

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 489**

51 Int. Cl.:

A23L 5/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2010 PCT/SE2010/050536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10134877**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010 E 10778017 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2432588**

54 Título: **Material de separación polimérico poroso**

30 Prioridad:

19.05.2009 SE 0900673

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

06.07.2017

73 Titular/es:

**BIOTAGE AB (100.0%)
P.O. Box 8
751 03 Uppsala, SE**

72 Inventor/es:

**JÖNSSON, STIG;
YILMAZ, ECEVIT y
KRONAUER, SANJA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 622 489 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de separación polimérico poroso

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al diseño, preparación y uso de nuevas resinas que comprenden uno o más complejos metálicos. Estas nuevas resinas son selectivas hacia uno o más analitos/dianas que no se separan de forma satisfactoria por materiales cromatográficos convencionales.

Técnica anterior

10 En el área de los materiales de separación, existe una familia de resinas que contiene ligandos metálicos. La mayoría de estas están destinadas a la separación de proteínas. Ejemplos de resinas comerciales convencionales son Sephadex (GE Healthcare), BioGel (BioRad) y Toyopearl (Tosoh). Estas resinas convencionales tienen, por lo general, un bajo grado de reticulación y una estructura principal flexible, y comprenden grandes poros. Los grandes poros están optimizados para analitos tales como proteínas pero ninguno de los materiales convencionales citados ofrece una solución satisfactoria para determinados tipos de pequeñas moléculas. Materiales quelato
15 convencionales que se han desarrollado para pequeñas moléculas, tales como resinas quelantes PuroLite®, se usan convencionalmente para la separación de pequeñas moléculas que interactúan con iones metálicos. Dichos materiales conducen a veces a malas separaciones, baja selectividad y resoluciones no satisfactorias para determinadas áreas de aplicación. Otras resinas de que forman quelatos metálicos, tales como Dowex 50WX8, Amberlite(R) CG50, Amberlite(R) IR-120, Amberlyst(R) 15, aunque usadas de forma extendida no siempre se comportan de forma satisfactoria cuando se usan para separaciones exigentes, tales como pesticidas y otros
20 contaminantes presentes en bajas concentraciones en matrices complejas.

25 Se ha descrito el uso de intercambiadores de cationes cargados con plata para purificar y separar pequeñas moléculas insaturadas, por ejemplo, ácidos grasos, feromonas y heterociclos que contienen azufre poliaromáticos, y tales resinas se han usado en sistemas de cromatografía en columna con fines analíticos y de preparación. En la industria alimentaria generalmente es un requerimiento que las materias primas para alimentos, componentes o productos no estén contaminados con metales durante su procesamiento.

Varios estudios descritos en la bibliografía han mostrado que las reacciones de hidrólisis de pesticidas pueden estar catalizadas por metales en un entorno acuoso. No obstante, la hidrólisis no soluciona completamente el problema de eliminar los pesticidas y no elimina los productos de hidrólisis que se forman.

30 Ridvan Say en Anal. Chim. Acta 579 (2006) 74-80 describe polímeros molecularmente grabados preparados usando paraoxano o paratión como molde y quelato de metacrililoilo-antipirina-gadolinio como monómero.

35 La eliminación de pesticidas de alimentos es un objetivo principal en la industria alimentaria y cada vez hay más preocupación pública respecto al nivel de residuos de pesticidas en alimentos. El documento US5558893 describe un método de destilación para aceites esenciales de cítricos contaminados que puede usarse para la preparación de aceites esenciales de cítricos que están esencialmente exentos de pesticidas. No obstante, la destilación tiene por lo general un efecto adverso sobre el aroma de los aceites esenciales de cítricos puesto que se eliminan simultáneamente numerosos compuestos volátiles que imparten aroma y sabor.

40 La eliminación y adsorción de fungicidas y herbicidas en solución acuosa sobre carbón activado modificado se usa para purificar aceites para fármacos, refinados así como pesticidas como se describe en Separation and Purification Technology, Vol 52, Edición 3, enero de 2007, Páginas 403-415.

45 YOSHIZUKA K ET AL describen micropartículas de quitosano complejadas con plata para la eliminación de pesticidas (REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV, NL, vol. 44, n.º 1, 1 de abril 2000 (2000-04-01), páginas 47-54, XP004194085). KYRIAKOPOULOS G. ET AL describen la adsorción de pesticidas sobre resinas "JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH - PART B PESTICIDES, FOOD CONTAMINANTS, AND AGRICULTURAL WASTES, vol. 38, n.º 2, 2003, páginas 157-168, XP008149407. No son solo un problema en aceites esenciales de cítricos sino que están presentes en otros aceites (por ejemplo, aceite de palma). Por consiguiente, existe una necesidad de materiales y métodos para separar, extraer, separar y/o analizar de forma eficaz pesticidas de alimentos y piensos, tales como aceites esenciales.

Compendio de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material de separación poroso para la extracción y/o separación selectiva de pesticidas.

Un objeto de la presente invención se consigue mediante un material de separación polimérico poroso caracterizado por contener poros en la región mesoporosa; tener un área de la superficie por encima de 50 m²/g de material y un volumen de poros entre 0,2 y 1,2 ml/g de material, como se determina por análisis BET, una capacidad de unión a metal entre 0,2 y 1,0 mmol/g de material, donde el material comprende uno o más grupo(s) funcional(es) unido(s) a

uno o más ion(es) metálico(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} .

En un aspecto el material de separación polimérico poroso es un copolímero de divinilbenceno y estireno sustituido con uno o más grupo(s) funcional(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido sulfónico y ácido carboxílico; o un copolímero de divinilbenceno y una alquilamina terciaria polimerizable.

5 Un objeto de la presente invención se consigue mediante un método de preparación de un material de separación polimérico poroso proporcionando un monómero funcional, un monómero de reticulación, opcionalmente un iniciador, y un porógeno; polimerizando; obteniendo un material polimérico poroso; poniendo en contacto dicho material polimérico poroso con uno o más ion(es) metálico(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} , y obteniendo un material de separación polimérico poroso.

10 Un objeto radica en un aspecto conseguido por el método anterior en el que el monómero funcional está seleccionado del grupo que consiste en ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico; ácido vinilbenciliminodiacético, tal como ácido 4-vinilbenciliminodiacético; derivados polimerizables de alquilaminas terciarias; o una combinación o sales de los mismos; y/o el monómero de reticulación está seleccionado de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilopropano o cualquier combinación de los mismos.

15 Un objeto de la presente invención se consigue mediante un método de separación de un pesticida de un alimento o pienso poniendo en contacto el alimento o pienso con un material de separación polimérico poroso según la invención.

20 En un aspecto, el método de separación de un pesticida de un alimento o pienso comprende además formar un complejo ternario entre el material de separación polimérico poroso y el pesticida; recoger el alimento o pienso purificado; y eluir dicho pesticida.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

La presente invención se refiere a un material de separación polimérico poroso (resina). La resina es un material polimérico poroso y por consiguiente no un material en gel.

25 Las resinas son específicamente útiles en la separación de pesticidas. Las resinas son selectivas hacia una o más molécula(s) diana y permiten la retención, separación, extracción y/o análisis, tal como análisis cromatográfico, de los compuestos diana que no se separan de forma satisfactoria por métodos o materiales convencionales. La molécula diana es un pesticida. La presente invención se refiere a un material de separación polimérico poroso caracterizado por contener poros en la región mesoporosa; tener un área de la superficie por encima de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ de material y un volumen de poros entre 0,2 y 1,2 ml/g de material, como se determina por análisis BET, una capacidad de unión a metal entre 0,2 y 1,0 mmol/g de material, donde el material comprende uno o más grupo(s) funcional(es) unido(s) a uno o más ion(es) metálico(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} .

30 En una forma de realización dicho ion metálico está seleccionado de Ag^+ y Pd^{2+} . En una forma de realización dicho ion metálico es Ag^+ . Es posible usar dos o más iones metálicos diferentes seleccionados de Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} en una resina de la invención.

35 El área de la superficie del material de separación polimérico poroso en una forma de realización es $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ de material.

40 El área de la superficie del material de separación polimérico poroso en una forma de realización es $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ de material, tal como entre 300 y $700 \text{ m}^2/\text{g}$ de material; en una forma de realización el área de la superficie es $> 400 \text{ m}^2/\text{g}$ de material, tal como entre 400 y $700 \text{ m}^2/\text{g}$ de material.

El material de separación polimérico poroso se prepara teniendo un grado de densidad de reticulación por encima de 20% en peso, basado en el % en peso total del monómero de reticulación.

La resina de la invención tiene un volumen de poros entre 0,2 y 1,2 ml/g de material.

45 En una forma de realización el volumen de poros está entre 0,2-0,9 ml/g de material, tal como 0,3-0,9 ml/g de material y 0,4-0,8 ml/g de material. En determinados aspectos los diferentes intervalos descritos dan lugar a resinas preferidas.

50 Los poros del material están en la región mesoporosa. Mesoporosa significa poros con diámetros entre 2 y 50 nm. En una forma de realización los poros en la región mesoporosa tienen un área de la superficie de poros $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ de material determinado por análisis BET. El área de la superficie de poros en una forma de realización es $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ de material, tal como entre 300 y $700 \text{ m}^2/\text{g}$ de material; en una forma de realización el área de la superficie de poros es $> 400 \text{ m}^2/\text{g}$ de material, tal como entre 400 y $700 \text{ m}^2/\text{g}$ de material.

En una forma de realización la resina tiene una capacidad entre 0,2 y 1,0 mmol/g de material. La capacidad se determina retirando el ion metálico de la resina por intercambio iónico, por ejemplo, lavando con un disolvente

adecuado, tal como una solución acuosa de nitrato de sodio o solución acuosa de ácido nítrico y metilamina anhidra. Una descripción más específica del procedimiento se describe en el Ejemplo 6.

En una forma de realización la capacidad es 0,3-0,8 mmol/g de material y en una forma de realización la capacidad es 0,35-0,6 mmol/g de material.

- 5 La resina es un copolímero de divinilbenceno y estireno sustituido con uno o más grupo(s) funcional(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido sulfónico y ácido carboxílico; o un copolímero de divinilbenceno y una alquilamina terciaria polimerizable.

10 Un complejo metálico es un complejo binario entre un grupo funcional ligado a un soporte polimérico unido, por ejemplo, coordinado, a un metálico. La resina comprende uno o más grupo(s) funcional(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido sulfónico, ácido carboxílico y alquilamina terciaria.

Las alquilaminas terciarias son aminas terciarias definidas por $NR^1R^2R^3$ donde R^1 es un grupo polimerizable tal como un grupo vinilo, un grupo vinilbencilo, etc., R^2 y R^3 están seleccionados cada uno independientemente de heteroaril-alquilo C_{1-6} y amino-alquilo C_{1-6} , opcionalmente sustituido con un alquilo C_{1-6} lineal o ramificado. Heteroarilo significa grupo arilo que comprende uno o más átomos de nitrógeno.

- 15 El grupo funcional es introducido generalmente por el monómero funcional y monómeros funcionales adecuados son, por ejemplo, ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico; ácido vinilbenciliminodiacético, tal como ácido 4-vinilbenciliminodiacético; derivados polimerizables de alquilaminas terciarias, tales como aminoácidos, bipiridilo, terpiridilo y piridilo. En algunas formas de realización se prefiere ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico.

- 20 Los monómeros de reticulación pueden seleccionarse de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano o cualquier otro monómero hidrófobo o combinación de los mismos. En algunas formas de realización se prefieren divinilbenceno o combinaciones de divinilbenceno y otros monómeros de reticulación.

25 En una forma de realización se prefiere usar ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico, como monómero funcional, y divinilbenceno o combinaciones de divinilbenceno y otros monómeros de reticulación como monómero de reticulación.

Los iniciadores pueden seleccionarse de iniciadores azo tales como 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) o 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (ABDV) o un iniciador de peróxido tal como peróxido de benzoilo o peróxido de *tert*-butilo o cualquier otro iniciador radicalico. La polimerización puede iniciarse térmicamente o por irradiación con luz UV.

- 30 Además, el ion metálico en el complejo binario puede coordinar una tercera especie (molécula diana, es decir, pesticida) lo que da como resultado un complejo ternario. El término quelato se reserva para complejos en los que el ion metálico esté unido a dos o más átomos del quelante, por ejemplo, ácido iminodiacético, pero en el contexto de la presente solicitud también están incluidos complejos de ácido sulfónico. La estabilidad de los complejos binarios o ternarios está dirigida estequiométricamente y los enlaces son reversibles, es decir, la adición de una molécula diana con alta constante de equilibrio para la reacción liberará una molécula diana que está unida de forma más débil. La retención de una especie dada sobre el adsorbente está relacionada con la estabilidad del complejo ternario.

35 El grado de reticulación del material de separación polimérico poroso depende de la cantidad del monómero de reticulación usado durante la polimerización. Por consiguiente, la densidad de reticulación se refiere al % en peso de agente de reticulación en la mezcla previa a la polimerización (monómero funcional, agente de reticulación, opcionalmente iniciador). El grado de reticulación del material de separación polimérico poroso es superior al 20% en peso de monómero de reticulación.

40 Los materiales de la invención están caracterizados por tener un área de la superficie y un volumen de poros como se ha descrito antes. Adicionalmente, las resinas son redes poliméricas altamente reticuladas, que dan lugar a una estructura rígida. La estructura rígida de las resinas de acuerdo con la invención permite buenas propiedades termo-mecánicas y, así, los materiales pueden soportar condiciones experimentales severas.

45 El material polimérico forma un fuerte complejo binario entre el metal y el monómero funcional con el fin de minimizar fugas de metal en la matriz de alimento. Adicionalmente, el complejo metálico ternario (monómero funcional, metal y especie del complejo) necesitar ser suficientemente fuerte para "atrapar" la especie, por ejemplo, molécula de pesticida sobre el soporte inmovilizado. La comprensión de la estabilidad del complejo (Chem. Rev. 1989, 89, 1875-1914) se basa en el principio de ácidos fuertes/débiles y bases fuertes/débiles. De acuerdo con este concepto, una base débil, tal como azufre en organo-tiofosfato interacciona más intensamente con un ácido débil, tal como plata, comparado con ácidos fuertes.

50 Ejemplos de metales que actúan como ácidos débiles son Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} y los ácidos de la "línea de separación" Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

Si la constante de estabilidad entre grupo funcional y metal es baja, el resultado puede ser que un complejo binario entre el metal y la especie migre y eluya con la elución (fugas). La cantidad de metal puede determinarse de forma adecuada por medio de espectroscopía de adsorción atómica (ASS). Las constantes de estabilidad para complejo binario con plata son, por ejemplo, (logK): sulfónico - Ag = 5,6 (constante de estabilidad entre grupo sulfónico e ion plata), iminodiacético - Ag = 4,3 (constante de estabilidad entre grupo sulfónico e ion plata) y para tiol - Ag =13,6 (constante de estabilidad entre grupo sulfónico e ion plata) (Martell, A. E.; Smith, R. M. Critical Stability Constants; Plenum: Nueva York, 1989). El complejo ternario puede romperse añadiendo moléculas que compiten con la coordinación con el metal (en general denominadas en la bibliografía como cromatografía de intercambio de ligando), lo que da como resultado la liberación sucesiva de las especies adsorbidas dependiendo de las constantes de estabilidad relativa. En algunos casos, se prefiere la separación cuantitativa del metal, por ejemplo, para la regeneración de la columna, que además del metal también libera las especies adsorbidas. Esto puede conseguirse añadiendo un ácido (por ejemplo, HNO₃ diluido o nitrato de sodio acuoso). El material de separación polimérico poroso (resina) de la invención se obtiene proporcionando un monómero funcional, un monómero de reticulación, opcionalmente un iniciador, y un porógeno; polimerizando; obteniendo un material polimérico poroso; poniendo en contacto dicho material polimérico poroso con uno o más ion(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en Cu⁺, Ag⁺, Pd²⁺, Cu²⁺ o Zn²⁺; y obteniendo un material de separación polimérico poroso. En una forma de realización el monómero funcional está seleccionado del grupo que consiste en ácido vinilbencenosulfónico, tal como 4-ácido vinilbencenosulfónico; ácido vinilbenciliminodiacético, tal como ácido 4-vinilbenciliminodiacético; derivados polimerizables de alquilaminas terciarias; o una combinación o sales de los mismos; y/o el monómero de reticulación está seleccionado de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano o cualquier combinación de los mismos.

En una forma de realización el material de separación polimérico poroso se prepara por polimerización en suspensión.

El grupo funcional se introduce por lo general mediante el monómero funcional, y monómeros funcionales adecuados son, por ejemplo, ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico; ácido vinilbenciliminodiacético, tal como ácido 4-vinilbenciliminodiacético; derivados polimerizables de alquilaminas terciarias, tales como aminoácidos, biperidilo, terpiridilo y piridilo. En algunas formas de realización, se prefiere ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico.

Los monómeros de reticulación pueden seleccionarse de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano o cualquier otro monómero hidrófobo o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización se prefieren divinilbenceno o combinaciones de divinilbenceno y otros monómeros de reticulación.

En algunas formas de realización, se prefiere usar ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico como monómero funcional y divinilbenceno o combinaciones de divinilbenceno y otros monómeros de reticulación como monómero de reticulación.

Los iniciadores pueden seleccionarse de iniciador azo tal como 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) o 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (ABDV) o un iniciador de peróxido tal como peróxido de benzoilo o peróxido de *tert*-butilo o cualquier otro iniciador radicalico. La polimerización puede iniciarse térmicamente o por radiación con luz UV. Porógenos adecuados son conocidos por los expertos en la técnica, ejemplos no limitantes de los mismos son cloroformo, tolueno, alcohol bencílico, n-octanol, acetato de etilo y metil isobutil cetona o mezclas de los mismos.

La presente invención se refiere a un material de separación polimérico poroso que puede personalizarse para unirse de forma selectiva a pesticidas. En una forma de realización de la presente invención el pesticida está seleccionado de pesticida organofosfato u organo-tiofosfato.

Los pesticidas son un grupo diverso de compuestos químicos que comprende, por ejemplo, organofosfatos, organo-tiofosfatos; y grupo arilo que contienen heteroátomos seleccionados de nitrógeno y azufre, tal como procloror.

En una forma de realización de la presente invención el pesticida está seleccionado de organofosfato y/u organo-tiofosfatos.

Organofosfatos son ésteres de ácido fosfórico y ejemplos no limitantes de los mismos son paratión, etión, malatión, paratión-metilo, clorpirifós, diazinona, diclorovós, fosmet, tetraclorvinfós, fentión, piridapentión, pirimfós-metilo y azinfós-metilo.

Una forma de realización de la presente invención se refiere a un material de separación polimérico poroso y/o un método de separación de un pesticida de un alimento o pienso, tal como aceites esenciales, por ejemplo, aceite esencial de cítricos. Los métodos y los materiales convencionales de extracción, separación cromatográfica y/o destilación no permiten por tanto una eliminación satisfactoria de determinados pesticidas. En algunas formas de realización la presente invención se refiere a métodos para separación de organofosfatos y/u organotiofosfatos de aceites esenciales tales como aceites esenciales de cítricos. En dichos métodos la resina de la invención se usa con el fin de obtener alimentos o piensos esencialmente exentos de pesticidas, en particular pesticidas organofosfatos y/o pesticidas organo-tiofosfatos. Esencialmente significa que el producto puede contener pequeñas cantidades, o

impurezas, de pesticida, pero la mayor parte de los pesticidas se eliminan.

Una forma de realización se refiere a un método de separación de un pesticida de un alimento o pienso poniendo en contacto el alimento o pienso con un material de separación polimérico poroso de acuerdo con la presente invención. En una forma de realización el método comprende además formar un complejo ternario entre el material de separación polimérico poroso y el pesticida; recoger el alimento o pienso purificado; y eluir dicho pesticida.

El material de separación polimérico poroso puede usarse como adsorbente en separaciones y/o procesos de extracción.

Un pesticida es una sustancia o mezcla de sustancias usadas para combatir una plaga: Pesticida incluye algicidas, avicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, miticidas, molusquicidas, nematocidas, rodenticidas, virucidas. Los pesticidas pueden ser pesticidas sintéticos o biológicos. Ejemplos no limitantes de pesticidas son organofosfatos u organotiofosfatos; o cualquier combinación de los mismos.

Los aceites esenciales son esencias de plantas volátiles, generalmente concentrados, y pueden encontrarse en una diversidad de partes de plantas, incluyendo aunque sin quedar limitadas a raíces (como en vetiver); hojas (como en árbol de té); flores (como en rosa); frutos cítricos (como en bergamota) y semillas (como en comino). Los aceites esenciales de cítricos, incluyendo aceites esenciales de cítrico, naranja dulce, limón, bergamota, mandarina, lima, clementina y pomelo, o cualquier combinación de los mismos, son ejemplos de aceites esenciales. Los aceites esenciales usados en la invención pueden ser mezclas de aceites y pueden contener otros constituyentes conocidos por los expertos en la técnica tales como impurezas (distintas a los pesticidas), agentes aromatizantes y/u otros aditivos.

De acuerdo con la invención un disolvente que puede usarse para eliminar los pesticidas puede seleccionarse de los siguientes grupo: alcanos, cetonas, éteres, ésteres, los más adecuados son los alcanos ciclohexano, pentano.

Una forma de realización de la invención se refiere a un material de separación polimérico poroso como se describe en una o más de las formas de realización antes citadas usado en la separación de pesticidas, tales como pesticidas que contienen organofosfatos y/u organo-tiofosfatos de alimentos o piensos, tales como aceites esenciales. En una forma de realización el aceite esencial está seleccionado de aceite esencial de cítricos. Por consiguiente, la resina puede usarse en métodos que separan pesticidas de matrices tales como alimentos o piensos.

Separación o separar se sobreentiende que incluye extracción, eliminación, retención, atrapamiento, cromatografía, etc.

Una forma de realización de la presente invención se refiere a separar y/o purificar un pesticida de un alimento o pienso, en el que se pone en contacto un pesticida con un material de separación polimérico poroso como se describe en una o más de las formas de realización antes citadas.

De acuerdo con la invención, el ion metálico, por ejemplo, plata, puede, después de cada etapa de unión de pesticidas al material de separación polimérico poroso, separarse añadiendo un ácido (por ejemplo, HNO_3) o base (por ejemplo, metilamina anhidra). Los pesticidas unidos se liberan de este modo. La plata permanece en solución y los complejos extraídos pueden separarse por extracción con disolvente.

El material de la invención está caracterizado como un complejo de metal soportado en resina. La morfología de la resina se divide en dos categorías, a saber, "macroporosa" o "tipo gel". Las resinas tipo gel, tienen una red infinita reticulada amorfa sin una estructura fina. Estas resinas tienen un bajo grado de reticulación, típicamente 4-8%, pero típicamente tienen una gran capacidad funcional en términos de, por ejemplo, capacidad de intercambio. Un ejemplo de estas es Dowex 50WX8. Este material es una resina catiónica fuerte ampliamente usada para separaciones en columna químicas y farmacéuticas. Dowex 50WX8 está reticulada con un 8% de divinilbenceno con funcionalidad ácido bencenosulfónico. Dowex 50WX8 es de tipo gel con baja o nula porosidad de acuerdo con el análisis BET y con elevada capacidad de intercambio. La resina de la invención se comparó antes y después de la funcionalización con un ion metálico, Ejemplo 7 y con Dowex 50WX8, una resina con elevada capacidad funcional, Ejemplo 9.

A partir de ejemplos comparativos tales como el Ejemplo 7 una diferencia entre un material de separación polimérico poroso de la invención y un polímero no funcionalizado es que el punto de saturación (punto en el que los compuestos diana comienzan a atravesar un polímero, debido a que no son retenidos por este) se alcanza para el polímero no funcionalizado ya después de la carga de las primeras porciones de limoneno, el componente disolvente principal de muchos aceites esenciales de cítricos.

A partir del ejemplo comparativo, el Ejemplo 9, el punto de saturación se alcanza para el material tipo gel ya después de la carga de la primera porción de aceite esencial de cítricos, en contraste con el material polimérico poroso de la invención.

Las resinas macroporosas, al contrario que las resinas tipo gel, tienen una estructura porosa bien desarrollada permanente, incluso en estado seco. Estas resinas tienen típicamente un alto grado de reticulación, > 10%. Estos materiales tienen elevadas áreas de la superficie en estado seco (típicamente de 50 a 1000 m^2/g medida por BET en

N₂). Un área de la superficie elevada está asociada con una red macroporosa bien desarrollada, con buena accesibilidad por pequeñas moléculas. Es conocido, por ejemplo, por cromatografía que una área de la superficie elevada retiene pequeñas moléculas, por ejemplo, pesticidas, mejor que materiales con área de la superficie baja, debido a la mayor área de interacción molecular del soporte y el eluyente. El volumen de poros influye en la cinética de la interacción. Los autores especulan que el material tipo gel, a pesar de tener una mayor capacidad de intercambio, tiene fuerza de interacción debilitada y menos habilidad y capacidad para retener interaccionando con pequeñas moléculas.

La capacidad de la resina en este contexto, para una resina macroporosa con elevada área de la superficie (no polar), también depende de la accesibilidad de pequeñas moléculas a un complejo metálico altamente polar. La capacidad de unión a un metal de la resina se mide por la eliminación del complejo metálico por, por ejemplo, intercambio iónico y determinación cuantitativa de la concentración en ion metálico unido de la resina, véase, el Ejemplo 6. En el contexto del rendimiento cromatográfico, el material de resina metálico muestra buena capacidad de rendimiento para unir pequeñas moléculas con elevadas constantes de estabilidad, mientras que pequeñas moléculas con menores constantes de estabilidad eluirán parcialmente (efectos cromatográficos) y por consiguiente muestran menor capacidad de rendimiento de la resina metálica. Los efectos cromatográficos pueden ser más o menos pronunciados en diferentes matrices (Ejemplo 7 y Ejemplo 8). En los Ejemplos 10 y 13, se probaron diferentes pesticidas para establecer la aplicabilidad de la invención (no limitada a los ejemplos) y muestra que la resina tiene buena capacidad para unirse a pesticidas con fórmulas estructuralmente diversas.

En aplicaciones cromatográficas, la mezcla de matriz se pone en contacto con la resina y se hace pasar lentamente a través de una columna, dando lugar a la separación de los constituyentes de la matriz dependiendo de la distribución en equilibrio de cada compuesto entre las fases estacionaria y móvil.

En el modo discontinuo, la mezcla de matriz se pone en contacto con la resina obtenida en una bolsita porosa realizada en tejido u otro material (bolsita de té). La bolsa se sumerge a continuación en la mezcla de matriz, solución o medio condicionado durante un tiempo apropiado, después del cual se retira del mismo modo que una bolsita de té. Adicionalmente el modo discontinuo puede llevarse a cabo sin el uso de una bolsita y entonces la resina se suspende en la mezcla de matriz. La ventaja del método es que este proporciona una fácil separación del adsorbente y procesado simplificado. El método puede usarse para pesticidas con afinidad a la resina.

Los ejemplos adjuntos muestran claramente que el material de separación polimérico poroso de acuerdo con la invención funciona en la eliminación de pesticidas de matrices tales como un aceite esencial. Los Ejemplos 14 y 15 muestran que las resinas de la invención, preparadas en diferentes tamaños de partículas, son eficaces en la eliminación de pesticidas. Por consiguiente, el material tiene éxito en la consecución de uno de los objetos de la invención, a saber, eliminar un pesticida de un aceite esencial.

Los Ejemplos 7, 8, 9, 17 y 18 muestran todos que pueden tratarse polímeros de la invención con un metal con el fin de obtener un material de separación polimérico poroso de acuerdo con la invención. Los ejemplos describen que los materiales eliminan de forma eficaz pesticidas tales como etión, malatión y paratión de aceites esenciales.

En una forma de realización de la presente invención es posible minimizar y/o eliminar los efectos cromatográficos durante la extracción de pesticidas usando resinas de la invención aumentando la altura del lecho de material en la columna de extracción.

Si la matriz que contiene los pesticidas es de una constitución compleja el rendimiento de separación puede verse afectado. En una forma de realización de la presente invención los efectos de matriz no deseados se minimizan y/o se evitan puesto que la matriz se diluye con determinados disolventes orgánicos o limoneno. Por ejemplo, el aceite esencial de cítricos/limón diluido con ciclohexano y/o limoneno mejora la unión de pesticidas a la resina comparado con aceite esencial de cítricos/limón no diluido. Esto permite una separación mejorada de pesticidas por la resina de la invención.

En una forma de realización de la presente invención, se mejora la separación de matrices que tienen constituyentes de "alto valor" (fragancias, aromas y colorantes que son compuestos característicos de matriz que imparten valor al aroma producto). Dichos constituyentes pueden complicar la separación puesto que estos pueden unirse a la resina. Se ha encontrado de forma sorprendente que la selectividad de la separación puede mejorarse introduciendo etapas de lavado, después de cargar la matriz que contiene los pesticidas, con diversos disolventes orgánicos, tales como heptano y/o limoneno. De este modo, el área de aplicación para la extracción de pesticidas puede extenderse a más matrices complejas.

La resina de la invención puede aplicarse a problemas analíticos usando la misma en una etapa de tratamiento de muestra antes del análisis. Además, es posible adaptar este método a fines a gran escala e industriales.

La resina de la invención puede usarse en modo discontinuo o en cromatografía.

Siempre que aparezca un intervalo se pretende que signifique cada número individual en el intervalo, así como cada posible subintervalo en el intervalo, por ejemplo, el intervalo de 0 a 50 comprende los subintervalos de 2 a 10, de 25,1 a 25,5 y de 5 a 40 etc.

Siempre que se use en la presente invención “uno o más” se pretende que incluya uno o más, dos o más, tres o más, etc.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Se añadieron a un frasco con agitación agua (100 ml) y tributilamina (7,4 g, 0,04 mol) seguido de ácido sulfúrico (4,0 g, 0,04 mol) y luego sal sódica de ácido 4-vinilbencenosulfónico (8,4 g, 0,04 mol). Se añadió tolueno (55 ml) y el sistema bifásico se agitó intensamente durante 0,5 h, pH=1. Las fases se separaron fácilmente y la fase de tolueno se usó sin purificación en la etapa siguiente. Se concentró una muestra para análisis de RMN. RMN (CDCl₃, 500MHz) δH 1,38 (t, 9H), 3,09-3,26 (m, 18H), 5,30 (d, 1H), 5,81 (d, 1H), 6,64-6,76 (m, 1H), 7,38-7,47 (m, 2H), 7,81-7,90 (m, 2H), 10,2-10,5 (s ancho, 1H).

10 Se disolvió poli(alcohol vinílico) (PVA) (Celvol 523) en agua (400 ml) a 90 °C para formar una solución al 2% en peso, se enfrió hasta ta y luego se añadió a un reactor en suspensión. Se añadió divinilbenceno, calidad técnica al 80% (26 g, 0,2 mol) a la solución preparada en tolueno de sal de tributilamina del ácido 4-vinilbencenosulfónico (del Ejemplo 1). Se añadió a la solución en tolueno iniciador, ABDV (V65, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (0,6 g) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución. La solución de PVA se cargó al reactor seguido de la solución de monómero.

15 La mezcla bifásica se agitó durante algunos minutos y se elevó la temperatura hasta 50 °C y después de 4-6 h se elevó hasta 65 °C. El proceso se mantuvo durante la noche. El polímero se filtró usando tamices de 20 µm y se lavó cuidadosamente con agua. El polímero se lavó con H₂SO₄ 1M durante 0,5 h, y a continuación se lavó con aproximadamente 400 ml de agua. El polímero se lavó entonces en un Soxhlet con etanol durante la noche y se secó dando 28,4 g de polímero (83% de rendimiento). Se determinó que el tamaño de partículas era 20-130 µm, y se tamizó mediante un filtro de 20-90 µm antes de cargar el metal. La valoración de una muestra del polímero suspendida en agua con NaOH 1 M y fenolftaleína como indicador mostró 0,36 mmol de ácido sulfónico / g de polímero seco.

25 Propiedades del material de separación polimérico poroso hidrófobo (análisis BET):

Tamaño medio de partículas (D[4,3]):	61 µm
Área de la superficie:	602 m ² /g
Volumen de poros:	0,88 ml/g
Diámetro medio de poros:	58,2 Å.
30 Valor máximo dV/dlog(D) de distribución de tamaño de poro en desorción	120 Å

Ejemplo 2 - Ejemplo comparativo

35 Se suspendió resina Dowex 50WX8-400 (5 g) en H₂SO₄ al 5% (1M) durante 1 h, y luego se lavó con agua (400 ml), pH 5, seguido de metanol (100 ml). La valoración de una muestra del polímero suspendido en agua con NaOH 1 M y fenolftaleína como indicador muestra 2,3 mmol de ácido sulfónico / g de polímero. La resina se cargó con plata del mismo modo que en el Ejemplo 5a.

Ejemplo 3 - Síntesis de resina con funcionalidad ácido iminodiacético.

40 Se disolvió ácido iminodiacético (4 g, 30 mmol) en metanol acuoso (60 ml, 1:1) y se añadió hidróxido de sodio (2 g, 50 mmol). La solución se calentó hasta 60 °C y se añadió lentamente cloruro de 4-vinilbencilo (5,4 g, 35 mmol). Después de añadir la mitad de la cantidad de cloruro, se añadieron otros 2 g de hidróxido de sodio, seguido de la adición del resto del cloruro. Después de 0,5 h a 60 °C, la solución se enfrió y se lavó con dietil éter. La fase acuosa se acidificó con HCl concentrado hasta pH 2,5, el producto bruto se separó por filtración y se purificó por recristalización en metanol acuoso. Rendimiento 36%.

Preparación de material de separación polimérico poroso.

45 Se añadieron a un frasco agua (200 ml) y ácido 4-vinilbenciliminodiacético (10,0 g, 0,04 mol) seguido de tri-n-octilamina (14,0 g, 0,04 mol) y luego tolueno (50 ml) y alcohol bencílico (10 ml) y se agitaron intensamente durante 0,5 h. La fases se separaron fácilmente y la fase orgánica se usó sin purificación en la etapa siguiente.

50 Se disolvió poli(alcohol vinílico (PVA)) (Celvol 523) en agua (400 ml) a 90 °C para formar una solución al 2% en peso, se enfrió hasta ta y luego se añadió a un reactor en suspensión. Se añadió divinilbenceno, calidad técnica al 80% (26 g, 0,2 mol) a la solución preparada en tolueno de sal de trioctilamina del ácido 4-vinilbenciliminodiacético (del ejemplo anterior). Se añadió a la solución en tolueno iniciador, ABDV (V65, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (0,6 g) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución. La solución de PVA se cargó al reactor seguido de la solución de

monómero.

5 La mezcla bifásica se agitó durante algunos minutos y se elevó la temperatura hasta 50 °C y después de 4-6 h se elevó hasta 65 °C. El proceso se mantuvo durante la noche. El polímero se filtró usando tamices de 20 µm y se lavó cuidadosamente con agua. El polímero se lavó con H₂SO₄ 1M durante 0,5 h, y a continuación se lavó con aproximadamente 400 ml de agua. El polímero se lavó entonces en un Soxhlet con etanol durante la noche y se secó. Se determinó que el tamaño de partículas era 20-130 µm.

El material se cargó con plata del mismo modo que en el Ejemplo 1. La separación de la plata muestra 0,21 mmol de Ag/g de resina seca.

Ejemplo 4 - Síntesis de Bis(2-piridilmetil)-4-vinilbencilamina

10 Se disolvieron hidrocloreto de cloruro de 2-picolilo (4,1 g, 25 mmol) y 4-vinilbencil amina (1,6, 12 mmol) en agua (30 ml) y se calentó hasta 60 °C. A esta solución se añadió hidróxido de sodio acuoso (10 ml, 5M) durante un período de 0,5 h y luego se agitó durante una hora más. La solución enfriada se extrajo con diclorometano y el extracto se secó y se evaporó el disolvente. El producto se obtuvo como un aceite marrón viscoso (3,4 g, 84 %).

Preparación de material de separación polimérico poroso.

15 Se disolvió poli(alcohol vinílico (PVA)) (Celvol 523) en agua (400 ml) a 90 °C para formar una solución al 2% en peso, se enfrió hasta ta y luego se añadió a un reactor en suspensión. Se añadió divinilbenceno, calidad técnica al 80% (26 g, 0,2 mol) a la solución preparada en tolueno de bis(2-piridilmetil)-4-vinilbencilamina (0,02 mol) (del ejemplo anterior). Se añadió a la solución en tolueno iniciador, ABDV (V65, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (0,6 g) y se burbujeó nitrógeno a través de la solución. La solución de PVA se cargó al reactor seguido de la solución de monómero.

20 La mezcla bifásica se agitó durante algunos minutos y se elevó la temperatura hasta 50 °C y después de 4-6 h se elevó hasta 65 °C. El proceso se mantuvo durante la noche. El polímero se filtró usando tamices de 20 µm y se lavó cuidadosamente con agua. El polímero se lavó con aproximadamente 400 ml de agua seguido de metanol. El polímero se lavó entonces en un Soxhlet con etanol durante la noche y se secó. Se determinó que el tamaño de partículas era 40-130 µm.

El material se cargó con plata del mismo modo que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5 - Carga del material de separación polimérico poroso con diversos iones metálicos.

Ejemplo 5a - Carga con Ag⁺.

30 Se suspendieron 8 g de polímero seco, preparado como se describe en el Ejemplo 1, con 20 ml de MeOH. Después de 1 h se añadió AgNO₃ (1,0 g, 6 mmol) disuelto en 2 ml de agua. Después de 1 hora el polímero se lavó con 20 ml, agua 50 ml y metanol 50 ml y se secó. Teórico 0,36 x 169,9 = 61,2 mg AgNO₃ por gramo de polímero.

Ejemplo 5b - Carga con Ag⁺.

35 Se suspendieron 10 g de polímero seco, del Ejemplo 1, en 30 ml de metanol. Después de 5 minutos la resina se lavó con agua. La resina se suspendió entonces en 40 ml de agua y se vertió en una columna ultrarrápida (diámetro interno 20 mm). Se hicieron pasar lentamente a través de la columna (aprox. 6-8 h) 1,5 g de nitrato de plata disuelto en 100 ml de agua (acidificado con 1 gota de HNO₃). El material se lavó con agua destilada (100 ml) seguido de metanol (100 ml) y luego se secó en un horno de vacío.

Ejemplo 5c - Carga con Cu²⁺

40 Se suspendieron 10 g de polímero seco, del Ejemplo 1, en 30 ml de metanol. Después de 5 minutos la resina se lavó con agua. La resina se suspendió entonces en 40 ml de agua y se vertió en una columna ultrarrápida (diámetro interno 20 mm). Se disolvió CuCl₂ (1,4 g, 10 mmol) en 100 ml de agua (pH 5). Se hicieron pasar lentamente a través de la columna (aprox. 6-8 h). El material se lavó con agua destilada (100 ml) seguido de metanol (100 ml) y luego se secó en un horno de vacío.

45 Una muestra (2,4 g) se trató con HCl 2M (30 ml) durante 1 h. El agua verdosa se evaporó hasta sequedad. 157 mg de CuCl₂ / 2,4 g de resina = 65,4 mg de CuCl₂ (0,49 mmol) / g de resina.

Ejemplo 5d - Carga con Cu⁺

50 Se suspendieron 10 g de polímero seco, del Ejemplo 1, en 30 ml de acetonitrilo acuoso (15:85). Después de 5 minutos la resina se vertió en una columna ultrarrápida (diámetro interno 20 mm). Se disolvió cloruro de cobre(I) CuCl (2,0 g, 20 mmol) en 100 ml de acetonitrilo acuoso (15:85) bajo nitrógeno y se dejó sedimentar antes de añadir a la columna. La solución de metal se hizo pasar lentamente a través de la columna (aprox. 6-8 h). El material se lavó con agua destilada (30 ml) seguido de metanol (30 ml) y luego se secó en un horno de vacío. Se trató una

muestra con HCl 2 M (30 ml) durante 1 h. El agua de lavado se evaporó hasta sequedad, residuo sólido verde. 144,6 mg/ 2,1 g de resina = 69 mg (0,70 mmol/ g de resina).

Ejemplo 5e - Carga con Pd²⁺

- 5 Se suspendió 1,0 g de polímero seco, preparado como se describe en el Ejemplo 1 (hasta carga), en 3 ml de metanol. Después de 5 minutos la resina se lavó con agua. La resina se suspendió entonces en 4 ml de agua y se vertió en una columna ultrarrápida (diámetro interno 10 mm). Se disolvió PdCl₂ (0,6 g, 3 mmol) en 10 ml de agua (pH 5). Se hizo pasar lentamente a través de la columna (aprox. 6-8 h). El material se lavó con agua destilada (10 ml) seguido de metanol (10 ml) y luego se secó en un horno de vacío.

Ejemplo 5e - Carga con Zn²⁺

- 10 Se suspendieron 10 g de polímero seco, del Ejemplo 1, en 30 ml de metanol. Después de 5 minutos la resina se lavó con agua. La resina se suspendió entonces en 40 ml de agua y se vertió en una columna ultrarrápida (diámetro interno 20 mm). Se disolvió ZnCl₂ (2,0 g, 15 mmol) en 100 ml de agua (pH 5). Se hizo pasar lentamente a través de la columna (aprox. 6-8 h). El material se lavó con agua destilada (10 ml) seguido de metanol (100 ml) y luego se secó en un horno de vacío.
- 15 En alguno de los ejemplos antes citados la resina o resinas se lavan adicionalmente y tales etapas de lavado adicionales pueden, por ejemplo, incluir lavado con acetato de etilo, heptano, acetonitrilo y ciclohexano. Están dentro de la capacidad del experto en la técnica determinar la necesidad de la etapa de lavado y el disolvente de lavado.

Ejemplo 6 - Separación del metal

- 20 a) Se lavan 0,5 g de resina preparada según el Ejemplo 5a con 5 ml de MeNH₂ al 33% en EtOH (Etanol) + 5 ml de MeOH (metanol) durante 0,5 h. El eluyente se evaporó, aprox. 20 mg de residuo marrón. El residuo se disolvió en 50 g de agua + 2 gotas de HNO₃ concentrado y la cantidad de plata determinada por espectroscopía de absorción atómica (AAS) era 67 mg de AgNO₃/g de resina; o
- 25 b) Se dispone 1,0 g de resina seca preparada según el Ejemplo 5b en un embudo de filtración. Se hacen pasar lentamente a través del embudo (aprox. 0,5-1 h) 20 ml de una solución acuosa 0,5M de nitrato de sodio. Se añaden a la solución de nitrato eluida aproximadamente 2 ml de solución 1 M de cloruro de sodio. El cloruro de plata resultante se dejó precipitar durante 4 horas y luego se recogió, se lavó y se secó a 130 °C durante 1 h. El análisis gravimétrico del sólido recogido muestra 51,0 mg.

Ejemplo 7 - Prueba de carga de limoneno, comparación entre resina de la invención y polímero no funcionalizado

Solución de patrón/carga: Paratión, malatión y etión de limoneno, 25 µg/ml

- 30 Solución de patrón interno: Pireno en acetato de etilo, 50 µg/ml 200 mg de:
- Polímero preparado según el Ejemplo 5a, tratado con plata
 - DVG ácido sulfónico-polímero (NFP, polímero no funcionalizado, preparado según el Ejemplo 1 pero sin el tratamiento final con metal)

se empaquetaron por separado en cartuchos SPE de 3 ml (dos por material).

- 35 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones por columna. Se añadieron a cada tubo de vidrio de recogida 50 ml de patrón interno y el disolvente se evaporó antes del análisis de CG-EM, con el fin de aumentar los niveles de concentración de las muestras. El resultado puede verse en la Tabla 1. En la que los números en la primera columna se refieren a alícuotas de 1 ml añadidas en 10 etapas respectivamente 5 consecutivas sobre el polímero respectivo.

40

Tabla 1

	% Pesticidas no retenidos de limoneno		
	Etión	Malatión	Paratión
Carga de polímero 1	0	0	3
Carga 2	0	0	3
Carga 3	0	0	0
Carga 4	0	0	0
Carga 5	0	0	0
Carga 6	0	0	0
Carga 7	0	0	0
Carga 8	0	0	0
Carga 9	0	0	0
Carga 10	0	0	1
Carga de NFP 1	0	0	0
Carga 2	19	35	76
Carga 3	41	77	118
Carga 4	61	89	105
Carga 5	77	74	128

5 Los resultados del ejemplo muestran claramente que el material de separación polimérico de acuerdo con la invención, Ejemplo 5a, elimina de forma eficaz (0% no retenido) pesticidas de limoneno, mientras que el mismo material sin tratamiento con metal (NFP) no retuvo pesticidas de forma tan eficaz.

Ejemplo 8 - Prueba de carga de aceite esencial de limón

Solución de patrón/carga: Paratión, malatión y etión en limón, 25 µg/ml

Solución de patrón interno: Pireno en acetato de etilo, 50 µg/ml

Se empaquetaron 200 mg de polímero preparado en el Ejemplo 5a en cartuchos de SPE de 3 ml.

10 Se cargó 6 veces 1 ml de solución patrón en cada columna SPE y se recogieron 6 fracciones. Se añadieron 50 ml de patrón interno en cada tubo de recogida de vidrio y se evaporó el disolvente antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 2.

Tabla 2.

Volumen de carga, ml	% Pesticidas no retenidos de aceite esencial de limón		
	Etión	Malatión	Paratión
Carga de polímero 1	0	23	1
Carga 2	0	16	13
Carga 3	0	12	15
Carga 4	0	18	13
Carga 5	0	14	12
Carga 6	0	16	5

15

Los resultados muestran que el material de separación polimérico de acuerdo con la invención, Ejemplo 1, muestra

buena capacidad para retener pesticidas en aceites esenciales representados en este experimento por aceite esencial de limón disponible de forma comercial.

Ejemplo 9 - Prueba de carga de aceite esencial de cítricos, Comparación entre resina de la invención y DOWEX-polímero

5 Material comercial 1:

Se empaquetaron 200 mg de DVB ácido sulfónico-polímero (DOWEX 50WX8-400 comercial; 38-75 µm), tratado con ion plata en cartuchos SPE de 3 ml, Ejemplo 2. Material 2:

Se empaquetaron 200 mg de polímero preparado en el Ejemplo 1; 20-90 µm, tratado con ion plata, como se describe en el Ejemplo 5a, en cartuchos SPE de 3 ml.

10 Se cargó cinco veces 1 ml de solución patrón en cuatro sistemas diluyentes diferentes y se recogieron todas las fracciones por separado.

Se añadieron 50 ml de patrón interno en cada tubo de recogida de vidrio y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 3.

15 Tabla 3

Volumen de carga, ml	% de pesticidas no retenidos		
	Etión	Malatión	Paratión
(Aceite esencial de cítrico) 1/ Material comercial 1	87	89	92
2	97	102	103
3	91	98	110
4	87	90	99
5	90	104	103
(Aceite esencial de cítrico) 1/ Material 2	2	11	16
2	3	18	23
3	2	39	47
4	0	10	49
5	2	25	86

Los resultados muestran que el material de separación polimérico de acuerdo con la invención, Ejemplo 5a (material 2) muestra capacidad superior para retener pesticidas, comparado con el material 1, en aceites esenciales representados en este experimento por aceite esencial de cítrico disponible de forma comercial.

20 Ejemplo 10 - Extracción de otros pesticidas de limoneno

Solución patrón/de carga: Bromopropilato, Procloraz, Fentión, Metilparatión, Metilpirimifós y Piridapentió en limoneno, 10 mg/ml de solución de patrón interno: Pireno en acetato de etilo, 50 µg/ml

Se empaquetaron 400 mg de polímero preparado en el Ejemplo 5a en cartucho SPE de 3 ml.

Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces en la columna SPE y se recogieron las fracciones.

25 Se añadieron 50 ml de patrón interno en cada tubo de recogida de vidrio y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM.

Tabla 4

Volumen cargado, ml	% de pesticidas no retenidos			
	Paratión-metilo	Pirimifós-metilo	Fentión	Piridapentión
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0

5 Los resultados muestran que el material de separación polimérico de acuerdo con la invención, Ejemplo 5a, muestra buena capacidad para retener pesticidas estructuralmente diferentes tales como organotiofosfatos (incluyendo, por ejemplo, derivados heterocíclicos).

10 Ejemplo 11 - Preparación de aceite esencial de pomelo con adición conocida de etión para los experimentos de "extracción en bolsita de té" y "extracción en suspensión". Bolsitas de té: polipropileno, tamaño de poro 50 µm. Peso 40,8 mg de etión en un vial de vidrio. Se transfiere etión usando aceite esencial de pomelo a 1 litro de aceite esencial de pomelo. Se mezcla cuidadosamente usando agitador magnético durante 15 minutos. La concentración de etión en el aceite esencial es de 40,8 mg/l. Se toman 0,5 l de aceite esencial con una adición conocida para los experimentos de "extracción en bolsita de té" y otros 0,5 l para la "extracción en suspensión".

Experimentos de extracción

15 Tomar 0,5 l de aceite esencial de pomelo con adición conocida de etión hasta una concentración de 40,8 mg/l y añadir una "bolsita de té" que contiene 1 g de material del Ejemplo 5b. Agitar continuamente el aceite esencial en un agitador magnético. Se tomó periódicamente una alícuota de aceite esencial y se analizó para determinar el etión durante un período de 24 horas. En la Tabla 2 se muestran detalles de los tiempos de muestreo y concentración de etión medida. El aceite se transfirió a otro recipiente al finalizar el período de 24 horas desechando la "bolsita de té".

Tabla 5

Tiempo desde el inicio del experimento - horas	Concentración de etión medida - mg/l	% de Etión eliminado por el material
0,0	40,0	
0,6	23,0	44%
1,3	18,0	56%
1,8	14,2	65%
2,6	10,9	73%
3,4	8,7	79%
3,9	7,5	82%
4,4	6,3	84%
4,9	5,5	87%
5,5	5,3	87%
6,0	4,2	90%
8,3	3,0	93%
24,5	nd	100%

nd = <1,0 ppm

20 Ejemplo 12 - Experimentos de extracción en modo suspensión

Tomar 0,5 l de aceite esencial de pomelo con adición conocida de etión hasta una concentración de 40,8 mg/l y añadir 1 gramo de material de Ejemplo 5b directamente en el aceite esencial de pomelo. Agitar continuamente el

aceite esencial en un agitador magnético. Se tomó periódicamente una alícuota de aceite esencial y se analizó para determinar el etión durante un período de 24 horas. En la Tabla 3 se muestran detalles de los tiempos de muestreo y concentración de etión medida. Al finalizar el período de 24 horas el aceite se filtra usando un Papel de filtro n.º 3 Munktell.

5

Tabla 6

Tiempo desde el inicio del experimento (horas)	Concentración de etión medida en aceite esencial (mg/l)	% Etión eliminada por material - 'modo suspensión'
0,0	40,0	
0,0	39,9	
0,6	22,1	46%
1,3	17,4	57%
1,8	14,5	65%
2,6	10,3	75%
3,4	7,5	82%
3,9	6,7	83%
3,9	6,2	85%
4,4	5,1	88%
4,9	4,7	89%
5,5	5,1	88%
6,0	4,3	89%
8,3	2,6	94%
24,0	nd	100%

nd = < 1,0 ppm

Ejemplo 13 - Eliminación de pesticidas de aceite esencial de pomelo

Se empaquetaron 400 mg de polímero preparado en el Ejemplo 5b en cartuchos SPE de 3 ml. Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron 50 ml de patrón interno en cada tubo de recogida de vidrio y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

10

Tabla 7

Solución patrón de aceite esencial de pomelo con adición conocida de 25 ppm del pesticida respectivo	% Pesticida sin retener						
	Imazalilo	Clorpirifós	Procloraz	Paratión-metilo	Bromopropilato	Pirimifós-metilo	Fentión
1	0	0	12	11	7	0	0
2	0	0	57	14	54	0	0
3	0	0	48	11	54	0	0
4	0	0	60	14	64	0	0
5	0	0	60	14	68	0	0
6	0	0	81	20	87	0	0
7	0	0	62	16	65	0	0
8	0	0	81	20	85	1	0
9	0	1	66	19	68	1	0
10	0	1	84	24	84	2	0

Ejemplo 14 - Eliminación de pesticidas de aceite esencial de naranja.

Se empaquetaron en cartuchos SPE de 3 ml 400 mg de polímero preparado en el Ejemplo 5b preparado con el fin de obtener diferentes tamaños de partículas.

- 5 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces, que contenía 25 ppm de cada pesticida, en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron 25 ml de patrón interno, solución de pireno (50 ppm) en cada tubo de recogida de vidrio y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 8. Se comprueba el rendimiento de los lotes con diferentes tamaños de partículas en modo columna (SPE).

Tabla 8

Fracción de carga por material	% de pesticidas no retenidos		
	Etión	Malatión	Paratión
(244 µm); 1	0	0	0
(244 µm); 2	0	0	0
(244 µm); 3	0	0	0
(244 µm); 4	0	0	2
(244 µm); 5	0	3	3
(244 µm); 6	0	0	1
(244 µm); 7	0	0	2
(394 µm); 1	4	16	11
(394 µm); 2	1	6	4
(394 µm); 3	0	3	2
(394 µm); 4	0	2	3
(394 µm); 5	1	5	8
(394 µm); 6	0	3	4
(394 µm); 7	0	2	12
(108 µm); 1	0	0	0
(108 µm); 2	0	0	0
(108 µm); 3	0	0	0
(108 µm); 4	0	0	0
(108 µm); 5	0	0	0
(108 µm); 6	0	0	0
(108 µm); 7	0	0	0
(130 µm); 1	0	0	0
(130 µm); 2	0	0	0
(130 µm); 3	0	0	0
(130 µm); 4	0	0	0
(130 µm); 5	0	0	0
(130 µm); 6	0	0	1
(130 µm); 7	0	0	1

10

Ejemplo 15 - Eliminación de pesticidas de aceite esencial de limón.

Se empaquetaron en cartuchos SPE de 3 ml 400 mg de polímero preparado en el Ejemplo 5b preparado con el fin

de obtener diferentes tamaños de partículas.

- 5 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces, que contenía 25 ppm de cada pesticida, en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron 25 ml de patrón interno, solución de pireno (50 ppm) en cada tubo de recogida de vidrio y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 9. Se comprueba el rendimiento de los lotes con diferentes tamaños de partículas en modo columna (SPE).

Tabla 9

Fracción de carga por material	% de pesticidas no retenidos		
	Etión	Malatión	Paratión
(244 µm); 1	0	0	0
(244 µm); 2	0	0	0
(244 µm); 3	0	0	0
(244 µm); 4	0	0	0
(244 µm); 5	0	0	22
(244 µm); 6	0	2	30
(244 µm); 7	0	3	29
(394 µm); 1	2	20	37
(394 µm); 2	0	2	20
(394 µm); 3	4	21	42
(394 µm); 4	0	5	35
(394 µm); 5	3	16	55
(394 µm); 6	1	12	56
(394 µm); 7	0	9	54
(108 µm); 1	0	0	0
(108 µm); 2	0	0	0
(108 µm); 3	0	0	0
(108 µm); 4	0	0	0
(108 µm); 5	0	0	0
(108 µm); 6	0	0	0
(108 µm); 7	0	0	0
(130 µm); 1	0	0	0
(130 µm); 2	0	0	0
(130 µm); 3	0	0	0
(130 µm); 4	0	0	0
(130 µm); 5	0	0	0
(130 µm); 6	0	0	0
(130 µm); 7	0	0	0
(60 µm); 1	0	0	0
(60 µm); 2	0	0	0
(60 µm); 3	0	0	0
(60 µm); 4	0	0	0
(60 µm); 5	0	0	0
(60 µm); 6	0	0	0
(60 µm); 7	0	0	0

Ejemplo 16 - Prueba de carga de aceite esencial de limón.

- 10 Se empaquetaron en cartuchos SPE de 3 ml 400 mg de polímero preparado en el Ejemplo 3 preparado con el fin de obtener diferentes tamaños de partículas.

- 15 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces, que contenía 25 ppm de cada pesticida, en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron 25 ml de patrón interno, solución de pireno (50 ppm) en cada tubo de recogida de vidrio y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 10.

Tabla 10

Fracción de carga por material	% de pesticidas no retenidos		
	Etión	Malatión	Paratión
1	0	0	28
2	0	0	29
3	0	0	27
4	0	0	81
5	0	0	93
6	0	0	79
7	0	0	78
8	0	0	91
9	0	0	95
10	0	0	95

Ejemplo 17 - Prueba de carga de aceite esencial de limón.

400 mg de polímero preparado en el Ejemplo 5e.

- 5 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces, que contenía 25 ppm de cada pesticida, en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron en cada tubo de recogida de vidrio 25 ml de patrón interno, solución de pireno (50 ppm), y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 11.

Tabla 11

Fracción de carga por material	% de pesticidas no retenidos		
	Etión	Malatión	Paratión
1	1	0	0
2	1	0	0
3	1	0	0
4	1	0	0
5	1	0	0
6	8	0	0
7	1	0	0

10

Ejemplo 18 - Prueba de carga de aceite esencial de limón.

Se empaquetaron en cartuchos SPE de 3 ml 400 mg de polímero preparado en los Ejemplos 5c, 5d y 5f preparados con el fin de obtener diferentes tamaños de partículas.

- 15 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces, que contenía 25 ppm de etiión, en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron en cada tubo de recogida de vidrio 25 ml de patrón interno, solución de pireno (50 ppm), y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 12.

Tabla 12

Fracción de carga	% de Etión sin retener	Fracción de carga	% de Etión sin retener
Cu-polímero_1	2	Zn-polímero_1	2
Cu-polímero_2	26	Zn-polímero_2	48
Cu-polímero_3	55	Zn-polímero_3	60
Cu-polímero_4	58	Zn-polímero_4	61
Cu-polímero_5	52	Zn-polímero_5	60
Cu-polímero_6	60	Zn-polímero_6	61
Cu-polímero_7	55	Zn-polímero_7	61
Cu(I)-polímero_1	68		
Cu(I)-polímero_2	20		
Cu(I)-polímero_3	5		
Cu(I)-polímero_4	4		
Cu(I)-polímero_5	23		
Cu(I)-polímero_6	35		
Cu(I)-polímero_7	35		

Se empaquetaron en cartuchos SPE de 3 ml 400 mg de polímero preparado en los Ejemplos 5c, 5d y 5f preparados con el fin de obtener diferentes tamaños de partículas.

- 5 Se cargó 1 ml de solución patrón 10 veces, que contenía 25 ppm de etión, en cada columna SPE y se recogieron 10 fracciones. Se añadieron en cada tubo de recogida de vidrio 25 ml de patrón interno, solución de pireno (50 ppm), y el disolvente se evaporó antes de recoger las fracciones con el fin de aumentar los niveles de concentración de muestras para el análisis en CG-EM. Los resultados se describen en la Tabla 11.

Tabla 11

Fracción de carga	% de Etión sin retener	Fracción de carga	% de Etión sin retener
Cu-polímero_1	2	Zn-polímero_1	2
Cu-polímero_2	26	Zn-polímero_2	48
Cu-polímero_3	55	Zn-polímero_3	60
Cu-polímero_4	58	Zn-polímero_4	61
Cu-polímero_5	52	Zn-polímero_5	60
Cu-polímero_6	60	Zn-polímero_6	61
Cu-polímero_7	55	Zn-polímero_7	61
Cu(I)-polímero_1	68		
Cu(I)-polímero_2	20		
Cu(I)-polímero_3	5		
Cu(I)-polímero_4	4		
Cu(I)-polímero_5	23		
Cu(I)-polímero_6	35		
Cu(I)-polímero_7	35		

REIVINDICACIONES

1. Un material de separación polimérico poroso caracterizado por
contener poros en la región mesoporosa;
5 tener un área de la superficie $>50 \text{ m}^2/\text{g}$ de material, un volumen de poros entre 0,2 y 1,2 ml/g de material, como se determina por análisis BET, y una capacidad de unión a metal entre 0,2 y 1,0 mmol/g de material,
en el que el material comprende uno o más grupo(s) funcional(es) unido(s) a uno o más ion(es) metálico(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} .
2. El material de separación polimérico poroso según la reivindicación 1, en el que el ion metálico está seleccionado del grupo que consiste en Ag^+ o Pd^{2+} .
- 10 3. El material de separación polimérico poroso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que los poros en la región mesoporosa tienen un área de la superficie $>50 \text{ m}^2/\text{g}$ de material determinado por análisis BET.
4. El material de separación polimérico poroso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicho uno o más grupo(s) funcional(es) está(n) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido sulfónico, ácido carboxílico y alquilamina terciaria.
- 15 5. El material de separación polimérico poroso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el material de separación polimérico poroso es un copolímero de divinilbenceno y estireno sustituido con uno o más grupo(s) funcional(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en ácido sulfónico y ácido carboxílico; o un copolímero de divinilbenceno y una alquilamina terciaria polimerizable y en el que dicho uno o más grupo(s) funcional(es) está(n) seleccionado(s) preferiblemente de ácido sulfónico.
- 20 6. Un método de preparación de un material de separación polimérico poroso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6
proporcionando un monómero funcional, un monómero de reticulación, opcionalmente un iniciador, y un porógeno;
polimerizando;
25 obteniendo un material polimérico poroso;
poniendo en contacto dicho material polimérico poroso con uno o más ion(es) metálico(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} , y
obteniendo un material de separación polimérico poroso.
7. El método según la reivindicación 6, en el que
- 30 a. el monómero funcional está seleccionado del grupo que consiste en ácido vinilbencenosulfónico, tal como ácido 4-vinilbencenosulfónico; ácido vinilbenciliminodiacético, tal como ácido 4-vinilbenciliminodiacético; derivados polimerizables de alquilaminas terciarias; o una combinación o sales de los mismos; y/o
b. el monómero de reticulación está seleccionado de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano o cualquier combinación de los mismos.
- 35 8. El método según la reivindicación 7, en el que el monómero funcional es una sal de amonio de ácido vinilbencenosulfónico o una sal de amonio de ácido vinilbenciliminodiacético.
9. El método según la reivindicación 8, en el que la sal de amonio es sal de tributil amonio o sal de tetrabutyl amonio.
10. Un método de separación de un pesticida de un alimento o pienso poniendo en contacto el alimento o pienso con un material de separación polimérico poroso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
- 40 11. El método de la reivindicación 10 que comprende además
formar un complejo ternario entre el material de separación polimérico poroso y el pesticida;
recoger el alimento o pienso purificado; y
eluir dicho pesticida.
- 45 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que dicho pesticida está seleccionado de pesticidas organofosfatos, pesticidas organotiofosfatos, o pesticidas que contienen grupo arilo que contienen

heteroátomos seleccionados de nitrógeno y azufre, o cualquier combinación de los mismos y en el que dicho producto es preferiblemente un aceite esencial o una combinación de aceites esenciales.

13. El método de la reivindicación 12, en el que dichos aceites esenciales están constituidos de cítricos, naranja dulce, limón, lima, bergamota, mandarina y clementina y pomelo, o cualquier combinación de los mismos.