Resumen:
Uso de un xerogel orgánico como desecante. La presente invención se refiere al uso de un xerogel orgánico como desecante de alta porosidad y alto contenido de oxígeno.
Uso de un xerogel orgánico como desecante

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere al uso como desecante de un xerogel orgánico, preferiblemente un xerogel de resorcinol/formaldehído (xerogel RF), de alta porosidad y alto contenido de oxígeno.

ESTADO DE LA TÉCNICA


Los materiales desecantes son sólidos higroscópicos que inducen o mantienen un estado de sequedad del medio que les rodea. Con el fin de ser considerado como un buen material desecante poroso, no sólo tiene que ser un material hidrófilo sino que además es necesario que posea una alta capacidad de adsorción de agua (ver Ng, E.-P.; Mintova, S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 114, 1-26). La capacidad hidrófila hace referencia a su afinidad por el agua, mientras que su capacidad de adsorción depende principalmente de la porosidad. Por ejemplo, algunos materiales basados en carbono considerados como hidrófilos muestran una alta capacidad de adsorción de agua debido a su química superficial rica en grupos oxigenados, pero su velocidad de adsorción es baja debido a que su porosidad no es la adecuada, por lo que no pueden ser considerados como desecantes.


Un desecante de uso generalizado es el gel de sílice. Su buena capacidad de adsorción de humedad se debe a sus propiedades porosas y la presencia de grupos hidroxilo en la superficie que dota a estos materiales de naturaleza hidrófila. Las moléculas de agua son atraídas por esta química superficial rica en oxígeno y almacenadas en los poros del material.

La gel de sílice no puede ser utilizada para eliminar humedad en medios ácidos por presentar una estructura sensible a éstos.

Por tanto, sería deseable disponer de un agente desecante que permita eliminar la humedad de una forma rápida y que, por tanto, presente una alta velocidad de absorción de humedad además de una alta capacidad de absorción de humedad; que sea resistente a los ácidos que puedan estar presentes en los fluidos a tratar; y que sean modificables estructuralmente para poder eliminar otros componentes aparte de la humedad.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere al uso como desecante de un xerogel orgánico, preferiblemente un xerogel RF, de alta porosidad y gran cantidad de grupos superficiales oxigenados.

Así, en un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de un xerogel orgánico como desecante, donde:

- el tamaño medio de poro de dicho xerogel orgánico es de entre 2 nm y 50 nm; y
- el contenido de oxígeno de dicho xerogel orgánico es de al menos el 25% en peso.
En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde la porosidad total está comprendida entre el 60% y el 70%.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde al menos el 55% de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el 58% de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde la porosidad total es del 61%.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde:
- la porosidad total está comprendida entre el 60% y el 90%; y
- al menos el 50%, preferiblemente el 58%, de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde:
- la porosidad total está comprendida entre el 60% y el 70%; y
- al menos el 55% de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde:
- la porosidad total es del 61%; y
- el 58% de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel orgánico resulta de la polimerización, preferiblemente de la polimerización en microondas, entre un aldehído y un benceno hidroxilado.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el aldehído se selecciona de formaldehído y furfural.
En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el benceno hidroxilado se selecciona de resorcinol, fenol y catecol.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde:
- el aldehído se selecciona de formaldehído y furfural; y
- el benceno hidroxilado se selecciona de resorcinol, fenol y catecol.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel orgánico se selecciona de xerogel resorcinol/formaldehído y xerogel fenol/formaldehído.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel orgánico es un xerogel resorcinol/formaldehído.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde la polimerización se lleva a cabo a un pH comprendido entre 4 y 8, y preferiblemente a un pH de 5,8.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel resorcinol/formaldehído se obtiene mediante una etapa de polimerización en microondas de una mezcla de resorcinol (R), formaldehído (F), agua y un catalizador.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel resorcinol/formaldehído se obtiene mediante una etapa de polimerización en microondas de una mezcla de resorcinol (R), formaldehído (F), agua y un catalizador de naturaleza básica.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel resorcinol/formaldehído se obtiene mediante una etapa de polimerización en microondas de una mezcla de resorcinol (R), formaldehído (F), agua y un catalizador de naturaleza básica; y dicho catalizador de naturaleza básica es inorgánico, y preferiblemente se selecciona de Na(OH), Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄NO₃ y NH₄Cl.

El otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel resorcinol/formaldehído se obtiene mediante una etapa de polimerización en microondas de una mezcla de resorcinol (R), formaldehído (F), agua y un catalizador
de naturaleza básica; y dicho catalizador de naturaleza básica es orgánico, y preferiblemente se selecciona de urea, melamina, pirona, piridina, metil-amina y dimetil-amina.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde la relación molar entre el resorcinol (R) y el formaldehído (F) es de entre el 0,5 y el 0,7, y preferiblemente de 0,5.

En otra realización la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde el xerogel orgánico se obtiene tras un post-tratamiento en aire a una temperatura de entre 100 ºC y 300 ºC, y preferiblemente a una temperatura de 100 ºC.

A lo largo de la presente invención, el término “desecante” se refiere a una sustancia que se usa para eliminar humedad del aire u otro medio gaseoso o de alguna otra sustancia.

El término “gel orgánico” se refiere a un polímero sólido de naturaleza orgánica que se obtiene mediante un proceso sol-gel de polimerización de uno o varios precursores (monómeros) de naturaleza orgánica, y posterior eliminación del disolvente en el que se ha llevado a cabo la polimerización.

El término “xerogel orgánico” se refiere un tipo de gel orgánico que se obtiene a presión atmosférica y a temperaturas próximas a las ambientales (nunca negativas y como máximo a unos 100 ºC). Ejemplos incluyen cualquier xerogel resultante de la polimerización entre un aldehído y un benceno hidroxilado (un anillo de benceno sustituido en cualquiera de sus posiciones disponibles por de uno a cuatro grupos hidroxilo). Ejemplos de aldehído incluyen entre otros resorcinol, fenol y cocatecol. Ejemplos de aldehído incluyen entre otros furfural y formaldehído.

El término “xerogel RF” o “xerogel resorcinol/formaldehído” se refiere a un gel orgánico obtenido a partir de la polimerización de resorcinol (R) y formaldehído (F) en el que el disolvente es eliminado por evaporación, y preferiblemente eliminando el disolvente por evaporación en horno microondas.
Los xerogelos a los que se refiere la invención presentan una cinética, o velocidad de adsorción, superior a la del gel de sílice, por lo que puede considerarse que es un desecante que actúa de una forma rápida.

El término “porosidad” o “fracción de huecos”, se refiere a la medida de los espacios vacíos en un material, y es una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total del material, expresado como un porcentaje entre 0% y 100%. La porosidad de los xerogelos de la invención es de entre el 60% y el 90%, preferiblemente de entre el 60% y 70% y más preferiblemente del 61%.

El término “catalizador de naturaleza básica” se refiere a una sustancia de naturaleza orgánica o inorgánica cuyo pH en disolución acuosa es superior a 7. Ejemplos de catalizador de naturaleza inorgánica incluyen, entre otros, Na(OH), Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄NO₃ y NH₄Cl. Ejemplos de catalizador de naturaleza orgánica incluyen, entre otros urea, melamina, pírona, piridina, metil-amina y dimetil-amina.

El término “post-tratamiento en aire” se refiere a un tratamiento a temperatura superior a 100 °C e inferior a 300 °C, presión atmosférica y atmósfera de aire, que se hace después de la síntesis del xerogel. Este post-tratamiento puede llevarse a cabo en una estufa convencional o en cualquier otro tipo de dispositivo capaz de elevar la temperatura del material hasta la temperatura del post-tratamiento.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**FIG. 1** muestra las isotermas de adsorción de vapor de agua obtenidas a 25 °C y a una humedad relativa (del aire) del 100%.

**EJEMPLOS**
A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

**Síntesis de xerogelos orgánicos**

Los xerogelos orgánicos utilizados en este estudio fueron sintetizados mediante la polimerización de resorcinol (R) y formaldehído (F), utilizando agua desionizada como disolvente y NaOH como catalizador de la reacción. En primer lugar, resorcinol (Indspest, 99,6%) se disolvió en agua desionizada usando un vaso de vidrio sin sellar y agitación magnética hasta su completa disolución. Después, se añadió una solución de formaldehído hasta obtener una solución homogénea. Se añadió una solución de NaOH (0,1 M, Titripac, Merck) gota a gota para ajustar el pH deseado. La proporción de cada reactivo se selecciona de tal manera que se obtienen dos porosidades diferentes (Tabla 1). Las soluciones precursoras se colocaron en un horno microondas a 85 °C durante aproximadamente 3 horas. Durante este tiempo tiende lugar la polimerización y curado de los xerogelos. Posteriormente, los polímeros se secaron por calentamiento en un horno microondas hasta registrar una pérdida de masa de más de 50%, lo que se corresponde con la eliminación total del disolvente, siendo el tiempo total de síntesis inferior a 5 h. Como resultado se obtuvieron dos geles orgánicos diferentes (Tabla 2). Finalmente los xerogelos se sometieron a un post-tratamiento en aire a una temperatura de 100 °C durante una hora.

**Caracterización de las muestras**

Antes de que cualquier caracterización, los xerogelos se desgasificaron (Micromeritics VacPrep 0,61) a 0,1 mbar y 120 °C durante una noche, con el fin de eliminar la humedad y otros gases adsorbidos.

**Propiedades porosas**

La porosidad de las muestras estudiadas se caracterizó por medio de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron a -196 °C en un Tristar 3020 (Micromeritics). La superficie BET se determinó a partir de la rama de adsorción de N₂ y, en todos los casos el número de puntos utilizados para aplicar la ecuación BET fue superior a 5. El volumen de microporos (Vmicro) se estimó por el método de Dubinin-Raduskevich. Este método sólo incluye superficies de microporos. Por lo tanto, ambas técnicas son complementarias. Las isotermas de adsorción-
desorción de N$_2$ solamente se utilizaron para obtener información acerca de microporosidad (superficie BET, Vmicro). Parámetros tales como la porosidad (%), la distribución de tamaño de poro (PSD), densidad aparente y volúmenes de mesoporos y macroporos (Vmeso, Vmacro), se determinaron mediante porosimetría de mercurio, con el equipo AutoPore IV 9500 (Micromeritics), que es capaz de medir desde la presión atmosférica hasta 228 MPa. En el caso de la caracterización de los mesoporos el límite inferior de este equipo es de 5,5 nm. Del mismo modo, en este estudio, el Vmacro se refiere a la porosidad que oscila desde 50 hasta 10000 nm. La tensión superficial y ángulo de contacto que se tomaron para el mercurio fueron de 485 mN m$^{-1}$ y 130$^\circ$ respectivamente, y el volumen de llenado del vástago estuvo entre 45-58% en todos los análisis realizados. Inicialmente, en la etapa de baja presión, las muestras fueron evacuadas a 6,7 Pa y el tiempo de equilibrio utilizado fue de 10 segundos. Posteriormente, la presión se aumentó gradualmente hasta el valor máximo, evaluándose la intrusión de mercurio.

**Análisis elemental**

La determinación de C, H y N se llevó a cabo en un analizador LECO CHNS-932. El contenido de oxígeno se determinó usando el analizador LECO VTF-900.

**Experimentos de adsorción de vapor de agua**

El procedimiento para medir la capacidad de adsorción de vapor de agua y la cinética consistió en colocar de 0,6 a 0,8 g de muestra dentro de un recipiente hermético a 25 $^\circ$C y 100% de humedad relativa del aire y registrar los cambios de masa con el tiempo hasta valores constantes.

El xerogel RF se obtiene en un proceso que comprende dos etapas. La primera consiste en la polimerización en microondas de una mezcla de resorcínol, formaldehído, agua y un catalizador. La obtención del xerogel orgánico en microondas está descrita en ES 2354782 “Procedimiento de obtención de xerogoles orgánicos de porosidad controlada”. No obstante, la mezcla precursora que se somete a este tratamiento posee unas características particulares (pH superior a 5,5, relación molar disolvente/reactivos entre 5 y 9 y relación molar resorcínol/formaldehído menor de 0,7). De otra manera, los xerogoles resultantes no poseen la porosidad adecuada (superior al 60% y con tamaños medios de poro situados entre 2 y 50 nm, es decir mesoporos) que les dota de gran capacidad de adsorción de la humedad ambiental.
Estas características de la disolución precursora han sido optimizadas y no son, por tanto, evidentes a priori. Por ejemplo, si el tratamiento se lleva a cabo fuera de los rangos de pH, relación resorcinol/formaldehído y/o dilución, la porosidad resultante no sería adecuada y la capacidad de adsorción de humedad disminuiría notablemente.

Por ejemplo, en la Figura 1 se presentan las capacidades desecantes de los xerogelés denominados A y B, así como la del gel de sílice tomado como referencia. Estas capacidades desecantes se expresan como la variación de los milimoles de agua adsorbidos por gramo de material con el tiempo; a una temperatura de 25 °C y en unas condiciones de humedad relativa del aire del 100%. En la mencionada Figura puede verse que el xerogel B, a pesar de poseer una porosidad mayor que el xerogel A, su capacidad de adsorción de vapor de agua es ligeramente superior a los 10 milimoles por gramo (18% en peso), frente a los casi 30 milimoles por gramo (54% en peso) del xerogel A; es decir, éste último presenta prácticamente el triple de capacidad de adsorción. Se ve, por tanto, que si el xerogel se sintetiza fuera de las condiciones anteriormente descritas su capacidad desecante es notoriamente inferior.

La segunda etapa del procedimiento de obtención consiste en un post-tratamiento en aire a una temperatura comprendida entre 100 y 300 °C; aunque preferiblemente de 100 °C. Este tratamiento tiene por objeto estabilizar el xerogel. Adicionalmente, también contribuye a generar grupos superficiales oxigenados que aumentan la capacidad de adsorción de agua.

El material presenta una capacidad desecante (adsorción de humedad del ambiente) superior a la del gel de sílice (material tomado como desecante comercial de referencia). Por ejemplo, en la Figura 1 puede verse como el xerogel orgánico denominado A posee una capacidad de adsorción próxima a los 30 milimoles por gramo (54% en peso), mientras que la capacidad de adsorción del gel de sílice en las mismas condiciones es de tan solo 14 milimoles por gramo (25% en peso). Es decir, la capacidad desecante del xerogel orgánico duplica la del material de referencia.

La velocidad promedio a la que se produce esta adsorción puede llegar a representar, dependiendo de las condiciones de humedad y temperatura, 2 veces la del gel de sílice. Así por ejemplo, en la Figura 1 puede observarse como el tiempo necesario para absorber 10 milimoles de agua es de 75 horas para el xerogel A, mientras que el gel de sílice tarda 140 horas en absorber la misma cantidad de agua. Es decir, el xerogel A es casi 2 veces más rápido que el gel de sílice.
Es un material orgánico resistente al ataque de ácidos, lo que le diferencia de la mayoría de materiales desecantes que son de naturaleza inorgánica, por ejemplo el gel de sílice.

El material presenta una porosidad superior al 60 % mientras que la porosidad del gel de sílice, por ejemplo, está en torno al 30%. Estos datos se muestran en la Tabla 2. Esta diferencia en porosidad total da lugar a un material con mayor capacidad desecante en el caso del xerogel tipo A, como se muestra en el ejemplo de la Figura 1. Esta porosidad está compuesta mayoritariamente por poros cuyos tamaños están comprendidos entre 2 nm y 50 nm, también denominados mesoporos. Por ejemplo, en la Tabla 2 se muestra como en el caso del xerogel A el 58% de la porosidad total son mesoporos. Un porcentaje inferior de mesoporos, aunque la porosidad total sea superior, da lugar a un material con una capacidad desecante notablemente inferior a la del material descrito en esta patente. Caso, por ejemplo del xerogel B. Esto se ilustra en el ejemplo que se presenta en la Figura 1.

La microporosidad, aun siendo un factor con cierta influencia, no es un factor relevante para un buen desecante, ya que el gel tipo A y el gel de sílice presentan similares valores de volumen de microporos y superficie específica: 0,1 cm³/g y 300 m²/g para ambos materiales.

**Tabla 1. Condiciones de síntesis de los xeroegles A y B**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Xerogel</th>
<th>pH</th>
<th>relación disolvente/reactivos</th>
<th>molar resorcinol/formaldehído</th>
<th>Capacidad desecante</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>5,8</td>
<td>6,4</td>
<td>0,5</td>
<td>&gt; gel de sílice</td>
</tr>
<tr>
<td>B</td>
<td>4,8</td>
<td>8,0</td>
<td>0,70</td>
<td>&lt; gel de sílice</td>
</tr>
</tbody>
</table>

**Tabla 2. Características porosas y químicas del xerogel desecante (A), un xerogel que no es un buen desecante (B), un material desecante de referencia (gel de sílice)**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Material</th>
<th>% Porosidad</th>
<th>% de poros con tamaños entre 2 nm y 50 nm</th>
<th>%C</th>
<th>%H</th>
<th>%O</th>
<th>% Impurezas inorgánicas</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>61</td>
<td>58</td>
<td>64,8</td>
<td>4,9</td>
<td>30,3</td>
<td>&lt; 0,1</td>
</tr>
<tr>
<td>B</td>
<td>69</td>
<td>0</td>
<td>66,3</td>
<td>4,5</td>
<td>29,2</td>
<td>&lt; 0,1</td>
</tr>
</tbody>
</table>
El material está compuesto mayoritariamente por carbono, que se encuentra siempre en una proporción superior al 60%. Posee, además una cantidad importante de grupos superficiales oxigenados, con un contenido en oxígeno siempre superior al 25% en peso. Esa característica favorece la adsorción de moléculas de agua. El material también presenta un pequeño contenido en hidrógeno, en cantidades comprendidas entre el 4 y el 5%. Es importante mencionar que no se han detectado ningún tipo de restos inorgánicos, por lo que el nivel de impurezas de este material es menor de 0,1% en peso. En la Tabla 2 se muestran las características químicas del xerogel denominado A. Las características químicas del xerogel denominado B son similares; sin embargo su textura porosa diferente hace que este material no sea un buen desecante. Por tanto, para que el material presente buenas características como desecante es necesaria la adecuada combinación de propiedades químicas y porosas.

El material presenta una buena consistencia y puede obtenerse en forma granular o incluso en forma de monolitos conformados. También puede molerse y presentarse en forma de polvo fino, pudiendo de esta manera ser incorporado a tintas, pinturas u otros medios que permitan su aplicación a superficies o incluso ser usado en fabricación aditiva.
REIVINDICACIONES

1. Uso de un xerogel orgánico como desecante, donde:
   - el tamaño medio de poro de dicho xerogel orgánico es de entre 2 nm y 50 nm; y
   - el contenido de oxígeno de dicho xerogel orgánico es de al menos el 25% en peso.

2. El uso según la reivindicación 1, donde:
   - la porosidad total está comprendida entre el 60% y el 90%; y
   - al menos el 50 % de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

3. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la porosidad total está comprendida entre el 60% y el 70%.

4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos el 55 % de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

5. El uso según la reivindicación 4, donde el 58% de dicha porosidad se debe a poros cuyo tamaño de poro está comprendido entre los 2 nm y los 50 nm.

6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la porosidad total es del 61%.

7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el xerogel orgánico resulta de la polimerización entre un aldehído y un benceno hidroxilado.

8. El uso según la reivindicación 7, donde el aldehído se selecciona de formaldehído y furfural.

9. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el benceno hidroxilado se selecciona de resorcinol, fenol y catecol.

10. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el xerogel orgánico se selecciona de xerogel resorcinol/formaldehído y xerogel fenol/formaldehído.
11. El uso según la reivindicación 10, donde el xerogel orgánico es un xerogel resorcinol/formaldehído.

12. El uso según la reivindicación 7, donde la polimerización se lleva a cabo a un pH comprendido entre 4 y 8.

13. El uso según la reivindicación 12, donde la polimerización se lleva a cabo a un pH de 5,8.

14. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, donde la relación molar entre el aldehído y el benceno hidroxilado es de entre el 0,5 y el 0,7.

15. El uso según la reivindicación 14, donde la relación molar entre el aldehído y el benceno hidroxilado es de 0,5.

16. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el xerogel orgánico se obtiene tras un post-tratamiento en aire a una temperatura de entre 100 ºC y 300 ºC.

17. El uso según la reivindicación 16, donde el xerogel orgánico se obtiene tras un post-tratamiento en aire a una temperatura 100 ºC.