

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 807**

21 Número de solicitud: 201530882

51 Int. Cl.:

**C04B 38/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**22.06.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.01.2017**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
C/ Serrano, 117  
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**LACORTE BRUGUERA, Silvia;  
FRANQUET GRIELL, Helena;  
SILVA TREVIÑO, Jorge y  
ORERA CLEMENTE, Victor Manuel**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **MUESTREADOR CERÁMICO PASIVO PARA LA MEDIDA DE CONTAMINACIÓN EN AGUAS**

57 Resumen:

Muestreador cerámico pasivo para la medida de contaminación en aguas.

La presente invención se refiere a un muestreador cerámico pasivo para la medida de contaminación en aguas que comprende una carcasa de cerámica porosa y un relleno de material adsorbente.

La carcasa presenta una estructura de poro que permite combinar rigidez mecánica con una buena permeación de las disoluciones y retención del relleno de material adsorbente.

Constituye otro objeto de la invención el procedimiento de fabricación del muestreador, así como el uso del mismo para la detección de contaminantes tales como pesticidas, citostáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos o plastificantes.

ES 2 597 807 A2

**MUESTREADOR CERÁMICO PASIVO PARA LA MEDIDA DE CONTAMINACIÓN EN  
AGUAS**

**DESCRIPCIÓN**

5

**OBJETO DE LA INVENCION**

Constituye el objeto de la presente invención un muestreador cerámico pasivo para la  
medida de contaminación en aguas que comprende una carcasa de cerámica porosa y un  
10 relleno de material adsorbente.

La carcasa presenta una estructura de poro que permite combinar rigidez mecánica con una  
buena permeación de las disoluciones y retención del relleno de material adsorbente.

15 **ESTADO DE LA TECNICA**

Los muestreadores pasivos son sistemas que permiten la preconcentración de los  
contaminantes disueltos en agua y tienen como objetivo determinar la calidad química de las  
aguas.

20

El muestreo pasivo es la recogida integrada de una muestra durante un periodo determinado  
mediante el flujo libre de contaminantes en el medio hacia el sistema receptor, que depende  
del dispositivo de muestreo. El movimiento de los analitos se realiza gracias a las diferencias  
entre los potenciales químicos fuera y dentro del muestreador hasta el estado de equilibrio o  
25 hasta el final del muestreo. El muestreo pasivo para los contaminantes orgánicos en el  
medio acuático se ha descrito con anterioridad [Gorecki et al.,(2002), Trends Anal. Chem.  
21:276-291]. El sistema se basa en la sorción de los contaminantes sobre una fase  
receptora, y su rendimiento depende de la polaridad y solubilidad de los contaminantes y del  
tipo de agua a monitorizar.

30

Los muestreadores pasivos se aplican básicamente para el control de contaminantes en  
aguas superficiales y subterráneas con el fin de obtener una información integrada con el  
tiempo o en zonas de difícil acceso donde es complicado recoger o bombear agua.

35

Hay una gran variedad de muestreadores pasivos:

- 5 - **Membranas de diálisis:** estos captadores pasivos fueron los primeros en ser utilizados y son particularmente útiles para la vigilancia de metales. Permiten la migración de los metales desde el agua a la fase receptora hidrófoba (en general hexano) a través de una membrana de diálisis. El principal problema de estos dispositivos es que la membrana de diálisis es hidrófila lo que limita la difusión de los compuestos más hidrofóbicos.
- 10 - **Discos Empore®:** se han utilizado hasta ahora como una técnica de extracción, pero debido a su alta relación de superficie a volumen, se pueden utilizar como un dispositivo de muestreo en el campo. La fase más utilizada es C18 pero otras fases están disponibles comercialmente.
- 15 - **Dosímetros de cerámica:** son cilindros cerámicos rellenos de un adsorbente capaces de retener diferentes familias de contaminantes orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), benceno, tolueno, etilbenceno o xileno (BTEX) o hidrocarburos clorados en las aguas subterráneas [Bopp et al. (2005), J. Chromatogr A 1072:137-147].
- 20 - **Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS):** Permite la estimación de la exposición acumulativa de contaminantes orgánicos persistentes y las concentraciones medias durante un periodo de tiempo de exposición. Permite la monitorización de un gran abanico de contaminantes, entre otros, para controlar los compuestos estrogénicos en aguas de río. [Mazzella, N. et al. (2010), Environmental Science and Technology 44 (5): 1713–1719].
- 25 - **Dispositivos de membrana semipermeable (SPMD):** se utiliza una membrana hidrófoba (normalmente polietileno) con una fase específica hidrofóbica que permite retener los contaminantes apolares presentes en el medio. Se trata de membranas tubulares de polietileno que contienen un film de lípidos, tal como la trioleína, que es capaz de acumular los contaminantes orgánicos presentes en el agua. Los SPMD se pueden estandarizar y utilizar durante largos periodos, pueden detectar concentraciones muy bajas de contaminantes orgánicos y mimetizar la concentración de contaminantes que se acumulan en los organismos. Las SPME han sido quizás los dispositivos más utilizados para la determinación de contaminantes orgánicos en muestras ambientales. Sin embargo, no permite la detección de compuestos polares ya que las membranas son impermeables para
- 30
- 35

estos compuestos o la acumulación es termodinámicamente no favorable debido a la poca afinidad de la fase receptora para estos contaminantes.

5 - **Diffusive gradients in thin-films (DGT)**: este sistema permite la difusión del analito a través de un filtro de membrana y una capa de gel antes de ser retenido en la fase receptora. La acumulación se basa en un gradiente de concentración y por tanto se trata de un muestreador dinámico que depende de un flujo que es proporcional a una concentración. Sin embargo, el grueso de la capa de gel difusivo controla la transferencia de masa de los contaminantes, de manera que a la práctica el "*sampling rate*" es relativamente  
10 independiente del flujo de agua [Chen et al.(2013), Environmental Science and Technology, 47:13587-13593] . Este sistema se ha aplicado con éxito para la determinación de antibióticos en aguas residuales y en suelos [Chen et al. (2015), Talanta, 132: 902-908].

Tanto en la patente DE 198 30 413 como en el artículo de P. Grathwohl et al. (2001) en  
15 Journal of Process Analytical Chemistry 6-2 : 68-73 se divulga un dosímetro cerámico para la toma de muestras contaminantes en aguas superficiales y subterráneas. Se contempla la posibilidad de utilizar múltiples diseños tanto de la cerámica como del relleno. Específicamente, en la referida patente (ver reivindicación 4) se indica que el tamaño de poro está comprendido entre 3 y 1000 nm con una porosidad (ver reivindicación 5 en DE  
20 198 30 413) comprendida entre el 30% y el 50%. En el artículo se ofrece un ejemplo concreto en el cual el tamaño de poro es de 5 nm y el adsorbente empleado es IRA-Amberlite.

Por último, en Addeck A. et al. (2011), Organohalogen Compounds 73, 2108-2111, se  
25 recoge un toxímetro cerámico con una porosidad del 30%, con un relleno de X-CARB, no indicándose un tamaño de poro concreto y en Cristale J. et al. (2013), Environmental Pollution 172 : 163-169 se describe un muestreador cerámico con un tamaño de poro de 5 nm y la utilización de un relleno polimérico hidrofílico (HLB: hydrophilic lipophilic balance) de Sigma – Aldrich, capaz de retener un amplio rango de compuestos orgánicos de una matriz  
30 acuosa.

## EXPLICACION DE LA INVENCION

Constituye el objeto de la presente invención un muestreador cerámico pasivo para la  
35 medida de contaminación en aguas que comprende una carcasa de cerámica porosa y un

relleno de un material adsorbente. La carcasa cerámica presenta una microestructura que comprende:

5 - un esqueleto estructural de material cerámico en el cual se insertan cavidades esféricas de diámetro comprendido entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  conectadas por ventanas de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  a través de las cuales se produce la permeación del líquido.

- agregados del material cerámico que no presentan cavidades, pero sí poros con tamaños comprendidos entre 20 y 90 nm.

10

En un modo particular de realización, la carcasa presenta una geometría que se selecciona entre cilíndrica, esférica, prismática, elipsoidal, toroidal, troncocónica o troncopiramidal. En un modo preferente de realización, la carcasa presenta geometría cilíndrica, con longitud comprendida entre 10 y 300 mm, diámetro comprendido entre 2 y 100 mm y espesor  
15 comprendido entre 1 y 5 mm, siendo el material cerámico la alúmina.

Particularmente, la microestructura presenta una heterogeneidad axial, decreciendo la densidad de las cavidades con diámetro comprendido entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  desde el exterior al interior. En ningún caso, la microestructura de la carcasa presenta poros conectados de  
20 diámetro menor que 20 nm.

En ambas bases del muestreador con geometría cilíndrica se colocan sendos tapones para evitar la salida del material adsorbente contenido en el interior.

25 Constituye otro aspecto de la presente invención un procedimiento de fabricación del muestreador cerámico que comprende las siguientes etapas:

30 - preparación de una suspensión de polvo del material cerámico con tamaños comprendidos entre 0,24 y 0,49  $\mu\text{m}$  y agua en proporciones comprendidas entre el 60% y el 80% en volumen.

- adición a la suspensión de un agente porógeno en proporciones comprendidas entre 12% y 18% en volumen y de un dispersante con un 1% en peso del sólido.

35 - vertido de la suspensión preparada en las etapas anteriores en una matriz de escayola con la geometría de la pieza final deseada

- mantenimiento de la suspensión en la matriz de escayola durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 20 minutos

- sinterización del material cerámico según un ciclo que comprende a su vez:

5

- calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de sinterización en un rango entre 1300 y 1500 °C con una rampa de 4°C/min

- mantenimiento a la temperatura de sinterización durante 3 horas

- enfriamiento hasta la temperatura ambiente con una rampa de 4°C/min

10

Otro aspecto de la presente invención es el uso del muestreador cerámico pasivo para la detección de contaminantes disueltos en agua.

En modos particulares de realización los contaminantes pueden ser pesticidas, citostáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos o plastificantes.

15

## BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

**Fig. 1:** Esquema de uso del muestreador cerámico en el cual

20

1. Dosímetro cerámico

2. Contaminantes

3. Flujo de agua

4. Adsorbente polimérico

5. Extracción

25

6. Análisis de contaminantes por cromatografía

**Fig. 2:** Ciclo de sinterizado de la carcasa cerámica

**Fig. 3:**  $\Delta V$  de poro abierto normalizado al peso de la muestra en función del tamaño de poro

30

**Fig. 4:** Imagen de microscopía óptica (x50) de la parte interior de la carcasa cerámica mostrando la zona con cavidades y las partículas alargadas de alúmina nanoporosa.

**Fig. 5:** Imagen de microscopía óptica (x100) de la parte cercana al exterior de la carcasa cerámica mostrando la zona con cavidades y las partículas de alúmina nanoporosa.

35

**Fig. 6:** Micrografía SEM de la zona con cavidades mostrando los pequeños agujeros que conectan las cavidades y que dan las medidas de porosimetría.

**Fig. 7:** Micrografía SEM de la parte exterior de la carcasa mostrando las diferencias en microestructura (densidad de cavidades) entre la zona superficial e interior de la carcasa.

## DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Como ya se ha indicado en apartados anteriores, la novedad del muestreador cerámico respecto al estado de la técnica está en la microestructura de la carcasa cerámica, que permite una elevada difusividad de los analitos y por lo tanto, permite aumentar la capacidad de carga de los contaminantes en la fase receptora. La otra novedad del sistema es que se rellena con un adsorbente polimérico capaz de retener compuestos polares y apolares (de un elevado rango de coeficiente de partición octanol-agua, Kow) y por lo tanto, permite realizar "screenings" de contaminantes ambientales de propiedades físico-químicas muy distantes. La otra novedad del sistema es que se pueden variar las dimensiones del dispositivo cerámico de manera que puede adaptarse al tipo de aguas a analizar, de manera que aguas con un contenido de materia orgánica elevada se pueden analizar con sistemas más pequeños mientras que zonas muy prístinas donde la capacidad de concentración tiene que ser elevada, el sistema a emplear puede ser de grandes dimensiones para favorecer la entrada y retención de los analitos en la fase receptora. En la figura 1 se esquematiza el dispositivo diseñado y el protocolo de uso. Los muestreadores cerámicos objeto de la presente invención poseen las siguientes propiedades:

**- Efectividad:** permiten la determinación de contaminantes a niveles de ng mediante su aplicación en la zona de muestreo por periodos que van desde días hasta 1-3 semanas de muestreo.

**- Integridad y estabilidad:** permiten determinar la presencia de contaminantes en una zona determinada de forma integrada en el tiempo, de manera que se pueden identificar los distintos contaminantes presentes en una masa de agua durante un periodo de tiempo determinado. Además, los contaminantes, una vez adsorbidos sobre el adsorbente, no se degradan y por lo tanto, el sistema permite la detección a niveles traza de cualquier contaminante presente en el agua.

- **Capacidad:** el muestreador se caracteriza por tener una gran capacidad de retención, lo que permite la preconcentración o acumulación de un elevado número de contaminantes siendo también capaz de retener concentraciones elevadas.

5 - **Versatilidad:** debido a la capacidad del adsorbente de base polimérica para acumular tanto compuestos polares como apolares, el muestreador pasivo se puede utilizar para determinar un gran número de contaminantes con distintas propiedades físico químicas. De esta manera, el sistema es capaz de identificar contaminantes que mediante un muestreo puntual podrían fácilmente "escaparse" y no ser identificados.

10

- **Durabilidad:** son sistemas que se pueden reutilizar hasta 3 veces sin pérdidas de efectividad.

15

- **Autonomía:** se trata de sistemas que no requieren de electricidad para su funcionamiento ni de ninguna otra fuente de energía, ya que su funcionamiento se basa solamente con la difusión pasiva de los contaminantes desde el agua hacia el adsorbente.

20

- **Adecuación a normativa:** mediante la incubación de los muestreadores durante 1 semana, el sistema es capaz de detectar los contaminantes legislados a niveles inferiores a los niveles máximos de calidad ambiental impuestos por la legislación europea.

25

- **Coste:** son sistemas muy baratos ya que el coste del cilindro cerámico y del adsorbente que se necesitan para su funcionamiento es inferior a 4 €, lo que representa que pueden utilizarse para la monitorización ambiental de un gran elevado número de contaminantes y disminuir los costes asociados a los muestreos convencionales.

30

El muestreador pasivo permite su aplicación en distintos tipos de agua y, por lo tanto, se caracteriza por su versatilidad y aplicabilidad para el control de distintas masas de agua. Debido a su microestructura, el muestreador permite un elevado flujo de agua y permite acumular una gran masa de contaminantes en un periodo relativamente corto de tiempo (una semana). Por otro lado, al tratarse de un sistema estable, también puede ser usado durante largos periodos de tiempo. Algunas de las aplicaciones previstas son:

35

- **Monitorización de contaminantes prioritarios:** el objetivo es utilizar el sistema para monitorizar la presencia de contaminantes legislados en aguas superficiales (ríos, lagos,



estanques) con el fin de implementar Directivas Europeas en materia de calidad química de las masas del agua.

5 - **Monitorización de contaminantes emergentes:** con el fin de identificar contaminantes no prioritarios según legislación vigente, el dispositivo permite la identificación de “desconocidos”, compuestos que no se esperan encontrar en el agua pero que son contaminantes potencialmente tóxicos para el medio ambiente o perjudiciales para la salud humana. Estos contaminantes pueden encontrarse en aguas ambientales debido a vertidos, efluentes de depuradoras, efluentes no controlados, escorrentías, etc.

10

- **Control de vertidos:** en zonas de vertidos industriales (industria automóviles, textiles, farmacéuticas, curtidos, alimentaria, plásticos, tintes, etc.) y hospitalarios, el objetivo es identificar la presencia de contaminantes específicos que pudieran afectar la calidad de las aguas, especialmente si estas se vierten a la red de alcantarillado ya que podrían afectar el sistema de tratamiento de aguas residuales (EDARs) lo que afectaría en funcionamiento regular de una EDAR y por lo tanto, la calidad de las aguas superficiales donde se vierten los efluentes.

15

- **Control de efluentes de las EDARs (estaciones depuradoras de aguas residuales):** muchos contaminantes son recalcitrantes y no se eliminan durante el sistema de tratamiento biológico de las EDAR, de manera que los efluentes de depuradoras se convierten en una fuente de contaminantes hacia el medio. El tipo de influente y las características de cada depuradora definen la eficacia de tratamiento y por lo tanto, la carga de contaminantes vertida al medio. Mediante el control de los efluentes de depuradora, se pretende identificar los contaminantes más ubicuos y de esta manera, diseñar sistemas de tratamiento terciario necesarios para su completa eliminación.

20

25

- **Control de calidad del agua de distribución:** los sistemas de potabilización de aguas varían según la calidad del agua de captación y la dimensión del abastecimiento. Los sistemas de potabilización pueden ser una simple cloración o bien emplear sistemas altamente sofisticados basados en tratamiento primario, filtración y ultrafiltración y osmosis. Para proteger la salud humana ante un posible caso de intoxicación debida a la presencia de contaminantes orgánicos, es necesario un control continuo de la calidad del agua. El uso de muestreadores en las salidas de las potabilizadoras permite el control de la calidad del agua, de manera que se pueda garantizar la calidad de la misma.

30

35

## MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

### Descripción del modo de realización

- 5 Se describe el procedimiento de fabricación de un muestreador de alúmina y con geometría cilíndrica y que presenta las siguientes dimensiones:
- longitud: 45 mm
  - diámetro externo: 13 mm
  - diámetro interno: 10 mm
- 10 - grosor: entre 2 y 3 mm

La carcasa cerámica se fabrica por el método de colaje mediante vertido de una suspensión coloidal en una matriz de escayola porosa con la geometría de la pieza final deseada. La suspensión está formada por polvo de alúmina de 0,5 micras y agua. Además, como aditivos

15 se le añade formador de poro (por ejemplo, harina de maíz) y un dispersante (por ejemplo Duramax D-3005) para facilitar la estabilidad de la suspensión. El tiempo de permanencia de la suspensión en la matriz determina el espesor de la pieza en verde y la composición de la suspensión, la porosidad y microestructura de la pieza.

20 La cerámica en verde es sinterizada a alta temperatura en aire según el ciclo presentado en la figura 2. Se consigue así una pieza con gran rigidez y resistencia mecánica pero con una alta porosidad.

### Características estructurales del muestreador cerámico

25 La porosidad típica para este tipo de sistemas está entre 25 y 50%. En el dispositivo ejemplificado, la porosidad total se mide a través de la densidad y es del 50%. La porosidad abierta se mide mediante porosimetría de mercurio y es del 34,5%.

30 El tamaño de los agujeros para el paso de líquidos se refleja en las figuras 3 y 4, de las cuales se deduce que:

- no hay poros abiertos de diámetro menor que 20 nm
- 35 - la distribución del tamaño de las ventanas conectando cavidades es marcadamente bimodal con dos regiones características:

- la mayor parte de las ventanas tienen entre 200 y 500 nm de diámetro.

- otro grupo de nanoporos en los agregados de material cerámico tiene tamaños comprendidos entre 20 y 90 nm de diámetro.

5 La microestructura de la cerámica se representa en las figuras 4 - 7. Se observa un área continua con cavidades esferoidales de unos 10-15  $\mu\text{m}$  de diámetro conectadas por ventanas de tamaño menor que la micra embebidas en un armazón continuo de alúmina con poro no observable al microscopio óptico (nanoporo). Esta región nanoporosa tiene típicos espesores de unas 20 micras. En SEM (figuras 6 y 7) se aprecia que este poro es pequeño,  
10 menor que 1  $\mu\text{m}$ .

También se observan grandes agregados de alúmina con poro pequeño y sin cavidades. Es importante destacar que la distribución de las cavidades decrece desde el exterior al interior. Cerca de la pared interior, en una zona de unas 100-200  $\mu\text{m}$ , su densidad es menor.

15 Esta microestructura es fruto del proceso de fabricación y permite gran permeabilidad a líquidos mientras que impiden la fuga de los polímeros absorbentes.

### **Resultados en detección de contaminantes**

20 Se han analizado 4 familias de contaminantes, que se caracterizan por su ubicuidad en el medio ambiente.

25 Los pesticidas organoclorados son compuestos utilizados en agricultura y en España se han sintetizado durante varias décadas. Como resultado, es una familia de compuestos ubicua en el medio ambiente y por su persistencia y toxicidad, de obligado control según la Directiva Marco del Agua (39/2013/EU) en aguas superficiales.

30 Los citostáticos son compuestos que se utilizan para el tratamiento del cáncer y recientemente se han identificado como una nueva familia de contaminantes ambientales.

35 Los disruptores endocrinos, representado por los 3 compuestos más ubícuos en aguas, son compuestos utilizados como detergentes y plastificantes y tienen la capacidad de afectar el sistema hormonal de los organismos. El nonilfenol y el octilfenol están contemplados en la Directiva 39/2013/EU mientras que el bisfenol A no está regulado pero es una sustancia de elevada producción según la ECHA-REACH (Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento

Europeo y del Consejo) que es el Reglamento europeo relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals).

- 5 Finalmente se han estudiado algunos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), con especial énfasis al naftaleno ya que es ampliamente utilizado e incluido explícitamente en la Directiva39/2013/EU, ya que son compuestos potencialmente cancerígenos. Los distintos compuestos estudiados se indican en la tabla 1, donde se indican los ng acumulados tras un periodo de exposición de 6 días.

10

**Tabla 1.** Listado de compuestos estudiados y acumulación (en ng) de contaminantes en el dosímetro tras un periodo de exposición de 6 días.

Compuestos	ng acumulados (6 días)	Técnica analítica*
<i>Pesticidas organoclorados</i>		
$\alpha$ -HCH	40	GC-MS
$\beta$ HCH	11	GC-MS
$\gamma$ HCH (lindano)	25	GC-MS
$\delta$ HCH	14	GC-MS
Hexaclorobenceno	10	GC-MS
2,4'-DDD	12	GC-MS
4,4'-DDD	3	GC-MS
2,4'-DDE	5	GC-MS
4,4'-DDE	5	GC-MS
2,4'-DDT	25	GC-MS
4,4'-DDT	10	GC-MS
<i>Compuestos citostáticos</i>		
Clorambucil	8	LC-MS/MS
Ifosfamida	2	LC-MS/MS
Ciclofosfamida	24	LC-MS/MS
Capacitabine	13	LC-MS/MS
Irinotecan	1	LC-MS/MS
Dounarubicin	1	LC-MS/MS
Prednisone	15	LC-MS/MS
Citarabicine	1	LC-MS/MS

Doxorubicin	5	LC-MS/MS
<i>Disruptores endocrinos</i>		
Bisfenol A	668	GC-MS
Nonilfenol	643	GC-MS
Octilfenol	116	GC-MS
<i>Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos</i>		
Naftaleno	265	GC-MS
Acenafteno	61	GC-MS
Fluoreno	13	GC-MS
Fenantreno	12	GC-MS
Antraceno	15	GC-MS

- GC-MS= cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas; LC-MS/MS=cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem.

- 5 Se pesan 200 mg de adsorbente OASIS HLB y se acondicionan con metanol, que se decanta, y agua. Se rellena el muestreador cerámico cilíndrico con el adsorbente, vigilando no llegar al límite del volumen del cilindro. Se coloca el tapón, y se deja en posición horizontal para evitar que el adsorbente se deposite en un extremo.
- 10 Se cuelga el muestreador dentro de un vaso de precipitados con agua milliQ, sujetándolo por el centro, y se espica con patrón. Se preparan por duplicado y se dejan en agitación durante un tiempo determinado (1, 3 y 6 días por ejemplo), tapados de la luz para evitar la degradación de los analitos. Pasado ese tiempo, se recogen los muestreadores y se extraen al momento.
- 15 Para ello, se retira el muestreador del agua y se seca ligeramente el agua exterior. Con cuidado de no perder adsorbente, se vacía el contenido en un tubo de centrifuga y con la ayuda de unas gotas de agua se arrastra el que queda adherido en las paredes y tapones del muestreador. Se añaden los patrones deuterados, y se agita para que se adsorban. Se centrifuga a 4000 rpm, durante 5 min, se retira el agua y se añade el disolvente orgánico
- 20 (Tabla 2). Se agita vigorosamente (vórtex) durante 1 minuto y se sonica 10 minutos, por triplicado. Se centrifuga de nuevo (4000 rpm, 10min) y se recoge el sobrenadante en un vial topacio.

Tabla 2: Condiciones experimentales para las diferentes familias de compuestos estudiados.

Familia	PLASTIFICANTES	CITOSTÁTICOS	PAH	PESTICIDAS
nº compuestos	5	15	15	11
Volumen agua mL	200	300	400	200
ng patrón	2000	3000	400	1000
Concentración $\mu\text{g L}^{-1}$	10	10	1	5
Disolvente de extracción	MeOH	MeOH MeOH:HCOOH (95:5)	/ DCM:Hexano (1:1)	DCM:Hexano (1:1)
Disolvente de reconstitución	de MeOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	ACN:HCOOH (0.1%) H <sub>2</sub> O:HCOOH (0,1%) (1:1)	n-Hexano	n-Hexano
Volumen de reconstitución $\mu\text{L}$	1000	500	500	500
Análisis	LC-MS/MS	LC-MS/MS	GC-MS	GC-MS
Tiempo de exposición	6 días	6 días	6 días	6 días

5 Se evapora el extracto bajo corriente de nitrógeno (TurboVap) hasta un volumen de aproximadamente 1 mL. Se traspasa este volumen a un vial de inyección, limpiando el vial topacio con la misma muestra, y se lleva a sequedad (ReactiVap). Se reconstituye con el disolvente adecuado (según Tabla 1). Este extracto se analiza por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para los compuestos volátiles y apolares y por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem para los

10 compuestos más polares y solubles (Tabla 1).

15 Se espica el adsorbente con los patrones nativos, dentro del tubo de centrifuga, y se procede a la extracción, evaporación y reconstitución igual que las muestras. Estas pruebas permiten conocer la eficacia del método de extracción para cada familia de contaminantes.

Para tener un rendimiento adecuado, la cinética debe ser estudiada para cada tipo de compuesto. Según la bibliografía, la capacidad de retención de los analitos es de 1-40 ng/semana.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Muestreador cerámico pasivo para la medida de contaminación en aguas que comprende una carcasa de cerámica porosa y un relleno de un material adsorbente, caracterizado porque la carcasa cerámica presenta una microestructura que comprende a su vez:
- 5
- un esqueleto estructural de material cerámico en el cual se insertan cavidades esféricas de diámetro comprendido entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  conectadas por ventanas de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  a través de las cuales se produce la permeación del líquido
  - 10 - agregados del material cerámico que no presentan cavidades, pero sí poros con tamaños comprendidos entre 20 y 90 nm
- 2.- Muestreador cerámico pasivo según la reivindicación 1, caracterizado porque la carcasa presenta una geometría que se selecciona entre cilíndrica, esférica, prismática, elipsoidal,
- 15 toroidal, troncocónica o troncopiramidal.
- 3.- Muestreador cerámico pasivo según la reivindicación 2, caracterizado porque la carcasa presenta geometría cilíndrica, con longitud comprendida entre 10 y 300 mm, diámetro comprendido entre 2 y 100 mm y espesor comprendido entre 0,5 y 5 mm, siendo el
- 20 material cerámico la alúmina.
- 4.- Muestreador cerámico pasivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la microestructura presenta una heterogeneidad axial, decreciendo la densidad de las cavidades con diámetro comprendido entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  desde el exterior al
- 25 interior.
- 5.- Muestreador cerámico pasivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque todos los poros de la microestructura de la carcasa tienen un diámetro superior a 20 nm.
- 30
- 6.- Muestreador cerámico pasivo según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque el muestreador con geometría cilíndrica comprende sendos tapones en las bases para evitar la salida del material adsorbente contenido en el interior.
- 35
- 7.- Procedimiento de fabricación de un muestreador cerámico pasivo según se define en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- preparación de una suspensión de polvo del material cerámico con tamaños comprendidos entre 0,24 y 0,49 micras y agua en proporciones comprendidas entre 60% y 80% en volumen
- adición a la suspensión de un agente porógeno en proporciones comprendidas entre 12%  
5 y 18% en volumen y de un dispersante con un 1% en peso del sólido
- vertido de la suspensión preparada en las etapas anteriores en una matriz de escayola con la geometría de la pieza final deseada
- mantenimiento de la suspensión en la matriz de escayola durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 20 minutos
- 10 - sinterización del material cerámico según un ciclo que comprende a su vez:
  - calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de sinterización en un rango entre 1300 y 1500°C con una rampa de 4°C/min
  - mantenimiento a la temperatura de sinterización durante 3 horas
  - enfriamiento hasta la temperatura ambiente con una rampa de 4°C/min
- 15
- 8.- Uso de un muestreador cerámico pasivo según se define en las reivindicaciones 1 a 6 para la detección de contaminantes disueltos en agua.
- 9.- Uso según la reivindicación 8, donde los contaminantes son pesticidas.
- 20
- 10.- Uso según la reivindicación 8, donde los contaminantes son citostáticos.
- 11.- Uso según la reivindicación 8, donde los contaminantes son hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- 25
- 12.- Uso según la reivindicación 8, donde los contaminantes son plastificantes.



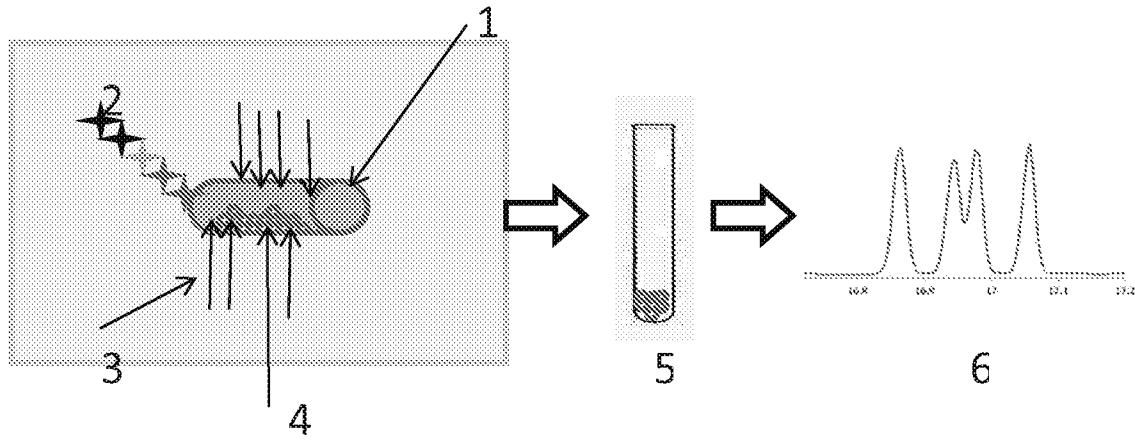


FIG.1

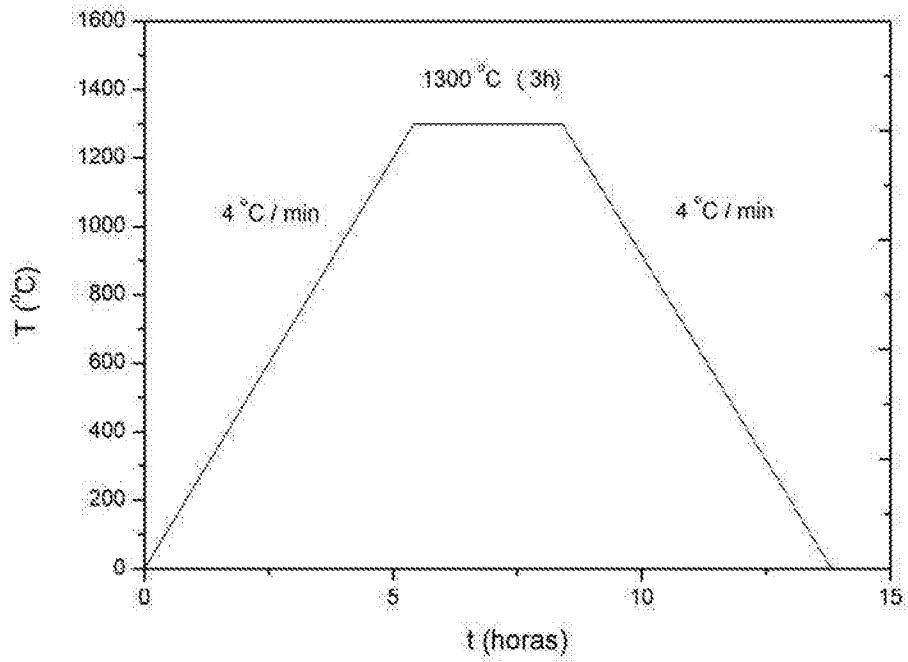


FIG.2

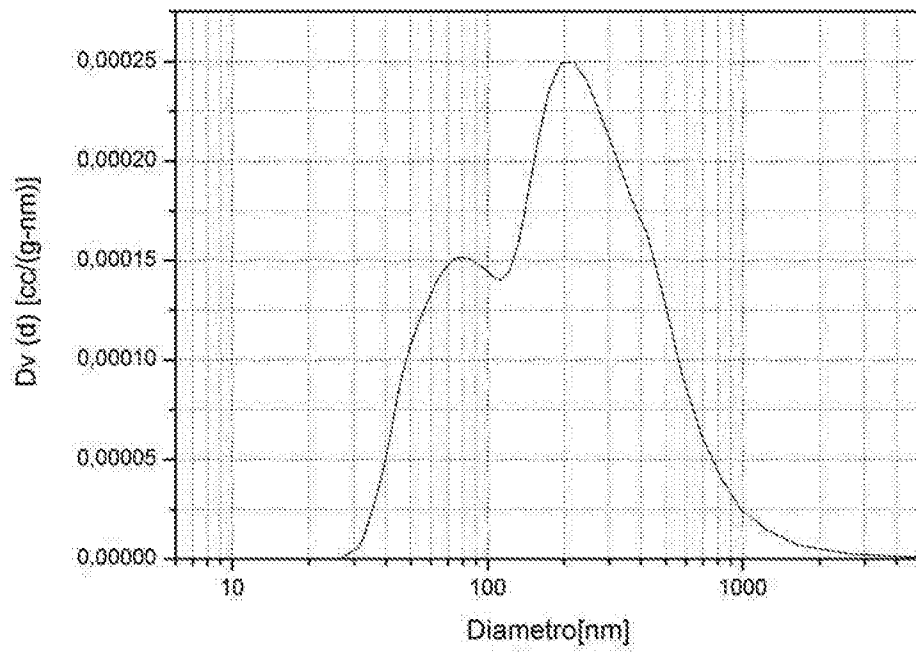


FIG.3

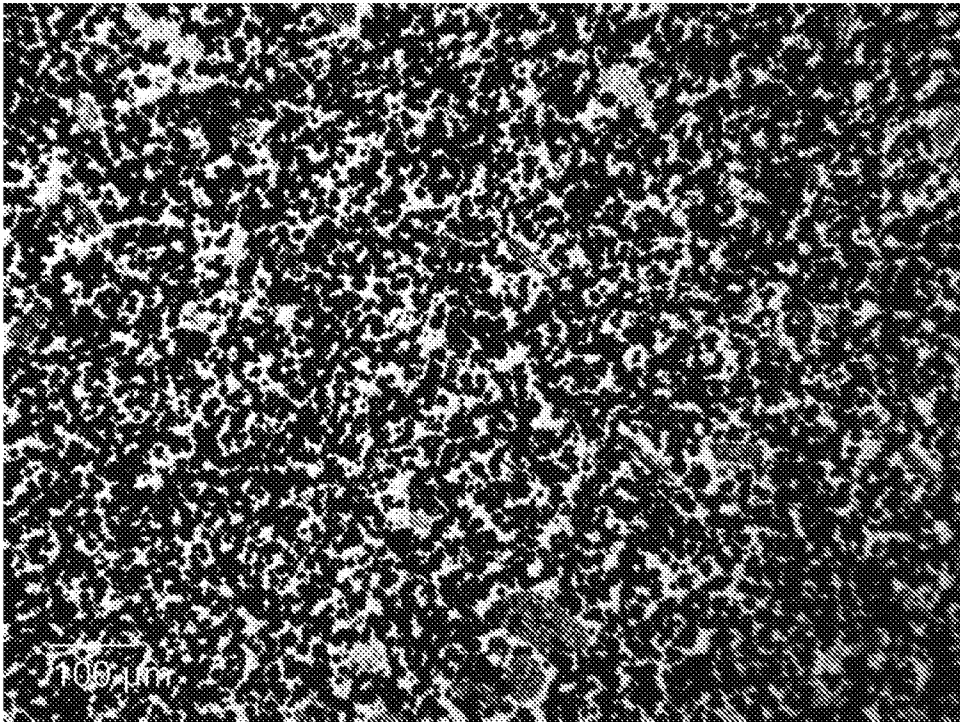


FIG.4

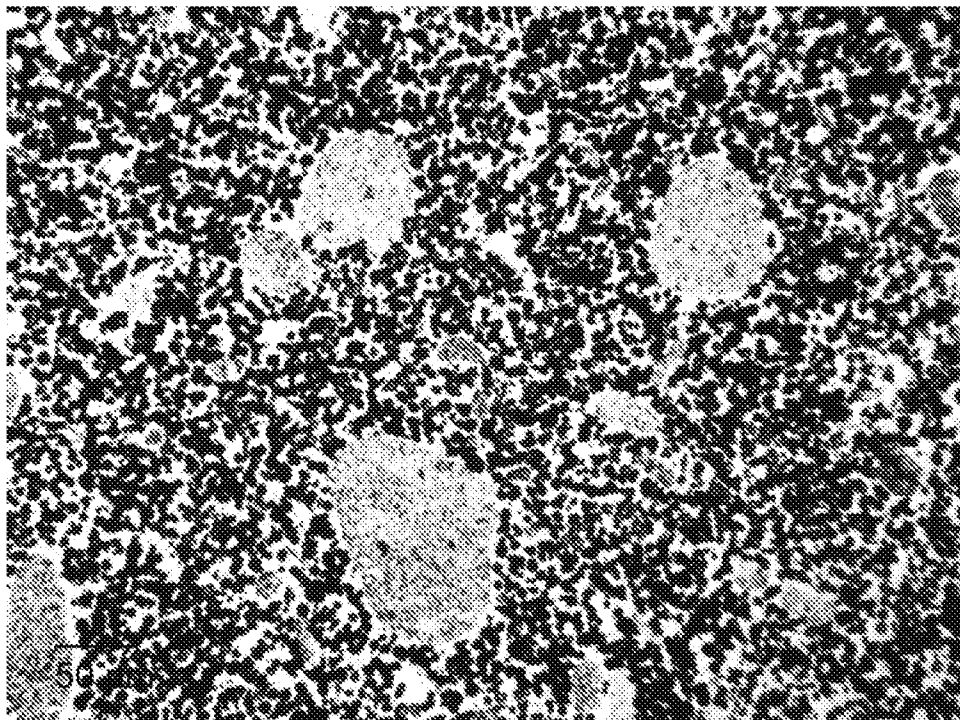


FIG.5

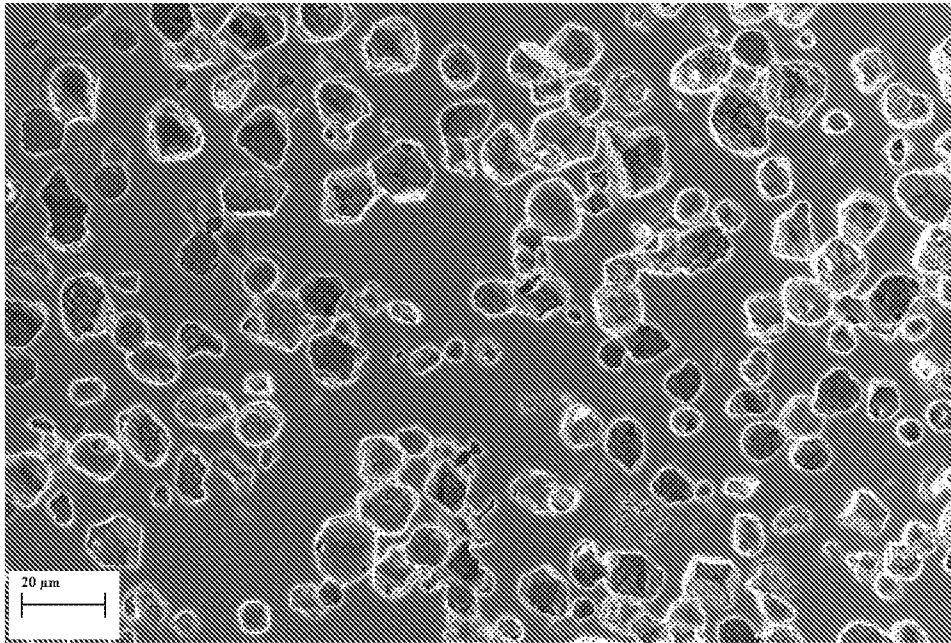


FIG.6

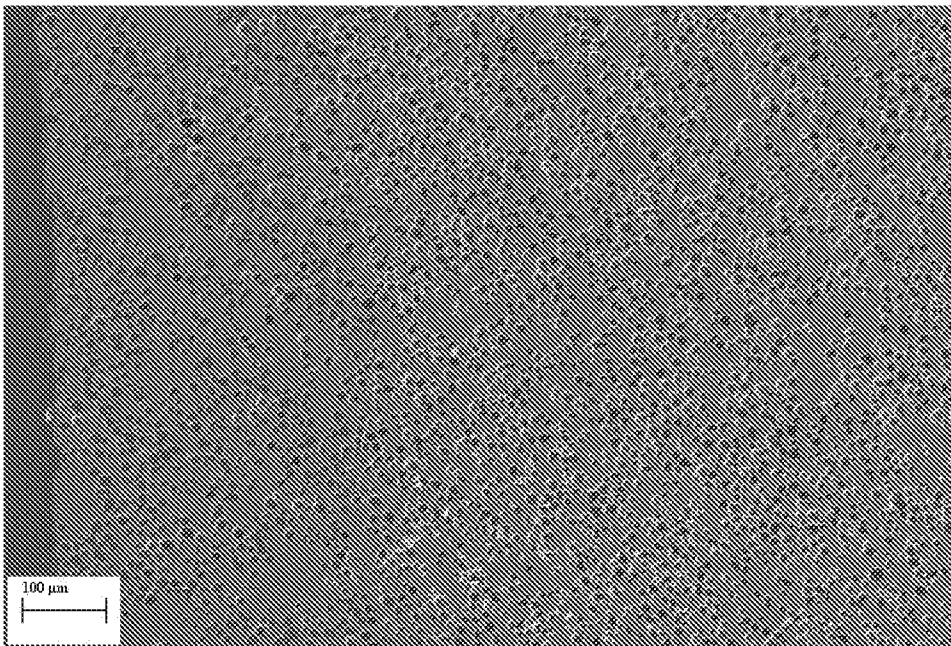


FIG.7