

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 718**

51 Int. Cl.:

B01D 39/02	(2006.01) B01D 39/08	(2006.01)
B01D 39/04	(2006.01) B01D 39/16	(2006.01)
B01D 39/20	(2006.01) C02F 101/30	(2006.01)
B01J 20/20	(2006.01) C02F 101/36	(2006.01)
B01J 20/26	(2006.01)	
B01J 20/02	(2006.01)	
B01J 20/34	(2006.01)	
C02F 1/28	(2013.01)	
C02F 1/72	(2013.01)	
C02F 1/32	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2020 PCT/US2020/070651**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2021 WO21072446**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2020 E 20873936 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024 EP 4041430**

54 Título: **Material de filtro compuesto reutilizable y métodos de uso del mismo para retirar y destruir contaminantes moleculares del agua**

30 Prioridad:
11.10.2019 US 201962914378 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2025

73 Titular/es:
**COREWATER TECHNOLOGIES INC. (100.00%)
132 Artino St.
Oberlin, OH 44074, US**

72 Inventor/es:
**FLOOD, DENNIS M.;
FLOOD, CODY M.;
BELITSKY, JASON M.;
COOLIDGE, CHAD A. y
FLOOD, DENNIS J.**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 3 014 718 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de filtro compuesto reutilizable y métodos de uso del mismo para retirar y destruir contaminantes moleculares del agua

Antecedentes de la invención5 **Campo de la invención:**

Esta invención se refiere en general al tratamiento de agua por sorción utilizando sorbentes compuestos. Esta invención se refiere más particularmente a la eliminación de contaminantes que contienen flúor o compuestos que contienen flúor. Esta invención también se refiere a la regeneración de sorbentes/filtros. Específicamente, la invención se refiere a la eliminación de contaminantes moleculares del agua junto con su destrucción segura; en particular, la
10 eliminación y destrucción de moléculas de perfluoroalquilos y polifluoroalquilos, entre los que se encuentran las moléculas de cadena larga ($C = 8$) ácido perfluorooctanoico (PFOA) y sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y PFA de cadena corta relacionados ($C \leq 7$) en general.

Descripción de la técnica relacionada

Hay evidencias bien establecidas de que en la actualidad existen varios materiales antropogénicos presentes en el medio ambiente que son persistentes y dañinos para la vida humana (y animal). Las cantidades traza de sustancias moleculares artificiales, como los perfluoroalquilos y los polifluoroalquilos, abreviados colectivamente como PFA, en el agua potable son de especial preocupación. Dos ejemplos de formas de eliminar tales contaminantes moleculares incluyen 1) hacer fluir el agua contaminada a través de un lecho de partículas granulares, cuyas superficies contienen sitios activos para la absorción química y/o la adsorción física (fisisorción); o 2) hacer fluir el agua contaminada a
20 través de una membrana porosa, una malla ultrafina o una red de fibras empaquetadas muy juntas hechas de diversos materiales, todas con sitios activos superficiales para la absorción química y/o la fisisorción. La eficacia de cualquier enfoque depende de la cantidad de sitios activos para capturar y retener las moléculas contaminantes, y esa cantidad a su vez depende de la superficie específica total en contacto con el agua. Una característica importante del material de filtro base es la relación entre la superficie específica y la masa del material o área de la superficie específica, denotada como S_A , generalmente en unidades de m^2/g .

Cuanto mayor sea el área específica de dicho material filtrante compuesto, menor será la frecuencia necesaria para su reemplazo o, si es posible, reactivación. Hay dos formas de lograr áreas específicas altas para partículas granulares: limitar el diámetro (o dimensión máxima) a unas pocas micras o menos si se trata de una partícula sólida, o crear una gran cantidad de poros a escala nanométrica (desde unas pocas décimas de nanómetros hasta unos pocos cientos de nanómetros) en la superficie de cada partícula granular. Un ejemplo de lo primero es una esfera de sílice de unas pocas micras de diámetro en comparación con una esfera de sílice de un milímetro o más de diámetro. (Una esfera de sílice de 1 mm de diámetro, por ejemplo, tiene un área específica de aproximadamente $0,1 m^2/g$ mientras que una esfera de 10 micrones de diámetro tendrá un área específica de aproximadamente $90m^2/g$.) Un ejemplo de esto último es un material de filtro de base poroso.

Aquellos expertos en la técnica de la adsorción de contaminantes moleculares saben que es importante tener una distribución de tamaños de poro en dicho material de filtro de base porosa. En general, la adsorción es más fuerte cuanto más cerca pueden llegar las moléculas contaminantes a la superficie del elemento de filtro de base. En un poro de diámetro pequeño, las moléculas estarán automáticamente más cerca de las paredes del poro, lo que hace que la adsorción sea más fuerte. Se dice que los poros más pequeños y con mayor capacidad de adsorción tienen una energía más alta. Un ejemplo no limitante de un material de filtro de base porosa es el carbón activado granular (GAC). Dependiendo del proceso de activación, el GAC puede tener áreas específicas tan bajas como unas pocas decenas de m^2/g hasta más de $1500m^2/g$. Los sitios de superficie activos están todos esencialmente en las superficies de las paredes laterales internas de los poros en la partícula de GAC. En general, los tamaños de poro se agrupan típicamente en tres amplias clases de tamaños: microporos, que miden menos de dos nanómetros, típicamente en esta aplicación unas pocas décimas de nanómetros a unos pocos nanómetros; macroporos, que miden más de 50 nanómetros, típicamente en esta aplicación unos pocos nanómetros a decenas de nanómetros; y mesoporos, que miden entre 2 y 50 nanómetros inclusive, típicamente en esta aplicación decenas de nanómetros a cientos de nanómetros. Los poros de mayor energía son los microporos en una partícula de GAC. Los mesoporos se describen en la técnica como vías para que las moléculas alcancen los poros más pequeños y, por lo tanto, se espera que proporcionen una contribución menor a la capacidad de adsorción del GAC que los micro y macroporos. Algunos documentos relevantes son WANG HUAIYUAN ET AL: "A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, [En línea] vol. 3, núm. 1, 1 de enero de 2015 (01-01-2015), páginas 266-273; LI HUI ET AL: "Preparation of silver-nanoparticle-loaded magnetic biochar/poly(dopamine) composite as catalyst for reduction of organic dyes", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, INC, EE. UU., vol. 555, 5 de agosto de 2019 (05-08-2019), páginas 460-469; US 2010/176044 A1, US 2018/214851 A1 y US 5 182 030 A.

Aunque un enfoque común para tratar el agua potable que contiene contaminantes moleculares como los PFA es un lecho de GAC, una dificultad con este enfoque es que una vez que el GAC se satura con, por ejemplo, moléculas de

PFA, el propio GAC se convierte en un material peligroso y debe tratarse como corresponde. En la actualidad, existen dos formas generales de manejar los materiales de carbón activado granulares saturados con PFA: 1) desechar el GAC usado como material peligroso de modo que los contaminantes no puedan escapar de él y volver al medio ambiente; o 2) extraer el contaminante del GAC e incinerar el contaminante a temperaturas muy altas. Típicamente, tales temperaturas se aproximan a 1000 °C. Evidencia reciente indica claramente que se deben tomar precauciones extremas para evitar cualquier liberación de contaminantes de PFA transportados por el aire al medio ambiente durante el proceso de incineración. Es claramente deseable un medio de filtración que haya sido diseñado específicamente para eliminar la necesidad de medidas de tratamiento severas, como hornos a 1000 °C.

Breve resumen de la invención

La presente invención es un material de filtro compuesto reutilizable y un método para obtenerlo que puede hacerse a partir de una variedad de materiales de filtro base utilizando procesos simples en condiciones suaves. Los materiales de filtro base adecuados incluyen partículas granulares sólidas, partículas granulares porosas, membranas porosas, mallas y fibras sólidas o porosas agrupadas en redes. En general, un material de filtro de alto rendimiento tendrá una gran área de superficie específica con una gran cantidad de sitios de superficie activos. Una mejora de tal material de filtro hará que el material de filtro se trate previamente de tal manera que una vez que se haya producido la adsorción del contaminante, un proceso de tratamiento posterior a la adsorción gaseosa, basado en solución o una combinación de los mismos hará que el contaminante se libere del material de filtro al efluente de tratamiento. El efluente de tratamiento puede dirigirse a continuación a un contenedor adecuado donde puede procesarse adicionalmente para destruir los contaminantes, lo que permite la descarga segura del efluente ahora libre de contaminantes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una representación en sección transversal bidimensional de una porción de una partícula tridimensional (1) de carbón activado granular, que muestra las aberturas (2) de una matriz ideal de los poros creados por el proceso de activación. La superficie de la partícula tridimensional (1) con poros (2) se recubre a continuación con polidopamina (PDA) (3) que se funcionaliza para mejorar su capacidad de quelación de metales. Se coloca una película de hierro (4) sobre la PDA funcionalizada, después de lo cual se deposita una película de octadecilamina (ODA) (5). Los túneles más pequeños son microporos y las aberturas más grandes son mesoporos que conducen a microporos. El dibujo no está a escala.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de las etapas necesarias para eliminar contaminantes del agua utilizando el material de filtro compuesto.

Descripción detallada de la invención

Todas las realizaciones de la invención capturarán un amplio rango de contaminantes moleculares del agua potable en un amplio rango de concentraciones. Como ejemplo no limitativo, el rango de concentración anticipado para dichas moléculas de PFA se extiende desde unos pocos nanogramos por litro hasta unos pocos microgramos por litro. Nuevamente, sin implicar ninguna limitación, el objetivo de los párrafos restantes de esta sección será la eliminación de moléculas de PFA del agua potable en el rango de concentración citado. Dos ejemplos prominentes de dichas moléculas de PFA son el ácido perfluorooctanoico (PFOA) y el sulfonato de perfluorooctano (PFOS). Sin implicar ninguna limitación en cuanto a la elección o configuración del material de filtro base (es decir, pretratamiento), al menos una realización de un material de filtro base es carbón activado granular. Los anchos de poro del GAC pretratado pueden variar desde unas pocas décimas de nanómetros (nm) hasta más de 100 nm. Una primera etapa del proceso deposita un recubrimiento delgado de un material adhesivo sobre al menos una porción de una partícula de GAC; una segunda etapa mejora la capacidad quelante del material adhesivo; una tercera etapa deposita un recubrimiento fino de metal que está al menos parcialmente oxidado sobre al menos una porción del material adhesivo funcionalizado; y una cuarta etapa deposita un recubrimiento hidrófobo sobre al menos una porción del recubrimiento de metal oxidado. Todos los recubrimientos se depositan en procesos simples a temperatura ambiente (o casi ambiente).

Dado que la presente invención incluye la adición de recubrimientos a las superficies de los poros que pueden cerrar los microporos más pequeños, es importante tener al menos algunos macroporos que, en el peor de los casos, terminen como microporos después de todos los procesos de recubrimiento. Los procesos de recubrimiento también pueden hacer que algunos mesoporos terminen como microporos, así como algunos macroporos que, si son lo suficientemente pequeños, también contribuirán a la adsorción general.

Según la invención, dicho recubrimiento de material adhesivo funcionalizado directamente sobre la superficie del GAC está comprendido por una capa de polidopamina (PDA) funcionalizada. El espesor de la capa de PDA funcionalizada está en el rango de aproximadamente unas pocas decenas de nanómetros a aproximadamente 5 nm. La segunda capa es una película delgada de hierro depositada sobre al menos una porción de la capa de PDA funcionalizada. La película de hierro puede o no ser continua sobre toda la superficie del GAC, y tendrá un espesor en el rango de una monocapa a aproximadamente 5 nm. Al menos una porción de dicha película de hierro está al menos parcialmente oxidada. Una tercera capa está comprendida por un material hidrófobo que cubre total o parcialmente la superficie de la película de hierro parcialmente oxidada y potencialmente una porción de cualquiera de los siguientes, si está presente: la película de hierro no oxidado, el recubrimiento de PDA funcionalizado, el recubrimiento de PDA tal como

se deposita y el sustrato de GAC sin recubrimiento.

Otros metales de transición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de tierras raras y todos los demás metales de los Grupos 13, 14 y 15 de la tabla periódica de elementos, y sus óxidos, si los hay, pueden usarse junto con el hierro.

5 Todas las realizaciones de la presente invención absorberán por fisiorción moléculas contaminantes en agua en un amplio rango de concentraciones. Los procesos de fisiorción (es decir, adsorción no química) están controlados por fuerzas hidrofóbicas, electrostáticas o dispersivas entre las moléculas contaminantes y cualquier material de filtro dado. La adsorción de moléculas de PFA del agua por superficies con carga superficial cercana a cero pero ligeramente negativa se producirá en gran medida por fuerzas hidrofóbicas. De manera similar, si la superficie es
10 cercana a cero pero ligeramente positiva neta, la adsorción puede ser una combinación de fuerzas hidrofóbicas y electrostáticas débiles. Se acepta generalmente que las fuerzas hidrofóbicas dominarán la fisiorción de moléculas hidrofóbicas sobre superficies hidrofóbicas.

En una realización del proceso de eliminación, una vez que las partículas de GAC compuestas se han saturado con el o los adsorbatos de PFA, se pueden colocar en una solución diseñada para liberar dichas moléculas de adsorbato de PFA de las partículas de GAC compuestas. Cuando se liberan en la solución de tratamiento, las moléculas de adsorbato de PFA se pueden llevar con el efluente y las partículas de sustrato adsorbente se pueden conservar para su reutilización. En una realización de la presente invención, la partícula de sustrato enjuagada se puede devolver a su superficie original sin recubrimiento. En otra realización, la partícula de sustrato enjuagada puede contener un recubrimiento de material adhesivo a base de catecol sobre su superficie. En otra realización más de la invención, la
20 partícula de sustrato enjuagada puede contener tanto un recubrimiento del material adhesivo de PDA como un recubrimiento de metal parcialmente oxidado sobre el recubrimiento adhesivo de PDA. Según la invención, la partícula de sustrato de GAC enjuagada contiene un recubrimiento de material adhesivo, un recubrimiento de metal, un recubrimiento de metal parcialmente oxidado y un recubrimiento de material hidrófobo. Una vez enjuagadas y liberadas del recubrimiento hidrofóbico y de las moléculas contaminantes, las partículas de sustrato de GAC pueden volver a procesarse según sea necesario para restaurar el material a su configuración previa a la adsorción y reutilizarse.
25

El efluente contaminado del proceso de filtrado y enjuague puede ser tratado utilizando uno de varios procesos fotocatalíticos bien conocidos. Sin limitación, pero a modo de ilustración, el efluente del proceso de enjuague que contiene el adsorbato de PFA puede ser mezclado con un volumen de partículas fotocatalíticas a escala nanométrica que comprenden uno o más óxidos metálicos que promoverán la destrucción fotocatalítica de las moléculas de adsorbato de PFA. Las nanopartículas catalíticas pueden tener una dimensión máxima en el intervalo de aproximadamente 5 nm a 500 nm. La longitud de onda de la luz que promueve la destrucción fotocatalítica del contaminante de PFA puede estar en el rango de aproximadamente 650 nm a aproximadamente 100 nm, dependiendo de la banda prohibida de electrones de la partícula fotocatalítica. Una vez que se completa la destrucción del contaminante, las partículas fotocatalíticas pueden ser recuperadas por cualquier medio adecuado (filtración, centrifugación, etc.) y el efluente puede ser extraído para su eliminación.
30
35

El método para fabricar el material de filtro compuesto reutilizable que es objeto de esta invención comprende una serie de procedimientos secuenciales, cuyos detalles se proporcionan a continuación. Según la invención, los procedimientos descritos aquí se aplican a partículas de GAC. El procedimiento 1 proporciona etapas de proceso para la preparación de partículas de carbón activado granular comerciales para los procedimientos posteriores descritos a continuación. Los procedimientos 2 y 3 proporcionan dos conjuntos alternativos de etapas de proceso para depositar un recubrimiento de material adhesivo sobre el GAC. El material adhesivo es polidopamina (PDA). El procedimiento 4 proporciona etapas de proceso para modificar (es decir, funcionalizar) la película de PDA para crear subunidades de dihidroxiindol (DHI) en su superficie para aumentar su capacidad de quelación de metales. El procedimiento 5 proporciona etapas de proceso para recubrir la superficie de PDA funcionalizada con al menos una película de hierro parcialmente oxidada. El procedimiento 6 proporciona etapas de proceso para aplicar un recubrimiento hidrófobo de octadecilamina (ODA) al recubrimiento de metal al menos parcialmente oxidado como una capa final sobre la partícula de GAC. El recubrimiento ODA no es limitativo de otros recubrimientos hidrófobos que pueden usarse con otras etapas de proceso adecuadas no incluidas aquí.
40
45

Todos los procedimientos, a menos que se indique lo contrario, se llevan a cabo a temperatura ambiente.

50 A modo de ejemplo y no de limitación, una vez que las partículas de GAC funcionalizadas compuestas han adsorbido una masa predeterminada de moléculas de PFA, las moléculas de PFA adsorbidas pueden eliminarse del GAC eliminando la capa hidrófoba como se describe en el Procedimiento 7. Si se desea, la película de hierro puede eliminarse posteriormente de la partícula siguiendo las etapas del proceso del Procedimiento 8. El efluente resultante puede agregarse al efluente de enjuague del Procedimiento 7. Las moléculas de PFA contenidas en el efluente de los procedimientos de enjuague a continuación se desnaturalizan o destruyen aplicando las etapas del proceso proporcionadas en el Procedimiento 9.
55

La capacidad de adsorción de partículas, así como la cantidad total de moléculas de PFA adsorbidas en un conjunto dado de condiciones, se puede determinar siguiendo las etapas del proceso proporcionadas en el Procedimiento 10.

Las partículas, los procedimientos para su obtención y uso, y los contaminantes descritos como objetivos de adsorción son ilustrativos y no limitativos. Las personas con experiencia en la técnica de deposición de materiales sobre superficies y su eliminación conocerán alternativas a la técnica descrita aquí.

5 **Procedimiento 1: Clasificación y limpieza de partículas de carbón activado granular de base vegetal o coque tal como se reciben**

Materiales utilizados:

- Partículas de carbón activado granulares (CAG) con una superficie específica superior a 900 m²/g
- 150 ml-300 ml de agua desionizada (DI)
- Gas nitrógeno

10 **Etapas del proceso:**

- Pesar entre 10 y 20 g de partículas tal como se recibieron.
- A modo de ilustración y para una realización particular, tamizar y conservar solo el GAC de 2,36 mm (tamiz n° 8) a 2,8 mm (tamiz n° 7).
- Retirar el polvo con aire presurizado.

15 **Etapas del proceso:**

- Enjuagar las partículas con 150 ml a 300 ml de agua DI.
- Secar con una corriente de gas nitrógeno a baja presión.
- Hornear durante la noche a 125°C.

Procedimiento 2: Deposición en solución básica (pH = 8,5) de un recubrimiento fino de material adhesivo a base de catecol sobre partículas de carbón activado granulares

20 **Materiales utilizados:**

- 2 g de GAC clasificado y limpiado según el Procedimiento 1 anterior
- 250 ml de Base Tris de pH 8,5
- 0,4 g de hidrocloreuro de dopamina

Etapas del proceso:

- ## 25 **Etapas del proceso:**
- Combinar 2 g de partículas con 250 ml de Tris y 0,4 g de dopamina en un matraz Erlenmeyer de 1000 ml.
 - Airear y agitar a 125 rpm durante 2 horas.
 - Enjuagar con 100 ml de agua DI.
 - Secar la muestra durante 16-24 horas a 70°C.
 - Volver a pesar.

30 **Procedimiento 3: Deposición de material adhesivo a base de catecol con base ácida sobre partículas de carbón activado granulares**

Materiales utilizados:

- 1 g de GAC clasificado y limpio según el Procedimiento 1 anterior
- 250 ml de solución tampón McIlvaine a pH 5
- 0,4 g de hidrocloreuro de dopamina
- 0,01 g de peryodato de sodio

Etapas del proceso:

- Combinar 1 g de GAC con 250 ml de tampón McIlvaine y 0,4 g de dopamina en un matraz Erlenmeyer de 1000 ml.
 - Añadir peryodato de sodio, dar vueltas, airear y agitar a 125 rpm durante 2 horas.
- 5
- Enjuagar las partículas con aproximadamente 40 ml de agua DI.
 - Agitar a 250 rpm en 150 ml de agua DI durante 60 minutos.
 - Enjuagar las partículas con 100 ml de agua DI.
 - Secar la muestra durante 16-24 horas a 70°C.
 - Volver a pesar.

10 **Procedimiento 4: Funcionalización de la capa de PDA sobre una partícula de sustrato de GAC para crear subunidades de dihidroxiindol (DHI) en la superficie de PDA**

Materiales utilizados:

- 33,29 g de CaCl₂
 - 6,05 g de tampón Tris
- 15
- 1L de H₂O DI
 - Partículas de 1 g con recubrimiento de polidopamina
 - HCl

Etapas del proceso:

- Preparar CaCl₂ y solución Tris combinando 33,29 g de CaCl₂ y 6,05 g de Tris en 1L de H₂O DI.
- 20
- Ajustar el pH a 9,5.
 - Combinar en una proporción de 1 g de partículas por 100 ml de solución de procesamiento.
 - Burbujear aire a través de la solución durante 4 horas y mezclar con la barra agitadora.
 - Retirar las partículas de la solución y enjuagar con 200 ml de H₂O DI.
 - Incubar las partículas en HCl a pH 2,5 durante 15 minutos.
- 25
- Retirar las partículas de la solución y enjuagar con 200 ml de H₂O DI.

Procedimiento 5: Proceso de depósito de una película de hierro al menos parcialmente oxidada sobre la capa de PDA funcionalizada sobre una partícula de sustrato de GAC - cloruro ferroso

Materiales utilizados:

- 0,01 g de FeCl₂
- 30
- 5g PDA@GAC
 - 1 ml de NaClO
 - HCl
 - NaOH
 - Mesa vibratoria
- 35
- Medidor de pH

Etapas del proceso:

- Combinar FeCl_2 con 25 ml de agua DI con hasta 5 g de PDA@GAC por 25 ml en un matraz de 50 ml.
 - Agitar durante 2 horas a >160 rpm.
 - Después de 2 horas, insertar el medidor de pH y tomar la lectura.
- 5
- Añadir 1 ml de NaClO.
 - Una vez estabilizado, ajustar el pH con solución de NaOH (o HCl si es necesario) hasta un pH aproximado de 5,0.
 - Continuar agitando.
 - Repetir las etapas 2 a 6 tres veces más (se utilizaron 4 ml de NaClO en total).
 - Enjuagar dos veces con 200 ml de H_2O DI.
- 10
- Secar durante un mínimo de 4 horas a 80°C antes de utilizar las partículas terminadas.

Procedimiento 6: Proceso de depósito de una fina capa de octadecilamina (ODA) sobre la capa de óxido metálico sobre la capa adhesiva a base de catecol sobre Al_2O_3 o sustratos de partículas porosas GAC - cloroformo

Materiales utilizados:

- 15
- 100 ml de cloroformo
 - 0,4 g de octadecilamina
 - 1,0 g de partículas compuestas para recubrimiento

Etapas del proceso:

- Añadir 100 ml de cloroformo al vaso de precipitados apropiado.
- 20
- Añadir 0,4 g de octadecilamina al cloroformo.
 - Añadir 1,0 g de partículas compuestas que se van a recubrir.
 - Agitar la mezcla durante la franja de tiempo deseada (5 minutos - 2 horas).
 - Utilizar malla de acero inoxidable para separar las partículas por filtración.
 - Partículas secas, no superar los 60°C .

25 **Procedimiento 7: Eliminación posterior a la adsorción de la capa de octadecilamina (ODA) que contiene moléculas de PFA**

Materiales utilizados:

- 100 ml de agua H_2O DI
 - Hasta 5 g de partículas contaminadas
- 30
- Placa caliente

Etapas del proceso:

- Añadir H_2O DI a un vaso medidor y calentar a 80°C en una placa calefactora.
 - Añadir las partículas contaminadas al vaso de precipitados y cubrir.
 - Calentar hasta 1 día.
- 35
- Colar partículas de la solución de desecho.
 - Ensayar la solución de desechos para determinar el contenido de PFA según la Circular 537.1 de la EPA.

Procedimiento 8: Disolución del hierro previamente depositado de las partículas adsorbentes después de la eliminación de ODA/PFA

Materiales utilizados:

- 0,5 g de partículas GAC completas retenidas del Procedimiento 6
- 5 • 50 ml de ácido nítrico al 5 %

Etapas del proceso: *Importante: realizar todos los trabajos en la campana extractora de humos.*

- Colocar 0,5 g de las partículas adsorbentes previamente preparadas en 50 ml de ácido nítrico al 5% precalentado a 70 °C.
- Vibrar en una mesa vibratoria a 125-400 rpm durante 15 minutos.
- 10 • Eliminar las partículas de GAC de la solución filtrándolas a través de un filtro Nalgene.
- Ensayar el filtrado para determinar la concentración de hierro.
- Enjuagar las partículas y guardar el efluente para su análisis.
- Ensayar la solución de desechos para determinar el contenido de PFA según la Circular 537.1 de la EPA.
- 15 • ensayar el efluente de enjuague para determinar el contenido de hierro utilizando cualquier técnica estándar conveniente, como un espectrómetro de adsorción atómica.

Procedimiento 9: Destrucción fotocatalítica de PFOS y PFOA y compuestos PFA relacionados utilizando nanopartículas de óxido metálico combinadas

Materiales necesarios:

- 20 • 0,1 g de nanopartículas compuestas de $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ con una dimensión máxima promedio aproximada en el rango de 20 nm a 60 nm
- Cámara de reacción fotocatalítica resistente a los ácidos con una capacidad de volumen total de 350 ml.
- Fuente de luz UV-C con recubrimiento de tubo de cuarzo (6 W, 120 V)
- 300 ml de efluente filtrado y de enjuague de los Procedimientos 7 y 8
- Mesa vibratoria mini-orbital

25 **Etapas del proceso.**

- Verter 300 ml de efluente de enjuague en la cámara de reacción.
- Añadir 0,1 g de nanopartículas secas compuestas a la cámara.
- Sellar la cámara y colocarla en una mesa vibratoria a 200-450 rpm.
- Encender la luz UV y dejar que la reacción continúe durante al menos 24 horas.
- 30 • Retirar la solución de la cámara de reacción.
- Dejar que la solución se asiente, a continuación se decante la mayor cantidad de líquido posible para realizar el ensayo de PFA sin verter ninguna nanopartícula. Si se desea, centrifugar la solución para lograr la máxima retención de nanopartículas.

35 **Procedimiento 10: Destrucción fotocatalítica de PFOA y PFOS y compuestos PFA relacionados utilizando nanopartículas de óxido único**

Materiales necesarios:

- 0,1 g de nanopartículas de TiO_2 con una dimensión máxima promedio aproximada en el rango de 5 nm a 60 nm
- Cámara de reacción fotocatalítica resistente a los ácidos con una capacidad de volumen total de 350 ml.

ES 3 014 718 T3

- Fuente de luz UV-C con recubrimiento de tubo de cuarzo (6 W, 120 V)
- 300 ml de efluente filtrado y de enjuague de los Procedimientos 7 y 8
- Mesa vibratoria mini-orbital

Etapas del proceso:

- 5
- Verter 300 ml de filtrado y enjuagar el efluente en la cámara de reacción.
 - Agregar 0,1 g de nanopartículas secas a la cámara.
 - Sellar la cámara y colocarla en una mesa vibratoria a 200-450 rpm.
 - Encender la luz ultravioleta y dejar que la reacción continúe durante al menos 24 horas.
 - Retirar la solución de la cámara de reacción.
- 10
- Decantar la mayor cantidad posible de líquido para el ensayo de PFA sin verter ninguna nanopartícula. Si se desea, centrifugar la solución para lograr la máxima retención de nanopartículas.

Las partículas adsorbentes enjuagadas y separadas, ahora libres de contaminantes obtenidas de los Procedimientos 7 y 8 se pueden volver a funcionalizar aplicando el proceso adecuado o la combinación de procesos descritos en los Procedimientos 1 a 6.

- 15
- Una vez producida cualquiera de las realizaciones de la presente invención, se pueden ensayar sus capacidades de adsorción utilizando el Procedimiento 11 a continuación.

Procedimiento 11: Ensayo del material de filtro compuesto para la adsorción de PFOS y PFOA

Materiales necesarios:

- Varios gramos de material de filtro compuesto preparado
- 20
- Cantidades preparadas de agua DI que contienen concentraciones específicas de PFOS y PFOA en el rango de aproximadamente 1 ppb cada uno a aproximadamente 100 ppb cada uno

Etapas del proceso:

- Añadir material de filtro compuesto en cantidades que oscilan de 1 g a 10 g a cada uno de varios matraces Erlenmeyer que contengan al menos 100 ml del agua DI contaminada preparada.
- 25
- Colocar los matraces en una mesa vibratoria orbital durante 24 horas a una velocidad suficiente para promover la mezcla del material del filtro compuesto y los contaminantes.
 - Decantar líquidos y analizarlos siguiendo los procedimientos de ensayo de la Circular 537.1 de la EPA para PFA.

30

Todas las realizaciones de la presente invención formadas usando los procedimientos anteriores o similares son adecuadas para adsorber moléculas de PFA contaminantes del agua. La adsorción se puede lograr 1) colocando el material de filtro compuesto en un lecho de filtro estacionario y permitiendo que el agua contaminada fluya a través del lecho; o 2) mezclando el material de filtro compuesto directamente con el agua contaminada durante un tiempo preestablecido, después del cual el material de filtro compuesto se separa del agua mediante, por ejemplo, centrifugado, cribado simple u otro proceso adecuado.

35

A modo de ilustración, pero no de limitación, los resultados del ensayo de la capacidad de adsorción de al menos una muestra de partícula(s) de GAC compuesta(s) descrita(s) en la presente invención son los siguientes: la capacidad para adsorber PFOA: 2,99 mg/g y adsorber PFOS: 2,43 mg/g. A efectos de comparación, los resultados del ensayo de GAC en bruto del mismo lote de material después de pasar por el procedimiento 1 son los siguientes: PFOA: 2,86 mg/g; PFOS: 2,30 mg/g. Los resultados muestran que las partículas que incorporan la presente invención son tan eficaces como las partículas en bruto para adsorber PFA. La diferencia significativa es que las moléculas de PFA adsorbidas por las partículas de GAC en bruto solo se pueden eliminar utilizando condiciones duras, mientras que la presente invención permite dicha eliminación mediante procesos simples en condiciones suaves.

40

45

En una realización de la presente invención, las moléculas de PFA se eliminan de las partículas de GAC compuestas aplicando los procesos descritos en el Procedimiento 7 a las partículas de GAC compuestas utilizadas en un ensayo de adsorción típico descrita anteriormente. Se determinó que la cantidad de PFOA adsorbida de 50 ml de agua contaminada por 0,5 g de artículos de GAC compuesto utilizando el Procedimiento 11 era 14 ± 1.5 microgramos. La cantidad de PFOA recuperada en 50 ml de agua inicialmente limpia utilizando el Procedimiento 7 se determinó según

ES 3 014 718 T3

la Circular 537.1 de la EPA que era $12 \pm 0,8$ microgramos, lo que concuerda con la cantidad inicialmente adsorbida dentro del error experimental observado.

REIVINDICACIONES

1. Un material de filtro compuesto para eliminar contaminantes del agua, en donde dicho material de filtro compuesto está formado por un material de filtro base con un área específica; y
- 5 en donde dicha área específica de dicho material de filtro base está al menos parcialmente recubierta con una capa fina de polidopamina, PDA (3); y
- en donde dicho material de filtro base comprende carbón activado granular (GAC) y
- en donde dicha capa delgada de polidopamina, PDA (3), está al menos parcialmente recubierta con una capa delgada de metal, comprendiendo la capa delgada de metal hierro (4); y
- 10 en donde dicha capa delgada de metal está al menos parcialmente oxidada, comprendiendo así hierro al menos parcialmente oxidado; y
- en donde dicha capa delgada de metal parcialmente oxidado está al menos parcialmente recubierta con una capa delgada de octadecilamina, ODA (5).
2. El material de filtro compuesto según la reivindicación 1, en donde dicho material de filtro base comprende una partícula granular porosa.
- 15 3. El material de filtro compuesto según la reivindicación 2, en donde dicha partícula granular porosa es microporosa.
4. El material de filtro compuesto según la reivindicación 2, en donde dicha partícula granular porosa es macroporosa.
5. El material de filtro compuesto según la reivindicación 2, en donde dicha partícula granular porosa es mesoporosa.
6. El material de filtro compuesto según la reivindicación 2, en donde dicha partícula granular porosa contiene cantidades variadas de los tres tipos de porosidad.
- 20 7. Un método para eliminar y desechar contaminantes de sustancias de perfluoro- y polifluoroalquilo, PFAS del agua, comprendiendo los etapas de dicho método:
- colocar una cantidad del material de filtro compuesto de la reivindicación 1 en agua contaminada y dejar dicho material de filtro compuesto en la mezcla de dicho agua contaminada y dicho material de filtro compuesto durante un período de tiempo; y
- 25 retirar dicho material de filtro compuesto de dicha mezcla; y
- colocar dicho material de filtro compuesto en agua limpia preparando una segunda mezcla, calentar dicha segunda mezcla y mantener dicha segunda mezcla a una temperatura elevada durante aproximadamente 1 día; y
- retirar dicho material de filtro compuesto de dicha segunda mezcla, dejando un efluente; y
- 30 colocar y sellar dicho efluente de la segunda mezcla en una cámara de reacción fotocatalítica con una fuente de luz UV y ya sea de nanopartículas de dióxido de titanio@óxido férrico o nanopartículas de dióxido de titanio; y
- provocar que dicha luz UV se encienda y que dicha cámara de reacción fotocatalítica se agite a 250 a 400 RPM durante al menos 24 horas; y
- colocar dicho material de filtro compuesto recuperado en un medio de almacenamiento apropiado para su futuro reprocesamiento según sea necesario.

35

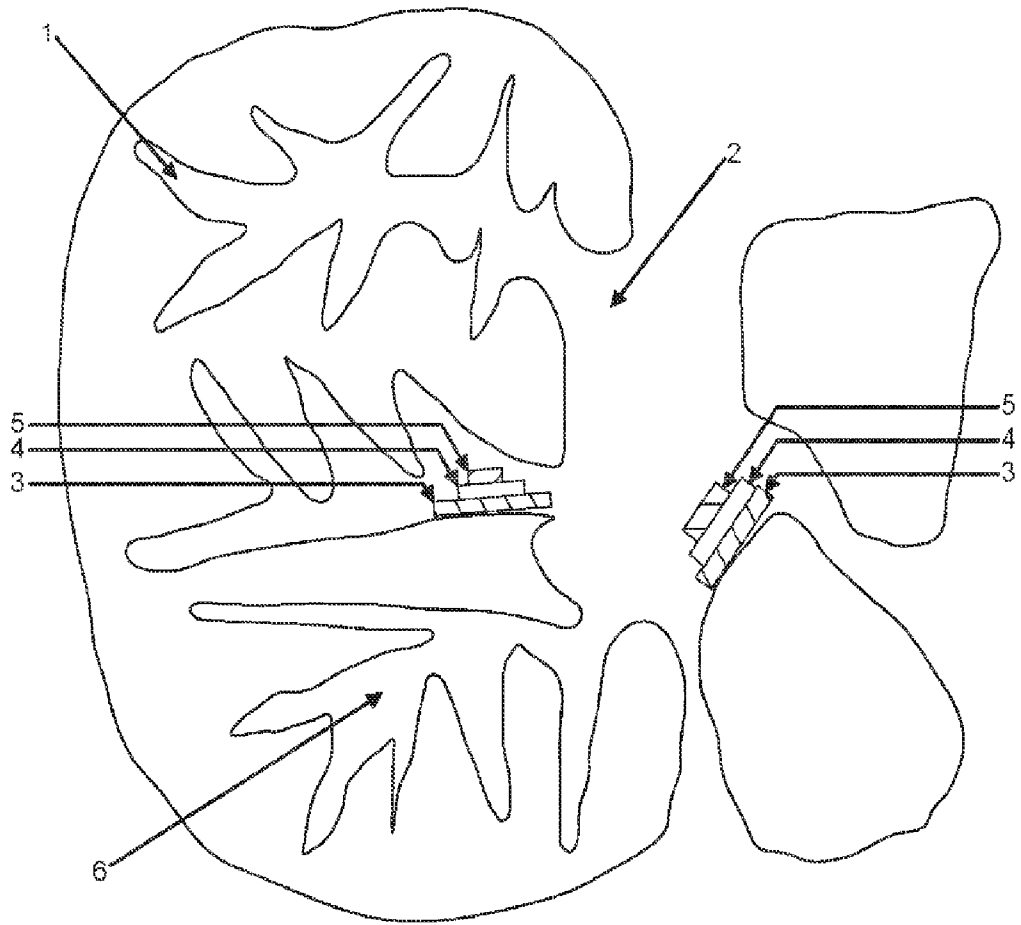


FIGURA 1

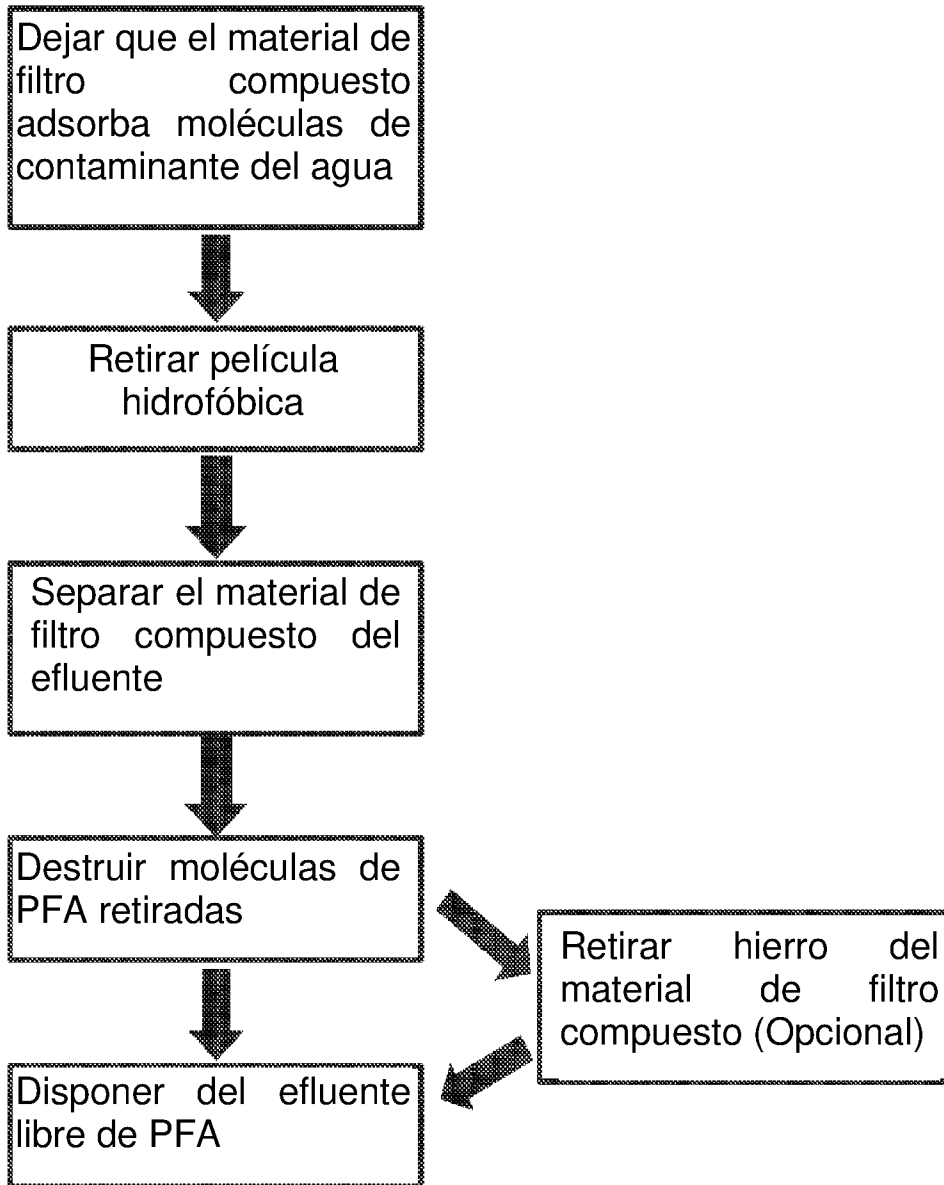


FIGURA 2