

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 143**

21 Número de solicitud: 201631713

51 Int. Cl.:

A62D 3/35	(2007.01)	B01D 53/46	(2006.01)
C01G 25/00	(2006.01)	B01D 53/86	(2006.01)
C01F 5/14	(2006.01)	B01D 53/34	(2006.01)
C01D 15/00	(2006.01)	A62D 9/00	(2006.01)
C07C 31/12	(2006.01)		
A62B 7/10	(2006.01)		
A62B 18/02	(2006.01)		

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

29.12.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.07.2018

Fecha de concesión:

16.05.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

23.05.2019

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070865

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE GRANADA (47.7%)
HOSPITAL REAL. AVDA. DEL HOSPICIO S/N
18071 GRANADA (Granada) ES y
MINISTERIO DE DEFENSA (52.3%)

72 Inventor/es:

RODRIGUEZ NAVARRO, Jorge Andrés;
BAREA MARTÍNEZ, Elisa;
LÓPEZ MAYA, Elena;
RODRÍGUEZ MALDONADO, Carmen y
GIL SAN MILLÁN, Rodrigo

54 Título: **ADSORBENTES AUTOLIMPIABLES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES TÓXICOS**

ES 2 677 143 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 677 143**

21 Número de solicitud: 201631713

57 Resumen:

Adsorbentes autolimpiables de compuestos orgánicos volátiles tóxicos.

La invención describe un material adsorbente que comprende un catalizador activo en degradación hidrolítica de contaminantes basado en hidróxido de zirconio dopado con compuestos de litio y/o magnesio de naturaleza básica, que no son tóxicos ni corrosivos y presentan propiedades autolimpiables siendo capaz de descontaminar aire, agua o superficies contaminadas con un agente de guerra química o insecticida o un compuesto análogo.

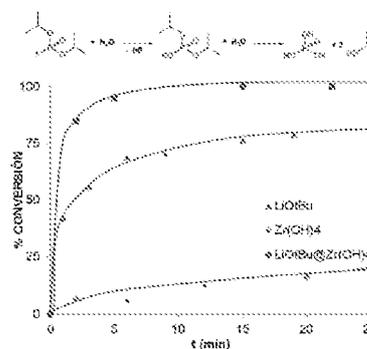


Figura 2

ES 2 677 143 B1

DESCRIPCIÓN

**ADSORBENTES AUTOLIMPIABLES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
TÓXICOS****SECTOR DE LA TÉCNICA**

5 La presente invención se enmarca en el campo de los adsorbentes químicos, más concretamente en el de los adsorbentes con propiedades detoxificantes. El principal campo de aplicación de la invención es la descontaminación de aire, agua y superficies contaminadas con compuestos químicos de alta toxicidad, incluyendo agentes de guerra química, productos químicos industriales, insecticidas y similares.

10 ESTADO DE LA TÉCNICACompuestos orgánicos volátiles (COVs)

Uno de los peligros a los que se enfrenta nuestra sociedad es a la exposición a sustancias químicas extremadamente tóxicas que supongan un riesgo importante para la salud y el medioambiente. Uno de los grupos de contaminantes más nocivos son los

15 compuestos orgánicos volátiles (COVs). La Unión Europea los define como sustancias químicas con una presión de vapor mayor de 10 Pa a 293 K y que pueden dar lugar a importantes efectos perjudiciales para la salud (carcinogénesis, teratogénesis y mutagénesis). Los COVs están presentes en el aire interior y exterior, así como en

20 aguas y suelos como consecuencia de las emisiones de las industrias de procesos químicos, construcción de materiales, cosméticos, pesticidas, detergentes, etc. Por otra parte, a pesar de que la Convención sobre Armas Químicas de 1997 ilegaliza la producción, almacenaje y uso de agentes de guerra química, por desgracia, estos siguen utilizándose y/o son susceptibles de su empleo por agentes terroristas. Situaciones como ésta ponen de manifiesto la necesidad de desarrollar tecnologías de

25 purificación de aire, agua y superficies contaminadas que sean eficientes frente a compuestos de alta toxicidad. Algunos de los agentes de Guerra química más comunes son bis(2-cloroetil)sulfuro (HD, iverita o gas mostaza), pinacolilmetilfluorofosfonato (GD o Somán), Tabún (GA), y O-etil-S-(2-diisopropilamino)etilmetilfosfonotioato (VX) así como análogos de los mismos. Se trata de COVs que son tóxicos tanto por inhalación

30 como en contacto con la piel y mucosas. En el caso de los agentes nerviosos su actividad se debe a la labilidad de los enlaces P-X (X= F, O, Cl, S) de los compuestos organofosforados. El comportamiento de X como grupo saliente da lugar al anclaje irreversible del residuo organofosforado al centro activo la enzima acetilcolina esterasa inhibiendo su actividad. Dicha inhibición da lugar al bloqueo de la transmisión de

35 impulsos nerviosos provocando la muerte por parada cardiorrespiratoria.

Algunos insecticidas tales como fenamifos (etil-3-metil-4-(metiltio)fenil(1-metiletil)fosforamidato)) y malatión (2-[(dimetoxifosforotioil)sulfanil]butanodioato de dietilo) son también compuestos organofosforados que actúan a nivel de la enzima acetilcolina esterasa y pueden dar lugar a trastornos neurológicos permanentes incluso a dosis por debajo de las mortales.

De forma similar la actividad de los agentes vesicantes se encuentra relacionada con el comportamiento de los átomos Cl en los enlaces C-Cl como grupos salientes lo que conduce a la alquilación irreversible de biomoléculas, como ácidos nucleicos, dando lugar a la muerte celular. Otros compuestos relacionados, de alta toxicidad, son el fosgeno (dicloruro de carbonilo) y cloruro de cianógeno y que son productos de interés industrial.

Por consiguiente, es importante proteger tanto las vías respiratorias, mediante filtros de aire individuales (máscaras de gas) o colectivos, como la piel mediante vestimenta protectora. Igualmente, es importante descontaminar tanto el agua o las superficies contaminadas con estos agentes extremadamente tóxicos.

Uso de adsorbentes para la descontaminación

El uso de adsorbentes basados en materiales porosos que puedan incorporarse en máscaras de gas, sistemas de purificación de aire y/o agua colectivos, o para descontaminación de superficies, es de un gran interés social. Actualmente, la tecnología que se emplea para tal fin está basada en el uso de materiales porosos inorgánicos clásicos, tales como carbones activos, zeolitas y alúminas activadas. Sin embargo, a pesar de que estos adsorbentes muestran buenos resultados en la captura de algunos de estos gases tóxicos, no son adecuados para todos ellos y/o la operatividad de los equipos de protección se ve limitada por el excesivo peso de las máscaras de gas y la poca confortabilidad de los tejidos protectores. Otro problema asociado a la tecnología actual es que su acción como barrera se limita a una única exposición a los agentes tóxicos por lo que es necesaria su destrucción ya que existe el peligro de que se conviertan en emisores secundarios de estos agentes tóxicos. Teniendo en cuenta estas consideraciones, es de un gran interés el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en materiales adsorbentes autolimpiables que no sólo actúen como barrera frente a esos contaminantes sino que también sean capaces de degradarlos transformándolos en compuestos de menor toxicidad o inocuos.

Eliminación de agentes de guerra química

Dada la alta toxicidad de los agentes de guerra química y toxinas relacionadas es conveniente el uso de análogos de menor toxicidad a efectos de ensayar materiales
5 adecuados para su descontaminación. Entre los simulantes de ivermectina (HD) se incluyen 2-cloroetiltilsulfuro (CEES) y 2-cloroetilfenilsulfuro (CEPS). Entre los simulantes de los gases nerviosos se incluyen el dimetilmetilfosfonato (DMMP) y el diisopropilfluorofosfato (DIFP).

10 En cuanto a antecedentes de materiales con propiedades autolimpiables para este tipo de materiales, existen algunos estudios de sistemas catalíticos con capacidad de degradar modelos de agentes nerviosos. Así, se ha demostrado que los clústeres oxohidroxyzirconato de redes metalorgánicas [J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. De Coste, G. W. Peterson,
15 R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha, Nature Mater. 2015, 14, 512–516 DOI: 10.1038/NMAT4238] o el hidróxido de zirconio [T. J. Bandosz, M. Laskoski, J. Mahle, G. Mogilevsky, G. W. Peterson, J. A. Rossin, G. W. Wagner. J. of Phys. Chem. C, 2012, 116, 11606-11614] son capaces de mimetizar la actividad hidrolítica de la enzima fosfotriesterasa con actividad en la degradación hidrolítica de enlaces P-F, P-O
20 y P-S, típicamente encontrados en agentes de guerra química de alta toxicidad, denominados gases nerviosos, como el gas Sarín, Somán y VX [G. W. Peterson, et al, US 8,530,719 B1]. Sin embargo este sistema presenta una pobre actividad frente a la degradación de enlaces C-Cl encontrados en agentes vesicantes (como HD). En relación a esto, los autores de la presente invención encontraron que el dopaje de las
25 redes metalorgánicas de zirconio con tertbutóxido de litio mejora la actividad catalítica de estos sistemas [López-Maya, C. Montoro, L. M. Rodríguez-Albelo, S. D. Aznar-Cervantes, A. A. Lozano-Pérez, J. L. Cenís, E. Barea, J. A. R. Navarro. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 6790-6794] para degradar tanto enlaces P-X (siendo X= F, Cl, S, O o N, entre otros) encontrados típicamente en agentes de guerra química nerviosos y
30 compuestos tóxicos industriales, como enlaces C-Cl encontrados en agentes vesicantes (como HD) y compuestos tóxicos industriales (como fosgeno o cloruro de cianógeno).

Es importante tener en cuenta que la degradación de los compuestos tóxicos puede no ser inmediata, o que se trate de compuestos difíciles de degradar por lo que es
35 importante complementar la actividad catalítica con un proceso de adsorción que amplíe

el espectro de protección del filtro de aire y/o agua o de descontaminación de una superficie. El máximo exponente de esta tecnología son los adsorbentes basados en carbón activo de alta porosidad e hidrofobicidad (p. ej. Saratech[®]) desarrollados por la empresa Blücher [<http://www.bluecher.com/en/brands/saratoga/military/>] Este tipo de sistemas se pueden encontrar en forma de esferas, tejidos o espumas. Asimismo, presentan una alta capacidad de adsorción con superficies de BET cercanas a 2000 m²g⁻¹, tamaños de poro en el rango de micro y mesoporos, volúmenes de poro de hasta 3.5 cm³g⁻¹ y alta hidrofobicidad. Dichas características dan lugar a un amplio espectro de adsorción frente a compuestos orgánicos volátiles que no se ve limitado por la condensación de humedad en la estructura porosa (incluso en ambientes de alta humedad relativa del 80%) y o en disoluciones acuosas. Sin embargo, la hidrofobicidad de estos sistemas impide la degradación hidrolítica de los agentes tóxicos por lo que una vez confinados en un poro con características hidrofóbicas quedan protegidos de la posible degradación hidrolítica por acción de humedad ambiental. Como resultado, los equipos protectores deben ser destruidos con el fin de evitar que se conviertan en posibles emisores secundarios de estas sustancias tóxicas. Este inconveniente genera una serie de problemáticas tales como la necesidad de instalaciones para su descontaminación, necesidad de personal cualificado para realizar dichas tareas, falta de reciclabilidad de los mismos, etc.

Asimismo, existen disoluciones para la descontaminación de agentes nerviosos y vesicantes que actualmente se encuentran en uso en el ejército de los Estados Unidos de América, como la disolución denominada DS2 que está compuesta por 2% NaOH, 28% etilenglicol monometiléter y 70% de dietilentriamina [Richardson, G. A. "Development of a package decontamination system," EACR-I 310-17, U.S. Army EdgeWood Arsenal Contract Report (1972)]. Sin embargo, dichas disoluciones presentan serios inconvenientes ya que son altamente corrosivas y el principal componente de la disolución es tóxico (dietilentriamina), presentando problemas de teratogénicos. Con el fin de solucionar parte de esta problemática, algunas de estas aminas se han incorporado en materiales porosos, por ejemplo alúmina [R. S. Brown, et al, 2005, US 6,852,903 B1].

A la vista de estos resultados se han buscado materiales porosos que ofrecieran una solución integral: adsorción del tóxico seguida de la degradación del mismo en compuestos no tóxicos. En este sentido, las redes metalorgánicas porosas (MOFs) han resultado ser una solución muy prometedora como lo demuestran los resultados de los propios inventores y otros autores previamente citados. Sin embargo,

dado que los productos de degradación generan productos de naturaleza ácida se hace necesario el uso de un tampón básico que hace las veces de cocatalizador de sacrificio [J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. De Coste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha, Nature Mater. 2015, 14, 512–516 DOI: 10.1038/NMAT4238].

A pesar de su buen comportamiento, las MOFs presentan inconvenientes en su implementación práctica. Estos inconvenientes están relacionados principalmente con el alto coste de los espaciadores orgánicos, con la dificultad del escalado industrial de su síntesis y con su procesado.

OBJETO DE LA INVENCION

Como se ha indicado previamente, a pesar de que los buenos resultados de los MOFs para la eliminación de este tipo de contaminantes, es necesario el empleo de una solución técnica menos costosa y más simple en la que productos comerciales fácilmente disponibles y procesables den lugar a la degradación de enlaces P-X, C-Y o As-Cl mejores que las conocidas hasta la fecha.

Así, el principal objeto de la presente invención es un material adsorbente que comprende un catalizador activo en degradación hidrolítica de contaminantes basado en hidróxido de zirconio dopado con compuestos de litio y/o magnesio de naturaleza básica, tales como alcóxidos de litio, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, etc. En una realización preferente, este material está soportado sobre un material poroso (carbón activo, alúmina, zeolita, sílice porosa, polímero poroso) con un amplio espectro de adsorción de compuestos contaminantes.

Este material no es tóxico ni corrosivo y presenta propiedades autolimpiables siendo capaz de descontaminar aire, agua o superficies contaminadas con un agente de guerra química o insecticida o un compuesto análogo, en donde el producto descontaminante es un adsorbente autolimpiable.

Algunos antecedentes muestran que el hidróxido de zirconio es capaz de degradar agentes nerviosos como resultado de su acción hidrolítica sobre enlaces P-F, pero sin embargo la eficiencia es baja frente a otro tipo de enlaces por ejemplo C-Cl de agentes vesicantes y esta se ve bloqueada por la presencia de los productos de degradación de los agentes tóxicos, tales como ácido metilfosfónico, ácido fluorhídrico o ácido clorhídrico, entre otros.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Representación esquemática del mecanismo de bloqueo de la emisión secundaria de tóxicos en los composites de carbón activo (SORBENT)-catalizador de hidróxido de zirconio dopado con tertbutóxido de litio (CAT).

Figura 2.- Comparación de la actividad del catalizador $(\text{LiOtBu})_{0.06}[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ con los componentes por separado LiOtBu y $\text{Zr}(\text{OH})_4$ en la reacción de hidrólisis de 2.5 μL del análogo de agente nervioso diisopropilfluorofosfato (DIFP) en una suspensión acuosa (0.5 mL) sin tamponar del catalizador. En el caso del tertbutóxido de litio se emplea una disolución acuosa 0.1 M.

Figura 3.- Comparación de la actividad del catalizador $(\text{LiOtBu})_{0.06}[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ con los componentes por separado LiOtBu y $\text{Zr}(\text{OH})_4$ en la reacción de hidrólisis de 2.5 μL del análogo de agente vesicante 2-cloroetiletilsulfuro (CEES) en una suspensión acuosa (0.5 mL) sin tamponar del catalizador. En el caso del tertbutóxido de litio se emplea una disolución acuosa 0.1 M.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Definiciones

Se entenderá por “compuesto básico”, MA, a un cualquier compuesto que comprenda M = Ion metálico y A = anión de naturaleza básica de tipo Brönsted o tipo Lewis. En particular son compuestos básicos los alcóxidos, hidróxidos, óxidos, hidruros, alquiluros, carbonatos o carboxilatos metálicos.

El término “soportado”, referido a la relación entre un elemento o compuesto y un material poroso, indica que dicho elemento o compuesto está anclado en la superficie del material poroso.

El término “dopado” está referido a la adición de un compuesto o elemento minoritario a un compuesto o elemento mayoritario. De esta forma, el compuesto mayoritario quedaría dopado con el compuesto minoritario.

El término “activado” se refiere al proceso que permite poner de manifiesto en su totalidad las propiedades adsorbentes y/o catalíticas de un material.

En este contexto, la presente invención está relacionada con la complementariedad de la actividad catalítica del zirconio, un catalizador activo en la degradación hidrolítica de enlaces de fósforo con otros elementos químicos X, P-X, siendo, preferentemente, X= F, Cl, O, S o N; carbono con otros elementos químicos, C-Y, siendo, preferentemente, Y= Cl o Br; y/o arsénico-cloro, As-Cl; con el amplio espectro de adsorción de materiales porosos (carbones activos, alúmina, sílices porosas, redes metalorgánicas porosas, etc.) (Figura 1).

En particular, el zirconio es activo frente a la degradación de enlaces P-X, siendo, preferentemente, X=F, Cl, O, S o N, típicos de agentes de guerra química neurotóxicos (Figura 2), enlaces C-Cl y/o As-Cl de agentes de guerra química vesicantes (Figura 3), así como en la degradación de insecticidas y análogos y compuestos químicos industriales conteniendo este tipo de enlaces.

Los enlaces P-X y C-Y se encuentran habitualmente en los compuestos empleados en agentes de guerra química nerviosos o neurotóxicos como Sarín, Tabún o Somán; o vesicantes como Iperita; así como en insecticidas como Paratión y compuestos tóxicos industriales (TICs, del inglés "*Toxic Industrial Compounds*").

Materiales de la invención

Así, en un primer aspecto, la invención se refiere a materiales, en adelante "materiales de la invención", para degradación hidrolítica de enlaces P-X, C-Y y/o As-Cl, que comprende hidróxido de zirconio dopado o activado con un compuesto básico de litio o magnesio.

En una realización preferente los materiales de la invención comprenden hidróxido de zirconio dopado o activado con un compuesto básico y soportado sobre materiales porosos adsorbentes, preferentemente carbón activo, alúmina, gel de sílice, zeolita, polímeros orgánicos porosos o mezclas de dichos materiales porosos.

En otra realización preferente, el compuesto básico se selecciona del grupo formado por tertbutóxido de litio, isopropóxido de litio, etóxido de litio, metóxido de litio, hidruro de litio, butillitio, o mezclas de ellos, más preferentemente el compuesto básico es tertbutóxido de litio.

En otra realización preferente, el compuesto básico se selecciona del grupo formado por hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidruro de magnesio, alquilmagnesiano o mezclas de ellos, más preferentemente el compuesto básico es hidróxido de magnesio.

La formulación propuesta de esta invención está basada en compuestos comerciales o
5 fácilmente accesibles.

Procedimiento de preparación de los materiales de la invención

También es objeto de esta invención un procedimiento para preparar materiales para degradación hidrolítica de enlaces P-X, C-Y y/o As-Cl, en adelante "procedimiento de
10 preparación de materiales de la invención", que comprende el tratamiento de hidróxido de zirconio con una disolución del compuesto básico de litio o magnesio en un disolvente aprótico y la posterior incorporación del hidróxido de zirconio así dopado o activado a un material poroso adsorbente.

En una realización particular, el compuesto básico activante se selecciona entre un
15 compuesto básico de litio o de magnesio, preferiblemente un alcóxido de litio o magnesio siendo el tertbutóxido de litio preferible, seguido de isopropóxido de litio, etóxido de litio, metóxido de litio, hidruro de litio, butillitio, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidruro de magnesio o alquilmagnesiano.

Así, si el compuesto básico de partida es tertbutóxido de litio, se producen composites
20 de fórmula $(\text{LiOtBu})_m[\text{Zr}(\text{OH})_4]$, donde m puede variar entre 0.000001 y 1, preferentemente entre 0.001 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.1, y aún más preferentemente $m=0.06$.

Tras incorporarlo al material poroso, su fórmula será $(\text{LiOtBu})_m[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ -[Material poroso], donde la relación entre catalizador y el material poroso puede variar entre el
25 0.0001% hasta el 99%.

Alternativamente, cuando se emplea hidróxido de magnesio, la fórmula de los composites será del tipo $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_m[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ -[Material poroso], donde m puede variar entre 0.000001 y 1, preferentemente entre 0.001 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.1, y aún más preferentemente $m=0.06$.

Tras incorporarlo al material poroso, su fórmula será $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_m[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ -[Material poroso], donde la relación entre catalizador y el material poroso puede variar entre el
30 0.0001% hasta el 99%.

En una realización particular, el disolvente aprótico se selecciona de la lista consistente en tetrahidrofurano, ditertbutiléter, dietiléter, etanol, metanol o mezclas de los mismos. De forma preferente, el disolvente aprótico es tetrahidrofurano.

5 Preferentemente el material poroso adsorbente se selecciona de la lista consistente en carbón activo, alúmina, gel de sílice, zeolita, sílice mesoporosa y polímeros orgánicos porosos o bien es una mezcla de dichos materiales.

En una realización preferente, el hidróxido de zirconio se trata con una disolución de tertbutóxido de litio en tetrahidrofurano para dar un composite de fórmula $(\text{LiOtBu})_{0.06}[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ una vez que se incorpora el alcóxido de litio en el hidróxido de zirconio.

Se ha observado que la actividad catalítica del hidróxido de zirconio se incrementa con este tratamiento.

El hidróxido de zirconio empleado está preferentemente en forma de polvo micrométrico o polvo nanométrico, materiales que son fácilmente adquiribles. Alternativamente, el hidróxido de zirconio se puede obtener por precipitación de sales solubles de zirconio(IV), por ejemplo, ZrOA_2 ($\text{A} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$), ZrCl_4 por tratamiento con una base, tal como hidróxido metálico, amina o urea.

El agente activante se adquirirá de fuentes comerciales y será preferiblemente un alcóxido de litio o magnesio siendo el tertbutóxido de litio preferible, seguido de isopropóxido de litio, etóxido de litio, metóxido de litio, hidruro de litio, butillitio, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidruro de magnesio o alquilmagnesiano.

La activación del catalizador se realiza mediante el tratamiento del hidróxido de zirconio con una disolución del compuesto básico de litio o magnesio en tetrahidrofurano a reflujo durante 12 horas en una atmósfera inerte. Alternativamente, el dopaje con la sustancia activante se puede hacer en otros disolventes tales como ditertbutiléter, dietiléter, etanol, metanol o mezclas. Asimismo, se puede realizar a temperatura ambiente por molturación asistida por un disolvente.

En una segunda etapa el catalizador de zirconio resultante disperso en un disolvente se mezcla con el adsorbente.

Alternativamente, el catalizador de zirconio se puede preparar sobre el adsorbente mediante precipitación de una sal soluble de zirconio, por ejemplo, ZrOA_2 ($\text{A} = \text{Cl}, \text{NO}_3$,

SO₄), ZrCl₄, por tratamiento con una base, tal como hidróxido metálico, amina o urea, y posteriormente se realiza el proceso de activación con una sal básica de litio o magnesio.

5 El adsorbente, es, preferiblemente, carbón activo, más preferentemente carbón activo de superficie específica mayor de 1000 m²g⁻¹ o alúmina con superficie específica mayor de 100 m²g⁻¹, o mezclas de ambos. Alternativamente, se pueden emplear compuestos orgánicos porosos o mezclas de adsorbentes como soportes adsorbentes del catalizador.

10 La proporción del catalizador en el adsorbente puede variar entre 0.001 y 99 % en peso, preferentemente entre 1 y 10%, más preferentemente 5%.

La forma del adsorbente puede ser en forma de polvo, pellets, esferas, fibras, espumas o formas derivadas.

15 La incorporación del adsorbente se puede realizar mediante mezcla física o dispersándolo en un disolvente, preferiblemente agua o tetrahidrofurano, disolventes ambientalmente benignos y no tóxicos.

Los compuestos obtenibles u obtenidos mediante el procedimiento de preparación de materiales de la invención también son objeto de la presente invención y se considerarán indistintamente materiales de la invención.

Procedimiento de eliminación de contaminantes

20 También es objeto de la invención un procedimiento de descontaminación que comprende compuestos químicos con enlaces P-X, C-Y o As-Cl, en adelante el "procedimiento de descontaminación de la invención", que comprende poner en contacto el contaminante con los materiales de la invención.

25 De forma particular, pero no limitante, los contaminantes eliminables mediante este procedimiento son agentes de guerra química nerviosos o neurotóxicos o vesicantes, así como insecticidas y compuestos tóxicos industriales (TICs, del inglés "*Toxic Industrial Compounds*").

30 Ejemplos de agentes de guerra química nerviosos o neurotóxicos, también llamados gases nerviosos, que comprenden compuestos químicos con enlaces P-X son Sarín (GB), Tabún (GA), Somán (GD), cicloSarín (GF), VX o VR, agentes Novichok y otros compuestos organofosforados inhibidores de la acetilcolinesterasa.

Ejemplos de agentes de guerra química vesicantes, sustancias líquidas, sólidas o gaseosas cuya característica fundamental es su capacidad de producir ampollas en la piel, que comprenden compuestos químicos con enlaces C-Y son las mostazas azufradas (H), como Iperita (HD o HS), Lewisita (L), Metildicloroarsina (MD), la Oxima de fosgeno (CX), Gas lacrimógeno (Cloropicrina (Cl_2CNO_2)).

Ejemplos de insecticidas que comprenden compuestos químicos con enlaces P-X, C-Y o As-Cl son los plaguicidas organofosforados como Paratión, Metilparatión, Clortión, Malatión o Gutión.

El procedimiento de la invención consigue la adsorción del contaminante por el adsorbente, seguida de la transformación del contaminante en productos inocuos o menos tóxicos mediante reacciones de hidrólisis promovidas por el catalizador.

La parte activa del catalizador es preferentemente hidróxido de zirconio dopado con tertbutóxido de litio mediante reacción de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ sólido con una disolución de LiOtBu en tetrahidrofurano.

Tras la puesta en contacto del compuesto simulante de agente nervioso disisopropilfluorofosfato (DIFP) con el material de la invención se ha observado que en menos de 5 min se ha producido la degradación completa del enlace P-F (Figura 2). El enlace P-F presente en un gran número de agentes nerviosos es la principal fuente de toxicidad ya que facilita la unión del compuesto organofosforado al centro activo de la enzima acetilcolina esterasa. Es importante señalar que dicha actividad catalítica no se ve afectada por la presencia de los productos de degradación de los agentes nerviosos tales como ácido metil fosfónico.

En el caso de los enlaces C-Cl encontrados en el análogo del agente vesicante (2-cloroetiletilsulfuro, CEES) la velocidad de hidrólisis es también muy rápida con un tiempo de vida media de degradación de sólo 8 minutos y degradación completa a los 28 minutos (Figura 3). A modo de comparación, el $\text{Zr}(\text{OH})_4$ sin tratar presenta una actividad similar a la de la disolución control observándose solo la hidrólisis parcial del CEES.

Por tanto, se demuestra que el catalizador de hidróxido de zirconio dopado con alcóxidos de litio es activo tanto en la degradación de enlaces P-X de agentes nerviosos (como Somán (GD) o Agente VX) como de enlaces C-Cl de agentes vesicantes (como Iperita (HD)).

Es importante resaltar que se trata de un catalizador sólido, insoluble en agua y otros disolventes orgánicos y que su filtración y/o retirada del medio de reacción da lugar a

que el progreso de la reacción catalizada se pare, lo que indica que se trata de un catalizador heterogéneo.

Ensayos de toxicidad frente a células de pulmón humanas (WI38 VA13 2RA) muestran que el catalizador no es tóxico.

5 Asimismo, es necesario destacar que la degradación puede no ser inmediata o que el catalizador no sea activo como resultado de que el tóxico no presente enlaces hidrolizables. Por consiguiente, y con el fin de superar estos inconvenientes, esta invención hace uso de un adsorbente de amplio espectro como segundo componente. El adsorbente típico puede ser un adsorbente inorgánico clásico amorfo como el carbón
10 activo de alta superficie, alúmina o gel de sílice o un polímero orgánico poroso. Dichos adsorbentes van a adsorber el tóxico que no se haya degradado en contacto con el catalizador y posteriormente irse degradando lentamente al producirse el equilibrio de desorción y ponerse el tóxico en contacto con el catalizador (Figura 1).

15 Sistemas o dispositivos de protección frente a agentes contaminantes

En un último aspecto, la invención se refiere a sistemas o dispositivos de protección frente a agentes contaminantes que contienen compuestos con enlaces P-X, C-Y o As-Cl, en adelante "sistemas de protección frente a agentes contaminantes de la invención",
20 que comprenden los materiales de la invención o permiten llevar a cabo el procedimiento de descontaminación de la invención.

En particular, son objeto de la invención los filtros que comprenden los materiales de la invención. De forma más particular, los cartuchos de filtro para máscaras antigás que comprenden los materiales de la invención, las máscaras antigás que incorporan esos cartuchos, los filtros de los sistemas de aire acondicionado o de ventilación que
25 comprenden los materiales de la invención, los filtros para sistemas de depuración o filtrado de aguas y los sistemas que los incorporan.

También son objeto de la invención los tejidos o telas que comprenden o lleven incorporados los materiales de la invención. Estos tejidos se pueden emplear para la fabricación de prendas protectoras.

30

MODOS DE REALIZACIÓN

Preparación de $(\text{LiOtBu})_{0.06}\text{Zr}(\text{OH})_4$

El procedimiento común de preparación consiste en dos etapas. La primera etapa consistió en la preparación de una disolución 0.75 M de LiOtBu en tetrahidrofurano (THF) anhidro bajo una atmósfera de inerte de Ar. Para ello, se pesaron 110g de LiOtBu que se suspendieron en 3 litros de THF anhidro. La mezcla resultante se calentó a 60 °C durante 30 minutos dando lugar a una disolución limpia. En una segunda etapa se añadieron 600 gramos de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a la disolución 0.75 M de LiOtBu. La suspensión resultante fue calentada a reflujo con agitación durante 16 horas. Finalmente, el sólido se filtró, se lavó con abundante THF, y se guardó en atmosfera de Ar.

10 Ejemplo 1. *Actividad catalítica del catalizador frente a neurotóxicos*

Se adicionan 2.5 μL del simulante de gas nervioso disisopropilfluorofosfato (DIFP) a 0.5 mL de una suspensión acuosa conteniendo 20 mg de hidróxido de zirconio(IV) dopado con tertbutóxido de litio, $(\text{LiOtBu})_{0.06}\text{Zr}(\text{OH})_4$. La cinética de la reacción se sigue mediante cromatografía de gases empleando dimetilsulfóxido como patrón interno. Los resultados muestran que la degradación completa del enlace P-F del modelo del agente neurotóxico (DIFP) en menos de 5 min (Figura 2). Asimismo, la adición del producto de degradación típico de los agentes neurotóxicos, ácido metilfosfónico no afecta a la cinética de degradación mientras que en el caso del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ sin tratar bloquea su actividad catalítica.

20

Ejemplo 2. *Actividad catalítica del catalizador frente a agentes vesicantes*

Se adicionan 2.5 μL del simulante del gas vesicante 2-cloroetiletilsulfuro (CEES) a 0.5 mL de una mezcla 1:1 etanol/agua conteniendo 20 mg de hidróxido de zirconio(IV) dopado con tertbutóxido de litio, $(\text{LiOtBu})_{0.06}\text{Zr}(\text{OH})_4$.

25 La degradación del 50 % de los enlaces C-Cl del simulante del gas vesicante tiene lugar a tan solo 8 min, completándose al 100 % tras 28 min.

Ejemplo 3. *Bloqueo de la emisión secundaria del adsorbente*

Se adsorben 2.5 μL del simulante de gas nervioso disisopropilfluorofosfato o alternativamente del simulante de gas vesicante 2-cloroetiletilsulfuro en 200 mg de una mezcla conteniendo 90 % en peso de carbón activo y un 10 % en peso de catalizador

30

de hidróxido de zirconio dopado con tertbutóxido de litio, en presencia de humedad a temperatura ambiente. La extracción de la fase adsorbida con 0.5 mL de diclorometano y posterior análisis mediante cromatografía de gases muestra que tiene lugar la degradación completa del enlace P-F del neurotóxico y el enlace C-Cl del agente vesicante. En el caso del control formado únicamente por carbón activado se recupera el 100% del tóxico sin degradar.

Se puede concluir por tanto que el catalizador hidroliza un amplio espectro de enlaces P-X y C-Y y que una vez incorporado en el material poroso, da lugar a un material adsorbente de que tiene propiedades detoxificantes evitando los problemas relacionados con la toxicidad de los adsorbentes contaminados al bloquear los procesos de emisión secundaria.

REIVINDICACIONES

- 1.- Material para degradación hidrolítica de enlaces P-X, C-Y o As-Cl que comprende hidróxido de zirconio dopado o activado con un compuesto básico de litio o magnesio.
- 2.- Material según reivindicación anterior en el que el compuesto básico de litio es un alcóxido de litio.
- 3.- Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el alcóxido de litio se selecciona del grupo formado por tertbutóxido de litio, isopropóxido de litio, etóxido de litio, metóxido de litio, hidruro de litio o mezclas de ellos, preferentemente tertbutóxido de litio.
- 4.- Material según reivindicación anterior, de fórmula $(\text{LiOtBu})_m\text{Zr}(\text{OH})_4$ donde m puede variar entre 0.000001 y 1, preferentemente entre 0.001 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.1, y aún más preferentemente $m=0.06$.
- 5.- Material según reivindicación 1 en el que el compuesto básico de magnesio es hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidruro de magnesio, alquilmagnesiano, preferentemente hidróxido de magnesio.
- 6.- Material según reivindicación anterior, de fórmula $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_m[\text{Zr}(\text{OH})_4]$, donde m puede variar entre 0.000001 y 1, preferentemente entre 0.001 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.2, más preferentemente entre 0.01 y 0.1, y aún más preferentemente $m=0.06$.
- 7.- Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el hidróxido de zirconio activado está soportado sobre materiales porosos adsorbentes.
- 8.- Material, según reivindicación anterior, caracterizado por que el material poroso adsorbente se selecciona de la lista consistente en carbón activo, alúmina, zeolita, gel de sílice y polímeros orgánicos porosos o es una mezcla de dichos.
- 9.- Material, según reivindicación anterior, caracterizado por que el material poroso adsorbente es carbón activo.
- 10.- Procedimiento para la producción de materiales para la degradación hidrolítica de enlaces P-X, C-Y o As-Cl, según reivindicación 1, que comprende el tratamiento de un hidróxido de zirconio con una disolución del compuesto básico de litio o magnesio en un disolvente aprótico y la posterior incorporación del hidróxido de zirconio así dopado o activado a un material poroso adsorbente.

- 11.- Procedimiento según reivindicación anterior en el que el disolvente aprótico se selecciona de la lista consistente en tetrahidrofurano, ditertbutiléter, dietiléter, etanol, metanol o mezclas de los mismos.
- 5 12.- Procedimiento según reivindicación anterior en el que el disolvente aprótico es tetrahidrofurano.
- 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el que el compuesto básico es un alcóxido de litio, preferentemente tertbutóxido de litio.
- 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que la proporción del catalizador con respecto al material poroso está entre el 0.001 y el 99 % p/p, preferentemente entre el 1 y 10%, más preferentemente 5%.
- 10 15.- Procedimiento de eliminación de contaminantes que comprenden compuestos químicos con enlaces P-X, C-Y o As-Cl que comprende a poner en contacto el contaminante con los materiales según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 16.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que el contaminante es un agente de guerra química nervioso o neurotóxico, preferentemente Sarín, Tabún o Somán.
- 15 17.- Procedimiento según reivindicación 15 caracterizado por que el contaminante es un agente vesicante, preferentemente Iperita.
- 18.- Procedimiento según reivindicación 15 caracterizado por que el contaminante es un insecticida, preferentemente Paratión.
- 20 19.- Sistema de protección frente a agentes contaminantes que comprenden compuestos con enlaces P-X, C-Y o As-Cl, que comprende los materiales según reivindicaciones 1 a 10 o permiten llevar a cabo el procedimiento según reivindicaciones 15 a 18.
- 25 20.- Sistema de protección según reivindicación anterior caracterizado por que es un filtro.
- 21.- Máscara antigás que comprende un filtro según reivindicación anterior.
- 22.- Sistema de ventilación o aire acondicionado que comprende un filtro según reivindicación 20.
- 30 23.- Sistema de depuración de aguas que comprende un filtro según reivindicación 20.

24.- Sistema de protección según reivindicación 19 caracterizado por que es un tejido protector.

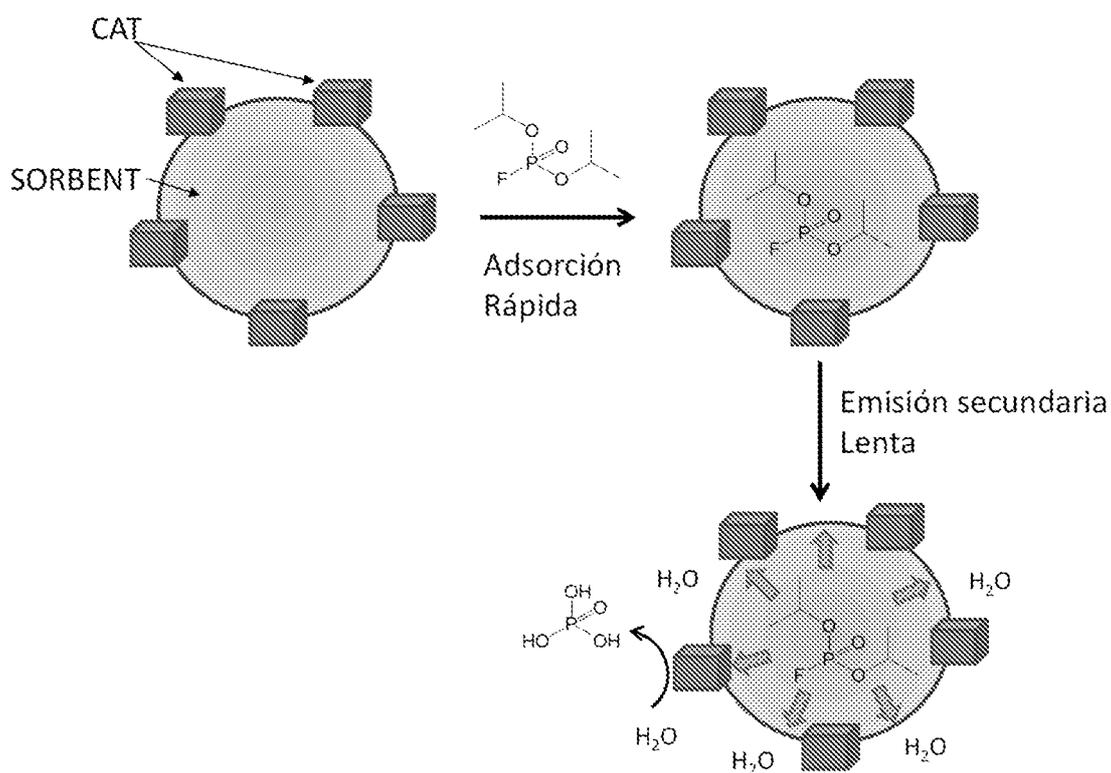


Figura 1

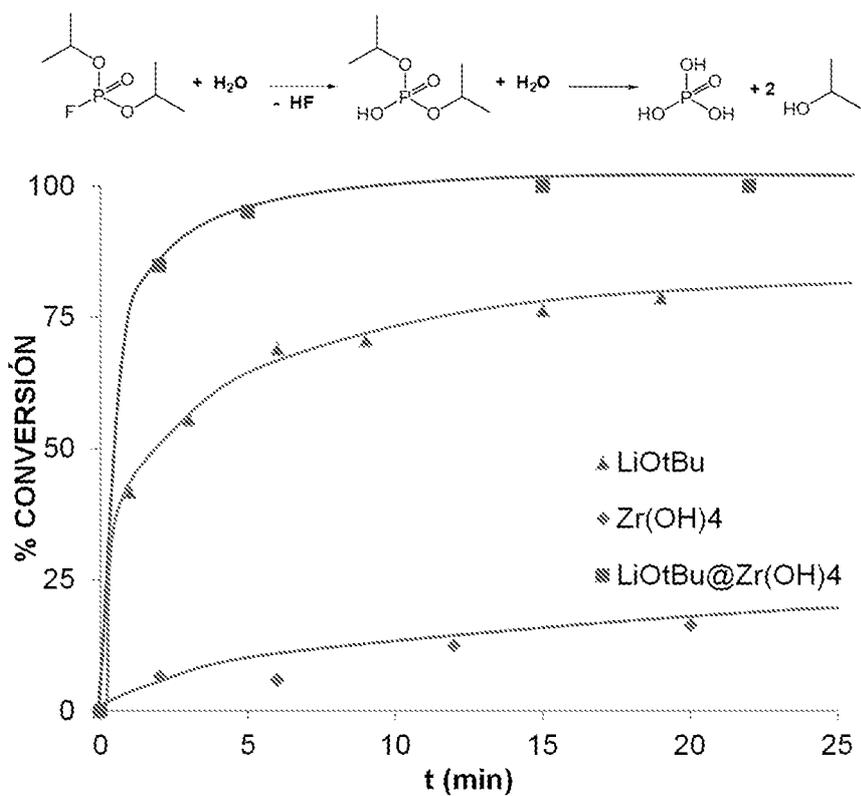


Figura 2

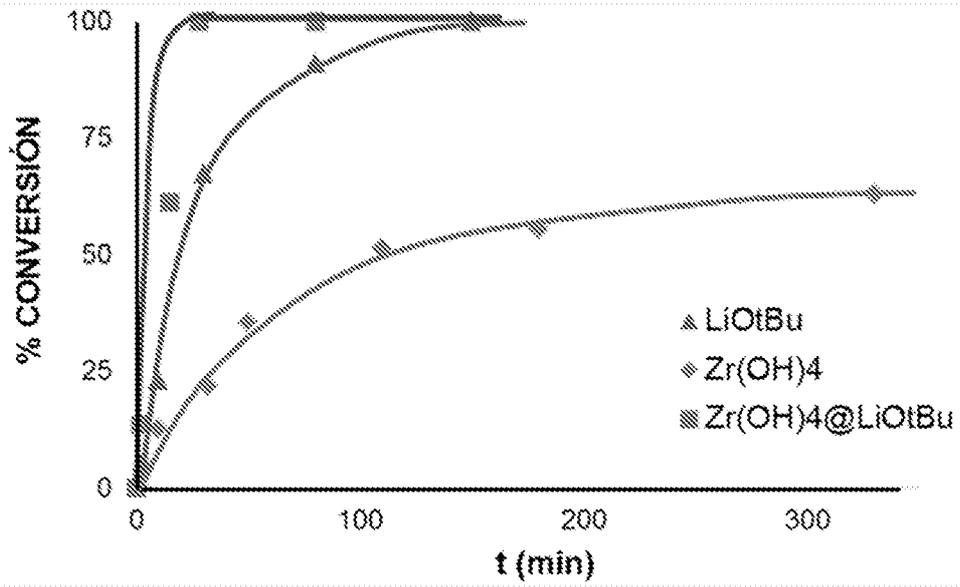
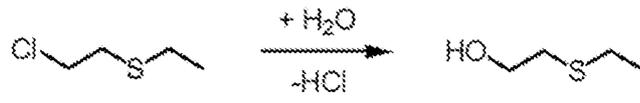


Figura 3