

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 938**

51 Int. Cl.:

B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/283 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)
A61L 9/014 (2006.01)
A61L 9/04 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2019** **PCT/EP2019/068512**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2020** **WO20020639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2019** **E 19737741 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 3829762**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales sol-gel que adsorben aldehídos y cetonas**

30 Prioridad:

27.07.2018 EP 18186191
28.01.2019 EP 19154042

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
13.11.2024

73 Titular/es:

SEB S.A. (100.0%)
112 Chemin du Moulin Carron, Campus SEB
69130 Ecully, FR

72 Inventor/es:

GINEYS, MICKAEL;
HAMMEL, FREDERIC;
PACCAUD, DENIS;
SIBEAUD, MATHILDE y
SOM, MARIE-PIERRE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 986 938 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

Procedimiento de preparación de materiales sol-gel que adsorben aldehídos y cetonas

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material sol-gel que adsorbe los aldehídos y las cetonas.

5 Los aldehídos se encuentran entre los contaminantes químicos domésticos más abundantes. Sus fuentes son extremadamente numerosas. Pueden estar relacionadas, en particular, con una producción exterior como la fotooxidación del metano. Sin embargo, las principales fuentes de emisión de aldehídos se encuentran en el interior de las viviendas y son muy diversas: las resinas y los adhesivos utilizados para fabricar las maderas aglomeradas, los
10 tableros de partículas y los contrachapados, los revestimientos textiles, los papeles pintados, las pinturas, los cueros, las espumas aislantes de urea-formol utilizadas como aislantes térmicos por inyección en paredes y tabiques.

El formaldehído es también un agente conservante, desinfectante y desecante. Por estas razones, se utiliza ampliamente como disolvente en entornos hospitalarios para la desinfección de instrumentos quirúrgicos, pero también en la industria de servicios funerarios donde se practica la tanatopraxia.

15 Teniendo en cuenta los efectos nocivos de tales contaminantes químicos en la salud pública, parece necesario garantizar la purificación del aire ambiente de los edificios de viviendas reduciendo el contenido de aldehídos, y en particular de formaldehído, y ofreciendo nuevos dispositivos de descontaminación.

Se sabe que el aire se trata y purifica por adsorción con materiales adsorbentes. Se trata de un fenómeno de superficie mediante el cual los contaminantes del aire, como átomos, iones o moléculas (adsorbentes), se adhieren a la superficie sólida del material adsorbente. Esta fijación puede ser:

20 - ya sea física poniendo en juego enlaces débiles, del tipo fuerzas de van der Waals entre las especies químicas adsorbidas y el adsorbente,

- ya sea química, implicando energías de enlace importantes, del tipo enlaces covalentes, iónicos o metálicos entre las especies químicas adsorbidas y el adsorbente.

25 El fenómeno inverso, por el cual las moléculas adsorbidas sobre una superficie se desprenden de ella, por ejemplo, bajo la acción del aumento de la temperatura, o de la disminución de la presión, es la desorción.

Es posible hacer adsorbente un material por fijación a este material de una molécula sonda capaz de atrapar el contaminante y retenerlo sin degradarlo. El material es generalmente poroso, preferentemente microporoso, más preferentemente nanoporoso, con una gran superficie específica. La molécula sonda se deposita generalmente por impregnación sobre el material con el fin de facilitar los fenómenos superficiales en la estructura porosa del material.

30 Según el documento FR 2890745, se conoce un material poroso para la eliminación de aldehídos y más precisamente del formaldehído que es una matriz nanoporosa de óxidos metálicos con al menos una función reactiva a los aldehídos. Las moléculas sondas descritas son las enamionas y los pares 3-dicetona/amina correspondientes, las iminas e hidracinas, o las sales derivadas de estos compuestos.

El documento EP 2 615 125 A1 es un procedimiento de preparación de un adsorbente de material sol-gel.

35 Sin embargo, se ha constatado que estos materiales presentan una disminución de su resistencia mecánica y una migración de la molécula sonda en atmósfera húmeda, incluso tropical. Así, en atmósfera húmeda (aproximadamente el 60-80 % de humedad relativa (HR) o incluso más), estos materiales se vuelven quebradizos y se desmoronan. Además, la molécula de la sonda tiende a escapar del material poroso y a liberarse en su entorno, perdiendo el material su capacidad de atrapar contaminantes.

40 Asimismo, la presente invención tiene por objeto resolver total o parcialmente los inconvenientes mencionados anteriormente, en particular proponiendo un procedimiento de preparación de un material poroso adsorbente que presenta una resistencia mecánica mejorada y una ausencia de migración de la molécula sonda en atmósfera tropical (por ejemplo, a aproximadamente un 80 % de humedad relativa), presentando ventajosamente una cantidad reducida de molécula sonda en el material.

45 De manera inesperada, los inventores han puesto de relieve que es posible utilizar ciertos ácidos orgánicos y ciertas moléculas sondas para fabricar un material sol-gel nanoporoso adsorbente de los aldehídos y las cetonas que evitan los inconvenientes anteriores.

La invención ofrece al menos una de las ventajas determinantes descritas a continuación:

50 - atrapar de manera definitiva e irreversible los contaminantes del aire ambiente por adsorción de contaminantes; mientras que con materiales adsorbentes clásicos como, en particular, las zeolitas o el carbón activo, los contaminantes son susceptibles de ser liberados;

- fijar la molécula sonda en el material sol-gel y evitar la migración al aire ambiente de esta molécula sonda, en particular en atmósfera tropical o de alta humedad (como por ejemplo a aproximadamente el 60-80 % de humedad relativa);

- mejorar la resistencia mecánica del material en condiciones tropicales o de alta humedad; y

- 5 - presentar un material con una cantidad reducida de molécula sonda fijada en el material con un rendimiento de captura comparable.

Otras ventajas y características de la invención se desprenderán claramente de la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a título puramente ilustrativo y no limitativo que se ofrecen a continuación.

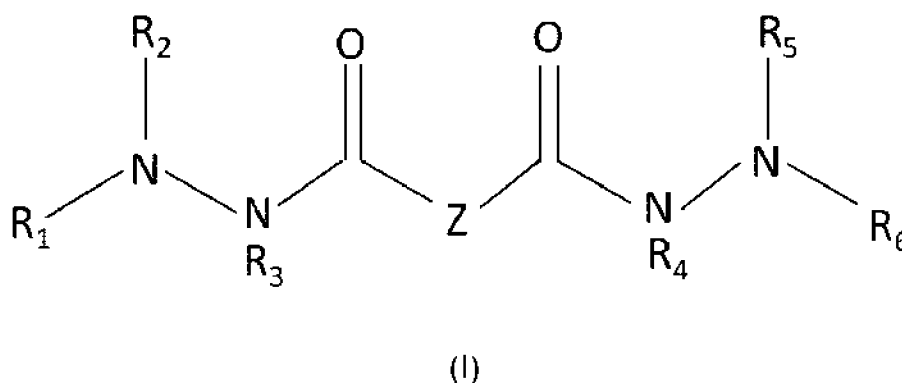
- 10 Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento tal como se define en la reivindicación 1 para la preparación de un material sol-gel poroso adsorbente que comprende las etapas sucesivas siguientes:

i) preparar una composición acuosa que comprenda al menos

- un precursor sol-gel de tipo alcoxisilano;

- un ácido elegido entre ácido sulfámico, ácido fosfórico, ácido paratolueno sulfónico, ácido parahidrobenczoico y sus mezclas;

- 15 - una molécula sonda de fórmula general (I) o una de sus sales



con R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ que representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo (C1-C6)alquilo, un grupo (C3-C7)cicloalquilo o un grupo alquilo-(C3-C7)cicloalquilo;

- 20 donde Z representa un grupo espaciador seleccionado entre un grupo (C1-C16)alquilo, un grupo (C2-C16)alquenoilo, un grupo (C2-C16)alquinilo, un grupo (C1-C16)haloalquilo, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo carbociclo y un grupo aril-(C1-C16)alquilo;

ii) dar forma a la composición obtenida en la etapa i) y aplicar un tratamiento térmico a una temperatura superior a 20 °C para que se produzca la reacción de hidrólisis / condensación;

iii) secar el material sol-gel adsorbente obtenido.

- 25 Generalmente, un procedimiento sol-gel utiliza como precursores alcoholóxidos metálicos de fórmula M(OR)_xR'_{n-x} donde M es un metal, en particular el silicio, R un grupo alquilo y R' un grupo portador de una o varias funciones con n= 4 y x que pueden variar entre 2 y 4. En presencia de agua, los grupos alcaloides (OR) se hidrolizan en grupos silanoles (Si-OH). Estos últimos se condensan formando enlaces siloxanos (Si-O-Si-). Es la reacción de hidrólisis / condensación.

- 30 El procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención implementa un precursor sol-gel de tipo alcoxisilano. Preferentemente, este precursor sol-gel de tipo alcoxisilano se elige entre el ortosilicato de tetrametil (TMOS), el metiltrimetoxisilano (MTMS), el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltriethoxisilano (MTES), el dimetildimetoxisilano y sus mezclas, preferentemente el ortosilicato de tetrametil también llamado tetrametoxisilano.

- 35 La síntesis del gel en la etapa i) se realiza ventajosamente a partir de tetrametoxisilano o de una mezcla de tetrametoxisilano y de al menos otro precursor organosilicado elegido entre el feniltrimetoxisilano, el feniltrimetoxisilano, el fluoroalquiltrimetoxisilano, el fluoroalquiltrimetoxisilano, el cloroalquiltrimetoxisilano, el cloroalquiltrimetoxisilano, el alquiltrimetoxisilano, un alquiltriethoxisilano, el aminopropiltriethoxisilano y sus mezclas.

La síntesis del gel en la etapa i) se realiza preferentemente a partir de tetrametoxisilano o de una mezcla de tetrametoxisilano y de al menos otro precursor organosilicado elegido entre el cloroalquiltrimetoxisilano, el cloroalquiltriethoxisilano, el aminopropiltriethoxisilano y sus mezclas.

5 Preferiblemente, la síntesis del gel en la etapa i) se realiza a partir de tetrametoxisilano o de una mezcla de tetrametoxisilano y al menos otro precursor de organosílice seleccionado entre cloropropiltrimetoxisilano, cloropropiltriethoxisilano, alquil(C3-C10)trimetoxisilano, alquil(C3-C10)triethoxisilano, aminopropiltriethoxisilano y mezclas de los mismos.

10 Más preferiblemente, la síntesis del gel en la etapa i) se realiza a partir de tetrametoxisilano o de una mezcla de tetrametoxisilano y de al menos otro precursor organosilicado elegido entre el propiltrimetoxisilano, el propiltriethoxisilano, el cloropropiltrimetoxisilano, el cloropropiltriethoxisilano, el propiltrimetoxisilano, el propiltriethoxisilano, el aminopropiltriethoxisilano y sus mezclas.

15 Más preferentemente, la síntesis del gel en la etapa i) se realiza a partir de tetrametoxisilano o de una mezcla de tetrametoxisilano y de al menos otro precursor organosilicado elegido entre el cloropropiltrimetoxisilano y un aminopropiltriethoxisilano, más preferentemente aún elegido entre el (3-cloropropil)trimetoxisilano (CITMOS) y el (3-aminopropil)triethoxisilano (APTOS).

Más preferentemente aún, la etapa i) se realiza a partir de tetrametoxisilano o de una mezcla de tetrametoxisilano y de (3-Cloropropil)trimetoxisilano (CITMOS), o de una mezcla de tetrametoxisilano y de (3-Aminopropil)triethoxisilano (APTOS).

20 El procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención implementa una molécula sonda de fórmula general (I) o una de sus sales.

Por grupo "(C1-C6)alquilo", debe entenderse, en el sentido de la presente invención, una cadena hidrocarbonada monovalente saturada, lineal o ramificada, que comprende del 1 al 6, preferiblemente del 1 al 4, átomos de carbono. A modo de ejemplo, se pueden citar los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo o incluso hexilo.

25 Por grupo "(C3-C7)cicloalquilo", debe entenderse, en el sentido de la presente invención, una cadena hidrocarbonada saturada cíclica, que comprende de 3 a 7 átomos de carbono cíclicos. A título de ejemplo, se pueden citar los grupos ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

30 Por "alquil-(C3-C7)cicloalquilo" se debe entender, en el sentido de la presente invención, un grupo (C3-C7)cicloalquilo tal como se define anteriormente, unido al resto de la molécula a través de una cadena (C1-C6)alquilo tal como se define anteriormente.

Por grupo "(C1-C16)alquilo", debe entenderse, en el sentido de la presente invención, una cadena hidrocarbonada monovalente saturada, lineal o ramificada, que comprende del 1 al 16, preferiblemente del 1 al 10, más preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono.

35 Por grupo "(C2-C16)alqueno", se entiende, en el sentido de la presente invención, una cadena hidrocarbonada monovalente, lineal o ramificada, que comprende al menos un doble enlace y que comprende de 2 a 16 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden citar los grupos etenilo o alilo.

Por grupo "(C2-C16)alquino", debe entenderse, en el sentido de la presente invención, una cadena hidrocarbonada monovalente, lineal o ramificada, que comprende al menos un triple enlace y que comprende de 2 a 16 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden citar los grupos etinilo o propinilo.

40 Por "(C1-C16)halogenoalquilo" se entiende, en el sentido de la presente invención, un grupo (C1-C16)alquilo, tal como se define anteriormente, para el cual uno o varios átomos de hidrógeno han sido sustituidos por un átomo de halógeno tal como se define a continuación. Puede tratarse en particular de un grupo CF₃.

Por "átomo de halógeno" se entiende, en el sentido de la presente invención, los átomos de flúor, cloro, bromo o yodo.

45 Por "arilo" se debe entender, en el sentido de la presente invención, un grupo hidrocarbonado aromático, que comprende preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, y que comprende un ciclo o varios ciclos unidos, como por ejemplo un grupo fenilo o naftilo. Ventajosamente, se trata del fenilo.

Por el término "grupo ariloxi" se debe entender, en el sentido de la presente invención, cualquier grupo arilo tal como se define anteriormente, vinculado al resto de la molécula por medio de al menos un átomo de oxígeno. Puede tratarse en particular de un grupo feniloxi.

50 Por "carbociclo", se debe entender, en el sentido de la presente invención, un sistema monocíclico o policíclico hidrocarbonado, saturado, insaturado o aromático, que comprende de 3 a 12 átomos de carbono. El sistema policíclico comprende al menos 2, en particular 2 o 3, ciclos acoplados o puenteados. Cada ciclo del sistema monocíclico o policíclico comprende ventajosamente de 3 a 8, en particular de 4 a 7, en particular de 5 a 6, átomos de carbono. A

modo de ejemplo se puede citar un grupo adamantilo, ciclohexilo, ciclopentilo, ciclopropilo, ciclohexenilo, fenilo, naftilo.

Por "aril-(C1-C6)alquilo" se debe entender, en el sentido de la presente invención, un grupo arilo tal como se define anteriormente, unido al resto de la molécula a través de una cadena (C1-C6)alquilo tal como se define anteriormente. A título de ejemplo, se puede citar el grupo bencilo.

5 Preferiblemente, el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención utiliza una molécula sonda de fórmula general (I) con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 que representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C1-C6)alquilo.

10 Preferiblemente, el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención implementa una molécula sonda de fórmula general (I) con Z que representa un grupo (C1-C16)alquilo, preferiblemente un grupo (C1-C10)alquilo, o un grupo alquilo en C4, C6 o C8.

Preferiblemente, el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención implementa una molécula sonda de fórmula general (I) con Z que representa un grupo arilo o un grupo aril-(C1-C6)alquilo.

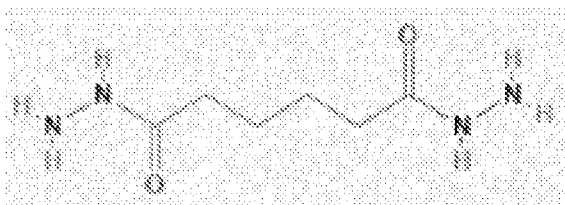
15 Preferentemente, el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención utiliza una molécula sonda de fórmula general (I) con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 que representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C1-C6)alquilo, y con Z que representa un grupo (C1-C16)alquilo, preferentemente un grupo (C1-C10)alquilo, o un grupo alquilo en C4, C6 o C8.

20 Preferiblemente, el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención utiliza una molécula sonda de fórmula general (I) con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 que representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C1-C6)alquilo, y con Z que representa un grupo arilo o un grupo aril-(C1-C6)alquilo.

Según la invención, es posible combinar los diferentes grupos de la molécula sonda de fórmula general (I).

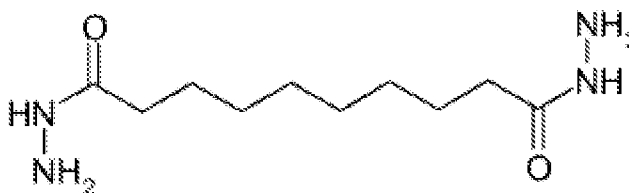
Preferentemente, el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención implementa una molécula sonda o su sal que es

- dihidrazida de ácido adípico ($C_6H_{14}N_4O_2$),

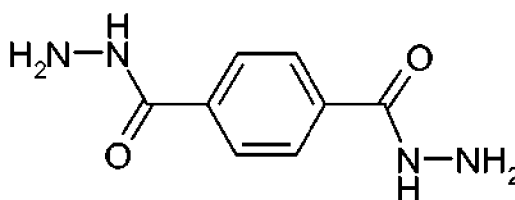


25

- dihidrazida de ácido sebácico ($C_{10}H_{22}N_4O_2$)



- la dihidrazida del ácido tereftálico ($C_8H_{10}N_4O_2$).



30 Dado que la función amina de la molécula sonda es un grupo funcional básico, esta puede presentarse en forma de sales. Estas sales incluyen, en particular, las sales de adición de ácido de la molécula sonda.

El procedimiento de fabricación del material sol-gel poroso adsorbente según la invención permite una introducción de la molécula sonda durante su elaboración, es decir, in-situ o One-pot (en inglés) y no por impregnación, es decir, no por puesta en contacto de un líquido con un sólido o semi-sólido. Se trata ventajosamente de una síntesis del gel en la etapa i) del tipo síntesis monotopo. La síntesis monotopo o síntesis one-pot es generalmente una síntesis química donde un reactivo sufre varias reacciones en una sola mezcla de reacción (un solo reactor, por ejemplo). Es decir, la síntesis se realiza en una sola etapa con un precursor sol-gel de tipo alcoxisilano, por ejemplo, tetrametoxisilano o una mezcla de tetrametoxisilano y otro precursor organosilicado, y la o las moléculas sondas en presencia de ácido inorgánico y/u orgánico y de agua y, opcionalmente, de un disolvente orgánico polar. Esto significa que no hay impregnación de la molécula sonda sobre el material suelo gel, después de que la fabricación de éste haya terminado, sino una combinación íntima de los materiales durante la preparación del sol-gel. Ventajosamente, la combinación de la molécula sonda con un precursor sol-gel de tipo alcoxisilano se realiza en estado líquido o semi líquido.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención con su síntesis monotopo permite ahorrar tiempo y aumentar el rendimiento químico global.

El procedimiento de fabricación del material sol-gel poroso adsorbente según la invención permite ventajosamente reducir las cantidades de moléculas sondas en comparación con los procedimientos por impregnación. De este modo se evita la saturación de la superficie específica por los procedimientos de impregnación.

Debe observarse que el procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente según la invención no es un procedimiento por impregnación o inmersión de la molécula sonda.

En una realización, el material sol-gel poroso adsorbente según la invención no contiene ni zeolita ni carbón activo.

Cuando se utiliza una mezcla de tetrametoxisilano y otro precursor organosilicado, las proporciones molares de tetrametoxisilano/otro precursor organosilicado pueden variar de 1/0,01 a 1/0,2, preferiblemente de 1/0,01 a 1/0,04.

La composición acuosa implementada en la etapa i) del procedimiento según la invención comprende una relación molar precursora de alcoxisilano / molécula sonda comprendida de 1/0,1 a 1/0,001, preferentemente de 1/0,08 a 1/0,002, más preferentemente de 1/0,075 a 1/0,010, y en particular una relación igual a 1/0,05 o 1/0,015.

La composición acuosa implementada en la etapa i) del procedimiento según la invención comprende una relación molar de TMOS / molécula sonda comprendida de 1/0,1 a 1/0,001, preferentemente de 1/0,08 a 1/0,002, más preferentemente de 1/0,075 a 1/0,010, y en particular una relación igual a 1/0,05 o 1/0,015.

La síntesis del gel en la etapa i) se realiza ventajosamente en medio acuoso en presencia de un ácido inorgánico y/u orgánico cuya temperatura de ebullición es superior o igual a 100 °C, preferiblemente superior o igual a 150 °C, más preferiblemente superior o igual a 180 °C. En particular, el ácido utilizado según el procedimiento de la invención es un ácido que presenta una no volatilidad importante.

La síntesis del gel en la etapa i) se realiza ventajosamente en medio acuoso en presencia de un ácido preferentemente un ácido con un pK_a de no más de 3,5, preferentemente de no más de 2,8.

Según la presente invención, el ácido se elige entre ácido sulfámico, ácido fosfórico, ácido paratolueno sulfónico, ácido parahidroxibenzoico y sus mezclas.

En particular, el ácido implementado según el procedimiento de la invención es un ácido débilmente higroscópico.

La realización de la síntesis en medio ácido permite obtener un mejor rendimiento de coloración de la matriz sol-gel cuando la molécula sonda, y en particular su grupo amina, reacciona con aldehídos y/o cetonas. Se obtienen buenos rendimientos cuando el pH del medio acuoso es inferior a 3, preferiblemente inferior a 2, preferiblemente inferior a 2,5, más preferentemente inferior a 2,2 e incluso más preferiblemente inferior a 1,8.

La síntesis del gel en la etapa i) se realiza en medio acuoso. Ventajosamente, el medio acuoso es agua o una mezcla de agua y eventualmente de un disolvente orgánico polar. El solvente orgánico polar puede ser un solvente orgánico prótico, preferentemente un alcohol alifático de C1 a C6, más preferentemente metanol o etanol. El experto en la técnica sabrá determinar fácilmente las cantidades necesarias de agua y eventualmente de disolvente orgánico polar según el o los precursores organosilicados empleados.

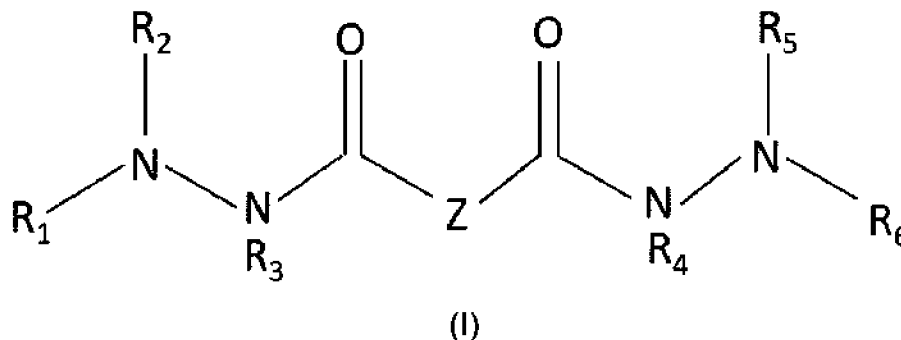
El procedimiento comprende una etapa ii) de conformación de la composición acuosa obtenida en la etapa i). Se trata, por ejemplo, de depositar o verter esta composición, preferiblemente líquida o semilíquida en un recipiente que le dará su forma.

El procedimiento comprende una etapa iii) de secado del material sol-gel obtenido después de la etapa ii). Se trata de una etapa de evaporación del agua contenida en el material. Esta puede tener lugar a temperatura ambiente durante un período prolongado de unos días y bajo la acción del calor o no.

Según una variante del procedimiento según la invención, este comprende una etapa iv) de cocción del material sol-gel además de la etapa iii) de secado. Esta etapa adicional de cocción del material adsorbente sol-gel después de su realización puede tener lugar a una temperatura comprendida entre 50 y 150 °C, preferentemente entre 60 y 80 °C y, en particular, a 70 °C.

5 También se describe, pero no se reivindica, un material sol-gel poroso adsorbente que comprende al menos

- óxidos de silano;
- un ácido inorgánico y/u orgánico cuya temperatura de ebullición es superior a 100 °C;
- una molécula sonda de fórmula general (I) siguiente



10 con R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ que representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo (C1-C6)alquilo, un grupo (C3- C7)cicloalquilo o un grupo alquilo-(C3-C7)cicloalquilo;

donde Z representa un grupo espaciador seleccionado entre un grupo (C1-C16)alquilo, un grupo (C2-C16)alquénilo, un grupo (C2-C16)alquinilo, un grupo (C1-C16)haloalquilo, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo carbociclo y un grupo aril-(C1-C16)alquilo;

15 Lo que se ha descrito anteriormente con respecto al procedimiento según la invención y relativo a los ácidos y moléculas sondas se aplica de la misma manera con respecto al material. Del mismo modo, lo que se ha descrito anteriormente con respecto al precursor sol-gel de tipo alcoxisilano se aplica de la misma manera con respecto al óxido de silano del material

20 En el resto del texto, se utiliza indistintamente la expresión material para referirse al material sol-gel poroso adsorbente según la invención o al material susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención. El material también se denomina matrices sol-gel silicato, es decir, matrices sol-gel obtenidas a partir de alcoholóxidos metálicos de fórmula M(OR)_xR'_{n-x} donde M es Si.

25 Los óxidos de silano del material son los obtenidos después de la reacción de hidrólisis/condensación de precursores sol-gel de tipo alcoxisilano, implementados en el procedimiento según la invención y descritos anteriormente. Los óxidos de silano del material suelen ser polisiloxanos, obtenidos tras la reacción de hidrólisis/condensación de precursores sol-gel de tipo alcoxisilano

El material sol-gel poroso adsorbente puede presentarse en forma de gránulos de forma cilíndrica con una relación L/D>1 donde L es la longitud del gránulo y D es el diámetro del gránulo.

30 También se describe, pero no se reivindica, la utilización de un material susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención para capturar aldehídos y/o cetonas, en particular aldehídos elegidos entre formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, pentanal, hexanal, benzaldehído y su mezcla.

Por aldehído se entiende cualquier molécula orgánica con una función carbonilo terminal elegida preferentemente entre formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, pentanal, hexanal y benzaldehído.

35 También se describe, pero no se reivindica, un aparato de purificación del aire que utiliza un material que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención.

40 Durante el paso del aire contaminado en el material sol-gel poroso adsorbente, el contaminante reacciona con la molécula sonda para formar una tercera entidad química de un peso molecular más importante que quedará atrapada en la red nanoporosa del medio filtrante que comprende un material adsorbente específico. A diferencia de otros adsorbentes, este material adsorbente específico realiza una captura definitiva por transformación química irreversible del contaminante. Sin estar vinculado por ninguna teoría, cuando por ejemplo un aldehído o una cetona entran en contacto con el o los grupos amino de la molécula sonda, el grupo carbonilo reacciona con el grupo amino para dar un grupo imina. De manera general, esta primera reacción no produce coloración. En presencia de una alta

concentración de aminoácidos y contaminantes en los poros, esto puede inducir otras reacciones que conducen a un producto coloreado. A modo de ejemplo, se obtiene a saturación una coloración amarillo-naranja cuando la matriz según la invención se expone al formaldehído o a la acetona y una coloración rojo-marrón con el benzaldehído.

5 Cuando los contaminantes son de tamaño elevado como el benzaldehído, la porosidad del material sol-gel permite una difusión rápida de los aldehídos/cetonas en la matriz para atraparlos y hacerlos reaccionar con los grupos amino de la molécula sonda y obtener un cambio de coloración a saturación.

El material es generalmente poroso, preferentemente microporoso, más preferentemente nanoporoso o mesoporoso, con una gran superficie específica.

10 Los materiales sol-gel nanoporosos se caracterizan en particular por presentar una superficie específica de adsorción de 15 ± 2 a $900 \pm 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, preferiblemente $150 \pm 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $900 \pm 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De manera ventajosa, los materiales sol-gel microporosos también presentan una superficie específica de adsorción de $500 \pm 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $900 \pm 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, preferentemente de $650 \pm 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $900 \pm 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y más preferentemente aún de $750 \pm 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $900 \pm 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Los materiales sol-gel mesoporosos presentan ventajosamente una superficie específica de adsorción de 15 ± 2 a $400 \pm 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y más preferentemente aún de $150 \pm 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $300 \pm 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La superficie específica y la distribución de los tamaños de poros se determinan mediante el análisis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno líquido con el modelo DFT (Teoría de la Funcionalidad de la Densidad).

Así, el material permite eliminar contaminantes nocivos como el formaldehído, molécula que los materiales adsorbentes clásicos no pueden eliminar o pueden eliminar poco.

20 En una realización, el material adsorbente específico puede comprender una matriz nanoporosa sol-gel de óxidos metálicos, conteniendo dicha matriz al menos una molécula sonda que lleva al menos una función reactiva que puede reaccionar con una función aldehído.

El rendimiento de descontaminación/filtración del cartucho está determinado, en particular, por los siguientes parámetros:

- la proporción en masa entre el material adsorbente o adsorbente clásico y el material adsorbente específico,
- 25 - la superficie específica del material adsorbente específico,
- la forma del material adsorbente específico,
- las características físicas y químicas del material adsorbente o adsorbente clásico.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

30 **Ejemplo 1: Matriz TMOS dopada con dihidrazida de ácido adípico y ácido sulfámico (Formulación E1).**

Reactivos: Dihidracida de ácido adípico (número CAS 1071-93-8, masa molar = $174,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pureza 98 %), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = $152,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, densidad $d = 1.023 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), ácido sulfámico (número CAS 5329-14-6, masa molar = $97,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pureza grado técnico). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

35 $V(\text{TMOS}) = 1.463 \text{ mL}$

$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.927 \text{ mL}$

dihidrazida de ácido adípico = 90,5 g (0,12M)

ácido sulfámico = 51,2 g (0,12M)

$V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$

40 **Procedimiento:** 90,5 g de dihidrazida de ácido adípico y 51,2 g de ácido sulfámico se introducen en un frasco de 5.000 mL y se añaden 2.927 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido adípico y el ácido sulfámico. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatizado a 25 °C. Se añaden 1.463 mL de TMOS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatizado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N_2) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 4 horas.

En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/H₂O/dihidrazida de ácido adípico/ácido sulfámico son iguales a 1/16,5/0,052/0,054.

Ejemplo 2: Matriz TMOS dopada con dihidrazida de ácido adípico y ácido sulfámico (Formulación E2).

Reactivos: Dihidracida de ácido adípico (número CAS 1071-93-8, masa molar = 174,2 g.mol⁻¹, pureza 98 %), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = 152,2 g.mol⁻¹, densidad d = 1.023 mg.cm⁻³), ácido sulfámico (número CAS 5329-14-6, masa molar = 97,1 g.mol⁻¹, pureza grado técnico). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

$$V(\text{TMOS}) = 1.463 \text{ mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.927 \text{ mL}$$

$$\text{dihidrazida de ácido adípico} = 30,2 \text{ g (0,04M)}$$

$$\text{ácido sulfámico} = 17,1 \text{ g (0,04M)}$$

$$V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$$

Procedimiento: 30,2 g de dihidrazida de ácido adípico y 17,1 g de ácido sulfámico se introducen en un frasco de 5.000 ml y se añaden 2.927 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido adípico y el ácido sulfámico. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatzado a 25 °C. Se añaden 1.463 mL de TMOS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatzado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N₂) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 24 H.

En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/ H₂O/dihidrazida de ácido adípico/ácido sulfámico son iguales a 1/16,5/0,017/0,018.

Ejemplo 3: matriz TMOS dopada con dihidrazida de ácido adípico y ácido fosfórico (Formulación E3).

Reactivos: Dihidracida de ácido adípico (número CAS 1071-93-8, masa molar = 174,2 g.mol⁻¹, pureza 98 %), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = 152,2 g.mol⁻¹, densidad d = 1.023 mg.cm⁻³), ácido fosfórico (número CAS 7664-38-2, masa molar = 98 g.mol⁻¹, pureza 85 %). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

$$V(\text{TMOS}) = 1.446 \text{ mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.909 \text{ mL}$$

$$\text{dihidrazida de ácido adípico} = 90,5 \text{ g (0,12M)}$$

$$\text{ácido fosfórico} = 35,52 \text{ mL (0,12M)}$$

$$V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$$

Procedimiento: 90,5 g de dihidrazida de ácido adípico y 35,52 mL de ácido fosfórico se introducen en un frasco de 5.000 mL y se añaden 2.909 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido adípico y el ácido sulfámico. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatzado a 25 °C. Se añaden 1446 mL de TMOS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatzado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N₂) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 24 H.

En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/ H₂O/dihidrazida de ácido adípico/ácido fosfórico son iguales a 1/16,5/0,052/0,054.

Ejemplo 4: Matriz TMOS/MTMS dopada con dihidrazida de ácido adípico y ácido sulfámico (Formulación E4).

Reactivos: Dihidracida de ácido adípico (número CAS 1071-93-8, masa molar = 174,2 g.mol⁻¹, pureza 98 %), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = 152,2 g.mol⁻¹, densidad d = 1.023 mg.cm⁻³), MTMS (Número CAS: 1185- 55-3, Masa molar = 136.22 g.mol⁻¹, densidad d = 0,955 mg.cm⁻³), ácido sulfámico (Número CAS 5329-14-6, masa molar =

97,1 g.mol⁻¹, pureza grado técnico). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

$$V(\text{TMOS}) = 1.028 \text{ mL}$$

$$V(\text{MTMS}) = 423 \text{ mL}$$

$$5 \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 2.939 \text{ mL}$$

$$\text{dihidrazida de ácido adípico} = 90,5 \text{ g (0,12M)}$$

$$\text{ácido sulfámico} = 51,2 \text{ g (0,12M)}$$

$$V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$$

10 **Procedimiento:** 90,5 g de dihidrazida de ácido adípico y 51,2 g de ácido sulfámico se introducen en un frasco de 5.000 mL y se añaden 2.927 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido adípico y el ácido sulfámico. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatzado a 25 °C. Se añaden 1.028 mL de TMOS y 423 mL de MTMS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatzado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N₂) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 24 H.

En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/ H₂O/MTMS/dihidrazida de ácido adípico/ácido sulfámico son iguales a 1/16,5/0,3/0,052/0,054.

20 **Ejemplo 5: Matriz TMOS dopada con dihidrazida de ácido adípico y ácido paratolueno sulfónico (Formulación E5).**

25 **Reactivos:** Dihidracida de ácido adípico (número CAS 1071-93-8, masa molar = 174,2 g.mol⁻¹, pureza 98 %), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = 152,2 g.mol⁻¹, densidad d = 1.023 mg.cm⁻³), ácido paratolueno sulfónico monohidratado (nº CAS 6192-52-5, masa molar = 190,2 g.mol⁻¹, pureza ≥ 98 %). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

$$V(\text{TMOS}) = 1.463 \text{ mL}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.927 \text{ mL}$$

$$\text{dihidrazida de ácido adípico} = 45,25 \text{ g (0,06M)}$$

$$\text{ácido paratolueno sulfónico monohidratado} = 52,9 \text{ g (0,06M)}$$

$$30 \quad V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$$

35 **Procedimiento:** 90,5 g de dihidrazida de ácido adípico y 52,9 g de ácido paratolueno sulfónico monohidratado se introducen en un frasco de 5.000 mL y se añaden 2.927 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido adípico y el ácido paratolueno sulfónico monohidratado. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatzado a 25 °C. Se añaden 1.463 mL de TMOS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatzado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N₂) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 24 H.

40 En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/H₂O/dihidrazida de ácido adípico/ ácido paratolueno sulfónico son iguales a 1/16,5/0,026/0,027.

Ejemplo 6: Matriz TMOS dopada con dihidrazida de ácido tereftálico y ácido sulfámico (Formulación E6).

45 **Reactivos:** Dihidracida de ácido tereftálico (número CAS 136-64-1, masa molar = 194.194 g.mol⁻¹), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = 152,2 g.mol⁻¹, densidad d = 1.023 mg.cm⁻³), ácido sulfámico (Número CAS 5329-14-6, masa molar = 97,1 g.mol⁻¹, pureza grado técnico). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

$$V(\text{TMOS}) = 1.463 \text{ mL}$$

$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.927 \text{ mL}$

dihidrazida tereftálico = 25,58 g (0,03M)

ácido sulfámico = 25,58 g (0,06M)

$V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$

5 **Procedimiento:** 25,58 g de dihidrazida de ácido tereftálico y 25,58 g de ácido sulfámico se introducen en un frasco de 5.000 mL y se añaden 2.927 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido tereftálico y el ácido sulfámico. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatzado a 25 °C. Se añaden 1.463 mL de TMOS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatzado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N_2) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 24 H.

15 En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/ H_2O /dihidrazida de ácido tereftálico/ácido sulfámico son iguales a 1/16,5/0,013/0,027.

Ejemplo 7: Matriz TMOS dopada con dihidrazida de ácido sebácico y ácido sulfámico (Formulación E7).

20 **Reactivos:** Dihidracida de ácido sebácico (número CAS 925-83-7, masa molar = 230,31 g.mol⁻¹), TMOS (número CAS: 681-84-5, masa molar = 152,2 g.mol⁻¹, densidad $d = 1.023 \text{ mg.cm}^{-3}$), ácido sulfámico (Número CAS 5329- 14-6, masa molar = 97,1 g.mol⁻¹, pureza grado técnico). Molde de plástico en nido de abeja con pozos cilíndricos de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad.

$V(\text{TMOS}) = 1.463 \text{ mL}$

$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.927 \text{ mL}$

dihidrazida de ácido sebácico = 30,33 g (0,03M)

ácido sulfámico = 25,58 g (0,06M)

25 $V(\text{total}) = 4.390 \text{ mL}$

30 **Procedimiento:** 30,33 g de dihidrazida de ácido sebácico y 25,58 g de ácido sulfámico se introducen en un frasco de 5.000 mL y se añaden 2.927 mL de agua. La mezcla se agita hasta que se disuelve completamente la dihidrazida de ácido sebácico y el ácido sulfámico. La solución acuosa se introduce en un reactor de doble envoltura de 5 L termostatzado a 25 °C. Se añaden 1.463 mL de TMOS. La mezcla se deja bajo agitación mecánica. Se observa la formación de 2 fases. La mezcla se deja agitar hasta que la mezcla se vuelva homogénea (10 min). La mezcla se vierte en un cajón de PTFE equipado con un molde de nido de abeja. El cajón se coloca en un recinto de secado termostatzado a 40 °C. El cajón se barre con un flujo de nitrógeno (N_2) con un caudal de 10 L/min. El secado se detiene después de uno o varios días.

Los gránulos secos obtenidos son translúcidos. Estos gránulos se recocen a 70 °C durante 24 H.

35 En el presente ejemplo, las proporciones molares de los reactivos son TMOS/ H_2O /dihidrazida de ácido sebácico /ácido sulfámico son iguales a 1/16,5/0,013/0,027.

Medida de la capacidad de captura de las formulaciones E1 a E7.

Los materiales a ensayar han sido expuestos a concentraciones de formaldehído del orden de 400 ppbv a un caudal de 4 l/min. Estas condiciones se obtuvieron con ayuda del banco de generación ETHERA presentado en la Figura 1.

40 El formaldehído se genera en un horno de permeación regulado en temperatura y flujo de nitrógeno. El formaldehído obtenido a contenidos del orden de varios ppmv se diluye perfectamente con aire comprimido seco y otro de aire comprimido húmedo (HR «100 %») con el fin de obtener un flujo de aire calibrado a 400 ppbv de formaldehído y 50 % de humedad. Este flujo de gas se separa en tres y se envía a los globos de muestreo B1, B2 y B3. En las líneas que conducen a B2 y B3 hay cartuchos de prueba que contienen los materiales a estudiar. Por lo tanto, el gas contaminado

45 con formaldehído atraviesa los cartuchos antes de llegar a los globos B2 y B3.

Una o dos veces al día se realiza un muestreo gaseoso en cada uno de los globos para conocer las concentraciones de formaldehído que atraviesan cada uno de ellos. El valor obtenido para B1 nos da la concentración de formaldehído aguas arriba de los cartuchos de prueba, mientras que los valores obtenidos para B2 y B3 nos dan las concentraciones aguas abajo de los cartuchos de prueba. Las concentraciones de formaldehído se determinan mediante el procedimiento del kit Profil'air Dynamic.

Para cada punto de medición se determina la concentración media aguas arriba y aguas abajo de los cartuchos y se convierten estas concentraciones en masa de formaldehído por minuto que llega aguas arriba de los cartuchos y que sale aguas abajo. La diferencia entre estos dos valores permite determinar la masa de formaldehído atrapada por minuto de exposición.

- 5 Para calcular la cantidad de formaldehído atrapado, se supone entre cada punto de medición una evolución lineal de la cantidad atrapada según el tiempo. Se traza la recta correspondiente entre los dos puntos y se determina la ecuación de la misma. A continuación, se integra esta ecuación entre los dos puntos de medición para determinar el área debajo de la derecha y, por lo tanto, la cantidad de formaldehído atrapado entre los dos puntos de medición. La suma de las áreas así determinadas representa la cantidad total de formaldehído atrapada durante la duración del ensayo.
- 10 Para cada material sol-gel poroso obtenido, formulaciones E1 a E7, se ha determinado la capacidad de captura:

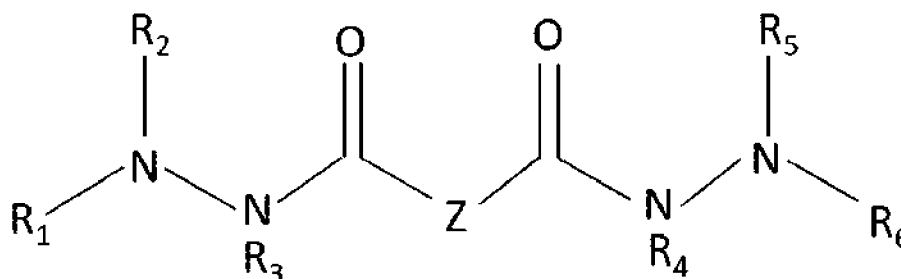
Formulación	Capacidad de captura (mg/g)
E1	11,1
E2	3,2
E3	7,0
E4	6,5
E5	5,3
E6	3,1
E7	7,2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material sol-gel poroso adsorbente que comprende las etapas sucesivas siguientes:

i) preparar una composición acuosa que comprenda al menos

- un precursor sol-gel de tipo alcoxisilano;
- un ácido elegido entre ácido sulfámico, ácido fosfórico, ácido paratolueno sulfónico, ácido parahidroxibenzoico y sus mezclas;
- una molécula sonda de fórmula general (I) o una de sus sales



(I)

con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 que representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo (C1-C6)alquilo, un grupo (C3-C7)cicloalquilo o un grupo alquilo-(C3-C7)cicloalquilo;

donde Z representa un grupo espaciador seleccionado entre un grupo (C1-C16)alquilo, un grupo (C2-C16)alquénilo, un grupo (C2-C16)alquinilo, un grupo (C1-C16)haloalquilo, un grupo arilo, un grupo arilo, un grupo carbociclo y un grupo aril-(C1-C16)alquilo;

ii) dar forma a la composición obtenida en la etapa i) y aplicar un tratamiento térmico a una temperatura superior a 20 °C para que se produzca la reacción de hidrólisis / condensación;

iii) secar el material sol-gel adsorbente obtenido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el precursor de tipo alcoxisilano se elige entre el ortosilicato de tetrametilo (TMOS), el metiltrimetoxisilano (MTMS), el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltrietoxisilano (MTES), el dimetildimetoxisilano y sus mezclas, preferiblemente el ortosilicato de tetrametilo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la molécula sonda o su sal es la dihidrazida del ácido adípico ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$), la dihidrazida del ácido sebácico ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$) o la dihidrazida del ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$).

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición acuosa aplicada en la etapa i) comprende una relación molar precursora de alcoxisilano / molécula sonda comprendida entre 1/0,1 y 1/0,001, preferentemente entre 1/0,08 y 1/0,002, más preferentemente entre 1/0,075 y 1/0,010, y en particular una relación igual a 1/0,05 o 1/0,015.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una etapa iv) de cocción del material sol-gel.

Figura 1

