



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 756**

21 Número de solicitud: 200901744

51 Int. Cl.:

**C08B 15/10** (2006.01)

**C08B 31/12** (2006.01)

**C08B 33/04** (2006.01)

**C08B 35/04** (2006.01)

**C08B 37/00** (2006.01)

**C08B 37/16** (2006.01)

**C02F 1/28** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **28.07.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2010**

Fecha de la concesión: **31.01.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **10.02.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**10.02.2011**

73 Titular/es: **Universidad de Granada  
Hospital Real - Cuesta del Hospicio, s/n  
18071 Granada, ES**

72 Inventor/es: **Morales Sanfrutos, Julia;  
Santoyo González, Francisco y  
Hernández Mateo, Fernando**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Matrices poliméricas basadas en polisacáridos y ciclodextrinas.**

57 Resumen:

Matrices poliméricas basadas en polisacáridos y ciclodextrinas. La presente invención se refiere a nuevos materiales basados en matrices poliméricas obtenidas a partir de polisacáridos, a sus procedimientos de obtención y a sus usos. Más particularmente, se refiere al uso de estos materiales basados en almidón, dextrina o ciclodextrinas para secuestrar contaminantes orgánicos e inorgánicos y para la purificación de aguas.

ES 2 334 756 B1

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

## DESCRIPCIÓN

Matrices poliméricas basadas en polisacáridos y ciclodextrinas.

5 La presente invención se refiere a nuevos materiales basados en matrices poliméricas obtenidas a partir de polisacáridos, a sus procedimientos de obtención y a sus usos. Más particularmente, se refiere al uso de estos materiales basados en almidón, dextrina o ciclodextrinas para secuestrar contaminantes orgánicos e inorgánicos y para la purificación de aguas.

10 **Estado de la técnica anterior**

La política ambiental esta tomando cada vez más relevancia. Por ejemplo el tratado de la Unión Europea tiene entre sus principios fundamentales, la conservación, protección y mejora de la calidad del agua así como la utilización prudente y racional de los recursos naturales (Art. 130R del Tratado de la Unión Europea). Uno de los puntos en los cuales se ha legislado con mayor intensidad se refiere a reducir los niveles de contaminación de las aguas superficiales, que se aplica a aguas residuales domésticas, aguas de lluvia y aguas residuales industriales. A pesar de este esfuerzo normativo la preocupación de los ciudadanos por el problema de la contaminación de las aguas viene corroborada por los diferentes informes oficiales. Por ejemplo sigue siendo habitual la detección de metales tóxicos (e.g. Se, Zn y Cr) y de compuestos orgánicos tóxicos. Evidente, la contaminación del agua trasciende los marcos ecológico y económico y puede llegar a convertirse en un grave problema sanitario.

La descontaminación de las aguas residuales es un elemento clave para no comprometer el uso ulterior, público o privado, que de ellas se haga. En este contexto, el diseño de nuevos materiales para eliminar contaminantes y restaurar las condiciones iniciales del agua para su reutilización es un área prioritaria para la conservación, mantenimiento y mejora del patrimonio natural.

El funcionamiento de cualquier industria requiere grandes cantidades de agua, que al intervenir en los procesos industriales, se contamina. Igualmente, el uso de pesticidas en agricultura contribuye a la contaminación. La presencia de contaminantes en las aguas que se reintegran a la naturaleza compromete su uso posterior, por lo que el tratamiento de aguas residuales es un objetivo prioritario. La restauración de las condiciones iniciales del agua dependerá en gran medida de la naturaleza de los contaminantes presentes en el vertido. En líneas generales, se hacen pretratamientos (físicos), tratamientos primarios (físico-químicos), secundarios (biológicos) y terciarios (específicos según las características del vertido). Los tratamientos terciarios son los más específicos y los que han tenido mayor avance con las nuevas tecnologías. A modo de ejemplo, existen tratamientos biológicos, procesos de membrana, procesos avanzados de oxidación, técnicas químicas y electroquímicas y procesos de adsorción. Sin embargo, la adsorción sobre carbones activos, zeolitas, arcillas, sílica y diferentes materiales poliméricos es el método más extendido, siendo los carbones activos el material más empleado, a pesar de su elevado coste, sobre todo en lo referente a su regeneración, que se lleva a cabo sobre todo por vía térmica. Por ello existe interés en el desarrollo de nuevos adsorbentes que sean insolubles, efectivos, regenerables y más baratos.

Una alternativa atractiva es el diseño de materiales basados en polisacáridos (Crini, G., *Progress in Polymer Science* (2005), vol. 30, pp.38-70) pues a su disponibilidad y bajo coste se unen sus características estructurales, propiedades físico-químicas, estabilidad y presencia de grupos reactivos (hidroxilo, acetamido o amino) que les confieren selectividad frente a metales y compuestos aromáticos. En los últimos años el desarrollo de este tipo de materiales para su uso como adsorbentes y el interés por los mismos ha ido creciendo. El polisacárido que más se ha utilizado en aplicaciones de descontaminación ha sido el quitosano (Crini, G. *et al.*, *Progress in Polymer Science* (2008), vol. 33, pp. 399-447), homopolímero natural de estructura análoga a la celulosa con grupos amino en posiciones C-2 que le confiere propiedades de adsorción características y facilita la introducción de modificaciones químicas. Sin embargo, en la actualidad el interés se extiende hacia otros polisacáridos, como las ciclodextrinas (CDs) o el almidón.

Las CDs son oligosacáridos cíclicos constituidos por diferentes unidades de D-glucosa (6:  $\alpha$ -CD, 7:  $\beta$ -CD y 8:  $\gamma$ -CD) con una unión  $\alpha$ -1,4 que da lugar a la formación de una cavidad toroidal de carácter hidrofóbico delimitada por una superficie exterior hidrofílica. La cavidad es la responsable de su utilización para la eliminación de contaminantes orgánicos por su capacidad para la formación de complejos de inclusión con una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos (Szejtli, J., *Chemical Reviews* (1998), vol. 98, pp. 1743-1753), tanto en solución como en fase sólida a través de interacciones anfitrión-huésped.

Las ciclodextrinas han servido como material de partida para la preparación de diversas matrices poliméricas homogéneas entrecruzadas. Como agentes de entrecruzadas se han empleado epíclorihidrina y diisocianatos. Algunos materiales basados en el entrecruzamiento de  $\beta$ -CD con epíclorihidrina (Kiji, J., *et al.*, *Angewandte Makromolekulare Chemie* (1992), vol. 199, pp. 207-210) han sido empleados para la adsorción de fenol, 4-metilbifenilo y dodecil beneno sulfonato de sodio, bisfenol A y el dibenzofurano y sus derivados. Los materiales producto del entrecruzamiento de CDs con diisocianatos (Mhlanga, S.D., *et al.*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2007), vol. 82, pp. 382-388) presentan capacidad para eliminar compuestos aromáticos.

Las CDs también se han empleado para la obtención de matrices poliméricas heterogéneas o mixtas. Así, el entrecruzamiento de  $\beta$ -CD y carboximetil celulosa con diferentes agentes de entrecruzamiento ha dado lugar a la obtención de polímeros que presentan grupos carboxílicos en su estructura que favorecen la adsorción de colorantes catiónicos

(Crini, G., *Dyes and Pigments* (2008), vol. 77, pp. 415-426). La combinación de la  $\beta$ -CD con almidón utilizando diisocianatos como agentes de entrecruzamiento conduce a materiales con capacidad para la eliminación de colorantes azoicos (Ornen, E.Y., *et al.*, *Bioresource Technology* (2008), vol. 99, pp. 526-531).

5 Entre los materiales basados en almidón cabe mencionar los almidones catiónicos (Delval, F., *et al.*, *Bioresource Technology* (2006), vol. 97, pp. 2173-2181) desarrollados fundamentalmente para la eliminación de colorantes aniónicos. Así, el entrecruzamiento de almidón con epiclohidrina en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  permite obtener materiales que contienen aminas terciarias que le confieren propiedades mejoradas para la eliminación de ciertos colorantes que poseen grupos aniónicos. También se han sintetizado almidones aniónicos (Khalil, M.I., *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* (1998), vol. 69, pp. 45-50) vía succinilación con anhídrido succínico en medio básico, mediante oxidación con hipoclorito sódico dando lugar a materiales que han sido empleados como adsorbentes de metales pesados tales como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Sin embargo, el almidón oxidado es parcialmente soluble en agua y esto constituye un problema. El entrecruzamiento del almidón y posterior incorporación de los grupos funcionales que se deseen es una opción que permite obtener materiales insolubles y después incorporar los grupos que se desean. En este sentido, la carboximetilación de almidón entrecruzado con  $\text{POCl}_3$  utilizando cloroacetato sódico conduce a materiales cuya eficacia para adsorber metales aumenta con el grado de sustitución de grupos carboximetilo y cuya desorción por lavado con disoluciones ácidas permite regeneración parcial del material.

20 En la síntesis de matrices poliméricas basadas en polisacáridos se pueden usar agentes de entrecruzamiento. La naturaleza y estructura del agente de entrecruzamiento juega un papel activo en el proceso de adsorción de contaminantes, por lo que se obtienen propiedades muy distintas de matrices poliméricas entrecruzadas usando los mismos polisacáridos pero entrecruzados con distintos agentes de entrecruzamiento. Los agentes o reactivos de entrecruzamiento deben poseer al menos dos grupos reactivos, que normalmente están situados en posiciones terminales, y pueden ser homofuncionales o heterofuncionales, dependiendo de que sus grupos reactivos sean iguales o distintos. Los reactivos de entrecruzamiento más utilizados para la reticulación de las cadenas poliméricas son:

- a) Epiclohidrina (EPI) compuesto bifuncional que contiene dos grupos funcionales diferentes y presenta una elevada reactividad frente a grupos hidroxilo en condiciones alcalinas.
- 30 b) Dialdehídos que se han utilizado para el entrecruzamiento de polímeros conteniendo grupos amino a través de la formación de bases de Schiff.
- c) Diisocianatos, tales como el 1,6-hexametilendiisocianato (HMDI o HMI) que reaccionan con los grupos hidroxilo, dando lugar a la formación de carbamatos, y con aminas, dando lugar a la formación de ureas.

35 Un agente particular de entrecruzamiento es la divinilsulfona (DVS). La DVS, como tal, se ha empleado en el entrecruzamiento de distintos polisacáridos para la obtención de geles y sobre soportes gélidos. La DVS es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo presentes en las cadenas de los polisacáridos en condiciones alcalinas ( $\text{pH} > 10$ ).

40 En estas condiciones se ha llevado a cabo el entrecruzamiento de dextrano (Young, N.M., *et al.*, *Carbohydrate Research* (1978), vol. 66, pp. 299-302) permitiendo la obtención de geles que han sido empleados en cromatografía de afinidad para purificación de lectinas y en el desarrollo de sistemas para la retención y liberación de proteínas.

45 Los derivados de celulosa carboximetilcelulosa (CMC) e hidroxietilcelulosa (HEC) han sido entrecruzados usando DVS, para el desarrollo de materiales superabsorbentes (Anbergen, U., *et al.*, *Polymer* (1990), vol. 31, pp. 1854-1858). Se han sintetizado hidrogeles de celulosa con DVS y se ha puesto de manifiesto su capacidad para eliminar agua del cuerpo. Esta capacidad de retener grandes cantidades de agua también se puede aprovechar en la obtención de productos absorbentes y biodegradables para la higiene personal.

50 El ácido hialurónico (HA) entrecruzado del ácido hialurónico con DVS da lugar a un gel que recibe el nombre de "hylan b" o "hylaform" (Larsen, N.E., *et al.*, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1995), vol. 394, pp. 149-53). Varios autores (Piacquadio, D., *et al.*, *Journal of the American Academy of Dermatology* (1997), vol. 36, pp. 544-549) han puesto de manifiesto la potencialidad del "hylan b" como material de relleno en cirugía estética, pudiéndose utilizar en implantes y rellenos. Otros autores (Ramamurthi, A., *et al.*, *Biomaterials* (2005), vol. 26, pp. 999-1010) han comprobado que estos hidrogeles de HA entrecruzados con DVS son capaces de estimular la adhesión y la proliferación celular. Esta propiedad hace que este tipo de materiales tengan una gran importancia en ingeniería de materiales para el desarrollo de órganos bioartificiales u órganos biohíbridos.

60 Mediante el empleo de DVS (Sannino, A., *et al.*, *Biomacromolecules* (2004), vol. 5, pp. 92-96) se ha llevado a cabo el entrecruzamiento de HA con mezclas de CMC para su uso como tejido blando tras una cirugía. También se ha llevado a cabo la síntesis de geles de CD con celulosa utilizando la hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HP- $\beta$ -CD), la propia  $\beta$ -CD y distintos derivados de celulosa (HPC, HPMC, CMC) y se ha aprovechado la capacidad que tienen las CDs para formar complejos de inclusión con distintas moléculas orgánicas para su empleo en la eliminación de bisfenol-A de disoluciones acuosas (Transactions of the Materials Research Society and Macrocyclic Chemistry (2003), vol. 56, pp. 55-59).

## Descripción de la invención

En la presente invención se proporciona un nuevo material basado en matrices poliméricas obtenidas a partir de polisacáridos o mezclas de polisacáridos (por ejemplo almidón, dextrina y ciclodextrinas) y entrecruzadas con al menos una sulfona  $\alpha$ - $\beta$  insaturada como agente de entrecruzamiento, y el uso de dichas matrices poliméricas, especialmente en la descontaminación de compuestos orgánicos e inorgánicos del agua. Algunas de las ventajas de la presente invención son: alta eficacia, versatilidad, condiciones y procedimientos de reacción simples, bajo coste económico tanto para los materiales de partida como para el proceso global y procedimientos de química sostenible respetables con el medio ambiente. Otras de las ventajas es que las matrices de la presente invención se pueden reusar, sin pérdida de eficiencia. Además, las matrices poliméricas de la presente invención poseen una gran estabilidad dimensional y rigidez, frente a la absorción de agua, en comparación con los geles descritos en el estado de la técnica, y esta mayor estabilidad dimensional y rigidez sorprendentemente no conlleva una pérdida en su eficacia.

El primer aspecto de la presente invención es una matriz polimérica caracterizada porque comprende unidades de polisacáridos entrecruzados con un agente de entrecruzamiento. A partir de materias primas abundantes y económicas como son los polisacáridos naturales almidón, dextrina, inulina, etc. y oligosacáridos cíclicos (ciclodextrinas) se han obtenido matrices poliméricas capaces de descontaminar el agua por métodos sencillos y fáciles de implantar a escala industrial. Además las matrices poliméricas obtenidas a partir de polisacáridos presentan, por su naturaleza química, una alta biodegradabilidad.

Preferiblemente el agente de entrecruzamiento es al menos una sulfona  $\alpha$ - $\beta$  insaturadas, preferiblemente una vinilsulfona. En una realización preferida el agente de entrecruzamiento tiene más de un grupo vinil como por ejemplo las bis-vinilsulfona, siendo aun más preferido divinilsulfona, preferiblemente seleccionada entre  $H_2C=CHSO_2R$ ,  $H_2C=CHSO_2CH_2CH_2XRXCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$  donde R es un alquilo ( $C_1$ - $C_{10}$ ), un dialquilarilo ( $(C_1$ - $C_{10})_2$ ),  $Ar(C_1$ - $C_{10})$ ,  $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2$  con  $n=2$ -20; donde X es O o S, y mezclas de ellos. A partir de materias primas abundantes y económicas como son los polisacáridos naturales almidón, dextrina, inulina, etc. y oligosacáridos cíclicos (ciclodextrinas) se obtienen matrices poliméricas por entrecruzamiento con una sulfona  $\alpha$ - $\beta$  insaturadas, preferiblemente una bisvinilsulfona, utilizando por ejemplo reacciones fáciles de llevar a cabo como la adicción de Michael. Esta aproximación metodológica utiliza los grupos funcionales nativos presentes en los mencionados polímeros, es altamente versátil, eficaz, sencilla y respetuosa con el medio ambiente, pues se puede llevar a cabo en medio acuoso. Esta metodología explota los grupos funcionales presentes de forma intrínseca en los materiales de partida antes mencionados evitándose así una etapa de derivatización para la introducción de funciones reactivas adecuadas.

Además las sulfonas  $\alpha$ - $\beta$  insaturadas, y en especial las bisvinilsulfonas, son compuestos fáciles de preparar y de manipular por lo que constituyen una potente herramienta en síntesis orgánica. Como aceptores de Michael pueden reaccionar con aminas, tioles, o alcoholes dando lugar a heterosulfonas  $\beta$ -sustituidas. Así, las bisvinilsulfona como agentes de entrecruzamiento reaccionan con un amplio rango de sustratos presentado como ventajas la de ser químicamente estables, económicamente competitivas y atractivas desde un punto de vista de ecológico, pues las reacciones de entrecruzamiento pueden llevarse a cabo en agua. Por otra parte son extremadamente versátiles, pues se pueden introducir diferentes sistemas espaciadores entre las funciones vinilsulfona que permiten jugar con la distancia (longitud del espaciador), hidrofobicidad (contribución a la hidrofilia del material polimérico) e incluso participar en las interacciones con los contaminantes (vía apilamientos pi-pi en el caso de espaciadores con anillos aromáticos y contaminantes orgánicos o interacciones electrostáticas entre metales y espaciadores del tipo polietilenglicol), realizaciones que son parte de la presente invención.

En una realización preferida, el polisacárido es seleccionado entre, almidón, almidón modificado, quitosano, celulosa, inulina, ciclodextrinas, ciclodextrinas modificadas, amilosa, amilopectina, dextrina y mezclas de ellos.

El polisacárido puede ser de tipo lineal, preferiblemente seleccionado entre almidón, dextrina o mezclas de ellos.

En otra realización el polisacárido es de tipo cíclico, preferiblemente  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ciclodextrinas o mezclas de ellas.

Las matrices se puede entrecruzar usando al menos dos polisacáridos, lo que le confiere propiedades sinérgicas en la eliminación de contaminantes. Por ejemplo el entrecruzamiento entre almidón y beta ciclodextrina aumenta la capacidad de absorción de bisfenol A en mayor proporción que las matrices que están constituidas por un solo polisacárido. En otros casos la capacidad de absorción se mantiene, pero ello es una gran ventaja, porque esto significa que aunque la cantidad presente de ciclodextrina se ha reducido sensiblemente la capacidad de absorción de la matriz se ha mantenido al mismo nivel que utilizando solamente ciclodextrina. Tal sinergia es interesante porque, entre otras cosas, la ciclodextrina suele ser bastante más cara que el almidón, por lo que tenemos una matriz con las mismas propiedades de absorción pero a menor precio. Preferiblemente la matriz polimérica comprende dos polisacáridos seleccionados entre almidón, almidón modificado, quitosano, celulosa, inulina, ciclodextrinas, ciclodextrinas modificadas, amilosa, amilopectina, dextrina y mezclas de ellos.

En el caso de que la matriz comprenda al menos dos polisacáridos, las proporciones de los dos polisacáridos puede variar, y preferiblemente la proporción está comprendida entre 0,1 a 10 en peso y más preferiblemente entre 0,25 y 4 en peso, incluso más preferiblemente entre 0,5 y 2 en peso. En una realización particular la matriz polimérica comprende al menos un almidón y una ciclodextrina, y preferiblemente en una proporción entre 0,1 a 10 en peso y más preferiblemente entre 0,25 y 4 en peso, incluso más preferiblemente entre 0,5 y 2 en peso.

## ES 2 334 756 B1

Las ciclodextrinas de la presente invención se seleccionan preferiblemente entre  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  mezclas de ellas, dado que son las más fácilmente disponibles.

Los presentes inventores han encontrado que las matrices poliméricas de la presente invención se pueden derivatizar fácilmente e introducir, por ejemplo, cargas electrostáticas positivas o negativas, lo que le proporciona sorprendentemente una propiedades de absorción muy deseadas en la eliminación de iones en solución. Un uso adicional de las matrices con carga es la absorción y/o eliminación de iones de medios que no son aguas residuales, como pondría ser cromatografías de intercambio iónico, o hacer la función de resinas de intercambio iónico.

La carga introducida puede ser de diferente naturaleza, pero preferiblemente esta es introducida mediante la incorporación de derivados seleccionados de la lista que comprende derivados que poseen ácidos carboxílico, ácidos sulfónicos, o grupos aminos y mezclas de ellos. Los derivados preferidos para la introducción de carga son seleccionados de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y  $Py= 2$ -piridil) y mezclas de ellos.

La cantidad de carga introducida preferiblemente está entre 50 y 800 microequivalentes de ácido o base por gramo de matriz polimérica. En una realización particular la cantidad de carga está entre 200 a 400 microequivalentes.

En una realización particular del primer aspecto de la presente invención es una matriz polimérica que comprende:

- a) Un polisacárido seleccionado entre almidón, dextrina, ciclodextrinas y mezclas de ellos, preferiblemente comprende al menos almidón y una ciclodextrina.
- b) Al menos una bis-vinilsulfona, preferiblemente divinilsulfona;
- c) Un derivado de un ácido carboxílico seleccionado de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y  $Py= 2$ -piridil) y mezclas de ellos.

Es segundo aspecto de la presente invención es un proceso para la síntesis de una matrices poliméricas valido para la síntesis de las matrices del primer aspecto y para cualquiera de sus realización particulares. El proceso comprende al menos las siguientes etapas:

- i) Disolver el polisacárido o polisacáridos, preferiblemente en tampón a pH entre 9 y 13, y más preferiblemente entre 10 y 12, y calentando si fuera necesario para conseguir la disolución.
- ii) adicionar el agente de entrecruzamiento, preferiblemente una vinilsulfona.
- iii) la mezcla resultante se mantiene bajo agitación, preferiblemente como mínimo 1 h, y más preferiblemente entre 3 y 12 h.
- iv) se filtra y se lava el polímero resultante
- v) se seca el polímero, preferiblemente a temperatura inferior  $55^\circ C$  y en condiciones de vacío.

En caso de desearse la introducción de carga esta se puede introducir en la matriz mediante la adición del agente responsable de la incorporación de carga tras la etapa ii). El agente de incorporación de carga se puede seleccionar de la lista que comprende derivados de ácidos carboxílico, derivados de grupos aminos y mezclas de ellos. Preferiblemente se selecciona de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y  $Py= 2$ -piridil) y mezclas de ellos.

El tercer aspecto de la presente invención son matrices poliméricas obtenibles por los procesos definidos en cualquiera de los procesos del segundo aspecto. El proceso de obtención descrito permite la obtención de matrices poliméricas rígidas y estables dimensionalmente frente la absorción de agua.

El cuarto aspecto de la presente invención es el uso de las matrices poliméricas descritas en el primer y tercer aspecto. Estas han mostrado ser útiles para la purificación y/o el tratamiento de aguas, preferiblemente residuales, y especialmente en la reducción o eliminación de contaminantes. Típicos contaminantes que las presentes matrices son capaces de absorber son por ejemplo; compuestos orgánicos neutros, preferiblemente esteroides, preferiblemente progesterona, fenol y derivados del fenol.

Las matrices con carga han mostrado ser útiles en la absorción, reducción o eliminación de iones, preferiblemente de metales pesados (e.g.  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ). Preferiblemente estos iones son absorbidos y/o eliminados de aguas, preferiblemente residuales.

## ES 2 334 756 B1

El quinto aspecto de la presente invención es un dispositivo para la purificación de aguas que incorpora al menos una matriz polimérica de la presente invención. Dicho dispositivo podría por ejemplo una jarra para la purificación de agua o una columna de intercambio iónico.

### 5 Estrategia A

#### *Preparación de matrices poliméricas neutras*

10 *Preparación de matrices poliméricas homogéneas.* Estas matrices poliméricas se obtienen a través del entrecruzamiento del polisacárido (almidón, dextrina, inulina, etc.) o ciclomaltooligosacáridos ( $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -CD, 6-per-O-alkilclodextrinas, per-2,3-di-O-alkilclodextrinas) en un medio acuoso a pH básico (preferentemente en el rango pH=10-12) empleando distintas proporciones polisacárido:agente de entrecruzamiento y siendo este último DVS o una bis-vinilsulfona de fórmula general  $H_2C=CHSO_2RSO_2CH=CH_2$  o  $H_2C=CHSO_2CH_2CH_2XRXCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$  don-  
15 de R es un alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), un dialquilarilo  $((C_1-C_{10})Ar(C_1-C_{10}))_n$  o  $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2$  con  $n=2-20$ ; donde X es O o S.

En una realización preferida de la presente invención se ha usado como polisacárido el almidón, la dextrina y la inulina y los ciclomaltooligosacáridos  $\alpha$  y  $\beta$ -CD, como agente de entrecruzamiento la DVS y una proporción de 1 mol  
20 de agente de entrecruzamiento por mol de azúcar.

*Preparación de matrices poliméricas heterogéneas.* Estas matrices poliméricas se obtienen a través del entrecruzamiento de mezclas de un polisacárido (almidón, dextrina, dextrano o inulina) y un ciclomaltooligosacárido ( $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -CD, 6-per-O-alkilclodextrinas, per-2,3-di-O-alkilclodextrinas) en distintas proporciones polisacárido:oligosacárido en un medio acuoso a pH básico (preferentemente en el rango pH=10-12) empleando distintas  
25 proporciones polisacárido:agente de entrecruzamiento y siendo este último DVS o una bis-vinilsulfona de fórmula general  $H_2C=CHSO_2RSO_2CH=CH_2$  o  $H_2C=CHSO_2CH_2CH_2XRXCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$  donde R es un alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), un dialquilarilo  $((C_1-C_{10})Ar(C_1-C_{10}))_n$  o  $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2$  con  $n=2-20$ ; donde X es O o S.

30 En una realización preferida de la presente invención se ha usado como polisacárido el almidón y como oligosacáridos  $\alpha$  y  $\beta$ -CD en una proporción 1:1 en peso, como agente de entrecruzamiento la DVS y una proporción de 1 mol de agente de entrecruzamiento por mol de azúcar.

### 35 Estrategia B

#### *Preparación de matrices poliméricas con carga*

Al objeto de obtener matrices poliméricas con capacidad para llevar a cabo la descontaminación de metales u otro  
40 tipo de compuestos con carga se lleva a cabo la incorporación de carga a estas matrices. Para la obtención de estas matrices poliméricas con carga se lleva a cabo el entrecruzamiento del polisacárido (almidón o dextrina) o ciclomaltooligosacárido  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -CD) en un medio acuoso a pH básico (preferentemente en el rango pH=10-12) empleando distintas proporciones polisacárido:agente de entrecruzamiento y siendo este último DVS o una bis-vinilsulfona de fórmula general  $H_2C=CHSO_2RSO_2CH=CH_2$  o  $H_2C=CHSO_2CH_2CH_2XRXCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$  donde R es un al-  
45 quilo ( $C_1-C_{10}$ ), un dialquilarilo  $((C_1-C_{10})Ar(C_1-C_{10}))_n$  o  $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2$  con  $n=2-20$ ; donde X es O o S y en presencia de distintas proporciones de derivados conteniendo ácidos carboxílicos tales como  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  ( $n=1-4$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  ( $n=1-3$ ) o  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ) o grupos amino, tales como,  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$  o  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  ( $n=0-1$ ) (Py= 2-piridil).

50 En una realización preferida de la presente invención se ha usado como polisacáridos el almidón y la dextrina, como agente de entrecruzamiento la DVS en una proporción de 1 mol de agente de entrecruzamiento por mol de azúcar y como compuestos con carga, la glicina, ácido 4-aminobutírico GABA, ácido tioglicólico, ácido iminodiacético y colina en una proporción de 1 mol de compuesto con carga por mol de DVS.

55 En una realización preferida de la presente invención el estudio de la capacidad secuestrante de los materiales obtenidos se lleva a cabo en "batch" empleando disoluciones acuosas de los contaminantes seleccionados o mezclas McOH:H<sub>2</sub>O en los casos en los que no sean totalmente solubles. En todos los caso se estudia la influencia del tiempo y la concentración de contaminante sobre la capacidad de adsorción y para el caso de metales pesados además se hace un estudio en función del tiempo. En este último caso, además, se estudia la capacidad de regeneración del material  
60 mediante una serie de estudios en columna.

#### *Definiciones*

65 Matriz polimérica en el contexto de la presente invención se refiere a composiciones sólidas reticuladas de un oligómero o polímero natural o sintético obtenidas por entrecruzamiento covalente por reacción de los múltiples grupos funcionales que contienen estos polímeros con un agente de entrecruzamiento que contiene múltiples grupos funcionales con reactividad complementaria a los de los oligómeros o polímeros y que se caracterizan por poseer una

## ES 2 334 756 B1

alta rigidez y estabilidad dimensional en su entramado cuando se encuentran en contacto con un disolvente acuoso u orgánico y por ser insolubles en disolventes acuosos.

5 Matriz polimérica con carga en el contexto de la presente invención se refiere a matrices poliméricas según lo definido anteriormente que contienen en su estructura grupos funcionales unidos covalentemente dotados de cargas electrostáticas positivas y/o negativas.

10 El tratamiento de agua en el contexto de la presente invención se refiere a los procesos involucrados en la eliminación o reducción de contaminantes presentes en aguas, especialmente aguas residuales. Estos contaminantes pueden ser de diversa naturaleza: compuestos orgánicos, con o sin carga, o compuestos de naturaleza inorgánica. Los orgánicos neutros pueden ser fenol y sus derivados, esteroides, como por ejemplo, la progesterona. Los compuestos de naturaleza inorgánica pueden ser iones de metales pesados, como por ejemplo de cromo, cadmio y plomo.

### 15 Descripción de las figuras

Figura 1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  de las matrices poliméricas conteniendo grupos carboxilo.

20 Figura 2. Evolución de la concentración de metal en solución en función del tiempo para las matrices estudiadas.

Figura 3. Comparación de las capacidades de adsorción (en mg de metal/g de polímero) de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , para la matriz polimérica de almidón pA y las matrices poliméricas con grupos carboxilo, obtenidas a partir del tratamiento de 40 mL de una disolución de metal de 50 ppm con 50 mg de polímero.

25 Figura 4. Comparación de las capacidades de adsorción (en mg de colorante/g de polímero) del colorante, para las matrices poliméricas pA, pACOL y pDCOL, a distintas concentraciones iniciales.

### 30 Modos de realización

A continuación se ilustrará la invención mediante ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la capacidad de las nuevas matrices poliméricas basadas en polisacáridos en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

35

#### Ejemplo 1

##### *Preparación de matrices poliméricas homogéneas neutras*

40

Procedimiento general de síntesis de homopolímeros derivados del almidón (pA), de dextrinas (pD) y de ciclodextrinas ( $\text{p}\beta\text{CD}$  y  $\text{p}\alpha\text{CD}$ ).

45 Una disolución de 3 g del correspondiente polisacárido o ciclomaltooligosacárido en 150 mL de tampón (pH=10-12) se mantuvo bajo agitación durante 5-20. A continuación se le adicionaron 2 mL de divinil sulfona (DVS) y la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 7-8 horas. El sólido que aparece en el seno de la reacción se filtró a vacío, se lavó con agua hasta pH neutro y a continuación con MeOH y con éter. Finalmente se secó en la estufa a vacío y 50°C durante al menos una noche.

50

#### Ejemplo 2

##### *Preparación de matrices poliméricas heterogéneas neutras*

55

Procedimiento general para la síntesis de los polímeros mixtos  $\text{pA}\beta\text{CD}$  y  $\text{pA}\alpha\text{CD}$ .

60 Una suspensión de 1.5 g de almidón en 150 mL de tampón (pH=10-12) se calentó a reflujo hasta conseguir la completa solubilización del almidón (15-20 minutos). Una vez disuelto se dejó que alcanzase la temperatura ambiente y se le adicionaron 1.5 g de CD ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Transcurridos 30 minutos se le adicionaron 2 mL de DVS. La disolución resultante se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 7-8 horas. El polímero se filtró a vacío, se lavó con agua hasta pH neutro y a continuación con MeOH y con éter. Por último se secó en la estufa a vacío y a 50°C durante al menos una noche.

65

## ES 2 334 756 B1

TABLA 1

*Cantidades de polisacárido y DVS utilizadas en la preparación de los distintos polímeros y cantidad de polímero obtenida*

5

10

15

20

	almidón	$\beta$ -CD	$\alpha$ -CD	DVS	Polímero
	g	g	g	mL	g
pA	3	-	-	2	4.1
p $\beta$ CD	-	3	-	2	3.8
p $\alpha$ CD	-	-	3	2	3.6
pA $\beta$ CD	1.5	1.5	-	2	3.9
pA $\alpha$ CD	1.5	-	1.5	2	3.8

### Ejemplo 3

#### 25 *Preparación de matrices poliméricas con carga*

Procedimiento general para la síntesis de los polímeros pAGABA, pAGLY, pATA, pAIDA.

30

Una suspensión de 3 g de almidón en 150 mL de tampón (pH=10-12) se calentó a reflujo (15-20 minutos). Una vez disuelto se dejó que alcanzase la temperatura ambiente y se le adicionaron 2 mL de DVS. La disolución resultante se mantuvo bajo agitación 30 minutos, se le adicionó el ácido carboxílico correspondiente. Transcurridas 7-8 horas el polímero se filtró a vacío, se lavó con agua hasta pH neutro y a continuación con MeOH y con éter. Por último se secó en la estufa a vacío y a 50°C durante al menos una noche.

35

En todos los casos se utiliza el ácido correspondiente, excepto en el caso del ácido tioacético que se emplea la sal sódica del mismo.

TABLA 2

40

*Reactivos y cantidades empleadas en la síntesis de polímeros de almidón aniónicos y cantidad de polímero obtenida*

45

50

55

POLÍMERO	almidón	DVS	ácido	ácido	polímero
	g	mL	utilizado	g	g
pAGABA	3	2	GABA	1.9	3.93
pAGly	3	2	glicina	1.4	3.87
pATA	3	2	tioacético	2.1	3.91
pAIDA	3	2	iminodiacético	2.5	3.89

### Ejemplo 4

#### 60 *Preparación de matrices poliméricas con carga*

Procedimiento general para la síntesis de los polímeros pDTA y pDIDA.

65

Una disolución de 3 g de dextrina en 150 mL de tampón (pH=10-12) se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y a continuación se le adicionaron 2 mL de DVS. Tras 30 minutos se le adicionó el ácido carboxílico correspondiente. Transcurridas 7-8 horas el polímero se filtró a vacío, se lavó con agua hasta pH neutro y a continuación con MeOH y con éter. Por último se secó en la estufa a vacío y a 50°C durante al menos una noche.

## ES 2 334 756 B1

TABLA 3

*Reactivos y cantidades empleadas en la síntesis de polímeros de dextrina aniónicos y cantidad de polímero obtenida*

POLÍMERO	dextrina g	DVS mL	ácido utilizado	ácido g	polímero g
pDTA	3	2	tioacético	2.1	3.60
pDIDA	3	2	iminodiacético	2.5	3.32

### Ejemplo 5

#### *Preparación de matrices poliméricas con carga*

Procedimiento general para la síntesis de los polímeros pACOL y pDCOL.

Para la síntesis de estos polímeros se utilizó la misma metodología que la utilizada para los polímeros aniónicos de almidón y dextrina, pero en lugar de adicionar el ácido correspondiente se utilizó colina. Las cantidades con las que se trabajó y la cantidad de polímero obtenida se recogen en la tabla 4.

TABLA 4

*Reactivos y cantidades empleadas en la síntesis de polímeros contenido aminas cuaternarias y cantidad de polímero obtenida*

POLÍMERO	POLISACÁRIDO	polisacárido g	DVS mL	colina g	polímero g
pACOL	almidón	3	2	2.6	3.91
pDCOL	dextrina	3	2	2.6	3.61

### Ejemplo 6

#### *Estudios de adsorción de compuestos orgánicos neutros*

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado una serie de compuestos aromáticos modelo, en concreto el fenol, el 4-nitrofenol, el  $\beta$ -naftol y el bisfenol-A considerados contaminantes.

A 100 mg de polímero (pA, p $\beta$ CD, p $\alpha$ CD, pA $\beta$ CD y pA $\alpha$ CD) se le adicionan 10 mL de la disolución de soluto y la suspensión resultante se mantiene bajo agitación orbital a 180 rpm durante 2-3 horas y a temperatura ambiente. A continuación, tanto la disolución tratada con el polímero como la disolución de partida se filtran utilizando un filtro de jeringa de celulosa regenerada y la concentración se mide mediante absorción UV-Vis.

# ES 2 334 756 B1

TABLA 5

*Condiciones empleadas en los estudios de adsorción*

Soluto	Disolvente	CO iniciales (ppm)	$\lambda$ nm
fenol	agua	20, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 5000	270
4-nitrofenol	agua	20, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 5000	317
$\beta$ -naftol	agua-MeOH(10%) y agua-DMSO(10%)	20, 50, 100, 250, 500, 1000	328
bisfenol A	agua-MeOH(10%) y agua-DMSO(10%)	20, 50, 100, 250, 500, 1000	278

Para las distintas matrices empleadas y los distintos compuestos empleados los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas.

TABLA 6

*Capacidades de adsorción (en mg de contaminante/g de polímero) de fenol para las matrices poliméricas neutras a distintas concentraciones iniciales de fenol (2.5 horas de agitación a temperatura ambiente)*

Co (ppm) fenol	pA	p $\beta$ CD	p $\alpha$ CD	pA $\beta$ CD	pA $\alpha$ CD
20	0.04	0.88	1.41	0.46	0.77
100	0.35	3.60	5.65	2.09	3.16
500	2.97	12.42	18.34	8.34	10.61
1000	5.13	19.15	22.33	13.54	15.61
2000	10.48	26.35	31.44	21.18	25.24
3000	16.31	33.66	37.57	31.07	32.85
5000	32.33	54.92	60.67	50.64	53.44

## ES 2 334 756 B1

TABLA 7

*Capacidades de adsorción (en mg de contaminante/g polímero) de 4-nitrofenol para las matrices poliméricas neutras a distintas concentraciones iniciales de 4-nitrofenol (2.5 horas de agitación a temperatura ambiente)*

Co (ppm) nitrofenol	pA	pβCD	pαCD	pAβCD	pAαCD
20	0.32	1.33	1.62	1.06	1.36
100	1.49	5.67	7.49	4.42	5.65
500	7.01	19.68	25.89	15.87	18.44
1000	16.84	43.20	51.85	27.09	32.41
2000	38.07	77.74	85.06	54.51	55.38
3000	50.32	105.43	110.00	74.55	74.61
5000	64.43	137.51	143.10	107.56	109.29

TABLA 8

*Capacidades de adsorción (en mg de contaminante/g de polímero) de β-naftol en agua-MeOH (10%) para las matrices poliméricas neutras a distintas concentraciones iniciales de β-naftol (2.5 horas de agitación a temperatura ambiente)*

Co (ppm) β-naftol MeOH 10%	pA	pβCD	pαCD	pAβCD	pAαCD
20	0.77	1.87	1.89	1.34	1.12
50	2.06	3.82	3.87	3.12	2.87
100	3.99	7.15	7.23	5.70	5.51
250	10.87	16.37	16.91	14.22	13.67
500	18.64	27.82	28.53	20.48	20.29
1000	37.94	52.23	53.65	39.36	39.03

## ES 2 334 756 B1

TABLA 9

*Capacidades de adsorción (en mg de contaminante/g de polímero) de bisfenol-A en agua-MeOH (10%) para las matrices poliméricas neutras a distintas concentraciones iniciales de bisfenol A (2.5 horas de agitación a temperatura ambiente)*

Co (ppm)		pA	pβCD	pαCD	pAβCD	pAαCD
Bisfenol A MeOH 10%						
20		0.90	1.82	1.44	1.83	1.24
50		2.55	4.68	3.68	4.81	3.76
100		5.03	9.12	7.19	9.40	6.52
250		12.45	21.96	18.29	22.65	17.05
500		25.39	35.68	31.66	38.28	30.72
1000		54.90	58.40	56.90	63.73	55.11

### Ejemplo 7

#### *Estudio de la influencia del pH en la adsorción de metales pesados*

Se utilizan tres metales modelo contaminantes de aguas, el Cr<sup>3+</sup>, el Pb<sup>2+</sup> y el Cd<sup>2+</sup>. Para estudiar la influencia del pH sobre la capacidad de las matrices poliméricas con grupos carboxilo para retener metales pesados se prepara una disolución de 50 ppm de cada uno de los metales a estudiar (Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>). En todos los casos esta disolución inicial tiene un pH en torno a 2 que se modifica mediante la adición de una disolución de NaOH al 10%. En el caso del Cr<sup>3+</sup> y del Cd<sup>2+</sup> se prepararan disoluciones a pH 2, 3, 4, 5 y 6. En el caso del Pb<sup>2+</sup> a pH 2, 3, 4 y 5. A 50 mg de polímero (pAGABA para Cr<sup>3+</sup> y Pb<sup>2+</sup> y pAGly para el Cd<sup>2+</sup>) se le adicionaron 20 mL de cada una de las disoluciones anteriores. La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación orbital a 180 rpm durante 1 noche. La disolución se centrifugó y se tomaron 3 mL del sobrenadante. La concentración de metal en solución, tanto de las muestras de partida como las tratadas con el polímero se determina mediante absorción atómica.

### Ejemplo 8

#### *Estudio de la influencia del tiempo en la adsorción de metales pesados*

Se utilizan tres metales modelo contaminantes de aguas, el Cr<sup>3+</sup>, el Pb<sup>2+</sup> y el Cd<sup>2+</sup>. Para estudiar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se prepara una disolución de 50 ppm de cada uno de los metales a estudiar (Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>) y se ajusta al pH óptimo de trabajo, pH 6 para Cr<sup>3+</sup> y Cd<sup>2+</sup> y pH 5 para Pb<sup>2+</sup>. Se pesan 75 mg de cada uno de los polímeros con los que se trabaja y se les adicionan 40 mL de la disolución de metal. La suspensión resultante se mantiene bajo agitación orbital a 180 rpm y cada cierto tiempo (5, 15, 30, 60, 120, 240, 360 y 1020 minutos) se toma una alícuota (1.5-2 mL) para medir su concentración. En el caso del Cr<sup>3+</sup> y el Pb<sup>2+</sup> se trabaja con los polímeros pAGABA, pAGly y pATA y en el caso del Cd<sup>2+</sup> se utilizan los polímeros pAGly, pATA y pAIDA. Al igual que en el estudio en función del pH la concentración de metal en solución se determina mediante absorción atómica.

### Ejemplo 9

#### *Estudio de la capacidad de adsorción de metales pesados*

A 50 mg de cada uno de los polímeros (pA, pAGABA, pAGly, pATA, pDTA, pAIDA y pDIDA) se le adicionan 40 mL de una disolución de metal de 50 ppm a pH 6 para Cr<sup>3+</sup> y Cd<sup>2+</sup> y pH 5 para Pb<sup>2+</sup>. La suspensión resultante se mantiene bajo agitación orbital a 180 rpm durante una noche a temperatura ambiente. Las muestras se centrifugan y se tomaron 3 mL del sobrenadante. La concentración de metal inicial y la que queda en solución se determinan mediante absorción atómica.

## ES 2 334 756 B1

Ejemplo 10

### *Estudios de adsorción y desorción en columna*

5 Para estudiar la posible reutilización de estos materiales se llevaron a cabo estudios de adsorción y desorción en columna.

10 *Cromo:* 200 mg del polímero pAIDA se suspenden en agua y se empacan, con la ayuda de una bomba peristáltica, en una jeringa de 2.5 mL provista de un filtro. Una vez montada la columna se pasan 50 mL de tampón carbonato 0.5M pH 12 para activar los grupos carboxilo, y después 50 mL de agua. Una vez montada y activada la columna se pasan 150 mL de una disolución de  $\text{Cr}^{3+}$  de 50 ppm a pH 6 a una velocidad de flujo de 1.5 mL/min. A continuación la columna se lava con 20 mL de HCl al 5% para desorber el metal retenido, recogiendo esta disolución de lavado en alícuotas de 5 mL. A continuación se lava con 45 mL de agua, 45 mL de tampón carbonato 0.5M pH 12 y por último con otros 45 mL de agua. De nuevo se pasan 150 mL de una disolución de  $\text{Cr}^{3+}$  de 50 ppm a pH 6 a la misma velocidad de flujo, es decir, 1.5 mL/min. La columna se vuelve a lavar y a regenerar exactamente igual que la vez anterior pero en lugar de llevar a cabo el lavado con HCl al 5% se utiliza una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 3%. Por último, se vuelve a circular a través de la columna una disolución (150 mL) de  $\text{Cr}^{3+}$  a pH 6. La concentración de  $\text{Cr}^{2+}$  en cada una de las disoluciones, incluyendo las disoluciones de partida, se determina mediante absorción atómica.

20 *Cadmio:* El estudio se lleva a cabo exactamente igual que en el caso del  $\text{Cr}^{3+}$  pero, en lugar de utilizar el polímero pAIDA, se utiliza el polímero pDIDA.

TABLA 10

*Resultados de los estudios de adsorción y desorción en columna para el  $\text{Cr}^{2+}$  (pAIDA) y el  $\text{Cd}^{2+}$  (pDIDA)*

	Cromo	Cromo	Cromo	Cadmio	Cadmio	Cadmio
	1ª ciclo	2ª ciclo	3ª ciclo	1ª ciclo	2ª ciclo	3ª ciclo
<b>mg/g de polímero</b>	<b>27.09</b>	<b>20.32</b>	<b>22.83</b>	<b>30.86</b>	<b>24.75</b>	<b>26.10</b>
<b>% de retención</b>	<b>73</b>	<b>55</b>	<b>65</b>	<b>85</b>	<b>69</b>	<b>71</b>

40 *Plomo:* Para el caso del  $\text{Pb}^{2+}$  se sigue el mismo procedimiento utilizado en el caso del  $\text{Cr}^{3+}$  y del  $\text{Cd}^{2+}$  con algunas diferencias que se enumeran a continuación:

- ✓ Se utilizan 150 mg del polímero pDIDA.
- ✓ A través de la columna se pasan 190 mL de una disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  de 50 ppm a pH 5.
- ✓ En este caso todos los lavados se llevan a cabo con  $\text{HNO}_3$  al 3%.
- ✓ La columna se reutilizó un total de 6 veces.

TABLA 11

*Resultados de los estudios de adsorción y desorción en columna para el  $\text{Pb}^{2+}$  (pDIDA)*

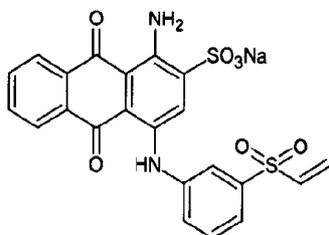
	Plomo	Plomo	Plomo	Plomo	Plomo	Plomo
	1ª ciclo	2ª ciclo	3ª ciclo	4ª ciclo	5ª ciclo	6ª ciclo
<b>mg/g de polímero</b>	<b>60.71</b>	<b>55.53</b>	<b>60.39</b>	<b>63</b>	<b>62.4</b>	<b>65.54</b>
<b>% de retención</b>	<b>100</b>	<b>93</b>	<b>99.5</b>	<b>100</b>	<b>97</b>	<b>98</b>

## ES 2 334 756 B1

Ejemplo 11

*Estudios de adsorción de compuestos orgánicos con carga*

5 Para estudiar la capacidad de las matrices poliméricas conteniendo grupos amino en la eliminación compuestos con grupos aniónicos se utiliza el colorante que se muestra a continuación el cual contiene un grupo sulfónico.



10  
15  
20 A 100 mg de matriz polimérica (pA, pACOL y pDCOL) se le adicionan 10 mL de la disolución de soluto y la suspensión resultante se mantiene bajo agitación orbital a 180 rpm durante 2-3 horas y a temperatura ambiente. A continuación, tanto la disolución tratada con el polímero como la disolución de partida se filtran utilizando un filtro de jeringa de celulosa regenerada y la concentración se mide mediante absorción UV-Vis.

TABLA 12

*Condiciones empleadas en los estudios de adsorción*

Soluto	Disolvente	CO iniciales (ppm)	λ nm
137	agua	20, 50, 100, 250, 500	595

Los resultados se recogen en la siguiente tabla y el siguiente gráfico.

TABLA 13

*Capacidades de adsorción (en mg de colorante/g de polímero) del colorante en agua a distintas concentraciones iniciales de colorante (3 horas de agitación a 22°C)*

CO colorante ppm	pA	pACOL	pDCOL
20	1.92	2.21	2.21
50	3.54	5.20	5.20
100	5.19	10.04	9.85
250	7.15	14.13	12.54
500	8.24	24.79	13.89

REIVINDICACIONES

1. El uso para el tratamiento de aguas de una matriz polimérica **caracterizada** porque comprende unidades de  
5 polisacáridos entrecruzados con sulfonas  $\alpha$ - $\beta$  insaturadas.

2. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la sulfona  $\alpha$ - $\beta$  insatura-  
das es preferiblemente una bis-vinilsulfona, preferiblemente seleccionada entre  $H_2C=CHSO_2CH=CH_2$ ,  $H_2C=CHSO_2$   
10  $RSO_2CH=CH_2$ ,  $H_2C=CHSO_2CH_2CH_2XRCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$  donde R es un alquilo ( $C_1$ - $C_{10}$ ), un dialquilarilo  
( $(C_1-C_{10})Ar(C_1-C_{10})$ ),  $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2$  con  $n=2-20$ ; donde X es O o S, y mezclas de ellas.

3. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque la bis-vinilsulfona es  
divinilsulfona.

15 4. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado**  
porque la matriz polimérica comprende al menos un polisacárido seleccionado entre, almidón, almidón modificado,  
ciclodextrinas, ciclodextrinas modificadas, quitosano, celulosa, dextrano, inulina, amilosa, amilopectina, dextrina y  
mezclas de ellos.

20 5. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque la matriz polimérica  
comprende almidón, dextrina o mezclas de ellos.

6. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque la matriz polimérica  
comprende al menos una ciclodextrina, preferiblemente  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ciclodextrinas o mezclas de ellas.

25 7. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque la matriz polimérica  
comprende al menos dos polisacáridos

8. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque la matriz polimérica  
30 comprende al menos almidón y ciclodextrina.

9. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque la matriz polimérica  
comprende al menos una ciclodextrina seleccionada entre  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y mezclas de ellas.

35 10. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado**  
porque la matriz polimérica incorpora carga.

11. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado**  
40 porque la matriz polimérica comprende derivados seleccionados de la lista que comprende derivados que poseen  
ácidos carboxílico, ácidos sulfónicos, grupos amino o mezclas de ellos.

12. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con las reivindicación 11, **caracterizado** porque la matriz polimérica  
comprende derivados seleccionados de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$   
45 (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  
 $n=0-1$  y  $Py=2$ -piridil) y mezclas de ellos.

13. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado** porque  
la matriz polimérica comprende de entre 50 a 800 microequivalentes de ácido o base por gramo de matriz polimérica.

50 14. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizada** porque  
la matriz polimérica comprende:

a) Un polisacárido seleccionado entre almidón, dextrina, ciclodextrinas y mezclas de ellos;

55 b) Al menos una bis-vinilsulfona, preferiblemente divinilsulfona

c) Al menos un derivado de un ácido carboxílico o un derivado de un grupo amino seleccionado de la  
lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_n$   
60  $COOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y  $Py=2$ -  
piridil) y mezclas de ellos.

15. El uso de la matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada** porque comprende al menos  
almidón y una ciclodextrina.

65 16. El uso de las matrices poliméricas definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la reducción o  
eliminación de contaminantes.

## ES 2 334 756 B1

17. El uso de las matrices poliméricas definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la purificación de agua.

5 18. El uso de las matrices poliméricas definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la adsorción de compuestos orgánicos neutros.

19. El uso de las matrices poliméricas definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la reducción o eliminación de compuestos orgánicos neutros presentes en aguas.

10 20. El uso de las matrices poliméricas con carga definidas en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 para la adsorción, reducción o eliminación de iones.

15 21. Una matriz polimérica **caracterizada** porque comprende unidades de polisacáridos entrecruzados con al menos una sulfona  $\alpha$ - $\beta$  insaturada.

22. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizada** porque la sulfona  $\alpha$ - $\beta$  insaturadas es una vinilsulfona.

20 23. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado** porque la bis-vinilsulfona es divinil-sulfona.

24. La matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, **caracterizada** porque comprende al menos un polisacárido seleccionado entre, almidón, almidón modificado, ciclodextrinas, ciclodextrinas modificadas, quitosano, celulosa, dextrano, inulina, amilosa, amilopectina, dextrina y mezclas de ellos.

25 25. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizada** porque comprende almidón, dextrina o mezclas de ellos.

30 26. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizada** porque comprende al menos una ciclodextrina.

27. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizada** porque comprende al menos dos polisacáridos.

35 28. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizada** porque comprende al menos un almidón y una ciclodextrina.

40 29. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 28, **caracterizada** porque comprende al menos una ciclodextrina seleccionada entre  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y mezclas de ellas.

30. La matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 a 29, **caracterizada** por la incorporación de carga.

45 31. La matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 a 30, **caracterizada** porque comprende derivados seleccionados de la lista que comprende derivados que poseen ácidos carboxílico, ácidos sulfónicos, grupos aminos y mezclas de ellos.

50 32. La matriz polimérica de acuerdo con las reivindicación 31, **caracterizada** porque comprende derivados seleccionados de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y  $Py= 2$ -piridil) y mezclas de ellos.

55 33. La matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, **caracterizada** porque comprende de entre 50 a 800 microequivalentes de ácido o base por gramo de matriz polimérica.

34. La matriz polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, **caracterizada** porque comprende:

60 a) Un polisacárido seleccionado entre almidón, dextrina, ciclodextrinas y mezclas de ellos;

b) Al menos una bis-vinilsulfona

65 c) Un derivado de un ácido carboxílico o de un grupo amino seleccionado de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y  $Py= 2$ -piridil) y mezclas de ellos.

## ES 2 334 756 B1

35. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 34, **caracterizada** porque comprende al menos almidón y una ciclodextrina.

5 21 a 35 **caracterizado** porque comprende al menos las siguientes etapas:

- 5 i) se disuelve el polisacárido o polisacáridos, preferiblemente en tampón pH=10-12, y calentando si fuera necesario.
- 10 ii) se adiciona el agente de entrecruzamiento.
- iii) la mezcla resultante se mantiene bajo agitación.
- 15 iv) se filtra y se lava el polímero resultante
- v) si se requiere, se seca el polímero.

20 37. El proceso para de la síntesis de una matriz polimérica con carga que comprende las etapas de la reivindicación 36, **caracterizado** porque tras la etapa ii) se realiza la adición del agente responsable de la incorporación de carga.

25 38. El proceso para de la síntesis de una matriz polimérica con carga de acuerdo con la reivindicación 37, **caracterizado** porque el agente de incorporación de carga se selecciona de la lista que comprende derivados de ácidos carboxílico, derivados de grupos aminos y mezclas de ellos.

30 39. El proceso para de la síntesis de una matriz polimérica con carga de acuerdo con la reivindicación 38, **caracterizado** porque el agente de incorporación de carga se selecciona de la lista que comprende  $H_2N(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HS(CH_2)_nCOOH$  (siendo  $n=1-20$ ),  $HN[(CH_2)_nCOOH]_2$  ( $n=1-3$ ),  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3$ ,  $HN[CH_2CH_2CH_2NMe_2]_2$ ,  $HN[(CH_2)_nPy]_2$  (siendo  $n=0-1$  y Py= 2-piridil) y mezclas de ellos.

40 40. Un dispositivo para la purificación de aguas que incluya al menos una matriz polimérica como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 21 a 35.

35

40

45

50

55

60

65

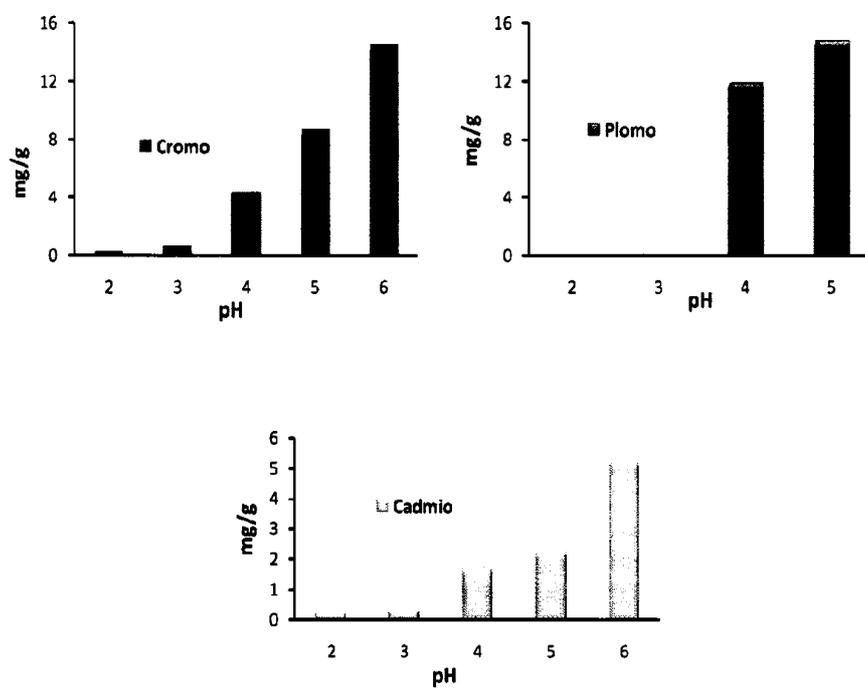


Figura 1

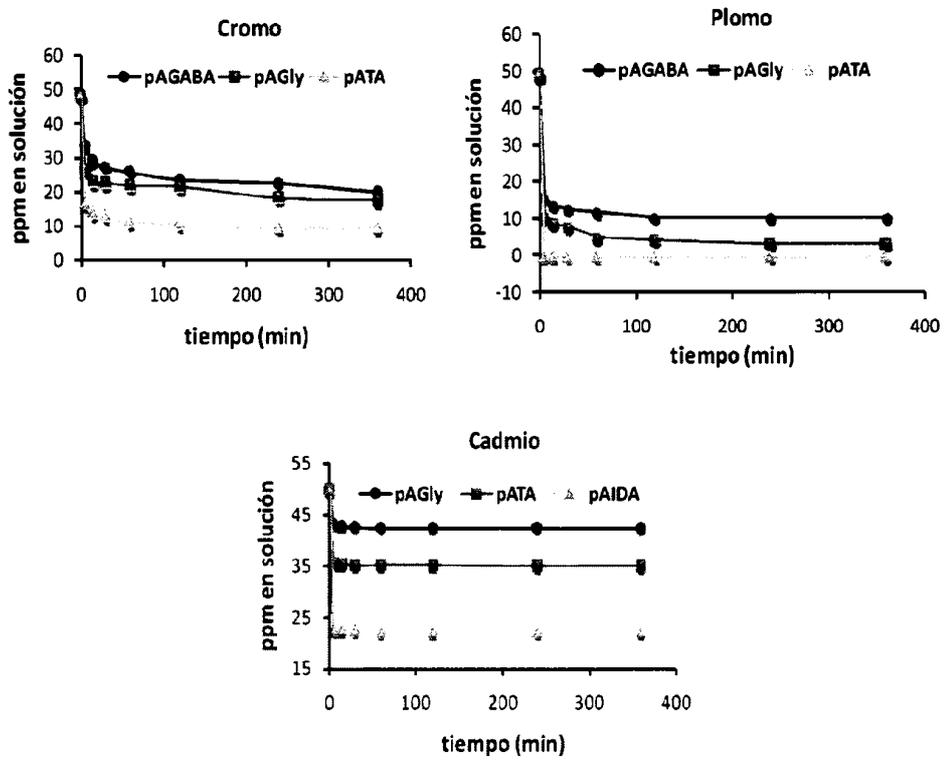


Figura 2

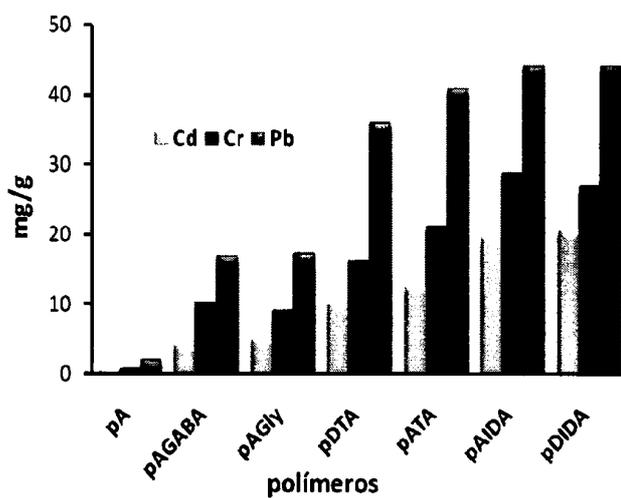


Figura 3

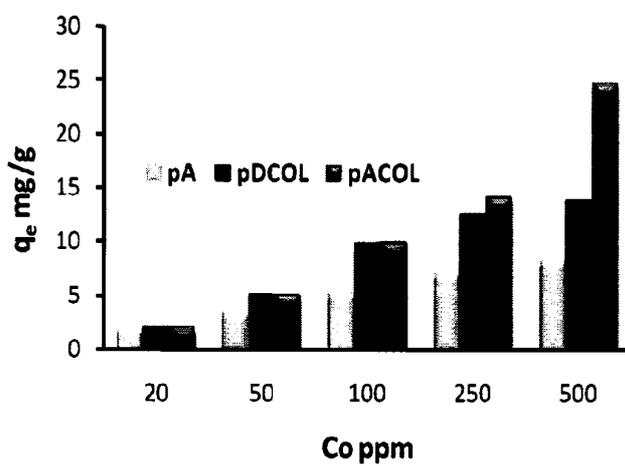


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 334 756

② Nº de solicitud: 200901744

② Fecha de presentación de la solicitud: 28.07.2009

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2000054866 A1 (FOSTER-MILLER, INC.) 21.09.2000, página 21, líneas 19-34; página 22, líneas 10-34; página 25, líneas 5-12; página 37, líneas 7-30; página 18, líneas 22-33; página 2, líneas 30-35.	1-9,16-29, 36,40
X	US 5578217 A1 (UNGER, P.D. & ROHRBACH, R.P.) 26.11.1996, columna 2, líneas 7-20; columna 5, líneas 6-18; columna 10, líneas 39-58; columna 17, líneas 29-35.	1-9,16,17, 20-29,40
X	US 4732887 A1 (OBANAWA, H. & AKIYAMA, M.) 22.03.1998, columna 8, líneas 47-68; columna 15, línea 57 - columna 16, línea 14; columna 1, líneas 6-15; columna 21, líneas 44-63.	1-9,16,17, 20-29,40
X	US 6096870 A1 (MOZAFFAR, Z. et al.) 01.08.2000, columna 12, líneas 20-35; columna 1, líneas 9-24.	21-24,30, 31,33, 36-38,40
A	WO 1999058574 A1 (SCA HYGIENE PRODUCTS NEDERLAND B.V.) 18.11.1999, página 1, líneas 2-5; página 2, líneas 16-23; página 3, línea 29 - página 4, línea 5.	1-40

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**

29.01.2010

**Examinador**

G. Esteban García

**Página**

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08B 15/10** (2006.01)

**C08B 31/12** (2006.01)

**C08B 33/04** (2006.01)

**C08B 35/04** (2006.01)

**C08B 37/00** (2006.01)

**C08B 37/16** (2006.01)

**C02F 1/28** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08B, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, BIOSIS, ISI-WOK, GOOGLE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.01.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	10-15,32,34,35,39	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	1-9,16-31,33,36-38,40	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	10-15,32,34,35,39	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	1-9,16-31,33,36-38,40	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2000/054866 A1	21-09-2000
D02	US 5578217 A1	26-11-1996
D03	US 4732887 A1	22-03-1998
D04	US 6096870 A1	01-08-2000

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es una matriz polimérica que comprende unidades de polisacáridos entrecruzados con al menos una sulfona alfa,beta-insaturada, un procedimiento para su preparación y su uso para el tratamiento de aguas.

Novedad (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes):

El documento D01 divulga un gel constituido por un polímero o una mezcla de polímeros, como puede ser un polisacárido (celulosa, un éter de celulosa, almidón, etc), que puede estar entrecruzado con diferentes agentes, entre los que se encuentran la divinilsulfona y diversos derivados de ácidos mono y dicarboxílicos, alcoholes y aminas (ver página 21, línea 19-34; página 22, líneas 10-34). En un caso concreto, estos geles se preparan por reacción de una disolución acuosa de un polímero de celulosa (hidroxipropil celulosa o hidroxipropil metil celulosa) a pH 12 con divinilsulfona en cantidades de 0,5 a 10% en peso respecto al polímero, agitación, neutralización y secado (ver página 25, líneas 5-12; página 37, líneas 7-30). Estas composiciones se utilizan en sistemas de filtración de fluidos acuosos o no, para la eliminación de contaminantes (ver página 18, líneas 22-33; página 2, líneas 30-35).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-9, 16-29, 36 y 40 no presenta novedad respecto a lo divulgado en el documento D01.

El documento D02 divulga una composición que comprende una matriz constituida por un gel de un polímero que contiene grupos hidroxilo, seleccionado entre almidón, dextrinas, quitosano, etc, o mezcla de los mismos (columna 2, líneas 7-20; columna 5, líneas 6-18), entrecruzado con un agente de entrecruzamiento adecuado, que puede ser una diamina, poliamina, un ácido dicarboxílico o una vinilsulfona, entre otras posibilidades (columna 10, líneas 39-58). Esta composición es útil en diversas aplicaciones para la recuperación o eliminación selectiva de metales de una corriente acuosa (columna 17, líneas 29-35).

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-9, 16, 17, 20-29 y 40 no es nuevo con respecto a lo divulgado en el documento D02.

El documento D03 divulga una matriz de una resina orgánica microporosa consistente en un polisacárido, como dextrano, agarosa, celulosa, generalmente entrecruzado con un agente que puede seleccionarse entre un grupo amplio, en el que se encuentran monómeros que comprenden al menos un grupo vinilo, como divinilsulfona, junto a otros agentes habituales de entrecruzamiento, como poliaminas y ácidos dicarboxílicos (ver columna 8, líneas 47-68; columna 15, línea 57-columna 16, línea 14). Esta matriz se utiliza para la obtención de materiales compuestos, que tienen aplicación como adsorbentes en procedimientos de separación, por ejemplo, en columnas para la eliminación de elementos metálicos de soluciones acuosas (ver columna 1, líneas 6-15; columna 21, líneas 44-63).

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-9, 16, 17, 20-29 y 40 no es nuevo con respecto a lo divulgado en el documento D03.

Hoja adicional

El documento D04 divulga una resina que contiene una matriz polimérica constituida por celulosa reticulada con divinilsulfona y posteriormente sometida a un tratamiento que permita introducir grupos iónicos, como compuestos con grupos amino, sulfo, fosfo o carboxílicos (ver columna 12, líneas 20-35), y que se utiliza en un procedimiento para la separación de proteínas a partir de sueros producidos en la industria alimentaria (columna 1, líneas 9-24).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 21-24, 30, 31, 33, 36-38 y 40 no es nuevo con respecto a lo divulgado en el documento D04.

Sin embargo, ninguno de los documentos D01-D04, tomado solo o en combinación, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 10-15, que se refieren al uso para el tratamiento de aguas de una matriz polimérica que comprende unidades de polisacáridos entrecruzados con sulfonas alfa,beta-insaturadas y que además incorpora carga; así como a las reivindicaciones 32, 34 y 35, relativas a una matriz polimérica que comprende unidades de polisacáridos entrecruzados con sulfonas alfa,beta-insaturadas y alguno de los derivados de ácido carboxílico o amina seleccionados de una lista concreta; y por tanto, tampoco a la reivindicación 39, que se refiere a un procedimiento de síntesis de las matrices poliméricas recogidas en las reivindicaciones 32, 34 y 35.

En consecuencia, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 10-15, 32, 34, 35 y 39 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.