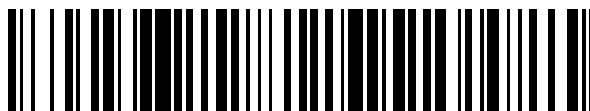


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 000**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C02F 103/14 (2006.01)
C02F 103/34 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 101/38 (2006.01)
C02F 101/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2017** **E 17156792 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 3208241**

54 Título: **Gránulos porosos de polisulfona o derivados de los mismos para eliminar moléculas orgánicas de un fluido**

30 Prioridad:

18.02.2016 IT UB20160860

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2019

73 Titular/es:

MEDICA S.P.A. (33.3%)
Via degli Artigiani, 7
41036 Medolla, IT;
MELUCCI, MANUELA (33.3%) y
NAVACCHIA, MARIA LUISA (33.3%)

72 Inventor/es:

MELUCCI, MANUELA y
NAVACCHIA, MARIA LUISA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 704 000 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

Gránulos porosos de polisulfona o derivados de los mismos para eliminar moléculas orgánicas de un fluido

- 5 La presente invención se refiere al uso de gránulos porosos de fibras huecas de polisulfona o derivados de la misma para la eliminación de moléculas orgánicas de un fluido, en particular de aguas residuales.

10 El tratamiento de matrices acuosas con materiales adsorbentes es un método muy extendido en diversos sectores de aplicación. Como ejemplos se incluyen la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas subterráneas, aguas superficiales o agua corriente, la eliminación de productos farmacéuticos de fluidos biológicos (que tienen también una matriz acuosa) o de aditivos orgánicos de productos alimentarios líquidos (zumos de frutas y bebidas, etc.).

15 Se sabe que la presencia de moléculas orgánicas en el agua residual, el agua superficial y el agua potable constituye uno de los problemas mundiales más urgentes en lo que se refiere a los efectos tóxicos que pueden producir dichos compuestos, tanto para el medioambiente como para la salud humana.

20 En particular, se conoce la presencia de moléculas orgánicas, como compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y también contaminantes orgánicos emergentes (COE), es decir, contaminantes para los que aún no se han regulado ni la presencia ni los límites de concentración a nivel nacional e internacional.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son una familia de compuestos hidrocarburos con un alto peso molecular y una débil polaridad, por tanto, de baja solubilidad en agua.

25 Entre los HAP considerados más peligrosos para los seres humanos y el para el medioambiente, el benzo(a) pireno se considera como el más tóxico. Los HAP representan importantes contaminantes del agua en la que se liberan, en cantidades considerables, a través de la producción de destilados de alquitrán de carbón, o debido a la filtración del petróleo de los petroleros, las refinerías de petróleo y los puntos de perforación del petróleo en alta mar. Asimismo, cuando se emiten en forma gaseosa a la atmósfera, tienden a condensarse rápidamente y a ser adsorbidos en la superficie de partículas de ceniza o alcanzar el suelo a través de mecanismos de precipitación, o de tipo gravitacional-difusión y meteorológico.

30 Los sistemas de tratamiento del agua contaminada por HAP incluyen procesos de degradación por fotólisis con UV/H₂O₂, por medio de ozono o con sistemas acoplados UV/biológicos y sistemas para la eliminación por captura sobre una matriz sólida como zeolita, polietileno de baja densidad y carbonos activados. Las cantidades de HAP y COV que se suelen encontrar en el agua residual urbana son del orden de microgramos/litro, al mismo tiempo que las cantidades permitidas en las aguas subterráneas según la ley vigente actualmente son de 1 ng/litro para COV y 0,1 microgramos/litro para HAP.

40 Los COE son una nueva clase de contaminantes orgánicos que suscitan gran preocupación debido a sus efectos desconocidos sobre el ecosistema y la salud humana; o bien no se han regulado todavía o bien sus límites están siendo objeto de evaluación todavía en curso. Se han observado varios COE tanto en la superficie del agua como en el agua residual en concentraciones dentro del intervalo ng/l - µg/l.

45 Los productos farmacéuticos y los compuestos contenidos en los productos para la higiene personal (PPCP - productos farmacéuticos y productos para higiene personal) entran dentro de la familia de los contaminantes orgánicos emergentes. Muchos de estos compuestos, también a concentraciones bajas, pueden causar disfunciones en el sistema endocrino, en particular en la fauna acuática, dando lugar a fenómenos de hermafroditismo en los peces. Por otra parte, la presencia de estos compuestos en el entorno, no como un componente suelto, sino como mezclas complejas puede dar lugar a efectos de toxicidad sinérgicos.

50 La principal vía de contaminación del entorno se debe al efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas, ya que los productos farmacéuticos son excretados normalmente por los seres humanos y los productos para la higiene personal se descargan en el agua residual doméstica. Estos contaminantes, sus metabolitos y sus productos de transformación resultan difíciles de eliminar a través de las plantas de tratamiento convencionales, de modo que pueden entrar fácilmente en el entorno acuático y también llegar al agua potable.

55 Por otra parte, la superficie del agua puede contaminarse con sustancias farmacéuticas biorrecalcitrantes para uso veterinario, como consecuencia de su escorrentía desde la tierra hacia los ríos, si se utiliza el estiércol o los lodos digeridos como fertilizantes.

60 En los últimos años, mediante estudios sistemáticos, se ha demostrado la presencia de analgésicos, fármacos anti-inflamatorios, fármacos antibacterianos, fármacos antiepilépticos, β-bloqueantes, anticonceptivos orales, antisépticos, filtros UV contenidos en productos de protección solar y de higiene personal en el agua corriente. Debe subrayarse que debido a su baja volatilidad, los contaminantes emergentes tienden a persistir y extenderse por el entorno acuático con la consiguiente difusión en la cadena alimenticia.

Actualmente, no existe ninguna tecnología para una purificación exhaustiva y universal de todas las clases de contaminantes emergentes que se han enumerado. En particular, los procesos de oxidación avanzados (PAO), si bien son eficaces en la eliminación de micro-contaminantes, pueden tener como resultado la formación de productos de reacción intermedios, generalmente desconocidos y con una toxicidad impredecible.

Por otra parte, los procesos de adsorción no conllevan la formación de subproductos tóxicos y se caracterizan por un coste más bajo, en comparación con las membranas y los PAO.

Los adsorbentes de bajo coste que se derivan de materiales naturales, residuos agrícolas e industriales son los materiales más prometedores por el momento. Los adsorbentes cuyo uso está más extendido en el tratamiento de aguas son materiales a base de gel de sílice, alúmina activada, zeolitas y carbonos activados. Éstos últimos son definitivamente los más populares y los que están más extendidos para su uso en el tratamiento de aguas residuales en todo el mundo. De hecho, debido a su alta área superficial, la estructura micro-porosa y el coste relativamente bajo, su uso está muy extendido para la captura de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales, aguas superficiales y agua potable. Sin embargo, los carbonos activados también tienen significativos inconvenientes: por ejemplo, actúan como soporte para el crecimiento bacteriano, su rendimiento de captura depende de las condiciones de funcionamiento (p.ej., la temperatura) y están agotándose, lo cual entraña altos costes para la regeneración y el transporte fuera de las instalaciones.

Se han notificado varios ejemplos de materiales alternativos para el tratamiento de aguas en la bibliografía, por ejemplo, materiales residuales para el procesamiento de té y para el procesamiento de café.

Asimismo, los residuos de procesamiento agro-industrial analizados incluyen residuos de frutas, por ejemplo, cáscaras de avellanas, cacahuetes y almendras y huesos de albaricoques y cerezas.

Se han preparado también adsorbentes no convencionales de residuos de actividades industriales que generan generalmente grandes cantidades de residuos sólidos como subproductos de fabricación; éstos últimos han sido eliminados con consecuencias por lo que respecta a los costes y al impacto medioambiental. La reutilización de dichos residuos como adsorbentes por tanto ofrece una considerable ventaja en los dos aspectos que se han mencionado.

Existen numerosos trabajos en la bibliografía que tratan de la eliminación de diversos contaminantes mediante el uso de adsorbentes de bajo coste preparados a partir de diversos tipos de residuos de fabricación. Un ejemplo es la ceniza de las plantas de calentamiento para la eliminación de metales, arsénico y fenoles, los residuos que se derivan de la industria del acero y el aluminio, los residuos que se derivan de la industria de los fertilizantes, la industria del papel y las curtidurías.

Los métodos para la eliminación de contaminantes orgánicos con materiales adsorbentes se ilustran en los documentos JP2013208596, WO2014144798 y US2011054120.

El objeto de la presente invención es por lo tanto proporcionar nuevos materiales adsorbentes a bajo coste, con los que se puede eliminar una amplia gama de compuestos orgánicos de un fluido y que están exentos de los inconvenientes de la técnica anterior.

Dicho objeto se consigue según la presente invención, que se refiere a gránulos porosos de fibra hueca de polisulfona de acuerdo con la reivindicación 1, un método para la eliminación de al menos una molécula orgánica de un fluido por medio de gránulos porosos de fibra hueca de polisulfona de acuerdo con la reivindicación 3 y un método de preparación de gránulos porosos de fibra hueca de polisulfona de acuerdo con la reivindicación 12.

A continuación, se describe la presente invención en detalle haciendo referencia a las figuras de los dibujos adjuntos, en los que:

- La Figura 1 ilustra un dispositivo 1 para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención;
- Las Figuras 2A, 2B y 2C ilustran imágenes MEB de fragmentos de polisulfona obtenidos en el Ejemplo 1;
- La Figura 3 ilustra las estructuras químicas de contaminantes emergentes analizados en el Ejemplo 3;
- La Figura 4 ilustra los cromatogramas de contaminantes emergentes de la Figura 3 obtenidos tras la inyección de 40 µl de una solución equimolar en la que está presente cada contaminante en una concentración de 5 mg/l;
- La Figura 5 ilustra A) esferas de polisulfona obtenidas con un método ilustrado en la patente internacional WO2014144798; B) gránulos de polisulfona obtenidos por molienda de la muestra del panel A, tal como se ilustra en la patente internacional US2011054120; C) morfología de los gránulos de polisulfona del panel B; D) micro-poros superficiales del panel C y aumento de los poros;
- La Figura 6 ilustra la eficiencia de eliminación de los gránulos de la invención y los gránulos de la técnica conocida medidos A) al cabo de 10 minutos; B) al cabo de 1 hora y C) al cabo de 24 horas de tratamiento.

En particular, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporcionan gránulos porosos de fibras huecas de polisulfona o derivados de los mismos que tienen una longitud media de aproximadamente 0,1 mm

a 5 mm en los que dichos gránulos se proporcionan con una superficie exterior que tiene poros con un diámetro medio comprendido entre 5 μ m y 15 μ m y una superficie interior provista de poros que tienen un diámetro medio comprendido entre 5 nm y 80 nm.

Ventajosamente, tal como se puede observar en las Figuras 2B y 2C, los gránulos de fibras huecas de acuerdo con la invención están provistos de poros cónicos que se ahúsan hacia el interior de la pared de la fibra hueca. A veces, dichos poros en la superficie exterior se comunican con los poros de la superficie interior de la fibra hueca creando así en la sección de la pared de la fibra hueca canales que tienen un diámetro medio en el área de la pared exterior comprendidos entre 5 μ m y 15 μ m y un diámetro medio en el área de la pared interior comprendido entre 5 nm y 80 nm.

Los gránulos porosos de polisulfona o derivados de la misma se derivan de fibras huecas utilizadas para la eliminación de toxinas y bacterias de fluidos de diálisis, por ejemplo Medisulfone™.

En particular, se hace referencia a los residuos de procesamiento de fibras huecas de polisulfona. La preparación de los módulos de filtración entraña una fase de cortado de las fibras huecas para dimensionarlas de acuerdo con la dimensión final del cartucho. Este proceso entraña una pérdida equivalente o superior a 5 % del material bueno que se convierte en material de residuo plástico. La presente invención permite la reutilización de dicho residuo junto con las fibras huecas iniciales.

Preferentemente, los gránulos porosos de polisulfona o derivados del mismo tienen una longitud media comprendida entre 0,1 y 1 mm.

Los gránulos porosos pueden tener además un diámetro interno medio comprendido entre 50 y 250 μ m.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para la eliminación de al menos una molécula orgánica de un fluido que comprende la etapa de poner en contacto los gránulos porosos de las fibras huecas de polisulfona con el fluido.

Ventajosamente, el material y el método de acuerdo con la invención permiten la eliminación de una amplia gama de compuestos orgánicos con un mejor rendimiento en comparación con las fibras huecas iniciales. También tienen una alta hidrofobia y por tanto no se disuelven en agua, lo cual demuestra una fuerte afinidad con los compuestos orgánicos de baja solubilidad, flotan en el agua permitiendo una fácil eliminación tras su uso en la forma libre, tienen una alta área superficial, alta porosidad con dimensiones variables, versatilidad de modos de uso (dispersión, filtro, bolsas de té), posibilidad de reutilización, estabilidad térmica y estabilidad en un amplio intervalo de pH de 1 a 10.

Los gránulos porosos de fibra hueca de acuerdo con la presente invención pueden funcionar combinando tanto un mecanismo de acción por filtración a través de los poros de las fibras como por adsorción unida a la estructura química del polímero.

Las moléculas orgánicas retenidas pueden seleccionarse del grupo que consiste en COV, HAP, filtros UV, antibióticos, compuestos anti-inflamatorios, compuestos anti-convulsivos, alcaloides, colorantes, tensioactivos no iónicos, monómeros de materiales plásticos como policarbonatos y mezclas de los mismos, en particular, benzofenonas, antibióticos de fluoroquinolona, dibenzazepinas, alcaloides de purina, fármacos anti-inflamatorios no esteroides arilacéticos, colorantes de xanteno, alquilfenol etoxilados y bisfenoles. Preferentemente, la molécula orgánica se selecciona del grupo que consiste en ofloxacina, benzofenona-3, cafeína, carbamacepina, diclofenaco, bisfenol A, benzofenona-4, rodamina y Triton X-100 y mezclas de los mismos.

Las moléculas orgánicas pueden eliminarse del fluido utilizando los gránulos porosos tal como están en dispersión en el fluido del que se han eliminado los compuestos orgánicos.

Alternativamente, la etapa de poner en contacto los gránulos porosos con el fluido se puede llevar a cabo por inmersión en el fluido de un recipiente fabricado con un material permeable al fluido y que contiene los gránulos. El material permeable puede seleccionarse del grupo que consiste en celulosa y derivados de la misma, nilón, teflón, polisulfonas, polipropilenos, poliéter sulfonas, polifluoruros de vinilideno, poliacrilonitrilos y poliamidas.

En otra alternativa más, ilustrada en la Figura 1, la etapa de poner en contacto los gránulos porosos con el fluido puede llevarse a cabo por medio de un dispositivo 1 o un cartucho que comprende una estructura de soporte 2 con la que se obtiene una cámara de adsorción 4 y al menos un par de aperturas 6 para la entrada y salida del fluido respectivamente hacia dentro y hacia fuera de la cámara de adsorción 4. La cámara de adsorción 4 y el par de aberturas 6 están en conexión fluida entre sí. Los fragmentos 7 están dispuestos en la cámara de adsorción 4.

En particular, el dispositivo 1 comprende un cartucho 2 que comprende una pared lateral 3 que tiene una forma cilíndrica, que se ilustra en sección transversal para mayor claridad de la descripción, y adaptada para definir una cámara de adsorción 4. El cartucho 2 comprende además un par de elementos de cierre circulares 5 dispuestos para cerrar los extremos axiales de la pared lateral 3. En cada uno de los elementos de cierre circulares 5 se obtiene

una abertura para permitir la entrada y salida del líquido que se va a tratar. Por último, cada uno de los elementos de cierre circulares 5 comprende una conexión 6 en el área de la correspondiente abertura para la conexión de los tubos de tratamiento. Generalmente, el cartucho 2 está hecho de plástico, como por ejemplo policarbonato.

5 Las aberturas de la entrada y salida del líquido que se va a tratar también pueden realizarse en la superficie lateral del cartucho. Los gránulos porosos de las fibras huecas de polisulfona descritas están alojadas dentro de la cámara de adsorción.

10 Con el método de la invención es posible tratar fluidos seleccionados del grupo que consiste en aguas residuales, agua potable, fluidos biológicos y corrientes de aire, por ejemplo para eliminar moléculas orgánicas tóxicas de la sangre o para el tratamiento de intoxicación por sustancias farmacéuticas.

15 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar gránulos porosos de la polisulfona descrita que comprende las etapas de endurecimiento térmico de las fibras huecas de polisulfona seguido de molienda mecánica en gránulos.

Otras características de la presente invención se pondrán de manifiesto con la siguiente descripción de algunos ejemplos no exhaustivos y meramente ilustrativos.

20 Ejemplo 1

Preparación de gránulos porosos de polisulfona

25 Se colocan fibras huecas hechas de polisulfona (Medisulfone™ (5 g, distribuidas por Medica Spa) en un molinillo de café doméstico (dos cuchillas de acero, potencia 180 W, volumen de aproximadamente 200 ml) junto con aproximadamente 20 ml de nitrógeno líquido. Se pone en funcionamiento el molinillo durante 4-5 segundos, 10 veces a intervalos de 2-3 segundos. Después de repetir la adición de nitrógeno líquido y el procedimiento de molienda descrito, se obtiene un polvo blanco.

30 Se estudia la morfología de los fragmentos así obtenidos por Microscopio electrónico de barrido (MEB). Los fragmentos presentan una longitud media comprendida entre 0,2 y 2 mm, una sección con diámetro interno de 50-250 µm, y poros en la superficie exterior que tienen un diámetro medio de 7 µm (Figura 2).

35 Ejemplo 2

Análisis de la potabilidad tras la adsorción

40 Se hicieron fluir 250 ml de la red de agua potable a 30 ml/min en una columna que contenía 2 g de gránulos porosos de polisulfona tal como se obtuvieron en el ejemplo 1. Se midieron algunos de los parámetros de potabilidad físico-químicos aguas arriba y aguas abajo del tratamiento. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Tabla 1

PRUEBA	Aguas arriba	Aguas abajo
Turbiedad	0	0
Olor	INODORO	INODORO
Sabor	FLAVOURLESS	FLAVOURLESS
Color	INCOLORO	INCOLORO
pH	8,27	8,25
Conductividad	409 µS/cm	520 µS/cm
Dureza total	30,44 °F	31,51 °F
Residuo fijo a 180°C	286,3 mg/l	364,0 mg/l
TOC	0	0
Nitrógeno de amonio	<0,4 mg/l	<0,4 mg/l
Cloruros	28,3 mg/l	30,7 mg/l
Sulfatos	80,0 mg/l	91,2 mg/l
Aluminio	<0,05 mg/l	<0,05 mg/l
Sodio	27,2 mg/l	27,8 mg/l
Hierro	0,03 mg/l	0,02 mg/l
Manganeso	0,04 mg/l	0,04mg/l

Los análisis aguas arriba y aguas abajo son comparables y los valores están dentro del límite legal, es decir, el tratamiento no afecta a la potabilidad.

Por lo tanto, los gránulos de la invención pueden utilizarse para eliminar las moléculas orgánicas del agua potable sin que ello afecte a la potabilidad.

Ejemplo 3

Eliminación de contaminantes emergentes de una solución de agua

Se evaluó la capacidad de adsorción de gránulos porosos preparados de acuerdo con el Ejemplo 1 tanto en una especie simple (sobre cafeína y rodamina) como en una mezcla de 9 compuestos orgánicos que representan diferentes clases de contaminantes emergentes (Figura 3).

Preparación de las soluciones de contaminantes emergentes

Se preparó una mezcla maestra (en 1 litro de agua corriente) que contenía todos los compuestos que se muestra en la Figura 3 a la concentración de 5 mg/l cada uno. Se mantuvo la mezcla en la oscuridad y con agitación a temperatura ambiente durante 72 horas hasta que se completó la disolución de todos los analitos. Se utilizó la solución maestra a la concentración de preparación (45 mg/l total) o diluida 1:10 (4,5 mg/l total). Se llevaron a cabo experimentos de control en especies simples sobre cafeína y rodamina (por separado) y a una concentración de 50 mg/l.

Desarrollo del método de HPLC para la detección de contaminantes emergentes

Para la detección de los contaminantes emergentes tanto en la mezcla maestra como en los análisis en un compuesto simple (rodamina y cafeína), se desarrolló el método de HPLC que permite cuantificar los nueve componentes de la mezcla en un solo análisis utilizando un detector de UV de red de diodos y un fluorímetro. Para los análisis, se utilizó HPLC 1260 Agilent provisto de un inyector, un detector de UV de red de diodos y un detector de fluorescente Varian Pro Star.

Se prepararon 0,5 ml de cada solución de muestra y se inyectaron 40 µl de cada muestra. Se utilizó una columna en fase inversa Zorbax C8 4,6 x 150 mm, 5 µm, con un flujo de 1,0 ml/min y el gradiente registrado en la Tabla 2.

Tabla 2

Tiempo (min)	Disolvente A (0,05 % de ácido trifluoroacético en agua)	Disolvente B (acetonitrilo)
0	80	20
4	0	100
7	0	100
8	80	100

Se cuantificó cada compuesto para comparar el área subtendida por el pico a la longitud de onda indicada en la Tabla 3 para cada componente y el área del pico correspondiente en la mezcla de partida. Las repetidas inyecciones indican valores del área que difieren en menos de un 1 %.

Tabla 3

Compuesto	TR(min)	Absorbancia $\lambda_{\max}$ (nm)	Fluorescencia λ_{em} (nm) - [λ_{ex} (nm)]
CAF	2,412	273	
OFLOX	2,706	285	
BP-4	2,988	285	
CBZ	3,949	285	
BPA	4,276	-	280 [310]
Rh	4,708	540	
DCF	4,806	285	
BP-3	5,024	285	
TX-100	5,646	-	290 [302]

La Figura 4 presenta un cromatograma típico de la mezcla de los nueve contaminantes emergentes en cantidades equimolares (inyección de 40 µl de solución a una concentración total de 45 mg/l). En particular, la Figura 4a registra la señal de fluorescencia para BPA y TX-100 a las correspondientes longitudes de onda de referencia (véase Tabla 3). La Figura 4b muestra el cromatograma extraído a la longitud de onda de 273 nm que corresponde la máxima absorción de CAF. La Figura 4 muestra el cromatograma extraído a la longitud de onda de 285 nm seleccionado

para cuantificar OFLOX, BP4, CBZ, DCF y BP3. La Figura 4d muestra el cromatograma extraído a la longitud de onda de 540 nm que corresponde a la absorción máxima de Rh; la señal a 2,07 es una impureza.

Adsorción de contaminantes emergentes con gránulos porosos de fibra hueca de polisulfona en una columna de acuerdo con la presente invención

Se carga una columna de policarbonato (longitud 6 cm, diámetro interno 1,1 cm) con 2 g gránulos porosos de polisulfona preparados tal como se describe en el Ejemplo 1. Se conecta un extremo de la columna a una bomba de desplazamiento positivo que a su vez está conectada al recipiente que contiene la solución que comprende los contaminantes emergentes a una concentración final de 4,5 mg/l. Se conecta el otro extremo de la columna a recipiente de recogida. Para las conexiones, se utilizan tubos de PVC (diámetro interno 5 mm). Se regula el flujo de salida de la columna en 30 ml/min.

Los resultados obtenidos por lo que respecta a la adsorción se registran en la Tabla 4.

Tabla 4

Compuesto	Conc. inicial µg/250 ml	Conc. final µg/250 ml	% Captura por gramo de adsorbente
CAF	125	119	5
OFLOX	125	100	20
BP-4	125	80	36
CBZ	125	50	60
BPA	125	30	76
Rh	125	0	100
DCF	125	40	68
BP-3	125	0	100
TX-100	125	0	100

En la Tabla 5 se registran los resultados por lo que respecta a la adsorción para flujos de columna equivalentes a 1,5 ml/min.

Tabla 5

Compuesto	Conc. inicial µg/250 ml	Conc. final µg/250 ml	% Captura por gramo de adsorbente
CAF	125	102,5	18
OFLOX	125	72,5	42
BP-4	125	56,25	55
CBZ	125	12,5	90
BPA	125	0	100
Rh	125	0	100
DCF	125	0	100
BP-3	125	0	100
TX-100	125	0	100

Se puede apreciar de los datos de las Tablas 4 y 5 que los tres componentes (TX-100, BP3 y Rh) se eliminan cuantitativamente independientemente del tiempo de contacto entre la mezcla y el adsorbente, o independientemente del flujo utilizado. Para otros analitos, se aprecia una mejora en la capacidad de captura a medida que aumenta el tiempo de contacto o a flujos de trabajo inferiores. La eliminación llega a ser cuantitativa también para BPA y DCF en las condiciones de flujo de 1,5 ml/min (Tabla 5) y mejora significativamente para los demás analitos.

Adsorción de contaminantes emergentes con gránulos porosos de polisulfona en suspensión en el fluido de acuerdo con la presente invención

Se dispersan los gránulos porosos (2 gramos) obtenidos en el Ejemplo 1 en la solución de contaminantes emergentes para su tratamiento (concentración 125 µg/250 ml para cada contaminante) y se dejan en inmersión durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, se filtra una porción de la solución y se analiza con el método de HPLC antes descrito.

En la Tabla 6 se registran los resultados.

Tabla 6

Compuesto	Conc. inicial µg/250 ml	Conc. final mg/ 250 µl 10 min	% Captura por gramo de adsorbente	Conc. final µg/ 250 ml 24h	% Captura por gramo de adsorbente
CAF	125	106,25	15	95	24
OFLOX	125	81,25	35	78,75	37
BP-4	125	62,5	50	62,5	50
CBZ	125	21,25	83	18,75	85
BPA	125	5	96	0	100
Rh	125	0	100	0	100
DCF	125	12,5	90	8,75	93
BP-3	125	0	100	0	100
TRX	125	0	100	0	100

Se repitió el mismo experimento añadiendo 2 g de los gránulos preparados en el Ejemplo 1 en una solución de contaminantes emergentes a la concentración de 45 mg/l (o 1250 µg/250 ml). En la Tabla 7 se registran los resultados.

Tabla 7

Comp.	Conc. inicial µg/250 ml	Conc. final µg/250 ml 10 min	% Captura por gramo de adsorbente	Conc. final µg/ 250 ml 24 h	% Captura por gramo de adsorbente
CAF	1250	1175	6	1050	16
OFLOX	1250	938	25	787,5	37
BP-4	1250	1000	20	900	28
CBZ	1250	638	49	312,5	75
BPA	1250	313	75	0	100
Rh	1250	25	98	12,5	99
DCF	1250	538	57	262,5	79
BP-3	1250	38	97	0	100
TRX	1250	0	100	0	100

Se puede deducir de los datos de la Tabla que el adsorbente funciona de una manera comparable para las dos concentraciones de trabajo, o la captura es cuantitativa para cuatro de los nueve analitos. Además, puede apreciarse que la mayor parte de la captura tiene lugar en unos minutos de contacto (10 min) y el proceso llega a equilibrio a las 24 horas.

Prueba de adsorción de especies simples

En la Tabla 8 se registran los datos de la adsorción de cafeína y rodamina (especie simple) con 2 g de gránulos porosos según se preparan en el Ejemplo 1 en los que está presente el contaminante simple en una concentración de 50 mg/l.

Tabla 8

Compuesto	Conc. inicial mg/100 ml	Conc. final mg/100 ml 10 min	% Captura por gramo de adsorbente
CAF	5	4.65	7
Compuesto	Conc. inicial mg/250mL	Conc. final mg/250 ml 10 min	% Captura por gramo de adsorbente
Rh	12.5	1.125	91

Se puede deducir de los datos que los porcentajes de captura observados permanecen sin cambios también para concentraciones superiores a las utilizadas en la mezcla.

Ejemplo 4

Eliminación de compuestos orgánicos volátiles de una solución de agua

Se evaluó la capacidad adsorbente de las fibras preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1 en una mezcla de compuestos orgánicos volátiles.

Preparación de la mezcla de compuestos orgánicos volátiles

Se preparó una mezcla de compuestos orgánicos volátiles halogenados, clorados y aromáticos a una concentración de aproximadamente 50 µg/l (Tabla 9) para cada uno de los compuestos en agua ultra pura por dilución de una solución normal comercial (Sigma Aldrich). Se mantuvo la mezcla a 4 °C en la oscuridad en botellas adecuadas para el análisis de compuestos volátiles.

Tabla 9

COMPUESTOS AROMÁTICOS	C. INICIAL
Benceno	41,36 µg/l
Etilbenceno	37,42 µg/l
Tolueno	37,42 µg/l
Xileno	39,96 µg/l
Estireno	41,95 µg/l
COMPUESTOS CLORADOS NO-CANCERÍGENOS	C. INICIAL
1,1-dicloroetano	36,26 µg/l
1,1-dicloroetileno	35,95 µg/l
Tricloroetileno	37,72 µg/l
1,2-dicloroetileno	35,99 µg/l
1,2-dicloropropano	35,99 µg/l
1,1,2 Tricloroetano	33,43 µg/l
1,1,2,2-tetracloroetano	35,40 µg/l
COMPUESTOS CLORADOS NO-CANCERÍGENOS	C. INICIAL
Triclorometano	35,88 µg/l
Cloruro de vinilo	30,43 µg/l
1,2-dicloroetano	34,18 µg/l
Tetracloroetileno (PCE)	37,94 µg/l
Hexaclorobutadieno	45,81 µg/l
COMPUESTOS HALOGENADOS NO-CANCERÍGENOS	C. INICIAL
Tribromometano	35,50 µg/l
Dibromoclorometano	34,04 µg/l
Bromodiclorometano	34,15 µg/l

Adsorción de compuestos orgánicos volátiles con gránulos porosos de polisulfona en una columna de acuerdo con la presente invención

Se rellena una columna de policarbonato (longitud 6 cm, diámetro interior 1,1 cm) con 2 g de gránulos porosos de polisulfona preparados tal como se describe en el Ejemplo 1. Se conecta uno de los extremos de la columna a una bomba de desplazamiento positiva que se conecta a su vez con el recipiente que contiene la solución que comprende los compuestos orgánicos volátiles. Se conecta el otro extremo de la columna a un recipiente de recogida. Para las conexiones, se utilizan tubos de PVC (diámetro interior 5 mm). Se regula el flujo de la columna a 30 ml/min.

En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos por lo que respecta a la adsorción.

Tabla 10

COMPUESTOS AROMÁTICOS	CONC.INICIAL	CONC.FINAL	% CAPTURA por g de adición
Benceno	41,36 µg/l	0,20 µg/l	99,46
Etilbenceno	37,42 µg/l	0,10 µg/l	99,76
Tolueno	37,42 µg/l	0,10 µg/l	99,73
Xileno	39,96 µg/l	0,28 µg/l	99,30

COMPUESTOS AROMÁTICOS	CONC.INICIAL	CONC.FINAL	% CAPTURA por g de adición
Estireno	41,95 µg/l	0,85 µg/l	97,97
COMPUESTOS CLORADOS NO-CANCERÍGENOS	CONC. INICIAL	CONC. FINAL	% CAPTURA por g de ad.
1,1-dicloroetano	36,26 µg/l	0,93 µg/l	97,44
1,1-dicloroetileno	35,95 µg/l	0,14 µg/l	99,61
Tricloroetileno	37,72 µg/l	0,10 µg/l	99,73
1,2-dicloroetileno	35,99 µg/l	0,10 µg/l	99,72
1,2-dicloropropano	35,99 µg/l	1,19 µg/l	96,69
1,1,2 Tricloroetano	33,43 µg/l	1,25 µg/l	96,26
1,1,2,2-tetracloroetano	35,40 µg/l	2,31µg/l	93,47
Triclorometano	35,88 µg/l	0,70 µg/l	98,05
Cloruro de vinilo	30,43 µg/l	2,54 µg/l	91,65
1,2-dicloroetano	34,18 µg/l	0,47 µg/l	98,62
Tetracloroetileno (PCE)	37,94 µg/l	0,10 µg/l	99,74
Hexaclorobutadieno	45,81 µg/l	0,11 µg/l	99,76
COMPUESTOS HALOGENADOS NO-CANCERÍGENOS	CONC.INICIAL	CONC.FINAL	% CAPTURA por g de ad.
Tribromometano	35,50 µg/l	1,05 µg/l	97,04
Dibromoclorometano	34,04 µg/l	0,67µg/l	98,03
Bromodiclorometano	34,15 µg/l	0,63 µg/l	98,16

Los datos de la Tabla demuestran la eficacia de la captura mediante el adsorbente para todos los compuestos considerados.

5 Ejemplo 5

Eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos desde una solución de agua

10 Se evaluó la capacidad adsorbente de las fibras preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1 en una mezcla de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Preparación de la mezcla de hidrocarburos aromáticos policíclicos

15 Se preparó una mezcla de hidrocarburos aromáticos policíclicos a partir de patrones disponibles en el mercado (Aldrich) a una concentración comprendida entre 50 y 100 mg/l de cada compuesto en agua ultra pura (Tabla 11). Se mantuvo la mezcla en la oscuridad a 4 °C en botellas de vidrio adecuadas.

Tabla 11

HIDROCARBURO AROMÁTICO POLICÍCLICO	C. INICIAL
Benzo(b)fluoranteno	0,102 µg/l
Benzo(k)fluoranteno	0,051 µg/l
Benzo(a)pireno	0,055 µg/l
Benzo(g,h,i)perileno	0,105 µg/l
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,051 µg/l

20 Adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos con gránulos porosos de polisulfona en una columna de acuerdo con la presente invención

25 Se carga una columna de policarbonato (longitud 6 cm, diámetro interior 1,1 cm) con 2 g de gránulos porosos de polisulfona preparados tal como se describe en el Ejemplo 1. Se conecta un extremo de la columna a una bomba de desplazamiento positivo que se conecta a su vez al recipiente que contiene la solución que comprende los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se conecta el otro extremo de la columna a un recipiente de recogida. Para las conexiones, se emplean tubos de PVC (diámetro interior 5 mm). Se regula el flujo de salida de la columna a 30 ml/min.

30 En la Tabla 12 se registran los resultados obtenidos como un valor medio de 5 análisis por lo que respecta a la

adsorción.

Tabla 12

HIDROCARBURO AROMÁTICO POLICÍCLICO	Conc. µg/l	inicial	Conc. µg/l	final	% Captura por gramo de adsorbente
Benzo(b)fluoranteno	0,102		0,0082		92,0
Benzo(k)fluoranteno	0,051		0,0032		93,8
Benzo(a)pireno	0,055		0,0016		97,3
Benzo(g,h,i)perileno	0,105		0,0181		83,5
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,051		0,0099		81,3

- 5 Los datos de la Tabla demuestran la eficacia de la captura mediante el adsorbente para todos los compuestos considerados.

EJEMPLO 6

- 10 Comparación de la capacidad adsorbente de los gránulos de acuerdo con la invención con los gránulos porosos de polisulfona descritos en los documentos JP2013208596, WO2014144798 y US2011054120

Se prepararon gránulos porosos de polisulfona de acuerdo con el procedimiento ilustrado en la patente internacional WO2014144798 y a continuación, se molieron de acuerdo con la patente estadounidense US2011054120.

- 15 El procedimiento de síntesis seguido fue como se indica a continuación: se disolvió una polisulfona (Aldrich, 5 g, PM = 35.000) en 20 ml de N,N-dimetilacetamida (DMAc, Sigma Aldrich) a 80 °C y se agitó durante 4 horas para asegurar la completa disolución del polímero. Para eliminar las burbujas de aire, se mantuvo la solución de polímero a 50 °C durante 16 horas sin agitación.

- 20 Se vertió la solución gota a gota en un baño de agua milliQ para obtener gránulos esféricos de polisulfona que tenían dimensiones comprendidas entre 1 y 3 mm. A continuación, se lavaron las partículas en el agua milliQ para eliminar el disolvente residual (3 ciclos de 1 hora con agitación magnética en 1 litro de agua desionizada por filtración) y se secaron a 45 °C hasta que el peso fue constante.

- 25 La Figura 5a ilustra las esferas de polisulfona obtenidas que fueron molidas tal como se describe en D3 para obtener gránulos que tenían dimensiones de menos de 1 mm (Figura 5b).

- 30 En la Figura 5c-F se muestra la morfología de los gránulos de polisulfona. Se puede distinguir fácilmente una superficie exterior nanoporosa (Fig. 5C, E) y una micro porosidad interior (Fig. 5D, F).

Es evidente que la morfología de los gránulos de la técnica conocida es muy diferente de la de los gránulos de las fibras huecas de la presente invención (compárese las Figuras 5c y 5d con la Figura 2).

- 35 Se evaluó su rendimiento en una mezcla de 8 contaminantes orgánicos de estructura química variable (por ejemplo, solubilidad en agua, distribución aceite-agua, momento dipolar). Se empleó el mismo tiempo de contacto en suspensión (10 minutos, 1 hora, 24 horas) y la misma concentración (5 mg/l de cada contaminante).

- 40 En la Figura 6 se ilustran las eficiencias de contaminación.

Los resultados muestran claramente que los gránulos de fibras huecas de acuerdo con la presente invención son más eficientes que los gránulos porosos de la técnica conocida.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Gránulos porosos de fibras huecas de polisulfona o derivados de la misma que tienen una longitud media comprendida entre 0,1 y 5 mm en los que dichos gránulos están provistos de una superficie exterior provista de poros que tienen un diámetro medio comprendido entre 5 μ m y 15 μ m y una superficie interior provista de poros que tienen un diámetro medio comprendido entre 5 nm y 80 nm.
- 10 2. Gránulos porosos de fibras huecas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** tienen un diámetro interno medio comprendido entre 5 μ m y 250 μ m.
- 15 3. Un método para eliminar al menos una molécula orgánica de un fluido que comprende la etapa de a) poner en contacto los gránulos porosos de fibras huecas de acuerdo con la reivindicación 1 con dicho fluido.
- 20 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** la molécula orgánica se selecciona del grupo que consiste en compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), filtros UV, antibióticos, compuestos antiinflamatorios, compuestos anti-convulsivos, alcaloides, colorantes, tensioactivos no iónicos, monómeros de materiales plásticos o mezclas de los mismos.
- 25 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicha molécula orgánica se selecciona del grupo que consiste en benzofenonas, antibióticos de fluroquinolona, dibenzacepinas, alcaloides núcleos de purina, antiinflamatorios no esteroides arilacéticos, colorantes de xanteno, alquilfenoletoxilatos, bisfenoles y mezclas de los mismos.
- 30 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 **caracterizado por que** dicha molécula orgánica se selecciona del grupo que consiste en ofloxacina, benzofenona-3, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, bisfenol A, benzofenona-4, rodamina y Tritón X-100 y mezclas de los mismos.
- 35 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** dicho fluido se selecciona del grupo que consiste en agua residual, agua potable, corriente de aire y fluidos biológicos.
- 40 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** dicha etapa a) se lleva a cabo por dispersión de dichos gránulos porosos en dicho fluido.
- 45 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 **caracterizado por que** la etapa a) se lleva a cabo por inmersión en dicho fluido de un recipiente hecho de un material permeable a dicho fluido que contiene dichos gránulos porosos.
- 50 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 **caracterizado por que** dicho material permeable se selecciona del grupo que consiste en celulosa y sus derivados, nilón, teflón, poliéter sulfonas, polifluoruros de vinilideno, polipropilenos, poliacrilonitrilo y poliamidas.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** dicha etapa a) se lleva a cabo por medio de un dispositivo (1) que comprende una estructura de soporte (2) donde se obtiene una cámara de adsorción (4) y al menos un par de aberturas (6) para la entrada y salida de dicho fluido dentro y fuera de dicha cámara de adsorción (4) respectivamente, donde dicha cámara de adsorción (4) y dicho par de aberturas (6) están en conexión fluida entre sí y donde dichos gránulos porosos (7) están dispuestos en dicha cámara de adsorción (4).
12. Un método para la preparación de gránulos porosos de fibras huecas de polisulfona de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las fases de endurecimiento descendiendo la temperatura de las fibras huecas de polisulfona y posterior molienda mecánica.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada por que** dichas fibras huecas de polisulfona se derivan de los residuos de procesado de fibra hueca de polisulfona.

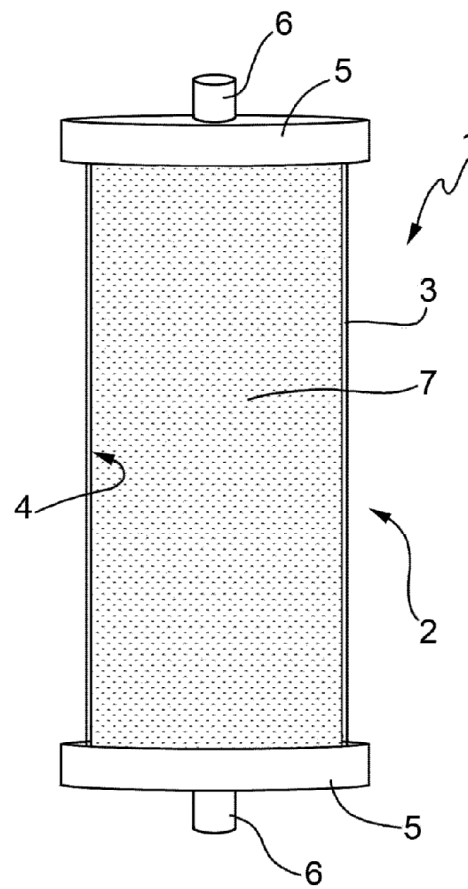


FIG.1

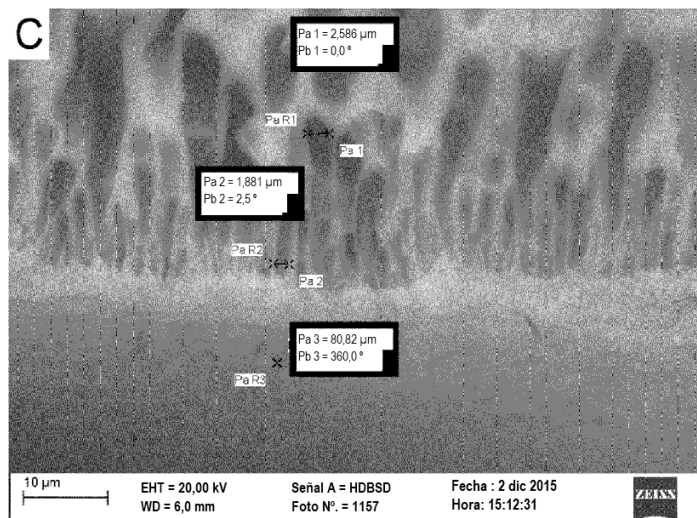
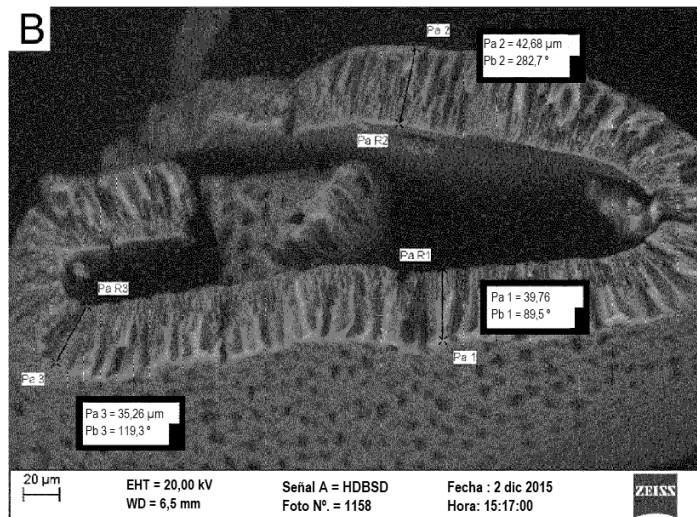
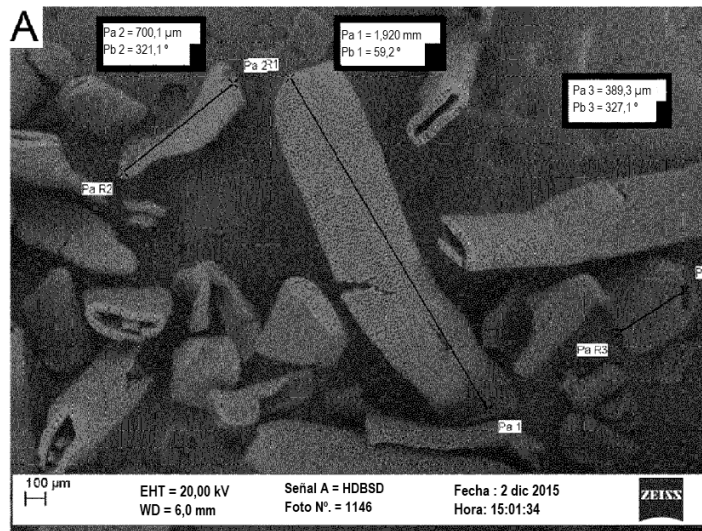
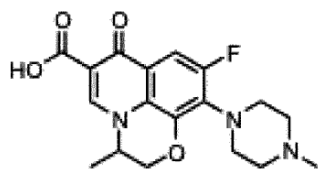
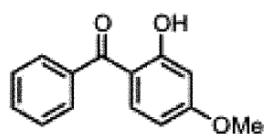


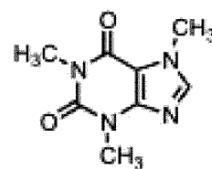
FIG. 2



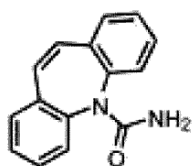
Ofloxacin, OFLOX
Antibiótico



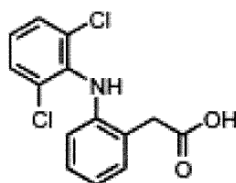
Benzofenona-3, BP3
Filtro UV



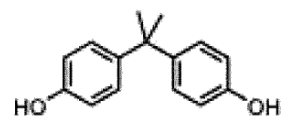
Cafeína CAF
Fármaco



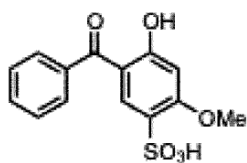
Carbamazepina, CBZ
Antiepiléptico



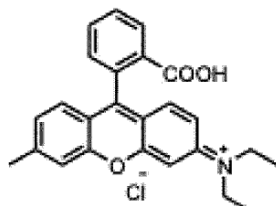
Diclofenaco, DCF
Antiinflamatorio



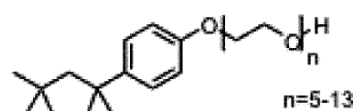
Bisfenol A BPA
Subproducto de plástico/resina



Benzofenona-4 BP4
Filtro UV



Rodamina b, Rh
Colorante



Triton X-100 , TX-100
Tensioactivo no iónico

FIG. 3

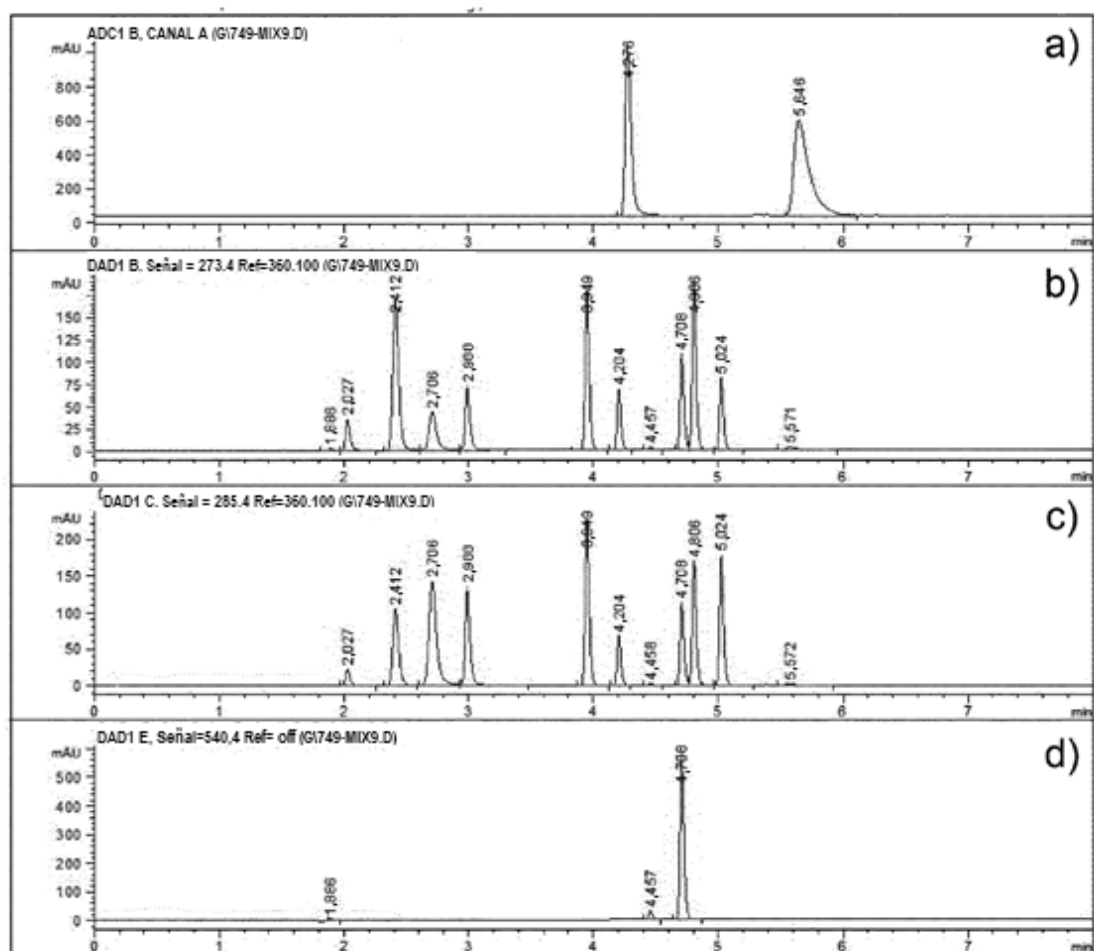


FIG. 4

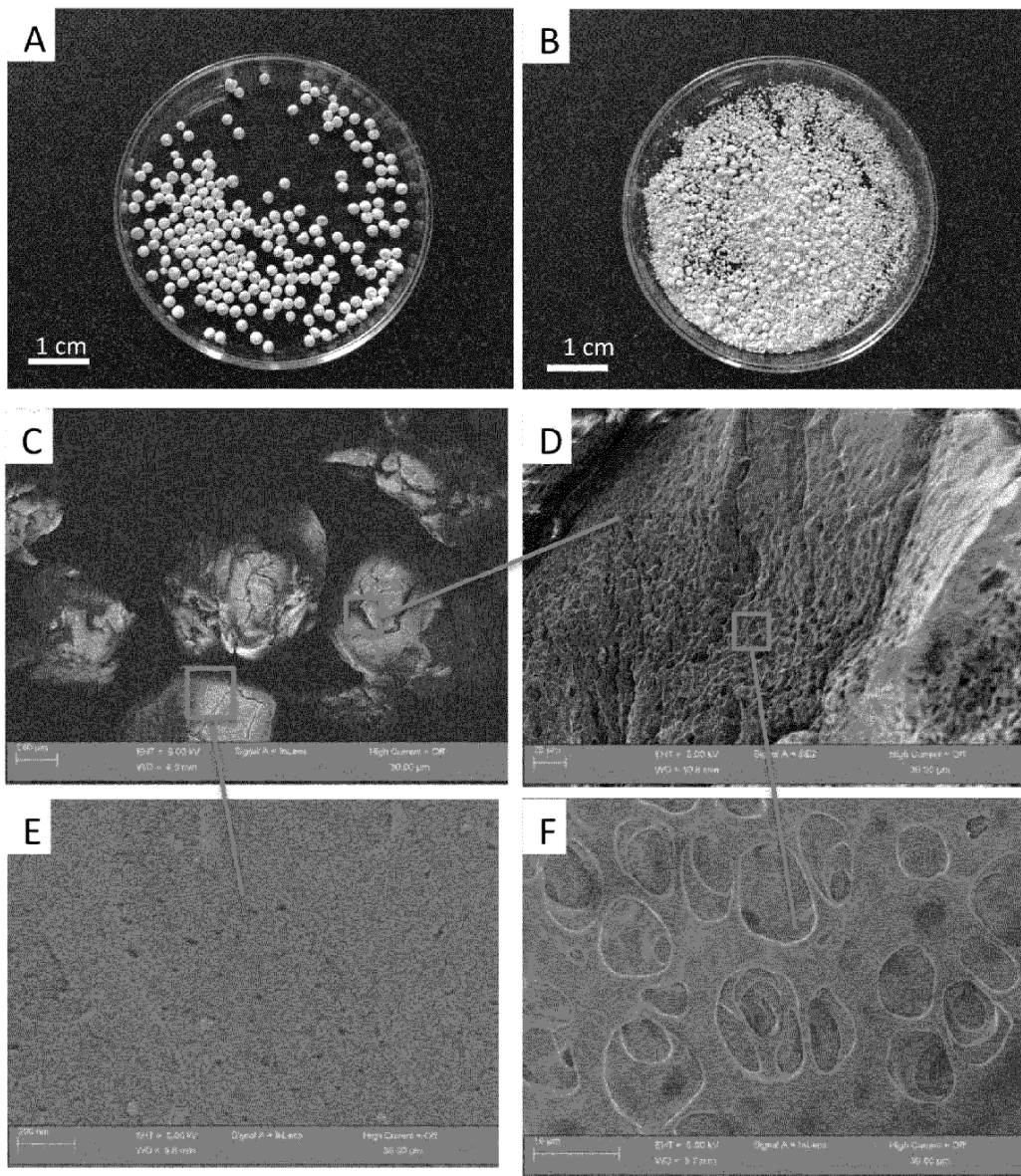


FIG. 5

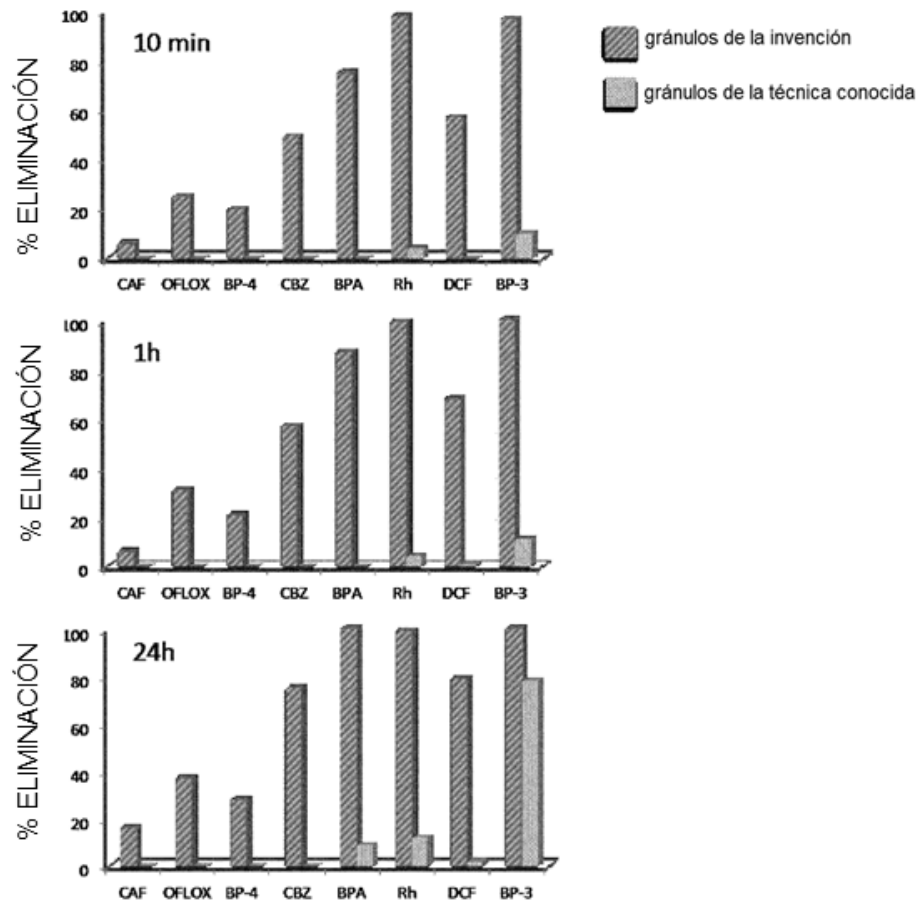


FIG. 6