(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 393 625**

(21) Número de solicitud: 201100594

(51) Int. CI.:

C08B 37/00 (2006.01)
C08L 5/16 (2006.01)
C08G 77/48 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

25.05.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

26.12.2012

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

06.02.2013

Fecha de la concesión:

21.08.2013

(45) Fecha de publicación de la concesión:

02.09.2013

(73) Titular/es:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)
Avda. Blasco Ibáñez, nº 13
46010 Valencia (Valencia) ES

(72) Inventor/es:

MAURI AUCEJO, Adela De Los Reyes;
AMORÓS DEL TORO, Pedro;
LLOBAT ESTELLÉS, María José;
GUILLEM VILLAR, Carmen y
GÓMEZ EGEA, Mireia

(54) Título: **MUESTREADORES DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.**

(57) Resumen:

Muestreadores de contaminantes atmosféricos. La presente invención hace referencia a un procedimiento para la síntesis de un compuesto que consiste en la fórmula (SiO_2) $(Ciclodextrina)_x$, (donde x representa la fracción molar y toma valores reales definidos dentro del rango 0 a 0,002), al propio compuesto caracterizado por dicha fórmula, al uso del mismo como fase sólida o relleno de muestreadores destinados a la captación de contaminantes orgánicos atmosféricos (COVs), y a los propios muestreadores que comprenden como fase sólida o relleno dicho compuesto caracterizado por la fórmula (SiO_2) $(Ciclodextrina)_x$.

ES 2 393 625 B1

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

DESCRIPCIÓN

MUESTREADORES DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la síntesis de un compuesto que consiste en la fórmula (SiO_2) $(Ciclodextrina)_x$, (donde x representa la fracción molar y toma valores reales definidos dentro del rango 0 a 0,002), al propio compuesto caracterizado por dicha fórmula, al uso del mismo como fase sólida o relleno de muestreadores destinados a la captación de contaminantes orgánicos atmosféricos (COVs), y a los propios muestreadores que comprenden como fase sólida o relleno dicho compuesto caracterizado por la fórmula (SiO_2) $(Ciclodextrina)_x$.

Por lo tanto, la presente invención puede englobarse en el campo de la química en general, particularmente en los sectores de la química destinados al cuidado del medio ambiente y a la higiene industrial.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las ciclodextrinas (CDs) son polisacáridos cíclicos constituidos por unidades de glucopiranosa. Son compuestos cristalinos, no higroscópicos y con una estructura tórica. Las tres CDs más características son la α-ciclodextrina (α-CD), la β-ciclodextrina (β-CD) y la γ-ciclodextrina (γ-CD) que contienen 6, 7 y 8 unidades de glucopiranosa, respectivamente. La presencia de grupos hidroxilos en su estructura hace que posean una superficie externa hidrófila y que sean solubles en agua. Además, las CDs pueden ser derivatizadas de forma selectiva obteniendo así CDs sintéticas con propiedades físicas y químicas diferentes a las de las CDs naturales. Por otro lado, la cavidad de la estructura tórica de las CDs es de carácter apolar, lo cual hace posible la penetración de moléculas apolares de tamaño adecuado y su unión a las CDs mediante interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno o fuerzas de dispersión de London.

Las CDs son ampliamente utilizadas en la industria cosmética y alimenticia, en el campo medioambiental, el área de la química analítica y la industria farmacéutica [5].

Así, se han utilizado disoluciones acuosas de CDs y sus derivados para la limpieza de suelos contaminados por compuestos aromáticos [6,7] y se ha descrito la inmovilización de CDs en nanoesponjas y nanocomposites para la limpieza de aguas contaminadas [8,9]. Particularmente dentro del área de la química analítica, la principal aplicación de las CDs se encuentra en su utilización, bien como fases estacionarias o bien como componentes de la fase móvil, en las separaciones cromatográficas y electroforéticas [10-15]. Además, se ha descrito la preparación de fibras y membranas con CDs ligadas para la extracción y determinación de algunos compuestos orgánicos. En este sentido, se han aplicado en la determinación de antiinflamatorios, metanfetamina y efedrina en muestras de orina [16,17], en la determinación de fenoles, aminas y compuestos aromáticos en muestras de agua empleando microextracción sólida [18-21], y en la extracción de difenil éteres policromados de muestras de suelo [22]. Por otro lado se han utilizado membranas con CDs ligadas para la determinación de compuestos aromáticos policíclicos (PAHs) y fenoles en aguas [23]; se ha descrito el empleo de disoluciones de CDs para la microextracción líquida de PAHs en aguas [24], y por último, se han inmovilizado CDs en soportes sólidos con el fin de construir sensores capaces de detectar de forma selectiva un tipo determinado de sustrato ya sea por su tamaño, disposición de los grupos funcionales de su molécula o posibilidad de provocar cambios en alguna de las propiedades físicas del sistema receptor [25].

La inmovilización de CDs puede ser llevada a cabo mediante distintos procedimientos. Así, se ha propuesto la inmovilización sobre poliuretano [20] o el empleo de reactivos tales como epiclorhidrina [19, 23] o hexametilendiisocianato [26]. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la inmovilización se realiza sobre sílice. Los procedimientos propuestos en este sentido requieren la interacción de la ciclodextrina con 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GTMOS) y la posterior policondensación tridimensional con tetraetoxisilano (TEOS) tras la hidrólisis [18, 23, 27]. Finalmente, el polímero formado queda unido al hidroxipolidimetilsiloxano mediante policondensación dando lugar a la formación de la fase. Generalmente se adiciona ácido trifluoroacético (TFA) como catalizador el cual disminuye el contenido en agua del solvente disminuyendo la velocidad de hidrólisis y favoreciendo la unión CD-GTMOS.

Por lo tanto, cuando las CDs se inmovilizan sobre sílice en el estado de la técnica, dichas CDs se encuentran unidas a las partículas de sílice a través de un compuesto intermedio. Es decir, la partícula de sílice queda unida a una especie química que hace de compuesto intermedio y a este mismo intermedio quedarían unidas la CDs. Para ello, en el estado de la técnica se han propuesto compuestos intermedios de diversa naturaleza y diferentes formas de llevar a cabo la reacción. La utilización de dicho compuesto intermedio en la fase sólida o relleno de muestreadores de contaminantes presenta desventajas asociadas, ya que las interacciones de los contaminantes con la fase sólida pueden deberse también a la presencia de dicho intermedio, por lo que el mecanismo de retención podría verse alterado ya que los COVs pueden quedar retenidos en la fase sólida mediante otros mecanismos de interacción y por ello, se pueden producir pérdidas durante la conservación de las muestras o recuperaciones no cuantitativas causadas por procesos irreversibles.

Los materiales comerciales presentes en el estado de la técnica que comprenden sílice y CDs, son micropartículas no porosas en las que las CDs, como se ha comentado anteriormente, se encuentran conectadas a la sílice a través de un compuesto intermedio, lo que supone una desventaja al reducirse su capacidad de adsorción ya que el fenómeno de adsorción depende del área efectiva, el cual, a su vez, depende directamente de la porosidad del sistema.

En otras ocasiones las CDs simples o conectadas formando pseudopolirotaxanos se han empleado como plantilla para preparar sílices porosas de alta superficie, tras la extracción o eliminación térmica del componente orgánico [28,29]. Así, en este caso, el uso de las CDs como agente plantilla finaliza con su destrucción y eliminación por calcinación con el objetivo de generar un sistema de poros asociado al hueco que inicialmente ocupaban las CDs, dando lugar a un compuesto final que no es híbrido, al no comprender CDs, sino puramente inorgánico a base de sílice.

Los procedimientos para llevar a cabo el muestreo de COVs en la atmósfera que existen en el estado de la técnica, pueden clasificarse, en general, en muestreo activo y muestreo pasivo y utilizan lechos adsorbentes que presentan por ejemplo carbón activo, silica gel,

tamices moleculares, polímeros porosos o tubos impregnados de reactivo. Desafortunadamente estos compuestos utilizados como fases sólidas en el estado de la técnica proporcionan baja retención de los analitos y bajos rendimientos de los mismos debido a su pérdida por volatilización, o a su descomposición química, incrementando la dificultad de su recuperación.

Así, por ejemplo, en el caso de los adsorbentes higroscópicos como el gel de sílice, unas condiciones de humedad elevada puede desplazar los contaminantes retenidos, los compuestos menos volátiles pueden verse desplazados del adsorbente por el CO_2 y, por último, en presencia de gases reactivos como óxidos de nitrógeno o de azufre puede producirse la alteración de los analitos [1-4]. Además dichas fases sólidas utilizadas en el estado de la técnica requieren compuestos tóxicos y contaminantes para la realización de la desorción, como por ejemplo CS_2.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la síntesis de un compuesto híbrido (a base sílice y CDs) y microporoso que puede ser eficazmente utilizado como fase sólida o relleno en muestreadores para la captación de COVs. Además, la presente invención hace referencia al propio compuesto, e incluso a los muestreadores que lo comprenden y permiten la recolección eficaz de muestras de atmósferas contaminadas y la recuperación de los analitos para su posterior análisis.

En la presente invención se entiende por "microporo" o "microporoso" a un poro con diámetro medio inferior a 2 nm.

Además, en la presente invención se entiende por "fase sólida" o "relleno" a aquella parte del muestreador formada por un compuesto capaz de adsorber los contaminantes atmosféricos, particularmente el compuesto híbrido (a base sílice y CDs) y microporoso de la invención.

El procedimiento para la síntesis del compuesto de la invención es sencillo y reproducible (tipo "one pot", es decir, comprende un único paso con la adición conjunta de todos los reactivos). La porosidad del compuesto final se genera en la propia etapa de síntesis sin requerir pasos posteriores (que implican la eliminación de las CDs) para tal efecto. Por lo tanto, el procedimiento de la invención no requiere los pasos utilizados en los procedimientos conocidos en el estado de la técnica en los que se llevan a cabo etapas posteriores a la síntesis con el objetivo de generar los poros mediante la eliminación de la fase orgánica (CDs) a través, por ejemplo, de la pirólisis de dicho material dando lugar finalmente a un compuesto poroso que no es híbrido sino un compuesto inorgánico a base de sílice. Es importante destacar que la generación del sistema de poros del compuesto de la invención no requiere de procesos de extracción química o pirólisis de las CDs, lo que por otro lado conduciría a la eliminación indeseable de la CDs. La conservación de las moléculas de CD es necesaria pues éstas actúan como centros de interacción con los COV. Así, la eliminación de las moléculas de CD, bien por pirolisis o extracción química, conduciría a posibles materiales porosos pero carentes de la capacidad de interaccionar con COV.

Por lo tanto, puede afirmarse que el procedimiento de la invención es capaz de generar un compuesto híbrido (a base sílice y CDs) y microporoso, que puede ser eficazmente utilizado como fase sólida o relleno en muestreadores para la captación de COVs, de forma sencilla, en un corto periodo de tiempo y de forma más económica en comparación con los procedimiento conocidos.

Más específicamente, el procedimiento de la invención se basa en la obtención del compuesto final haciendo reaccionar una disolución acuosa de CDs (pueden utilizarse tanto CDs naturales como CDs sustituidas) y tetraetilortosilicato, preferentemente a pH en el rango 1.7-2.0. Las mezclas de tetraetilortosilicato y ciclodextrina resultantes se someten a una reacción de hidrólisis y condensación en medio ácido que produce la gelificación del componente inorgánico, atrapando a las moléculas orgánicas. El material resultante presenta microporosidad accesible a distintos COVs sin necesidad, como se ha dicho anteriormente, de eliminar las moléculas de CDs. La mezcla obtenida se agita hasta completar la reacción y el alcohol formado se evapora a 70°C, empleando un

rotavapor. El material híbrido así obtenido se seca a 50°C en la estufa durante 24 horas, se tritura y tamiza para adecuar su tamaño de partícula a la aplicación analítica que se requiera y, por último, se introduce en los muestreadores. El material obtenido, que resulta ser microporoso sin requerir pirólisis o extracción del componente orgánico, se emplea como fase sólida o relleno del muestreador.

Así, el compuesto obtenido se caracteriza por su naturaleza híbrida al consistir en la fórmula (SiO_2) $(Ciclodextrina)_x$, donde x representa la fracción molar que define la composición empírica del material poroso y toma valores reales definidos dentro del rango 0 a 0,002, y la ciclodextrina (CD) puede ser seleccionada preferentemente entre: α-CD, β-CD, 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (β-HPCD), metil-β-ciclodextrina (β-MCD) y γ-CD, o mezclas de las mismas. Este compuesto además es microporoso y accesible a los contaminantes orgánicos volátiles sin post-tratamiento alguno.

El compuesto de la presente invención no presenta compuestos intermedios entre la sílice y las CDs, sino que las CDs se encuentran unidas directamente a la sílice y las CDs no están conectada covalentemente a la sílice, sino que se encuentran atrapadas en la estructura amorfa microporosa de la misma. Esto supone una ventaja respecto a la simplicidad del método de síntesis ya que no es necesario emplear reactivos adicionales, y se realiza en su síntesis en una sola etapa. Además, la microporosidad del compuesto supone una clara ventaja porque el fenómeno de adsorción depende del área efectiva que, a su vez, depende de la porosidad. Además la microporosidad resultante es adecuada en tamaño para la inclusión y difusión de las moléculas de COV.

Además de su composición química, otras características distintivas del compuesto de la invención son las siguientes:

- Presenta diagramas de difracción de rayos X en los que no aparecen picos de difracción a bajos o altos ángulos. Ello indica su naturaleza amorfa, que permite una incorporación de las moléculas de CD de forma más eficaz.
- Posee una morfología, de acuerdo con las imágenes de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión),

constituida por partículas de tamaño micrométrico. Las imágenes de alta resolución muestran la presencia de un único sistema de poros de pequeño tamaño y ausencia de orden a largo alcance. Este sistema de microporos es un requisito para permitir la difusión de los COV hasta las moléculas de CD.

- Posee una distribución de poros unimodal (presenta un único sistema de poros) de acuerdo con las experiencias de adsorción y desorción de nitrógeno. El material se caracteriza por presentar poros con diámetro medio inferior a 2 nm, típicamente próximo a 1,5-1,8 nm. Estos valores de diámetro son más que suficientes para permitir el acceso y difusión de los COV.
- Posee una superficie específica (BET) elevada, superior en todos los casos a 150 m^2g^{-1}, y habitualmente en el rango 350-600 m^2g^{-1}. La presencia de un sistema de poros permite maximizar la superficie frente al caso de las sílices masivas (sílices de tamaño de partícula variable pero en ningún caso presentando porosidad alguna). De esta forma se consigue maximizar el número de CD accesibles a los COV así como minimizar los caminos de difusión.
- Posee un volumen de poro superior habitualmente mayor de 0.15 cm^3g^{-1}, típico de sistemas microporosos con las ventajas comentadas previamente.
- Todos los materiales porosos de la invención presentan diversas señales de RMN (resonancia magnética nuclear) (MAS) de ^{29}Si características de entornos de silicio oxigenados en el rango de desplazamiento químico comprendido entre –80 y –115 ppm. La proporción relativa de entornos de tipo Q^2 son minoritarias, dominando los centros de Si del tipo Q^3 y Q^4 (esta nomenclatura se refiere e informa del grado de condensación de la sílice, así los entornos tipo Q^4, Q^3 y Q^2 se refieren a átomos de Si conectados mediante puentes siloxano a 4, 3 y 2 centros de silicio, respectivamente; el resto de posiciones entorno a cada silicio se completa con grupos OH^-: 0, 1 y 2 para entornos Q^4, Q^3 y Q^2, respectivamente). La combinación de entornos dominantes tipo Q^4 y Q^3 en los compuestos de la invención permite combinar una elevada estabilidad del soporte silíceo (debida a centros Q^4) y un grado de hidrofilicidad elevado debido a los centros Q^3 que favorece la interacción con la parte externa de las moléculas de ciclodextrina.
- En todos los compuestos de la invención es posible adaptar el tamaño de grano

mediante molienda y empleando tamices adecuados. Esta posibilidad, post-síntesis, permite adecuar el compuesto a los requerimientos de cada muestreador.

- Las características mencionadas son independientes del tamaño de grano y coinciden con las de los sólidos conformados en monolitos (piezas con forma controlada y tamaño variable desde algunos milímetros hasta centímetros). Cabe indicar que un proceso como el descrito que puede englobarse dentro de las técnicas sol-gel, permite desde la etapa inicial favorecer la obtención de piezas en forma de monolitos. El proceso de molienda no altera pues ninguna de las características físico-químicas de los compuestos de la invención.

Así, el compuesto de la invención puede utilizarse eficazmente como fase sólida o relleno en muestreadores de contaminantes atmosféricos. Los muestreadores de la presente invención que comprenden como fase sólida o relleno el compuesto de la invención arriba definido, constituyen una alternativa mejorada a los muestreadores comerciales descritos en el estado de la técnica que utilizan como fases sólidas gel de sílice o carbón activo, ya que los muestreadores de la presente invención presentan una elevada capacidad de retención del analito debido a la particular forma de interacción existente entre las CDs y los analitos, formando complejos de inclusión, de forma más independiente a parámetros externos como temperatura y/o humedad. Así, la retención de los contaminantes no se encuentra tan afectada por las condiciones ambientales y las recuperaciones obtenidas los hacen aptos para la evaluación de la exposición a estos contaminantes en ámbitos laborales.

Además, la desorción de los analitos retenidos en el muestreador de la presente invención puede realizarse de forma fácil y sin requerir disolventes tan tóxicos y contaminantes. Dicha desorción puede llevarse a cabo por ejemplo con unos pocos mililitros de acetonitrilo, lo que reduce la generación de residuos tóxicos así como el riesgo de contaminación de los operarios, resultando ser un procedimiento más limpio y seguro que el empleado cuando se utilizan tubos muestreadores de carbón activo y disulfuro de carbono para llevar a cabo la desorción [31]. La desorción de los contaminantes retenidos en los muestreadores llevada a cabo en la presente invención

también puede ser térmica, lo cual presenta la ventaja de acortar el tiempo de análisis y disminuir la generación de residuos. La fase sólida de la invención puede ser utilizada para la construcción de difusores pasivos simplemente adaptando la cantidad de fase sólida y su tamaño de partícula.

En la presente invención, tal y como se demuestra en los ejemplos, se han preparado muestreadores a partir de fases sólidas de α-CD, β-CD, 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (β-HPCD), metil-β-ciclodextrina (β-MCD) y γ-CD inmovilizadas, seleccionando la fase sólida más adecuada en función del tipo de contaminante a analizar. Además, se han optimizado las condiciones de retención y desorción con disolvente para la determinación de compuestos orgánicos volátiles mayoritarios en atmósfera como los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno) para su posterior determinación mediante cromatografía de gases, aunque los muestreadores de la invención también se pueden utilizar para otros COVs. Por otro lado en la presente invención se han realizado ensayos comparativos de los resultados obtenidos para la determinación de BTEX empleando el muestreador de la invención, con los proporcionados empleando para el muestreo lechos de carbón activo. Además, se ha determinado la contaminación por BTEX en diferentes muestras empleando las fases sólidas de ciclodextrina de la invención.

Los muestreadores se preparan preferentemente utilizando tubos de vidrio con un diámetro interno de 4 mm y una longitud de 80 mm, y contienen dos secciones de fase sólida separadas por un medio poroso. El tamaño de partícula del relleno es entre 600 y 1000 μm, y la parte anterior contiene el doble de fase sólida que la parte posterior. La cantidad de fase sólida determina la capacidad de carga del muestreador, por lo que se pueden adaptar a las necesidades de muestreo.

La reproducibilidad de los resultados intra-síntesis (obtenida a partir de réplicas de una misma síntesis) e inter-síntesis (obtenida a partir de los valores procedentes de diferentes síntesis) indica que el proceso para la obtención de la fase sólida resulta seguro y reproducible. Las recuperaciones obtenidas para BTEX indican, según la norma UNE 1076:1997 [30], que los tubos de muestreo diseñados son apropiados para

su utilización en muestreo activo en el campo de la higiene industrial. Asimismo, adecuando la cantidad de fase, el caudal y el tiempo de muestreo, los muestreadores diseñados son adecuados para el muestreo de contaminantes en atmósfera.

Por lo tanto, la presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para la síntesis de un compuesto microporoso que consiste en la fórmula $(SiO_2)(Ciclodextrina)_x$ donde x presenta un valor entre 0 y 0,002, que comprende la reacción entre la ciclodextrina y un compuesto precursor de la sílice (SiO_2), caracterizado porque los microporos del compuesto se generan en el mismo paso de reacción entre la ciclodextrinas y un compuesto precursor de la sílice (SiO_2) sin necesidad de eliminar las moléculas de ciclodextrina. En una realización preferida de la invención el compuesto precursor de la sílice (SiO_2) es tetraetilortosilicato. Dicho procedimiento además comprende las siguientes etapas:

a. Agitar la mezcla de reacción hasta completar la misma.
b. Evaporar el alcohol formado, preferentemente a una temperatura de 70°C.
c. Secar el material obtenido, preferentemente a 50°C durante 24 horas.
d. Opcionalmente triturar y tamizar el material obtenido en el paso c) para adecuar su tamaño de partícula al requerido por la aplicación analítica a llevar a cabo.

Un segundo aspecto de la presente invención hace referencia a un compuesto microporoso que consiste en la fórmula $(SiO_2)(Ciclodextrina)_x$ donde x presenta un valor entre 0 y 0,002. En realizaciones preferidas de la invención x presenta un valor de 0,0013. La ciclodextrina se selecciona preferentemente entre: α- ciclodextrina, β-ciclodextrina, 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina, metil-β-ciclodextrina y γ- ciclodextrina, o mezclas de las mismas. Los poros presentan un diámetro medio inferior a 2 nm, preferentemente entre 1,5 y 1,8 nm y un volumen mayor de 0.15 cm^3g^{-1}.

Otro aspecto de la invención hace referencia al uso del compuesto de la invención, arriba mencionado, como fase sólida o relleno de un muestreador destinado a la

determinación de contaminantes orgánicos volátiles, y a la fase sólida o relleno propiamente dichos.

Un aspecto más de la invención hace referencia a un muestreador para ser usado en la determinación de contaminantes orgánicos volátiles que comprende como fase sólida o relleno el compuesto de la invención arriba descrito.

El último aspecto de la presente invención hace referencia a un procedimiento para el muestreo de contaminantes orgánicos volátiles que comprende la retención de los contaminantes en la fase sólida de un muestreador que comprende el compuesto de la invención arriba descrita y la desorción de los contaminantes mediante el empleo de disolventes o mediante desorción térmica.

Descripción de las figuras

Figura 1

Imagen de microscopia electrónica de transmisión del compuesto híbrido de la invención preparado según el método descrito en el **Ejemplo 1**.

Figura 2

Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del compuesto híbrido de la invención preparado según el método descrito en el **Ejemplo 1**. En el eje de abscisas se representa la presión relativa y en el eje de ordenadas la cantidad de nitrógeno adsorbida. La curva de adsorción es típica de materiales microporosos con isotermas de tipo I, en los que se produce una adsorción de nitrógeno significativa a presiones parciales bajas.

Figura 3

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si en estado sólido del compuesto híbrido de la invención preparado según el método descrito en el **Ejemplo 1**. En el eje de abscisas se representa el desplazamiento químico en partes por millón (ppm) y en el eje de ordenadas la intensidad de la señal en unidades arbitrarias. Se observa un

predominio de centros de sílice de tipo Q^3 y Q^4: señales típicas a -106 y -115 ppm.

Figura 4

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{12}C en estado sólido del compuesto híbrido de la invención (a) preparado según el método descrito en el **Ejemplo 1**. Se muestra también el del azúcar puro (CD sin modificar) correspondiente (b) con fines comparativos. En el eje de abscisas se representa el desplazamiento químico en partes por millón (ppm) y en el eje de ordenadas la intensidad de la señal. La concordancia tanto en desplazamiento químico como en intensidades relativas entre los espectros correspondientes al compuesto híbrido del **Ejemplo 1** y a la ciclodextrina pura, indica claramente que la estructura de la CD se preserva completamente tras su inclusión en la matriz de sílice microporosa.

Figura 5

Esquema del muestreador descrito en el **Ejemplo 2**. La fase sólida se distribuye entre la sección anterior y la sección posterior, siendo la masa de fase sólida de la sección anterior el doble que la masa de fase sólida en la sección posterior.

Figura 6

Recuperación obtenida para benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno utilizando diferentes cantidades de β-HPCD y llevando a cabo la desorción con 2 mL de disolución de patrón interno en acetonitrilo a 75°C durante 15 minutos. Ver **Ejemplo 3**. En el eje de abscisas se representan la masa de fase sólida y en el eje de ordenadas el porcentaje de recuperación. De la figura se concluye que los muestreadores deben contener, preferentemente, al menos 400 mg de fase sólida, siendo 500 mg la masa preferida.

Figura 7

Recuperación obtenida para benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno utilizando diferentes volúmenes de disolución de patrón interno en acetonitrilo a 75°C durante 15 minutos y 0.5 g de fase sólida de β-HPCD para la retención. Ver **Ejemplo 3**. En el eje de abscisas se representan diferentes tipos de contaminantes a

diferentes volúmenes de disolución del patrón interno en acetonitrilo y en el eje de ordenadas el porcentaje de recuperación. Por tanto se concluye que la recuperación es óptima trabajando con 2 y 3 mL de disolución de patrón interno, por lo que se recomienda realizar la desorción con 2 mL ya que de este modo la recuperación es adecuada a la vez que se evita la dilución de la muestra y el procedimiento resulta más sensible.

Figura 8

Recuperación obtenida a diferentes temperaturas de desorción para benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno utilizando 2 mL de disolución de patrón interno en acetonitrilo y 15 minutos para la desorción, y 0.5 g de fase sólida de β-HPCD para la retención. Ver **Ejemplo 3**. En el eje de abscisas se representan diferentes tipos de contaminantes a diferentes temperaturas de desorción y en el eje de ordenadas el porcentaje de recuperación. Por tanto se deduce que la desorción resulta más eficiente cuando se realiza en caliente, aunque un incremento excesivo de ésta puede provocar pérdidas por volatilización. Se recomienda por tanto trabajar entre 65°C y 75°C.

Figura 9

Recuperación obtenida para benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno utilizando 2 mL de disolución de patrón interno en acetonitrilo y 75°C para la desorción, 0.5 g de fase sólida de β-HPCD para la retención y a diferentes tiempos de calefacción. Ver **Ejemplo 3**. En el eje de abscisas se representan diferentes tipos de contaminantes a diferentes tiempos de calefacción y en el eje de ordenadas el porcentaje de recuperación. Los resultados obtenidos indican que la recuperación resulta cuantitativa a partir de 10 minutos. Se recomienda el empleo de 15 minutos de calefacción a 75°C ya que de este modo el procedimiento resulta seguro y no se alarga en exceso el tiempo de análisis.

Figura 10

Recuperación obtenida en función de la cantidad total de contaminantes inyectada para benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno a partir de mezclas

multicomponentes. Ver **Ejemplo 4**. En el eje de abscisas se representan los moles totales inyectados y en el eje de ordenadas el porcentaje de recuperación. Por tanto se obtienen recuperaciones adecuadas siempre y cuando no se supere la capacidad de carga de la fase sólida es decir, siempre que los moles totales de contaminante sean iguales o inferiores a los moles de ciclodextrina que contiene la fase sólida.

Figura 11

Recuperación obtenida en función de la cantidad total de contaminante para el m-xileno. Ver **Ejemplo 4**. En el eje de abscisas se representan los moles de contaminante inyectados y en el eje de ordenadas el porcentaje de recuperación. Por lo tanto se obtienen recuperaciones adecuadas siempre y cuando no se supere la capacidad de carga de la fase sólida es decir, siempre que los moles de m-xileno sean iguales o inferiores a los moles de ciclodextrina que contiene la fase sólida. Las conclusiones obtenidas coinciden con las de la **Figura 10** por lo que se puede concluir que la capacidad de carga del muestreador depende de la cantidad total de contaminantes y no de su naturaleza. Se deduce por lo tanto que el mecanismo de retención se debe fundamentalmente a la formación de complejos de inclusión.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Preparación del compuesto microporoso híbrido de la invención de fórmula $(SiO_2)(CD)_x$ (x= 0,0013; 3.0%, porcentaje en peso).

Se mezclan bajo agitación vigorosa 60 mL de una disolución acuosa de β-HPCD (0.015 M) y 48 mL de tetraetilortosilicato ajustando el pH en el rango 1.7-2.0 mediante la adición de ácido clorhídrico. La mezcla inicial, de aspecto inhomogéneo, se mantiene bajo agitación hasta reacción completa (al menos 30 minutos), es decir, hasta que en el matraz de reacción se observa una única fase. El alcohol formado se evapora entonces a 70°C empleando un rotavapor. El sólido resultante se seca a 50°C en la estufa durante 24 horas. Por último, se tamiza dicho sólido seco para adecuar su tamaño de partícula a la aplicación analítica deseada.

El material híbrido de la invención así obtenido, resulta ser microporoso sin necesidad de eliminar la ciclodextrina que se encuentra en una proporción molar respecto al Si igual a 1:0,0013 de acuerdo con el análisis elemental efectuado. Los microporos se generan durante la gelificación del componente inorgánico que atrapa a las moléculas de ciclodextrina. Este material híbrido microporoso no presenta pico alguno en su diagrama de difracción de rayos X a bajos ángulos, lo que indica la ausencia de una mesoestructura ordenada y denota su carácter amorfo. Por otra parte, las bajas temperaturas de síntesis empleadas no favorecen la cristalización de la sílice, por lo que tampoco se observan señales de difracción de rayos X a alto ángulo. Estas características son típicas de xerogeles de sílice microporosos. La imagen de TEM (ver **Figura 1**) muestra claramente la morfología de las partículas y la ausencia de orden en el sistema de poros. Se observan partículas de tamaño micrométrico. En los bordes de partícula se detectan puntos blancos correspondientes a los microporos desorganizados (de acuerdo con los datos de difracción de rayos X). El área superficial es de S_{BET} = 535,7m^2/g (ver **Figura 2**), el diámetro de poro medio es inferior a 1.8 nm. El material presenta un volumen de poro total de 0,25 cm^3g^{-1}. Esta porosidad, como cabe esperar y se verificará en ejemplos siguientes, es suficiente para permitir la inclusión de moléculas de COV dentro del material híbrido poroso.

El espectro de RMN de ^{29}Si en estado sólido muestra tres señales correspondientes a centros Q^2, Q^3 y Q^4 a valores de desplazamiento químico de -91, -106 y -115 ppm, respectivamente (ver **Figura 3**). Los centros de tipo Q^2 son minoritarios. Dominan los centros Q^3 y Q^4. La intensidad de la señal asociada a sitios Q^3 es característica de una superficie de sílice altamente hidroxilada, y por lo tanto muy hidrófila. Esta capa hidrófila interaccionará con la parte externa (hidrófila) de las moléculas de ciclodextrina.

La presencia de CD en los compuestos híbridos de la invención se ha estudiado mediante análisis elemental y técnicas espectroscópicas. Los resultados obtenidos mediante análisis elemental indican que el material contiene un 3 % de β-HPCD. Por otra parte, la similitud, tanto en número de señales como en su intensidad relativa entre los espectros de RMN de ^{12}C en estado sólido del material híbrido con β-HPCD (ver

Figura 4a) y la CD pura (ver **Figura 4b)** indica que la CD no se degrada al ser incluida en el gel de sílice y que mantiene la conformación de la β-HPCD pura.

A partir de los espectros de IR se calcularon las curvas de contenido aparente tanto de la fase sólida sintetizada como de la ciclodextrina pura y de mezclas sintéticas de sílice y ciclodextrina. Finalmente se calculó el parámetro Q a partir de las tres curvas de contenido aparente trabajando a 971 cm^{-1}, 975,8 cm^{-1} y 985,44 cm^{-1} resultando ser de 0,28, 0,29 y 0,28, respectivamente, para la fase sólida con β-HPCD . El parámetro Q es indicativo de la presencia de ciclodextrina en la fase sólida [32].

En resumen, en la invención se ha obtenido un compuesto híbrido conteniendo preferentemente β-HPCD con microporos de tamaño suficientemente grande para atrapar una gran variedad de COVs en fase gaseosa. El compuesto híbrido de la invención es insensible a diversos factores experimentales/ambientales que interfieren o dificultan la obtención de medidas analíticas reproducibles/fiables.

Los ensayos realizados con otras CDs han conducido a compuestos híbridos de la invención con características similares. En la **Tabla 1** se muestran algunos datos relacionados con la caracterización físico-química de los mismos.

Tabla 1

CD	**%(wt)**	**x**	**Área BET m^2/g**	**Área microporos m^2/g**	**Volumen de poro cm^3/g**	**Tamaño de poro nm**
α-CD	3,1%	0,0020	927,5	284,2	0,46	1.95
β-CD	1,3 %	0,0007	352,2	307,5	0,16	1.87
β-HPCD	3,0 %	0,0013	535,7	360,2	0,25	1.85
β-MCD	3,8 %	0,0017	476,4	353,7	0,22	1.90
γ-CD	3,4 %	0,0016	137,5	128,5	0,06	1.78

Ejemplos de fases sólidas SiO_2 $(ciclodextrina)_x$ que pueden preparase por el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 2. Construcción de los muestreadores.

Para la construcción de los muestreadores se utilizaron tubos de vidrio con un diámetro interno, preferentemente, de 4 mm y una longitud de 80 mm. Los tubos de vidrio contienen dos secciones de fase sólida separadas por un medio poroso como por ejemplo, lana de vidrio. La parte anterior contiene el doble de fase sólida que la parte posterior. En concreto se han empleado 500 y 250 mg de material híbrido en la parte anterior y posterior, respectivamente.

El material de relleno posee un tamaño de partícula entre 600 y 1000 μm ya que tamaños inferiores podrían producir una pérdida de carga importante durante el muestreo impidiendo trabajar con los caudales habituales de trabajo (entre 100 y 250 mL/min). Los muestreadores una vez preparados se sellan hasta su utilización (ver **Figura 5**).

Ejemplo 3. Retención y desorción de BTEX utilizando fases sólidas de CD.

En este ensayo se optimizaron las condiciones de retención y de desorción de los contaminantes orgánicos volátiles mayoritarios (BTEX) empleando fases sólidas de α-CD, β-CD, β-HPCD, β-MCD y γ-CD inmovilizadas, de la invención.

La optimización de las condiciones se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del tubo adicionado [30], y los extractos obtenidos se han analizado mediante cromatografía de gases [13].

Las variables consideradas en este estudio fueron el tipo y cantidad de fase sólida, la naturaleza y volumen del disolvente empleado para la desorción, y la temperatura de desorción. Para llevar a cabo el estudio se inyectaron 10 μL de disolución multicomponente en acetonitrilo conteniendo 65,9 μg de benceno, 65,0 μg de tolueno, 65,9 μg de o-xileno, 64,8 μg de m-xileno, 64,6 μg de p-xileno y 65,0 μg de etilbenceno, y la desorción se realizó con 2 mL disolución de 52 mg/L de patrón interno (propilbenceno) en cada uno de los disolventes ensayados (etanol, ciclohexano, acetato

de etilo, diclorometano, disulfuro de carbono y mezclas de ciclohexano y fase acuosa a pH ácido y acetonitrilo), agitando en tubos herméticos durante 15 minutos a 75°C.

Los mejores resultados se obtienen utilizando CDs sustituidas (**Tabla 2**), 500 mg de fase sólida (ver **Figura 6**), 2 mL de acetonitrilo como disolvente (ver **Figura 7**), realizando la desorción a 75°C (ver **Figura 8**) y agitando durante 15 minutos en tubos herméticos (ver **Figura 9**).

Tabla 2

Compuesto	**β-MCD**	**α-CD**	**β-CD**	**γ-CD**	**β-HPCD**
benceno	79 %	67 %	74 %	68 %	84 %
tolueno	88 %	69 %	81 %	86 %	91 %
etilbenceno	99 %	98 %	79 %	79 %	97 %
m-xileno	98 %	88 %	85 %	92 %	95 %
p-xileno	98 %	88 %	85 %	92 %	95 %
o-xileno	99 %	75 %	83 %	93 %	97 %

Recuperaciones obtenidas utilizando fases sólidas con diferentes CDs inmovilizadas

Ejemplo 4. Influencia de la cantidad de contaminante sobre la recuperación de BTEX empleando fases sólidas β-HPCD.

Para evaluar la capacidad de carga del muestreador se inyectaron diferentes cantidades de m-xileno, así como de una mezcla de BTEX, en un muestreador conteniendo 500 mg de β-HPCD en la parte frontal.

A partir del análisis elemental realizado, se concluyó que en 500 mg de fase sólida de la invención quedan ligadas 1.1 10^{-5} moles de β-HPCD, por lo que el estudio se realizó inyectando cantidades inferiores y superiores a la relación estequiométrica contaminante:β-HPCD. Concretamente, siguiendo el procedimiento del tubo adicionado [30], se inyectaron 10 µL conteniendo los moles de COVs indicados en la **Tabla 3**.

Tabla 3

	benceno	**tolueno**	**o-xileno**	**m-xileno**	**p-xileno**	**etilbenceno**	**totales**
A				$2{,}04\ 10^{-7}$			$2{,}04\ 10^{-7}$
B				$1{,}02\ 10^{-6}$			$1{,}02\ 10^{-6}$
C	$3{,}38\ 10^{-8}$	$2{,}97\ 10^{-7}$	$2{,}61\ 10^{-7}$	$2{,}57\ 10^{-7}$	$2{,}56\ 10^{-7}$	$5{,}11\ 10^{-7}$	$1{,}62\ 10^{-6}$
D				$2{,}04\ 10^{-6}$			$2{,}04\ 10^{-6}$
E	$6{,}76\ 10^{-8}$	$5{,}94\ 10^{-7}$	$5{,}22\ 10^{-7}$	$5{,}14\ 10^{-7}$	$5{,}12\ 10^{-7}$	$1{,}02\ 10^{-6}$	$3{,}23\ 10^{-6}$
F	$8{,}45\ 10^{-7}$	$7{,}07\ 10^{-7}$	$6{,}22\ 10^{-7}$	$6{,}11\ 10^{-7}$	$6{,}09\ 10^{-7}$	$6{,}13\ 10^{-7}$	$4{,}01\ 10^{-6}$
G	$1{,}35\ 10^{-7}$	$1{,}19\ 10^{-6}$	$1{,}04\ 10^{-6}$	$1{,}03\ 10^{-6}$	$1{,}02\ 10^{-6}$	$2{,}04\ 10^{-6}$	$6{,}46\ 10^{-6}$
H				$1{,}02\ 10^{-5}$			$1{,}02\ 10^{-5}$
I	$2{,}70\ 10^{-7}$	$2{,}37\ 10^{-6}$	$2{,}09\ 10^{-6}$	$2{,}05\ 10^{-6}$	$2{,}05\ 10^{-6}$	$4{,}09\ 10^{-6}$	$1{,}29\ 10^{-5}$
J				$2{,}04\ 10^{-5}$			$2{,}04\ 10^{-5}$
K	$6{,}76\ 10^{-7}$	$5{,}94\ 10^{-6}$	$5{,}22\ 10^{-6}$	$5{,}14\ 10^{-6}$	$5{,}12\ 10^{-6}$	$1{,}02\ 10^{-5}$	$3{,}23\ 10^{-5}$
L	$1{,}35\ 10^{-6}$	$1{,}19\ 10^{-5}$	$1{,}04\ 10^{-5}$	$1{,}03\ 10^{-5}$	$1{,}02\ 10^{-5}$	$2{,}04\ 10^{-5}$	$6{,}46\ 10^{-5}$

Moles de COVs inyectados

La desorción se realizó con 2 mL de disolución de 52 mg/L de patrón interno (propilbenceno) en acetonitrilo en tubos herméticos durante 15 minutos a 75°C. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases [13].

En las **Figuras 10** y **11** se muestran los resultados obtenidos. En todos los casos la recuperación disminuye cuando se supera la relación molar 1:1 contaminante:β-HPCD, independientemente de que se trate de una mezcla multicomponente cuando hay varios analitos (ver **Figura 10**) o de un solo analito (ver **Figura 11**).

Ejemplo 5. Tiempo de conservación de las muestras, reutilización y humedad de la fase sólida.

Para estudiar la posibilidad de reutilizar la fase sólida de la invención, ésta se recogió tras su utilización y se limpió con acetonitrilo agitando durante 15 minutos. Una vez limpia, se filtró para eliminar el disolvente y se dejó secar a temperatura ambiente. A continuación se prepararon tubos muestreadores conteniendo esta fase sólida de la

invención y se procedió a obtener la recuperación de BTEX. Para ello, siguiendo el procedimiento del tubo adicionado [30], se inyectaron 10 µL de disolución multicomponente en acetonitrilo conteniendo 65,9 µg de benceno, 65,0 µg de tolueno, 65,9 µg de o-xileno, 64,8 µg de m-xileno, 64,6 µg de p-xileno y 65,0 µg de etilbenceno. La desorción se realizó en tubos herméticos con 2 mL de una disolución de 52 mg/L de patrón interno (propilbenceno) en acetonitrilo a 75°C y agitando durante 15 minutos. Asimismo, se procesaron tres blancos. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases [13].

Las recuperaciones obtenidas para los contaminantes no difieren significativamente de las obtenidas empleando fase sólida de la invención nueva, concretamente las diferencias oscilaron entre un +5% y un -7%. Además, los blancos indicaron que la fase sólida queda limpia tras el tratamiento realizado. Por tanto, se concluye que la fase sólida de la invención puede ser reutilizada.

El tiempo máximo de conservación de las muestras se establece como el tiempo que éstas pueden ser guardadas desde su recolección hasta que son procesadas. Para realizar el estudio, se inyectaron en los tubos muestreadores 10 µL de la disolución multicomponente en acetonitrilo conteniendo 65,9 µg de benceno, 65,0 µg de tolueno, 65,9 µg de o-xileno, 64,8 µg de m-xileno, 64,6 µg de p-xileno y 65,0 µg de etilbenceno, los tubos se taparon y se guardaron en la nevera a +4°C hasta su análisis.

La desorción se realizó a las 24, 72 y 144 horas. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases [13]. Los resultados obtenidos no muestran diferencias significativas en la recuperación, por lo que el tiempo de conservación es de, al menos, seis días (ver **Tabla 4**).

Tabla 4

Tiempo (horas)	**Benceno**	**Tolueno**	**Etilbenceno**	**m-xileno**	**p-xileno**	**o-xileno**
24	89 %	90 %	91 %	88 %	88 %	87 %

72	90 %	89 %	91 %	90 %	90 %	90 %
144	82 %	82 %	87 %	84 %	84 %	81 %

Recuperación tras 24, 72 y 144 horas conservación

La influencia de la humedad sobre la recuperación de BTEX se estudió a partir de las recuperaciones obtenidas empleando tubos muestreadores preparados con fase sólida secada a temperatura ambiente, a 50°C en estufa, y a 50°C a alto vacio (2 µm Hg), y por último, empleando una fase sólida humedecida con unas gotas de agua.

Para llevar a cabo el estudio se procedió como en los casos anteriores es decir, se inyectó la disolución multicomponente, se llevó a cabo la desorción y los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases empleado un detector de ionización en llama (GC-FID). Las recuperaciones resultaron análogas utilizando fase sólida secada a T ambiente y a 50°C en estufa. Sin embargo, diminuyen cuando la fase se ha secado al vacío o se ha humedecido con agua (ver **Tabla 5**).

Tabla 5

Fase sólida	**Benceno**	**Tolueno**	**Etilbenceno**	**m-xileno**	**p-xileno**	**o-xileno**
Fase humedecida	55 %	45 %	41 %	34 %	34 %	41 %
Fase secada a T ambiente	88 %	91 %	96 %	94 %	94 %	96 %
Fase secada a 50°C	89 %	88 %	91 %	89 %	89 %	87 %
Fase secada a vacío	63 %	64 %	62 %	65 %	65 %	63 %

Recuperación utilizando fases sólidas con diferente grado de humedad

Ejemplo 6. Reproducibilidad intra e inter-síntesis empleando fases sólidas de β-HPCD para el muestreo de BTEX.

El estudio de la reproducibilidad se realizó a partir de las recuperaciones obtenidas para cada uno de los contaminantes ensayados utilizando fases sólidas de β-HPCD procedentes de diferentes síntesis. Concretamente se realizaron tres síntesis independientes que se denominan síntesis A, síntesis B y síntesis C.

Para llevar a cabo el estudio se inyectaron por triplicado 10 µL de la disolución multicomponente en acetonitrilo conteniendo 65,9 µg de benceno, 65,0 µg de tolueno, 65,9 µg de o-xileno, 64,8 µg de m-xileno, 64,6 µg de p-xileno y 65,0 µg de etilbenceno. La desorción se realizó en tubos herméticos con 2 mL de una disolución de 52 mg/L de patrón interno (propilbenceno) en acetonitrilo a 75°C y agitando durante 15 minutos. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases [13].

Los resultados obtenidos (ver **Tabla 6**) indican una buena reproducibilidad con un coeficiente de variación inferior al 6% en todos los casos. Además, no se observa una diferencia significativa entre los coeficientes de variación intra-síntesis e inter-síntesis, es decir, la reproducibilidad obtenida para las réplicas de una misma síntesis (reproducibilidad intra-síntesis) es similar a la reproducibilidad obtenida para los valores procedentes de las diferentes síntesis (reproducibilidad inter-síntesis). Por lo tanto se deduce que la fase sólida de la invención obtenida a partir de síntesis independientes posee características análogas y el proceso para su obtención resulta seguro y reproducible.

Tabla 6

	benceno	**tolueno**	**etilbenceno**	**m-xileno**	**p-xileno**	**o-xileno**
Recuperación Síntesis A	88,3 %	92,0 %	90,8 %	89,4 %	89,4 %	86,3 %
Reproducibilidad Síntesis A	5,6 %	4,0 %	3,4 %	3,2 %	3,2 %	3,4 %
Recuperación Síntesis B	85,8 %	84,9 %	89,7 %	84,1 %	84,1 %	87,3 %

Reproducibilidad Síntesis B	5,8 %	5,1 %	4,6 %	6,5 %	6,5 %	5,0 %
Recuperación Síntesis C	92,6 %	92,8 %	92,9 %	90,2 %	90,2 %	87,5 %
Reproducibilidad Síntesis C	6,3 %	1,4 %	1,8 %	1,9 %	1,9 %	1,8 %
Reproducibilidad Intra-síntesis	5,9 %	3,5 %	3,3 %	3,9 %	3,9 %	3,4 %
Recuperación media	88,9 %	89,9 %	91,1 %	87,9 %	87,9 %	87,0 %
Reproducibilidad Inter-síntesis	3,9 %	4,8 %	1,8 %	3,8 %	3,8 %	0,8 %

Reproducibilidad intra-síntesis e inter-síntesis

Por otra parte, las recuperaciones obtenidas para cada uno de los analitos son superiores al 75% por lo que los muestreadores son adecuados para su utilización en muestreo activo [30].

Ejemplo 7. Determinación de tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno en aire contaminado utilizando fases sólidas de β-HPCD.

Se ha llevado a cabo la determinación de tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno en muestras de aire contaminado utilizando muestreadores de β-HPCD, los resultados obtenidos se comparan con los proporcionados por el método de referencia basado en el empleo de fases sólidas de carbón activo. El análisis de los extractos se realiza mediante GC-FID [13].

El procedimiento es el siguiente: tras la calibración de la bomba de muestreo de bajo caudal con el medio de muestreo a utilizar, se procede a la recolección de la muestra

utilizando un tiempo de muestreo previamente seleccionado. Una vez recolectadas las muestras se tapan los dos extremos del tubo herméticamente y se guardan a 4ºC hasta su análisis. Para proceder a la desorción se extraen las dos secciones de fase sólida de los muestreadores y se colocan en tubos de vidrio de rosca conteniendo la disolución extractante (disolvente conteniendo 52 mg/L patrón interno). En el caso del carbón activo la desorción se realiza utilizando 1 mL de disolución de patrón interno en CS_2 a temperatura ambiente y agitando de forma ocasional por un periodo de 30 minutos [30] y en el caso de las fases de ciclodextrina con 2 mL de disolución de patrón interno en acetonitrilo a 75°C y agitando durante 15 minutos. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases [13]. La concentración de los contaminantes en la muestra se calcula teniendo en cuenta el caudal y tiempo de muestreo.

En los extractos obtenidos a partir de la sección posterior de los tubos no se detectó la presencia de ninguno de los analitos, lo que indica que el muestreo se ha realizado de forma correcta. Los resultados obtenidos a partir de los extractos de la sección frontal se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7

Tubo muestreador	**tolueno**	**p-xileno**	**Etilbenceno**	**m-xileno**	**o-xileno**
Carbón activo	23±3	11±4	4.2±0.9	20±7	10±5
β-HPCD	23±4	12,6±1.8	4.3±0.8	20,6±1.1	10,84±0.15

Resultados obtenidos para el análisis de las muestras expresados como valor medio ± desviación estándar en mL/m^3 (n=3)

Se puede concluir por tanto que los resultados obtenidos empleando los muestreadores propuestos en la presente invención y mediante el método de referencia son comparables por lo que los muestreadores diseñados son una clara alternativa a los muestreadores de carbón activo recomendados por el método de referencia.

Ejemplo 8. Determinación de BTEX en atmósferas laborales utilizando fases sólidas de β-HPCD.

La evaluación de la exposición a agentes químicos en una atmósfera laboral se lleva a cabo a partir de los índices de exposición calculados como cociente entre la exposición

diaria (ED) y el valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED). Para el cálculo de la exposición diaria es necesario determinar la concentración ambiental de los contaminantes. Pueden seguirse diferentes estrategias de muestreo, en este caso se ha realizado un muestreo tipo B considerando que la exposición es homogénea durante toda la jornada laboral.

Se evaluó la exposición a BTEX en dos ambientes laborales, una gasolinera (M1) y un parking subterráneo (M2). Para ello, se muestreó utilizando muestreadores de la invención de β-HPCD a un caudal de 200 mL/min por un periodo de 1 hora y 1 hora 20 minutos, respectivamente.

El procedimiento es el siguiente: tras la calibración de la bomba de muestreo de bajo caudal con el medio de muestreo a utilizar se procede a la recolección de la muestra utilizando el tiempo de muestreo previamente seleccionado. Una vez recolectadas las muestras se tapan los dos extremos del tubo herméticamente y se guardan a 4ºC. Para proceder a la desorción se extraen las dos secciones de fase sólida de los muestreadores y se colocan en tubos de vidrio de rosca conteniendo 2 mL de la disolución de 52 mg/L patrón interno en acetonitrilo. La desorción se lleva a cabo a 75°C y agitando durante 15 minutos. Finalmente, los extractos se inyectan en el cromatógrafo de gases [13] y se calcula la concentración de los contaminantes en la muestra teniendo en cuenta el caudal y el tiempo de muestreo.

En los extractos obtenidos a partir de la sección posterior de los tubos no se detectó la presencia de ninguno de los analitos lo que indica que el muestreo se ha realizado de forma correcta. Los resultados obtenidos a partir del análisis de los extractos de la sección frontal se muestran en la **Tabla 8**. En ambos casos la concentración de los contaminantes se encuentra por debajo del límite de detección (LOD), por lo que la exposición resulta aceptable.

Tabla 8

Muestra	benceno	tolueno	p-xileno	Etilbenceno	m-xileno	o-xileno
M1	<0.017	<0.018	<0.014	<0.014	<0.016	<0.019

M2	<0.017	<0.018	<0.014	<0.014	<0.016	<0.019

Resultados obtenidos para el análisis de las muestras en mL/m^3

REFERENCIAS

1.- "Air monitoring for toxic exposures" Henry J. McDermott Wiley Interscience, (2004).

2.- P. Aragón, J. Atienza, M. D. Climent Crit. Rev. Anal. Chem. 30(2-3) (2000), pág. 121.

3.- D. K. W. Wang and C. C. Austin Anal. Bioanal. Chem. 386(4) (2006), pág. 1089.

4.- A. Kumar and I. Víden Environ. Monit. Assess. 131(1-3) (2007), pág. 301.

5.- J. Szejtli Pure Appl. Chem. 76(10) (2004), pág. 1825.

6.- K. Balogh, N. Szaniszló, K. H-Otta and E. Fenyvesi J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 57 (2007), pág. 457.

7.- E. Fenyvesi, J. Szemán and J. Szejtli J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem. 25(1-3) (1996) pág. 229.

8.- M. Arkas, R. Allabashi, D. Tsiourvas, E. M. Mattausch and R. Perfler Environ. Sci. Technol. 40(8) (2006), pág. 2771.

9.- R. Sawicki and L. Mercier Environ. Sci. Technol. 40(6) (2006) pág. 1978.

10.- S. K. Panda, W. Schrader, J. T. Andersson J. Chromatogr. A 1122(1-2) (2006), pág. 88.

11.- A. Campos-Candel, M. Llobat-Estellés and A. R. Mauri-Aucejo Anal. Bioanal. Chem 387(4) (2007), pág. 1517.

12.- A. R. Maurí-Aucejo, M. Llobat-Estellés, M. Escarti-Carrasco, R. Marín-Sáez Anal. Lett. 39(1) (2006), pág. 183.

13.- A. Campos-Candel, M. Llobat-Estellés, A. Mauri-Aucejo Talanta 78(4-5) (2009), pág. 1286.

14.- N. Yassaa, E. Brancaleoni, M. Frattoni, P. Ciccioli Chemosphere 63(3) (2006), pág. 502.

15.- G. K. E. Scriba J. Sep. Sci. 31(11) (2008), pág. 1991.

16.- Y. Fan, Y. Q Feng, S. L. Da and Z. H. Wang Talanta 65(1) (2005), pág. 111.

17.- J. Zhou, Z. Zeng Anal. Chim. Acta 556(2) (2006), pág. 400.

18.- Y. L. Fu, Y. L. Hu, Y. J. Zheng and G. K. Li J. Sep. Sci. 29(17) (2006), pág. 2684.

19.- R. Zhu, P. Wang, X. Wang, X. Su Talanta 72(5) (2007), pág. 1630.

20.- M. Bhaskar, P. Aruna, R. J. G. Jeevan, G. Radhakrishnan Anal. Chim. Acta 509(1) (2004), pág. 39.

21.- J. C. Yu, Z. T. Jiang, H. Y. Liu, J. Yu, L. Zhang Anal. Chim. Acta 477(1) (2003), pág. 93.

22.- J. Zhou, F. Yang, D. Cha, Z. Zeng, Y. Xu Talanta 73(5) (2007), pág. 870.

23.- Y. Hu, Y. Yang, J. Huang, G. Li Anal. Chim. Acta 543(1-2) (2005), pág. 17.

24.- Y. Wu, L. Xia, R. Chen, B. Hu Talanta 74(4) (2008), pág. 470.

25.- A. Fragoso, R. Cao y E. Almirall Ciencia en la frontera: revista de ciencia y tecnología de la UACJ III(1) (2005), pág. 67.

26.- S. D. Mhlanga, B. B Mamba, R. W. Krause, T. J Malefetse J. Chem. Technol.Biot. 82(4) (2007), pág. 382.

27.- H. Faraji J. Chromatogr. A 1087(1-2) (2005), pág. 283.

28.- S. Polarz, B. Smarly, L. Bronstein, M. Antonietti Angew. Chem. Int. Ed. 40(23) (2001), pág. 4417.

29.- B. H. Han, M. Antonietti Chem. Mater 14 (2002), pág. 3477.

30.- "Atmósferas en el lugar de trabajo. Tubos adsorbentes para la determinación de gases y vapores captados mediante bombeo. Requisitos y métodos de ensayo" Norma UNE 1076:1997.

31.- MTA/MA-030-A92, Instituto de Seguridad e Higiene en el trabajo (2005).

32.- M. Llobat Estellés, R. Marín Saez and M. D. San Martín Ciges Fresenius J. Anal. Chem. 342(7) (1992) pág. 538.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto microporoso que consiste en la fórmula $(SiO_2)(Ciclodextrina)_x$ donde x presenta un valor entre 0 y 0,002, como fase sólida o relleno de un muestreador destinado a la determinación de contaminantes orgánicos volátiles.

2. Uso según la reivindicación 1, donde x presenta un valor de 0,0013.

3. Uso según la reivindicación 1, donde la Ciclodextrina se selecciona entre: α-ciclodextrina, β- ciclodextrina, 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina, metil-β-ciclodextrina y γ- ciclodextrina, o mezclas de las mismas.

4. Uso según la reivindicación 1, donde el compuesto microporoso presenta poros con diámetro medio inferior a 2 nm, preferentemente entre 1,5 y 1,8 nm.

5. Uso según la reivindicación 1, donde el compuesto microporoso presenta un volumen de poro mayor de 0.15 cm^3g^{-1}.

6. Fase sólida o relleno de un muestreador destinado a la determinación de contaminantes orgánicos volátiles que comprende el compuesto tal y como está definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Muestreador para ser usado en la determinación de contaminantes orgánicos volátiles que comprende la fase sólida o relleno de la reivindicación 6.

8. Muestreador, según la reivindicación7, caracterizado por comprender al menos 400 mg de fase sólida o relleno, preferentemente 500 mg.

9. Procedimiento para el muestreo de contaminantes orgánicos volátiles que comprende la retención de los contaminantes en un muestreador que comprende

la fase sólida o relleno de la reivindicación6, y la desorción de dichos contaminantes mediante el empleo de disolventes o mediante desorción térmica.

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque se lleva a cabo con al menos 400 mg de fase sólida o relleno, preferentemente 500 mg.

11. Procedimiento, según la reivindicación9, caracterizado porque la desorción de los contaminantes orgánicos volátiles se lleva a cabo con al menos 2 mL de acetonitrilo como disolvente.

12. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque la desorción de los contaminantes orgánicos volátiles se lleva a cabo a una temperatura entre 65°C y 75°C.

13. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque el tiempo empleado para la desorción es de al menos 10 minutos, preferiblemente 15 minutos.

Figura 1

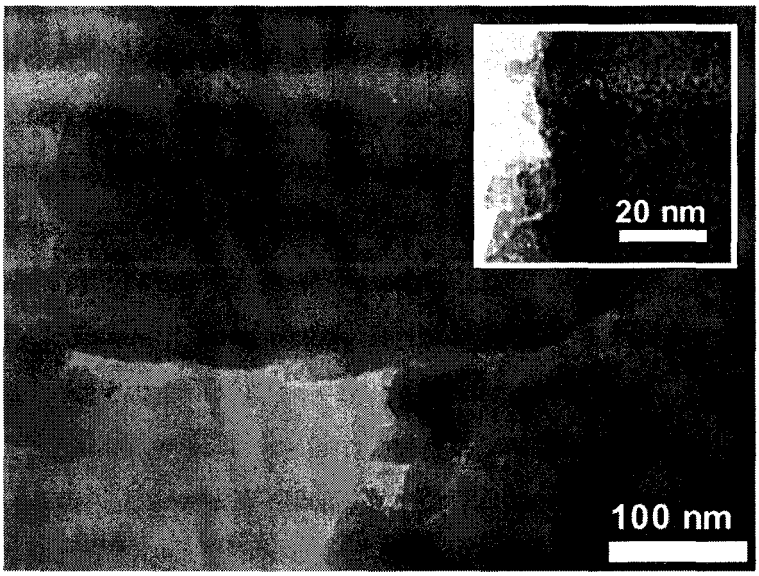


Figura 2

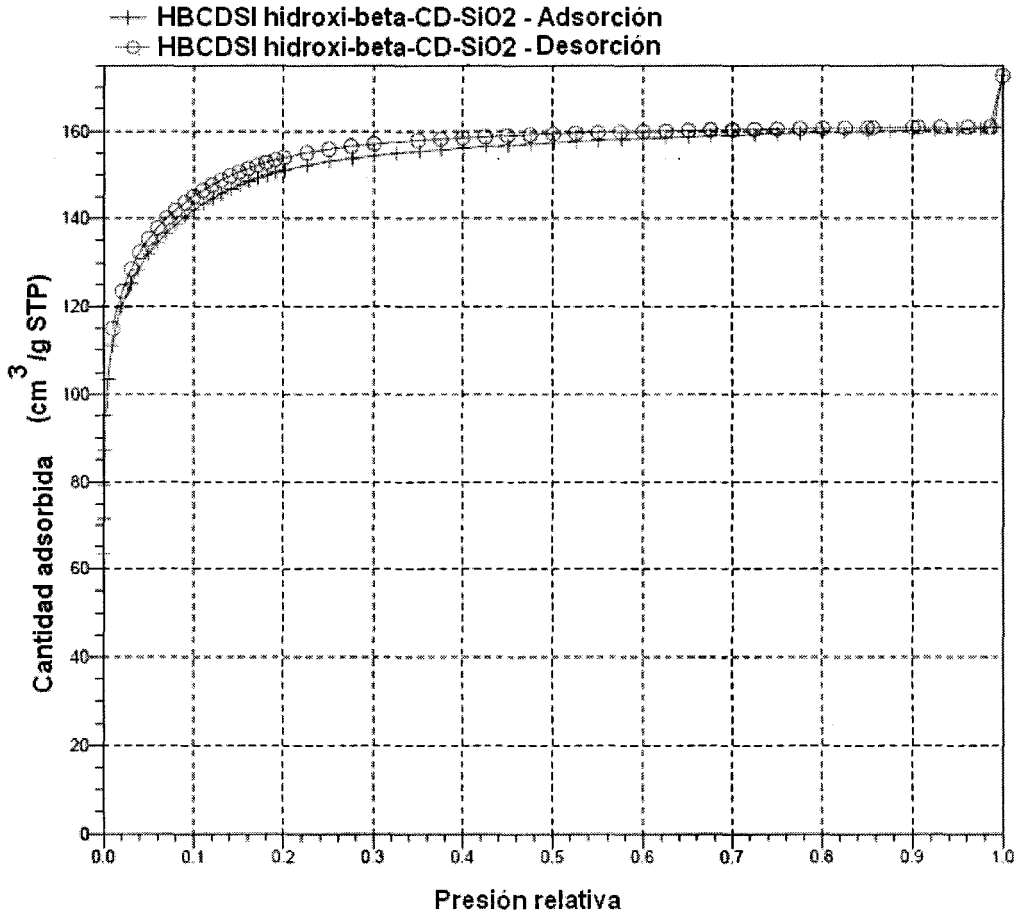


Figura 3

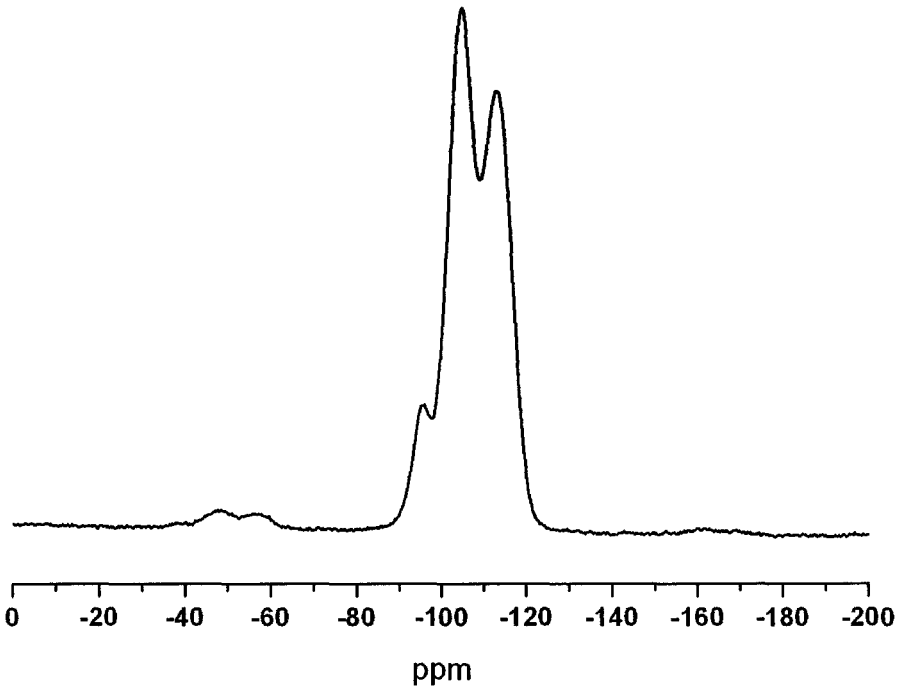


Figura 4

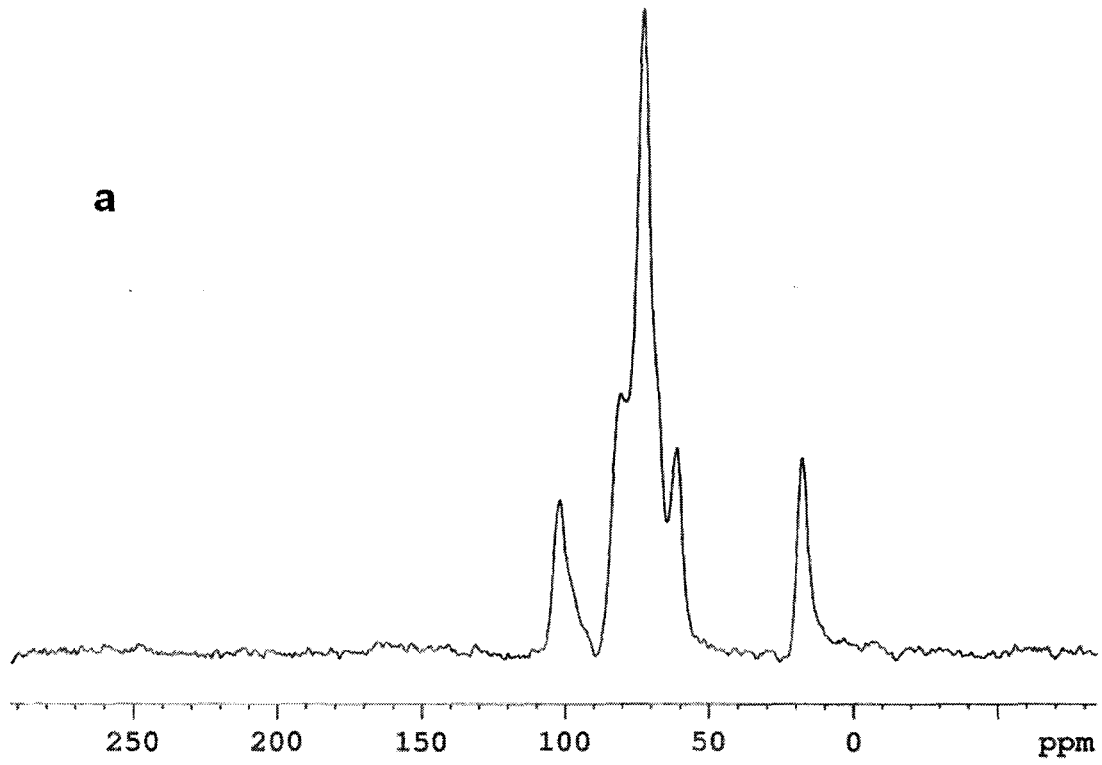


Figura 4

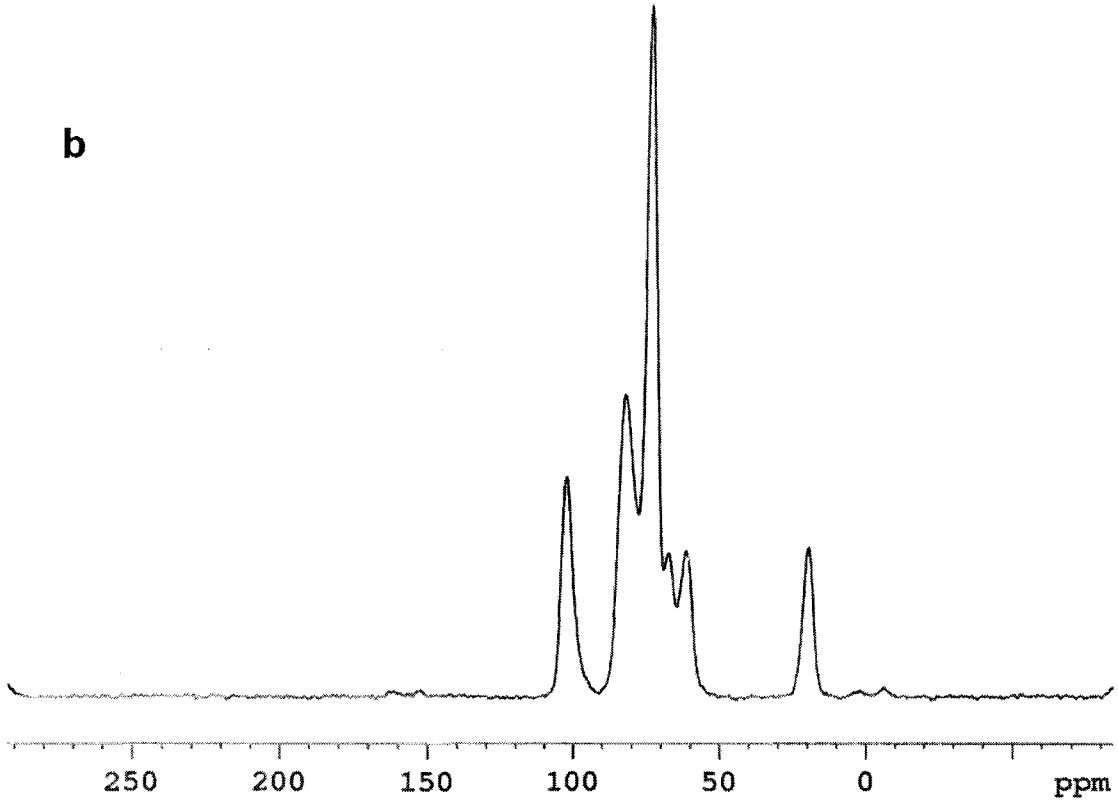


Figura 5

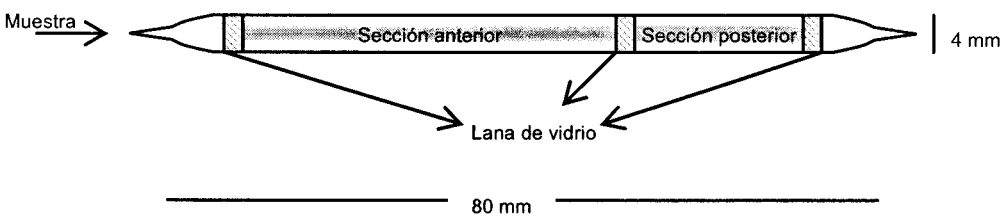

Muestra
Sección anterior
Sección posterior
4 mm
Lana de vidrio
80 mm

Figura 6

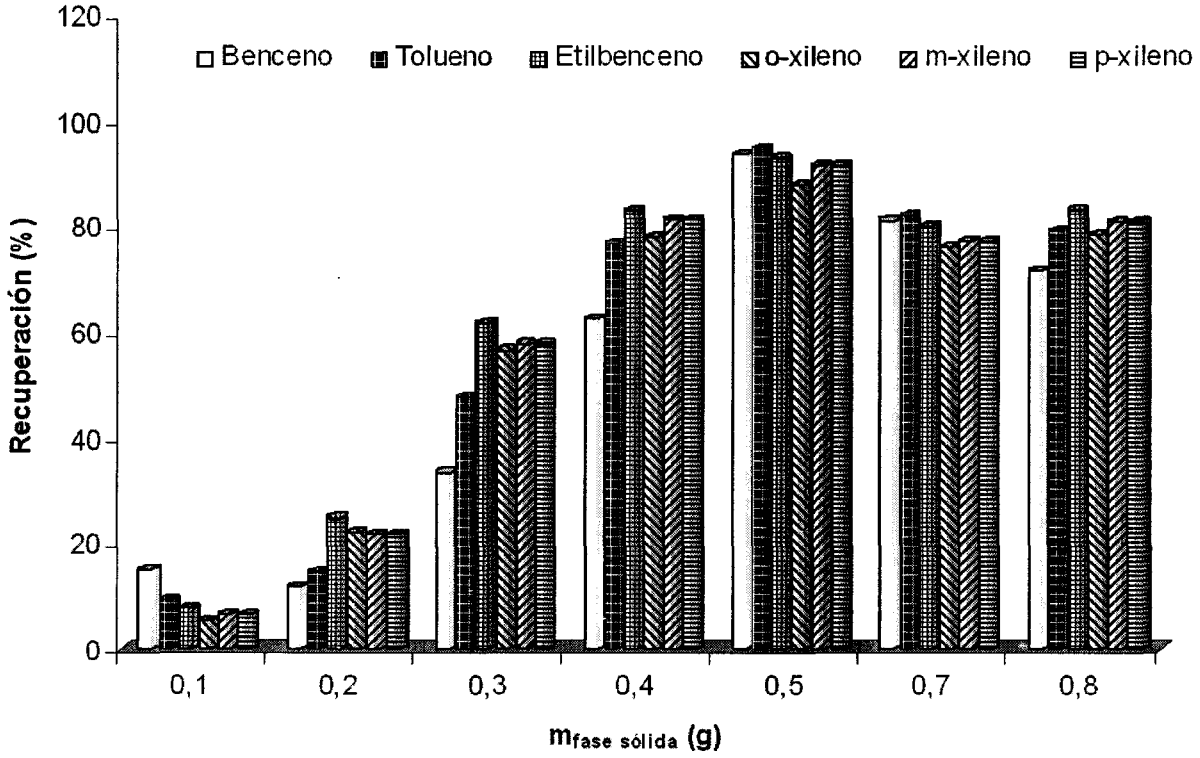

Benceno
Tolueno
Etilbenceno
o-xileno
m-xileno
p-xileno
Recuperación (%)
120
100
80
60
40
20
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,7
0,8
mfase sólida (g)

Figura 7

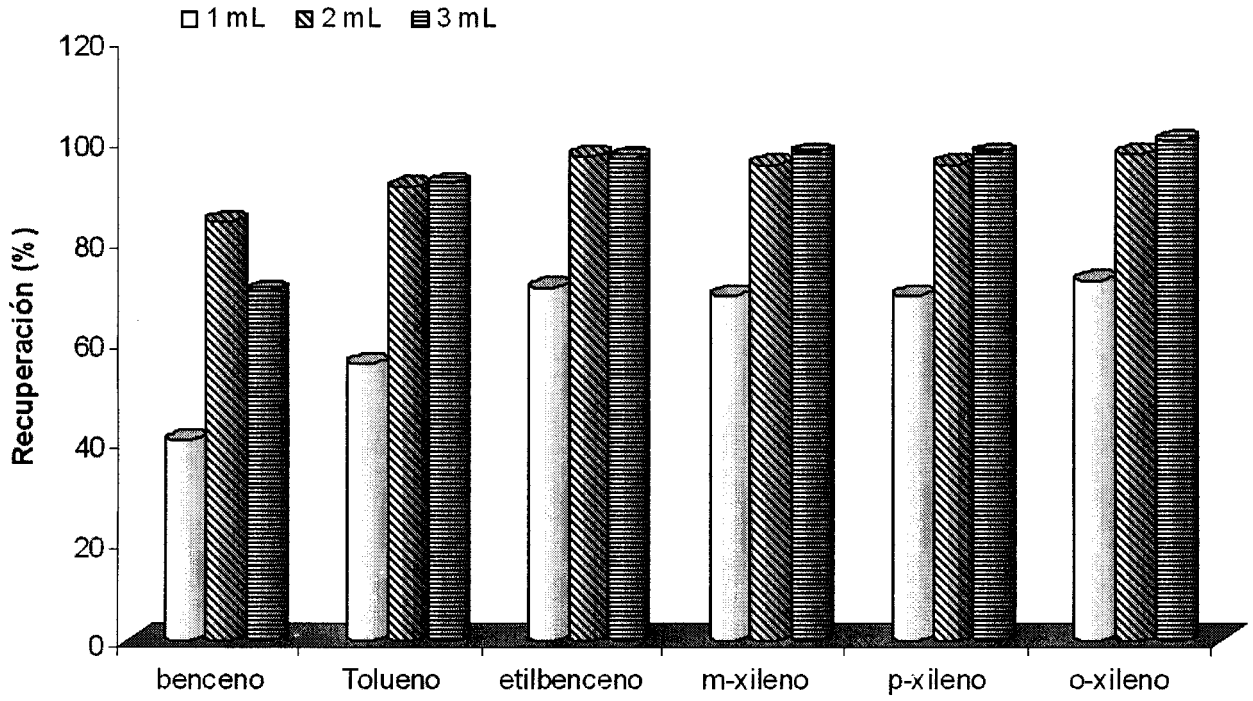

1 mL
2 mL
3 mL
Recuperación (%)
120
100
80
60
40
20
0
benceno
Tolueno
etilbenceno
m-xileno
p-xileno
o-xileno

Figura 8

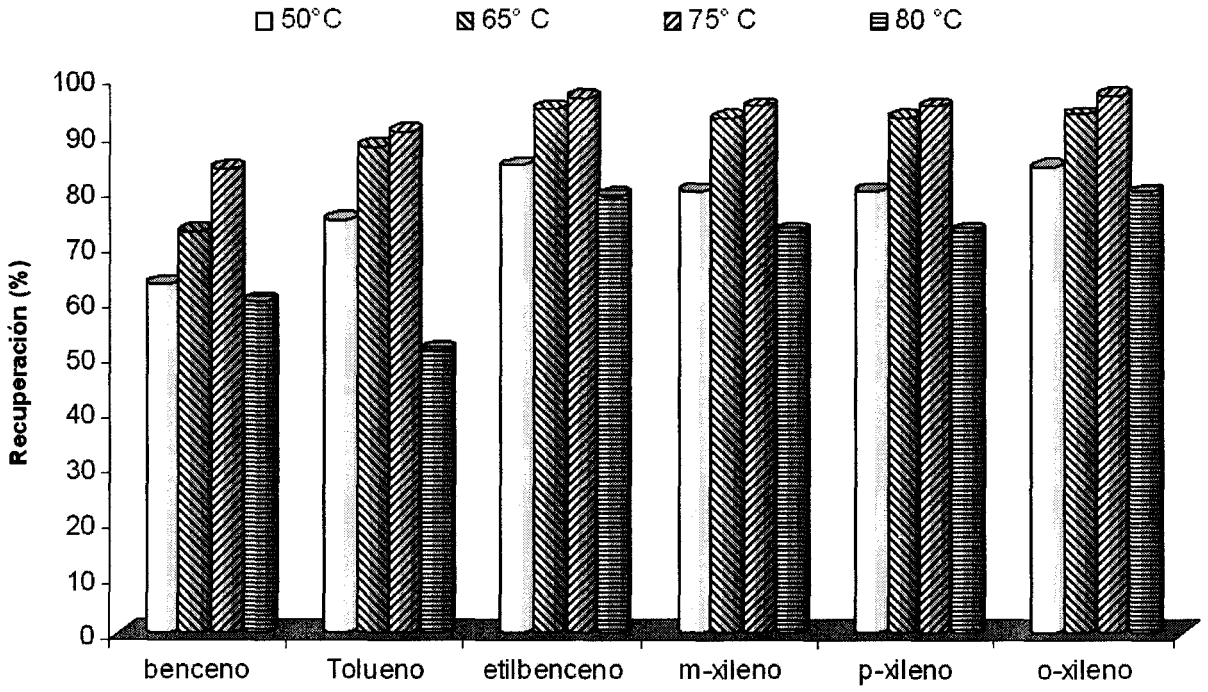

50°C
65° C
75° C
80 °C
Recuperación (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
benceno
Tolueno
etilbenceno
m-xileno
p-xileno
o-xileno

Figura 9

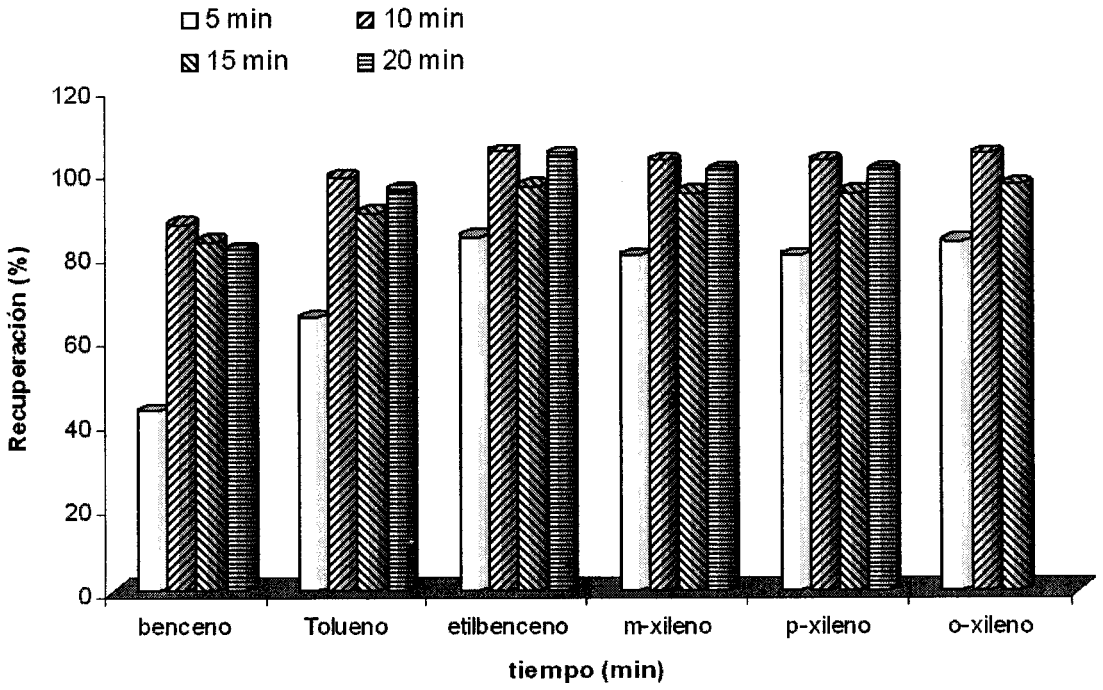

5 min
10 min
15 min
20 min
120
100
80
60
40
20
0
Recuperación (%)
benceno
Tolueno
etilbenceno
m-xileno
p-xileno
o-xileno
tiempo (min)

Figura 10

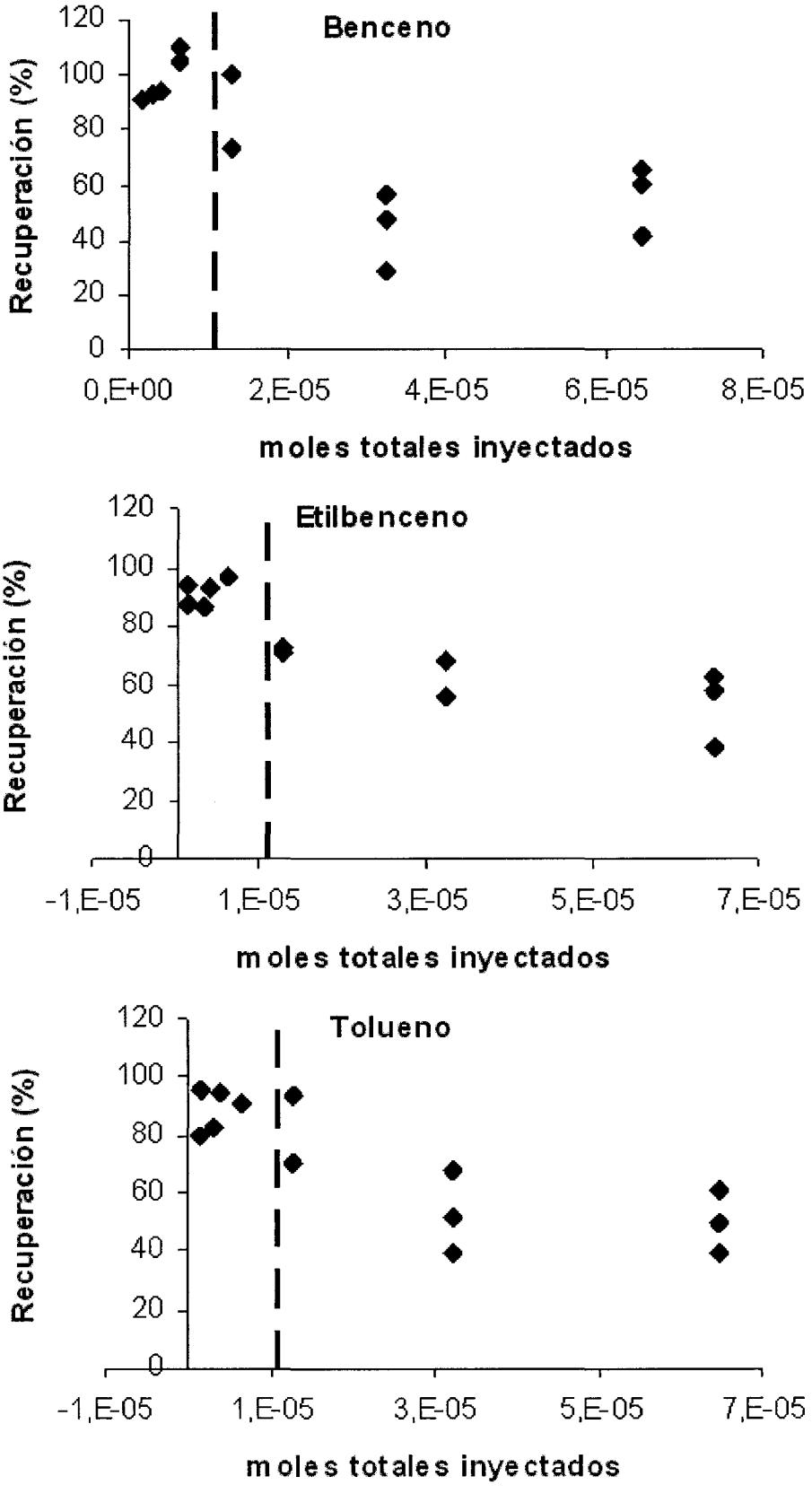

Benceno
Recuperación (%)
120
100
80
60
40
20
0
0,E+00
2,E-05
4,E-05
6,E-05
8,E-05
moles totales inyectados
Etilbenceno
Recuperación (%)
120
100
80
60
40
20
0
-1,E-05
1,E-05
3,E-05
5,E-05
7,E-05
moles totales inyectados
Tolueno
Recuperación (%)
120
100
80
60
40
20
0
-1,E-05
1,E-05
3,E-05
5,E-05
7,E-05
moles totales inyectados

Figura 10 (continuación)

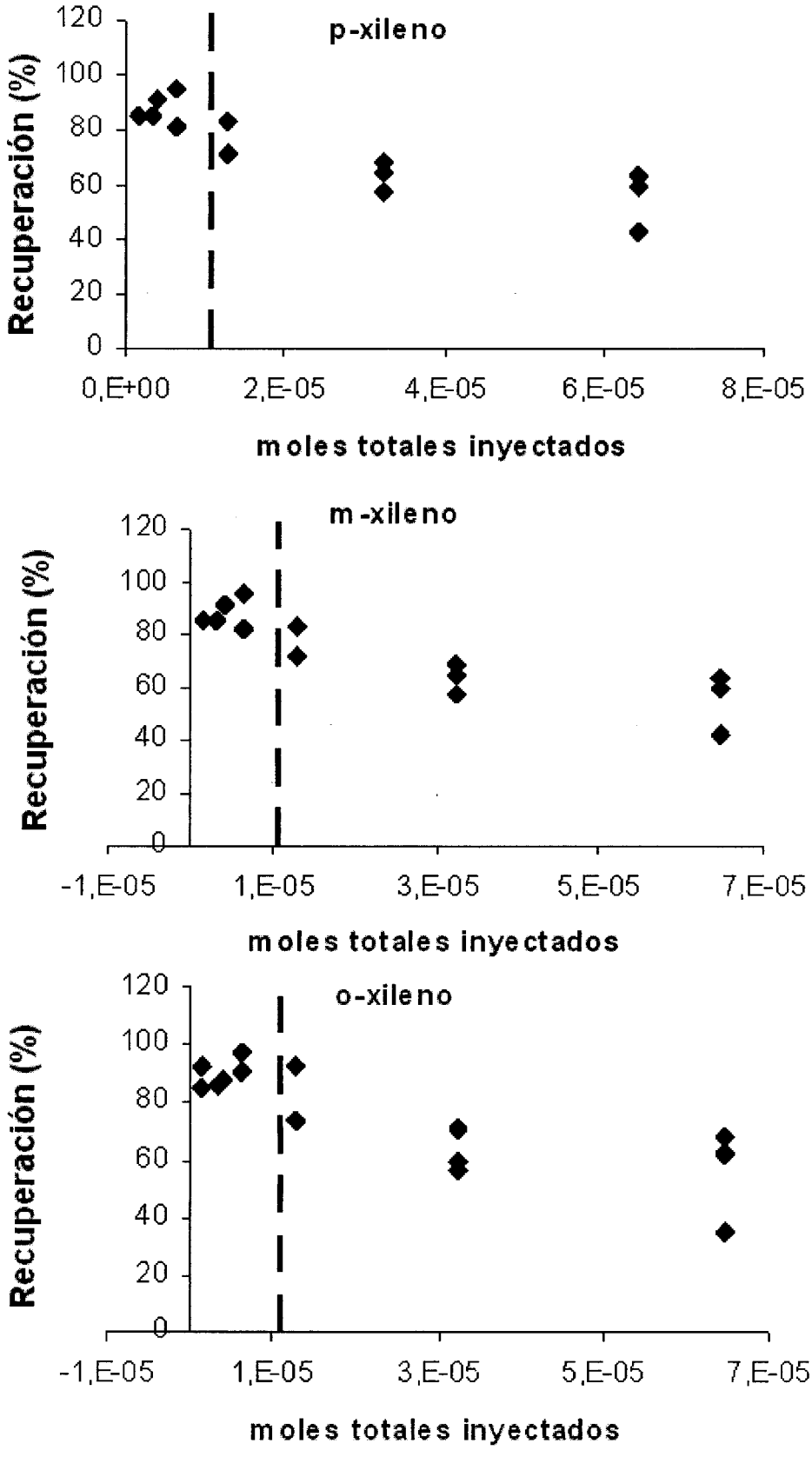
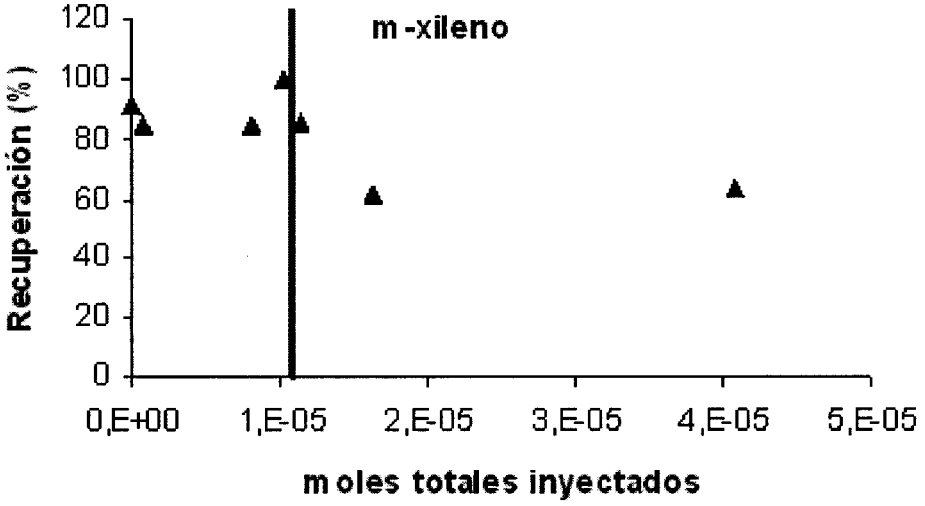


Figura 11


m-xileno
Recuperación (%)
120
100
80
60
40
20
0
0,E+00
1,E-05
2,E-05
3,E-05
4,E-05
5,E-05
moles totales inyectados

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201100594

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
X	US 20040247895 A1 (HENKEL CO.) 09.12.2004, resumen; página 3; ejemplo 1.	1-9
X	US 201002740002 A1 (AMANN) 28.10.2010, resumen; ejemplo 1.	1-9
X	US 4781858 A (MIZUKAMI et al.) 01.11.1988, resumen; columnas 3,4; ejemplos.	1-9

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	**Examinador**	**Página**
12.03.2012	M. Ojanguren Fernández	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08B37/00 (2006.01)
C08L5/16 (2006.01)
C08G77/48 (2006.01)

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

C08B, C08L, C08G

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, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	10-18	**SI**
	Reivindicaciones	1-9	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	10-18	**SI**
	Reivindicaciones	1-9	**NO**

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 se publica.

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	US 20040247895 A1 (HENKEL CO.)	09.12.2004
D02	US 201002740002 A1 (AMANN)	28.10.2010
D03	US 4781858 A (MIZUKAMI et al.)	01.11.1988

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 presente invención es un procedimiento de preparación de un compuesto microporoso que comprende la reacción entre la ciclodextrina y un compuesto precursor de Sílice (Reiv. 1 a 4). También se reivindica el compuesto obtenido por este procedimiento (reiv. 5 a 9) y el uso del compuesto como fase de relleno de un muestreador destinado a la determinación de contaminantes orgánicos volátiles (reiv. 10-18).
El documento D1 divulga un procedimiento para la preparación de un compuesto para la liberación de sustancias activas que consiste en hacer reaccionar tetraetilortosilicato y un derivado de ciclodextrina y posteriormente dejar secar el compuesto obtenido a 60ºC durante 24 horas. (Ver ejemplo 1).
El documento D2 divulga la preparación de un compuesto mediante la reacción de tetraetoxisilano con gamma-ciclodextrina y su posterior secado en un horno a 80ºC de temperatura.
Por último el documento D3 divulga un compuesto formado por la reacción de tetraetoxisilano con alfa, beta y gamma ciclodextrina, respectivamente, (ver ejemplos 1 a 3).
Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, las reivindicaciones 1 a 9 de la presente solicitud no son nuevas ni tienen actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 LP).
En cuanto a las reivindicaciones dependientes 10 a 18, relativas al uso de dicho compuesto como fase sólida de un muestreador destinado a la determinación de contaminantes orgánicos volátiles así como el procedimiento para el muestreo de contaminantes orgánicos volátiles que utiliza dicho muestreador, no se han encontrado en el estado de la técnica indicios que dirijan al experto en la materia a la invención tal y como está recogida en las reivindicaciones 10 a 18 de la presente solicitud y por lo tanto dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).