	45,5
PEI	44,0	0,3	3,9	46,2
PES	43,0	0,5	0,1	43,4
PP	34,0	0,0	1,7	34,0
PSf	43,0	0,2	3,1	44,6
PTFE	10,0	0,0	0,9	10,0
PVDF	40,0	0,0	0,1	40,0
PANi no tratada	41,9	0,1	24,6	44,2
PANi tratada con CSA	41,6	0,3	38,1	47,8

Lo que queda claro a partir de los datos de energía libre de cohesión (Figura 11) es que prácticamente todas las membranas poliméricas parecen "hidrófobas" según su energía libre negativa de cohesión; una excepción es la membrana de PANi tratada con CSA que presenta una energía libre de cohesión significativamente positiva. Por lo tanto, una membrana PANi-CSA puede considerarse que es realmente "hidrófila". De manera similar, la energía libre de los datos de adhesión (Figura 12) indica que la membrana de PANi está junto con las membranas de PAN y CA entre los materiales más resistentes al ensuciamiento disponibles, pero la membrana de PANi-CSA es incluso más resistente al ensuciamiento.

10

Referencias

- [1] S. Virji, R. Kojima, J.D. Fowler, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Polyaniline nanofiber-metal salt composite materials for arsine detection, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 3056-3061.
- 5 [2] L. Al-Mashat, K. Shin, K. Kalantar-zadeh, J.D. Plessis, S.H. Han, R.W. Kojima, R.B. Kaner, D. Li, X. Gou, S.J. Ippolito, W. Wlodarski, Graphene/polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing, *J. Phys. Chem. B.*, 114 (2010) 16168-16173.
- [3] Y. Liao, C. Zhang, Y. Zhang, V. Strong, J. Tang, X.-G. Li, K. Kalantar-zadeh, E.M.V. Hoek, K.L. Wang, R.B. Kaner, Carbon nanotube/polyaniline composite nanofibers: Facile synthesis and chemosensors, *Nano Lett.*, 11 (2011) 954-959.
- 10 [4] J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, Insitu determination of gravimetric and volumetric charge-densities of battery electrodes - polyaniline in aqueous and nonaqueous electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2727-2736.
- [5] J. Joo, A.J. Epstein, Electromagnetic-radiation shielding by intrinsically conducting polymers, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 2278-2280.
- [6] D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, Shielding of electromagnetic-interference using polyaniline, *Synth. Met.*, 59 (1993) 267-272.
- 15 [7] J. Alam, U. Riaz, S. Ahmad, Development of nanostructured polyaniline dispersed smart anticorrosive composite coatings, *Polym. Adv. Technol.*, 19 (2008) 882-888.
- [8] W.K. Lu, R.L. Elsenbaumer, B. Wessling, Corrosion protection of mild-steel by coatings containing polyaniline, *Synth. Met.*, 71 (1995) 2163-2166.
- [9] B. Yao, G.C. Wang, J.K. Ye, X.W. Li, Corrosion inhibition of carbon steel by polyaniline nanofibers, *Mat. Lett.*, 62 (2008) 1775-1778.
- 20 [10] Z.F. Fan, Z. Wang, M.R. Duan, J.X. Wang, S.C. Wang, Preparation and characterization of polyaniline/polysulfone nanocomposite ultrafiltration membrane, *J. Membr. Sci.*, 310 (2008) 402-408.
- [11] Z.F. Fan, Z. Wang, N. Sun, J.X. Wang, S.C. Wang, Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers, *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 363-371.
- 25 [12] G.R. Guillen, T.P. Farrell, R.B. Kaner, E.M.V. Hoek, Pore-structure, hydrophilicity, and particle filtration characteristics of polyaniline-polysulfone ultrafiltration membranes, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 4621-4628.
- [13] M. Angelopoulos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A.J. Epstein, Polyaniline - Solutions, films and oxidation-state, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160 (1988) 151-163.
- [14] C.C. Han, R.C. Jeng, Concurrent reduction and modification of polyaniline emeraldine base with pyrrolidine and other nucleophiles, *Chem. Commun.*, 6 (1997) 553-554.
- 30 [15] D.L. Yang, B.R. Mattes, Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives: A rheological investigation of solutions, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 40 (2002) 2702-2713.
- [16] J. Stejskal, P. Kratochvil, N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, Polyaniline dispersions - Preparation of spherical-particles and their light-scattering characterization, *Polymer*, 33 (1992) 4857-4858.
- 35 [17] Y.H. Liao, T.K. Kwei, K. Levon, Investigation of the aggregation phenomenon of polyaniline in dilute-solutions, *Macromol. Chem. Physic.*, 196 (1995) 3107-3116.
- [18] M. Angelopoulos, Y.H. Liao, B. Furman, T. Graham, LiCl induced morphological changes in polyaniline base and their effect on the electronic properties of the doped form, *Macromolecules*, 29 (1996) 3046-3049.
- [19] O. Oka, S. Morita, K. Yoshino, Gel characteristics of polyaniline and its anomalous doping effect, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 (1990) L679-L682.
- 40 [20] E.J. Oh, Y. Min, J.M. Wiesinger, S.K. Manohar, E.M. Scherr, P.J. Prest, A.G. Macdiarmid, Polyaniline: Dependency of selected properties on molecular weight, *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 977-982.
- [21] K. Tzou, R.V. Gregory, Mechanically strong, flexible highly conducting polyaniline structures formed from polyaniline gels, *Synth. Met.*, 55 (1993) 983-988.
- 45 [22] B.R. Mattes, H.L. Wang, D. Yang, Y.T. Zhu, W.R. Blumenthal, M.F. Hundley, Formation of conductive polyaniline fibers derived from highly concentrated emeraldine base solutions, *Synth. Met.*, 84 (1997) 45-49.
- [23] H.L. Wang, B.R. Mattes, Permeable polyaniline articles for gas separation, in, US Patent No. 6,797,325 B2, 2004.

- [24] B.R. Mattes, H.L. Wang, D. Yang, Electrically conductive polyaniline fibers prepared by wet-dry spinning techniques, *ANTEC*, (1997) 1463-1467.
- [25] H.L. Wang, R.J. Romero, B.R. Mattes, Y.T. Zhu, M.J. Winokur, Effect of processing conditions on the properties of high molecular weight conductive polyaniline fiber, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 38 (2000) 194-204.
- 5 [26] D. Yang, B.R. Mattes, Investigation of gel inhibitor assisted dissolution of polyaniline: A case study for emeraldine base, 2-methyl-aziridine, and N-methyl-pyrrolidone, *Synth. Met.*, 101 (1999) 746-749.
- [27] D.L. Yang, B.R. Mattes, Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives B - characterization of solutions and thin films, *Synth. Met.*, 129 (2002) 249-260.
- 10 [28] D.L. Yang, G. Zuccarello, B.R. Mattes, Physical stabilization or chemical degradation of concentrated solutions of polyaniline emeraldine base containing secondary amine additives, *Macromolecules*, 35 (2002) 5304-5313.
- [29] L.W. Shacklette, R.H. Baughman, Defect generation and charge transport in polyaniline, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 189 (1990) 193-212.
- [30] D. Yang, The dissolution of high molecular weight polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amines: Thermodynamics and characterization, in, University of California, Los Angeles, 1999.
- 15 [31] T.L. Young, M.P. Espe, D. Yang, B.R. Mattes, Application of solid-state NMR to characterize the interaction of gel inhibitors with emeraldine base polyaniline, *Macromolecules*, 35 (2002) 5565-5569.
- [32] M. Ulbricht, G. Belfort, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. 2. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone, *J. Membr. Sci.*, 111 (1996) 193-215.
- 20 [33] A. Nabe, E. Staude, G. Belfort, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions, *J. Membr. Sci.*, 133 (1997) 57-72.
- [34] S.S. Madaeni, A.G. Fane, D.E. Wiley, Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge, *J. Chem. Technol. Biot.*, 74 (1999) 539-543.
- [35] J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling, *J. Membr. Sci.*, 156 (1999) 223-240.
- 25 [36] J.A. Koehler, M. Ulbricht, G. Belfort, Intermolecular forces between a protein and a hydrophilic modified polysulfone film with relevance to filtration, *Langmuir*, 16 (2000) 10419-10427.
- [37] M. Taniguchi, G. Belfort, Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: Varying monomer type, *J. Membr. Sci.*, 231 (2004) 147-157.
- 30 [38] S. Kang, E.M.V. Hoek, H. Choi, H. Shin, Effect of membrane surface properties during the fast evaluation of cell attachment, *Separ. Sci. Technol.*, 41 (2006) 1475-1487.
- [39] S. Kim, E.M.V. Hoek, Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 202 (2007) 333-342.
- [40] S. Lee, S. Kim, J. Cho, E.M.V. Hoek, Natural organic matter fouling due to foulant-membrane physicochemical interactions, *Desalination*, 202 (2007) 377-384.
- 35 [41] E.K. Lee, V. Chen, A.G. Fane, Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration - effect of membranes and operation modes, *Desalination*, 218 (2008) 257-270.
- [42] X. Jin, X. Huang, E.M.V. Hoek, Role of specific ion interactions in seawater RO membrane fouling by alginic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 3580-3587.
- 40 [43] A. Rahimpour, S.S. Madaeni, S. Zereshti, Y. Mansourpanah, Preparation and characterization of modified nanoporous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 7455-7461.
- [44] S.S. Madaeni, N. Ghaemi, A. Alizadeh, M. Joshaghani, Influence of photo-induced superhydrophilicity of titanium dioxide nanoparticles on the anti-fouling performance of ultrafiltration membranes, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 6175-6180.
- [45] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011) 3798-3817.
- 45 [46] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, second ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003.
- [47] N.O. Becht, D.J. Malik, E.S. Tarleton, Evaluation and comparison of protein ultrafiltration test results: Dead-end

stirred cell compared with a cross-flow system, *Sep. Purif. Technol.*, 62 (2008) 228-239.

[48] S.T. Kang, A. Subramani, E.M.V. Hoek, M.A. Deshusses, M.R. Matsumoto, Direct observation of biofouling in cross-flow microfiltration: Mechanisms of deposition and release, *J. Membr. Sci.*, 244 (2004) 151-165.

5 [49] R.D. Shannon, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A.*, 32 (1976) 751-767.

[50] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Merrill, Chpt. 3 - Infrared Spectroscopy, in: *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991, pp. 91-164.

[51] J.S. Tang, X.B. Jing, B.C. Wang, F.S. Wang, Infrared-spectra of soluble polyaniline, *Synth. Met.*, 24 (1988) 231-238.

10 [52] I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, Vibrational-spectra and structure of polyaniline and related-compounds, *Synth. Met.*, 29 (1989) E303-E312.

[53] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, Vibrational analysis of polyaniline - A comparative-study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B.*, 50 (1994) 12496-12508.

[54] Y. Wang, H.D. Tran, L. Liao, X. Duan, R.B. Kaner, Nanoscale morphology, dimensional control, and electrical properties of oligoanilines, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 10365-10373.

15 [55] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.*, 69 (1995) 85-92.

[56] B. Massoumi, H. Aghili, A. Entezami, Investigation of electrochemical copolymerization of 1-naphthylamineaniline in the presence of various organic sulfonic acids, *J. Chin. Chem. Soc.-Taip.*, 56 (2009) 741-747.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar la hidrofilia de la membrana que comprende las etapas de:

a) proporcionar una membrana que comprende polianilina, un derivado de polianilina, o copolímero de los mismos y uno o más agentes inhibidores de gel; y

5 b) tratar la membrana con uno o más agentes de restauración de la hidrofilia, aumentando de este modo la hidrofilia de la membrana,

en donde el tratamiento comprende poner en contacto la membrana con el agente de restauración de la hidrofilia durante al menos 15 minutos,

10 los uno o más agentes inhibidores de gel comprenden 4-metilpiperidina, n-butilamina, 2,5-dimetil-3-pirrolina, 3,3-dimetilpiperidina, diisopropilamina, hexametenimina, N-etilbencilamina, piperazina, 2,6-dimetilmorfolina, piperidina, dibutilamina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, trietilamina o dietilnicotinamida, o una combinación de los mismos,

los uno o más agentes de restauración de la hidrofilia comprenden ácido (+/-) alcanfor-10-sulfónico, tal como ácido (-) alcanfor-10-sulfónico o ácido (+) alcanfor-10-sulfónico, o una combinación de los mismos, y

15 en donde la membrana tiene un mayor valor de ΔG_{131}^{IF} y/o ΔG_{132}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 o 100 mJ/m² después del tratamiento.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento comprende filtrar a través de la membrana uno o más agentes de restauración de la hidrofilia.

20 3. El método de la reivindicación 2, en donde la filtración comprende filtrar los uno o más agentes de restauración de la hidrofilia durante al menos 60 min.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} después del tratamiento.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{131}^{IF} de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30 o 50 mJ/m² después del tratamiento.

25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} después del tratamiento.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la membrana tiene un valor positivo de ΔG_{132}^{IF} medido frente a sílice, polietilenglicol (PEG), albúmina de suero humano (HSA), hexadecano, *E. coli*, *S. cerevisiae*, y *P. putida* después del tratamiento.

30

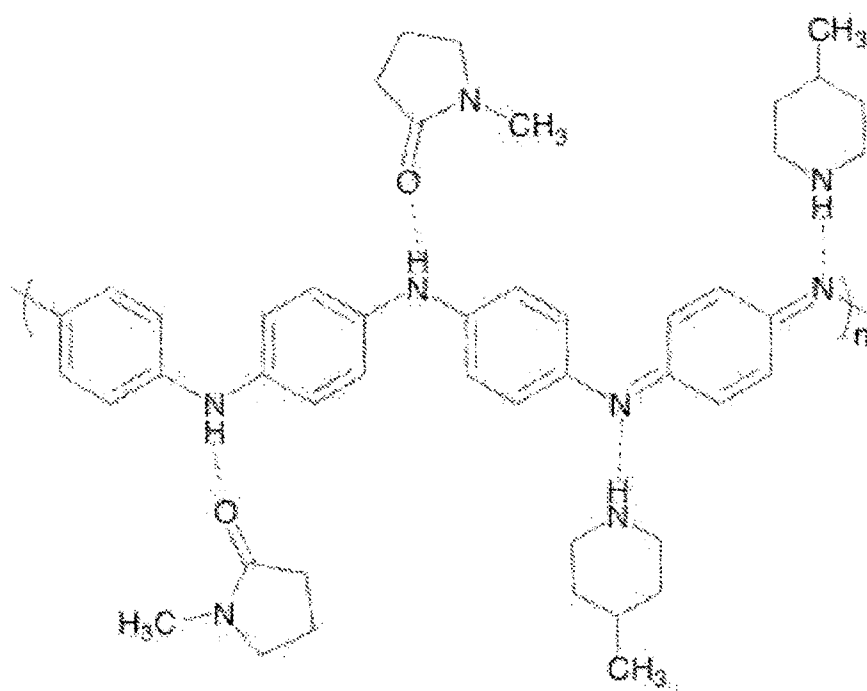


FIG 1.

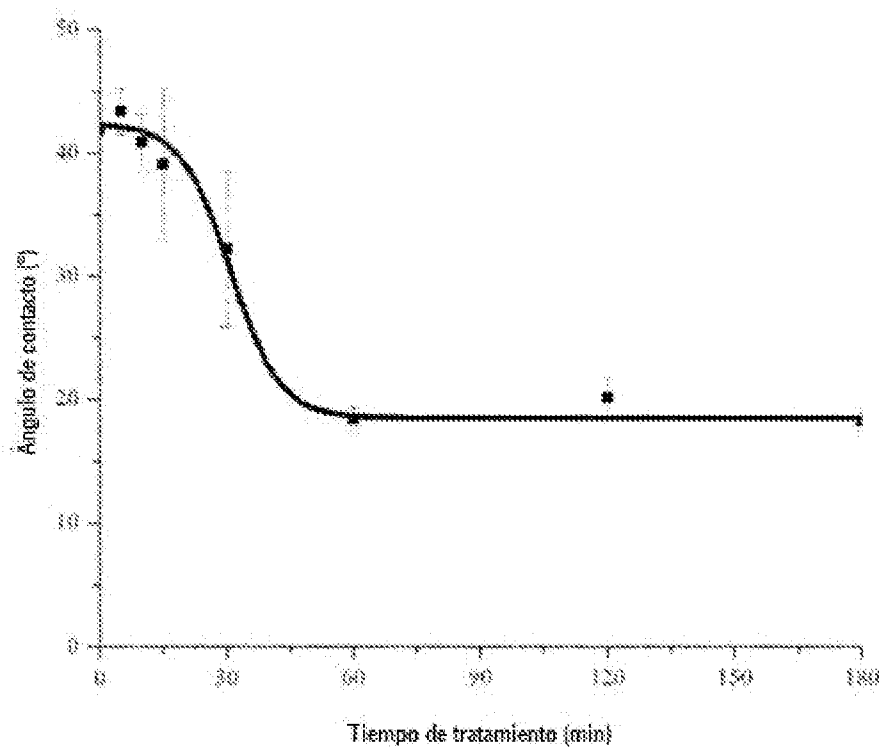


FIG. 2

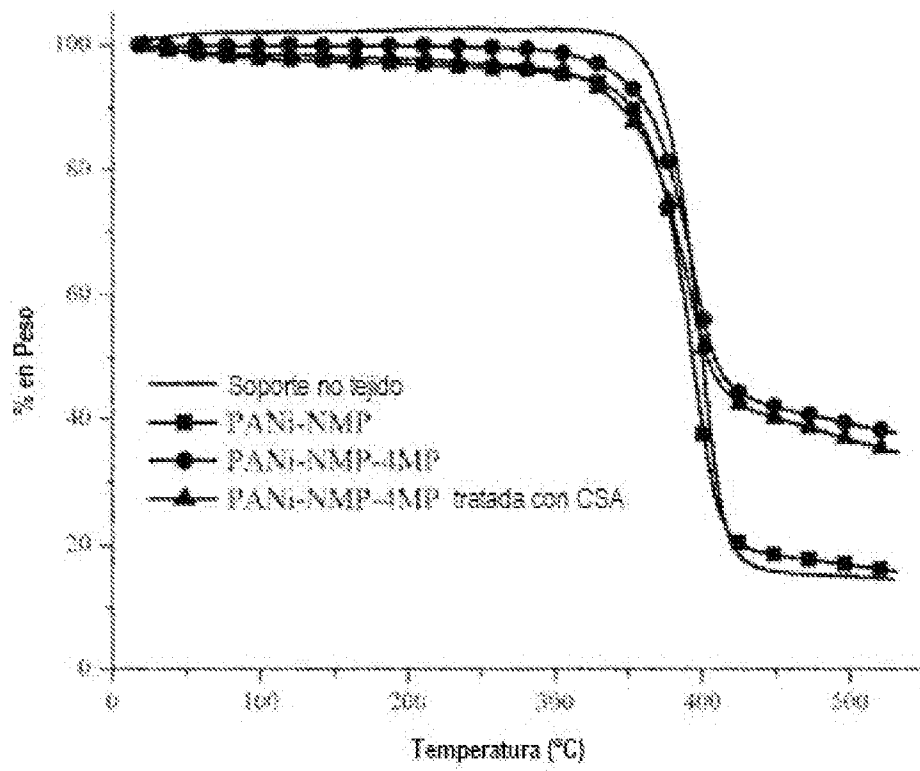


FIG. 3

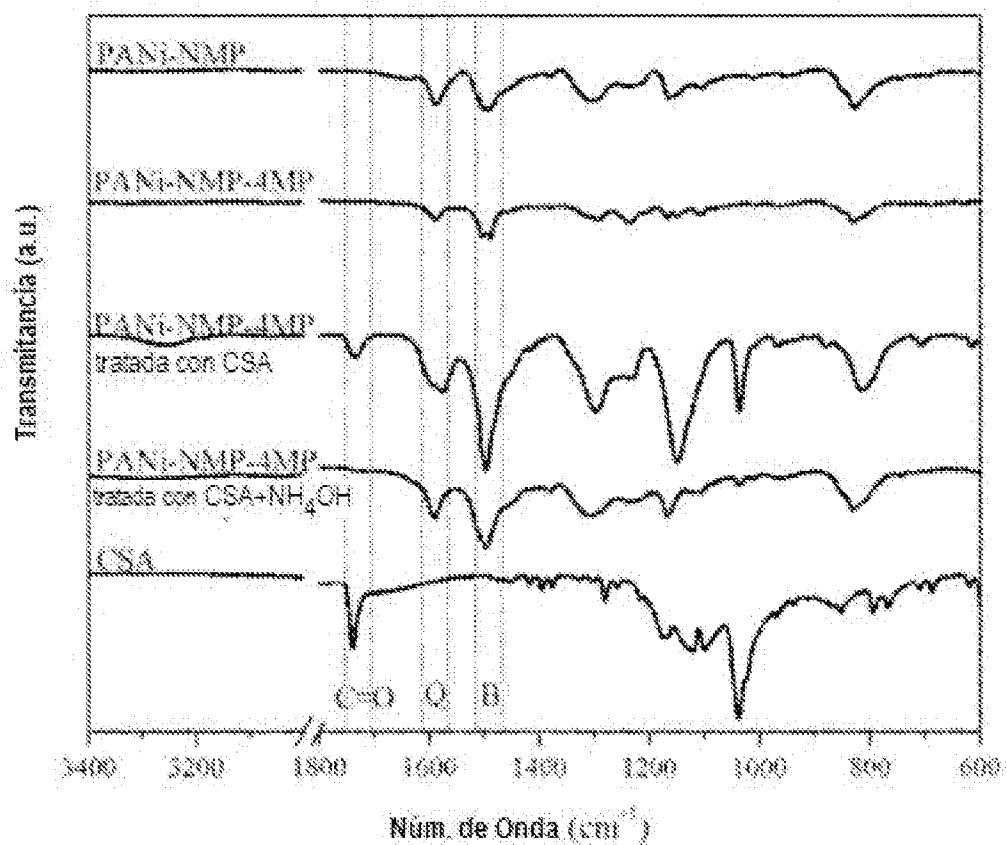


FIG 4



FIG.5

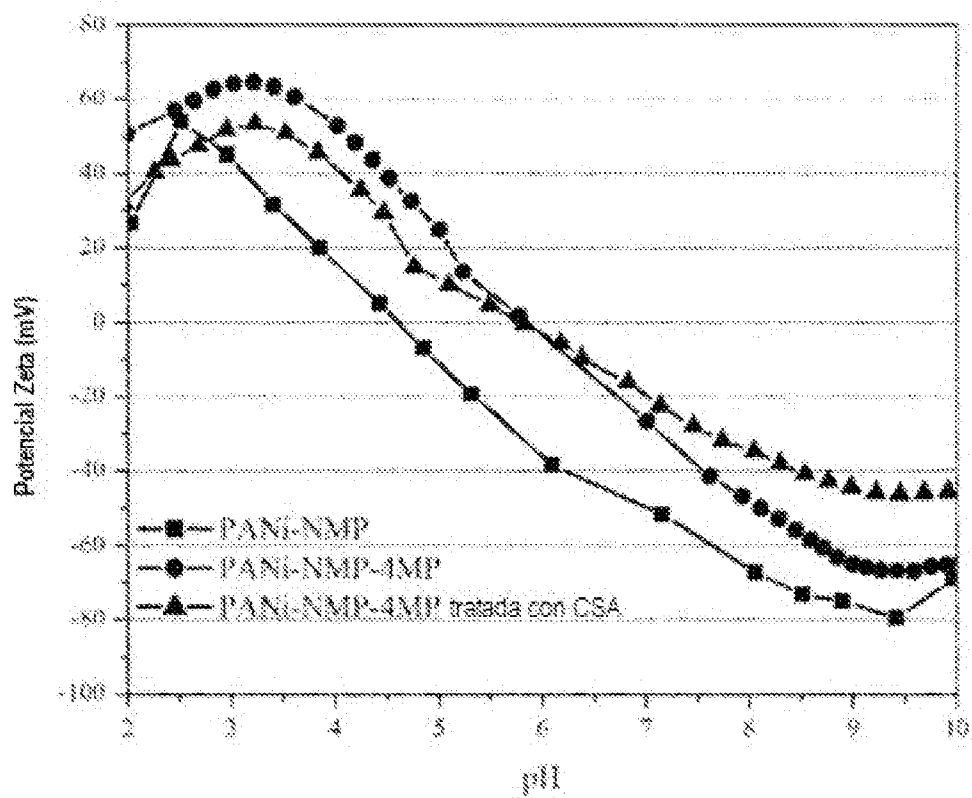


FIG 6

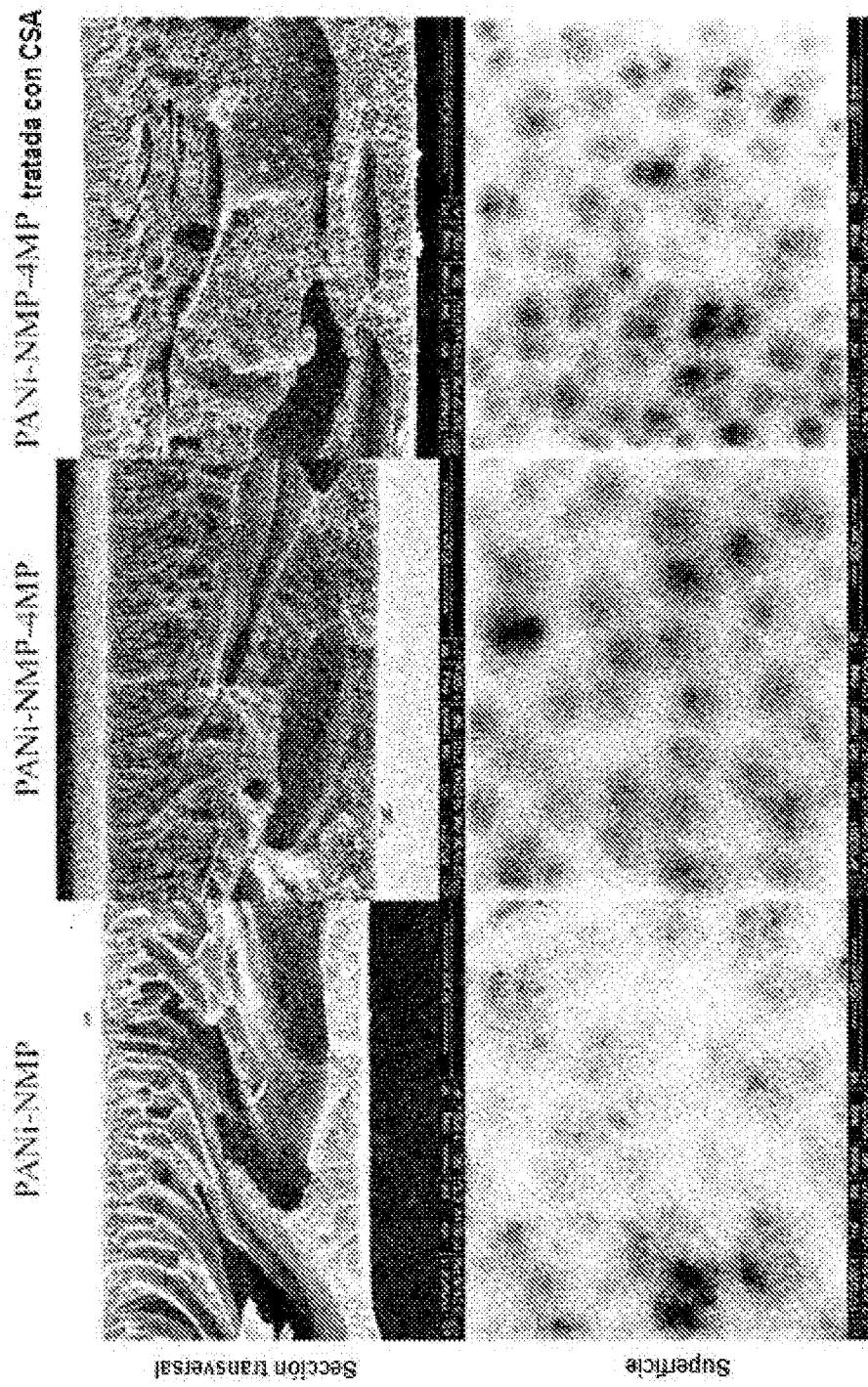


FIG.7

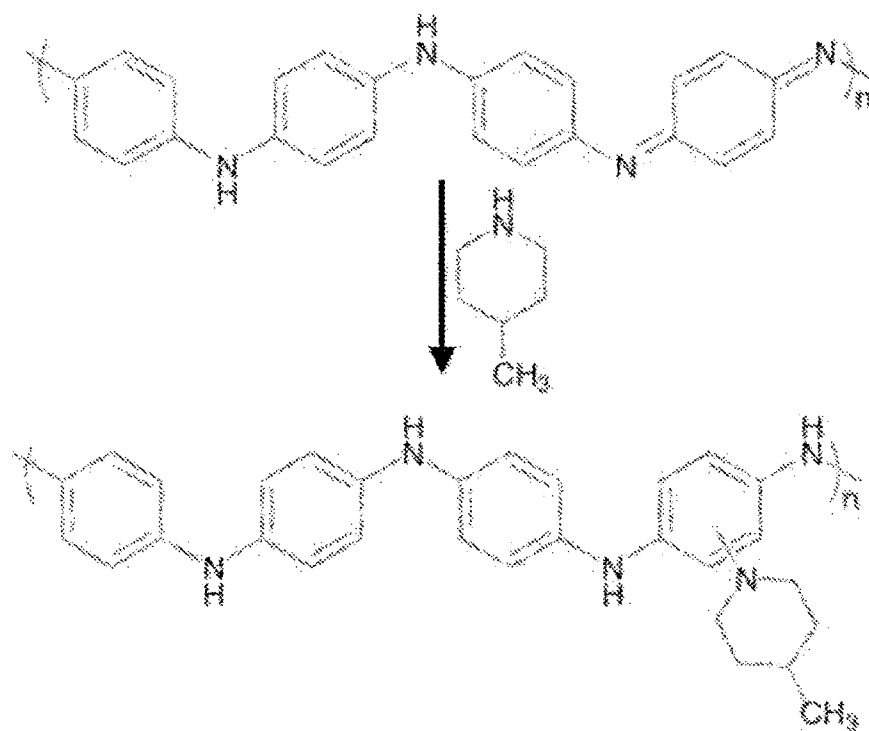


FIG 8

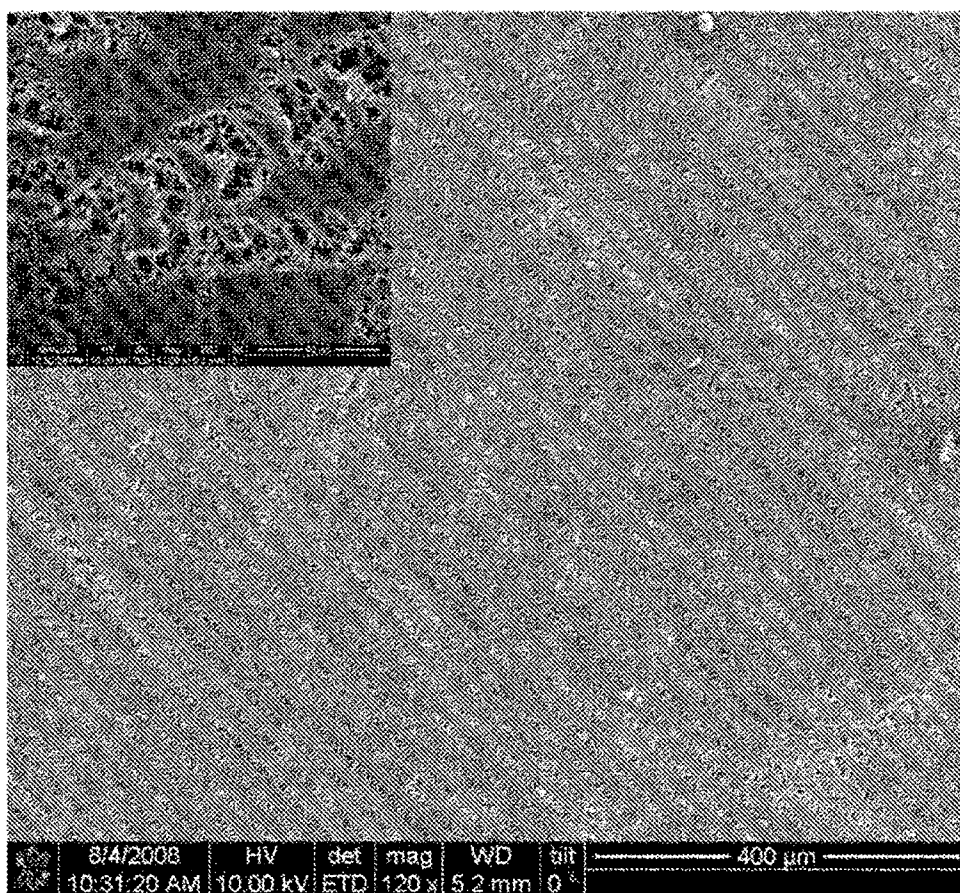


FIG. 9

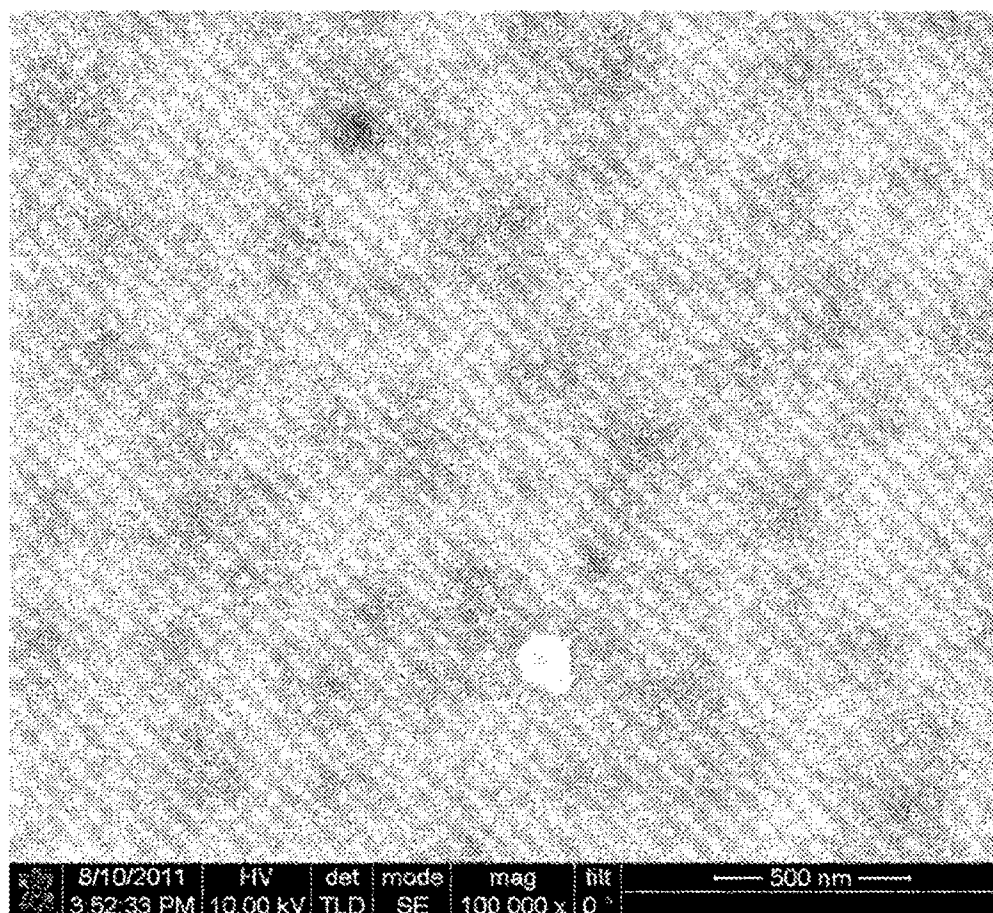


FIG. 10

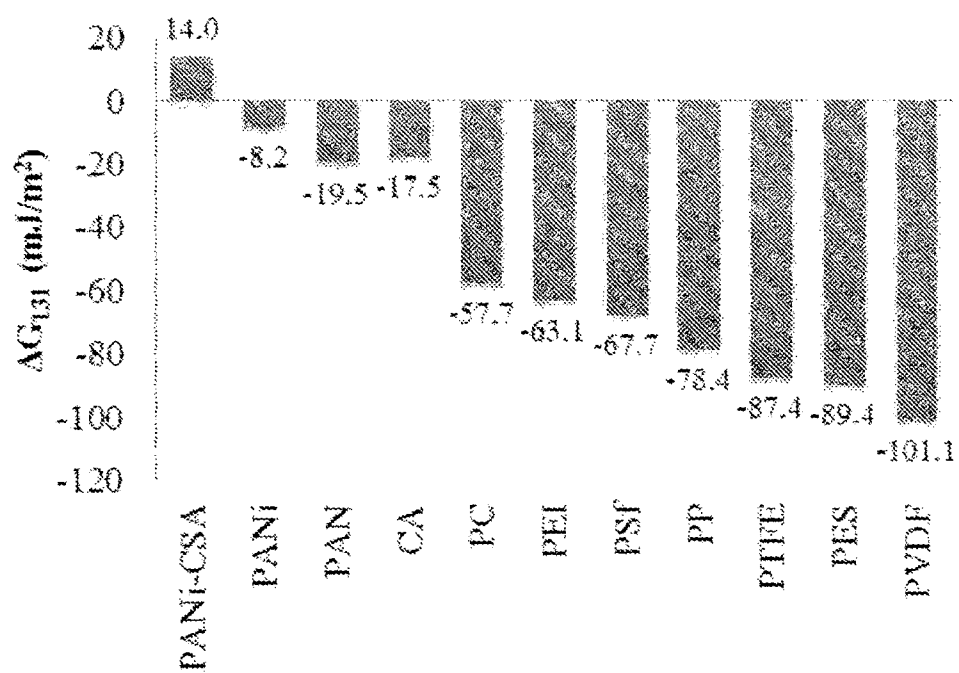


FIG 11

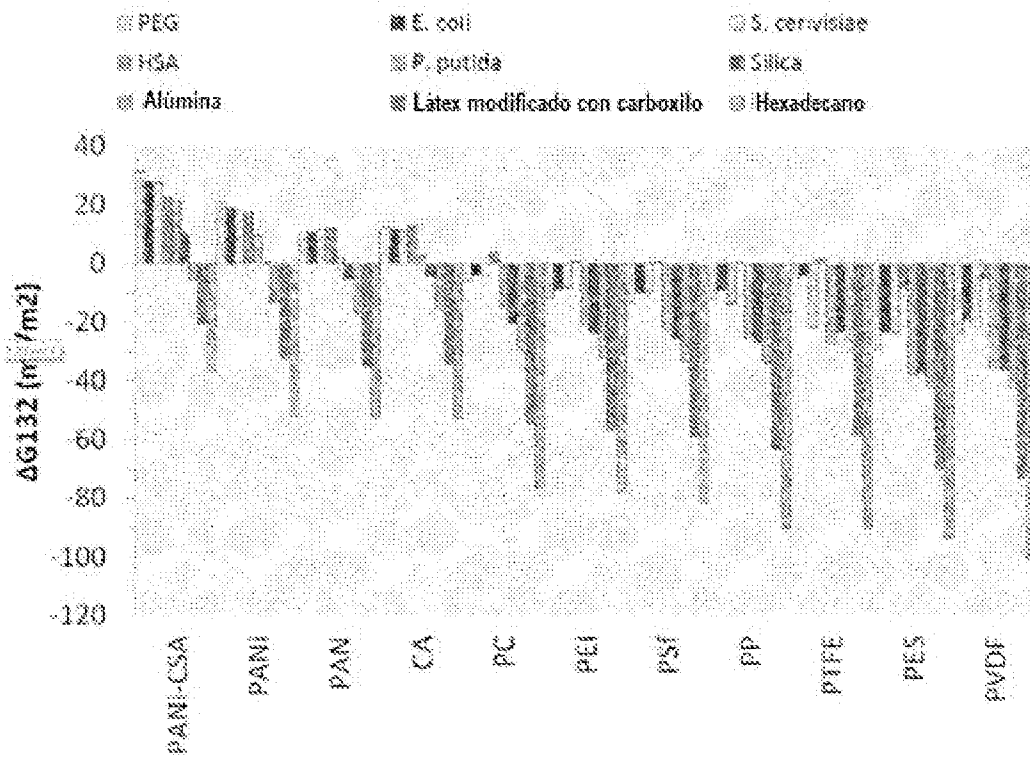


FIG 12