



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 233 187**

② Número de solicitud: 200301940

⑤ Int. Cl.

C07D 413/10 (2006.01)

C07D 413/12 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C07D 213/36 (2006.01)

C07D 273/08 (2006.01)

C07D 273/08 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.08.2003**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

Fecha de la concesión: **23.06.2006**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2006**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.08.2006

⑰ Titular/es: **Universidade da Coruña
O.T.R.I. Servicios Centrales de Investigación
Campus de Elviña, s/n
15071 A Coruña, ES**

⑱ Inventor/es: **Blas Varela, Andrés Manuel de;
Rodríguez Blas, María Teresa;
Avecilla Porto, Fernando;
Platas Iglesias, Carlos y
Esteban Gómez, David**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables.**

㉑ Resumen:

Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables.

Molécula macrobicclica capaz de coordinar de forma selectiva y reversible al Pb(II), lo cual permite recuperar el plomo en aguas residuales, o eliminarlo de aguas potables y aguas residuales, mediante la extracción líquido-líquido. Funcionalizando una resina polimérica con este receptor, podemos fabricar resinas de cambio iónico que retienen selectivamente al plomo y se regeneran en medio ácido, liberando una sal de plomo y el receptor protonado.

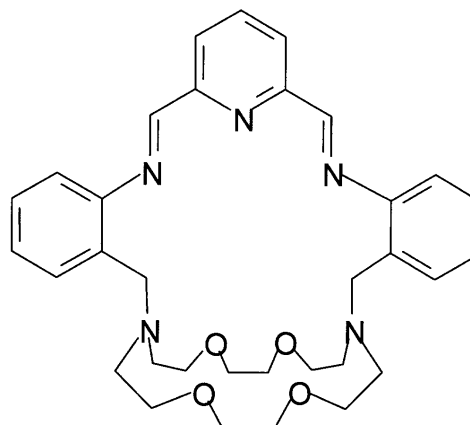


FIG.- 1

ES 2 233 187 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables.

5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a una nueva molécula macrobiccíclica capaz de complejar selectivamente el plomo de forma eficiente y reversible, de modo que acidificando se recupera la molécula original que puede ser reutilizada y una sal de plomo. Este compuesto puede ser usado en disolución para la extracción con disolventes orgánicos, pero para su aplicación comercial la molécula se puede fijar a un soporte sólido, por ejemplo cualquiera de los polímeros de los que se utilizan como esqueleto en resinas de cambio iónico (por ejemplo co-polímeros divinilbenceno estireno) o silica gel.

Antecedentes de la invención

15 En la actualidad existen gran cantidad de resinas de cambio iónico sustituidas para lograr la recuperación de metales contenidos en aguas residuales industriales con el fin de evitar que estos lleguen a los cauces naturales de agua y evitar la contaminación.

20 También existen sistemas de filtración para uso doméstico generalmente basados en carbono activo o resinas de cambio iónico no selectivas.

Con relación a la recuperación de plomo, los sistemas usados con mayor frecuencia se basan en la precipitación o en la recuperación electrolítica. Pero únicamente hemos encontrado una patente rusa de un sistema de recuperación de Pb de aguas residuales industriales basado en poly(2-oxapropilene)-2-hidroxypolyamine-N-((β-hidroyethyl)-polyamine (pat. N° SU 1521785 1987-4344207).

Los sistemas de precipitación y la recuperación electrolítica tienen el inconveniente de que únicamente pueden ser usados cuando la concentración de plomo es grande y requieren de instalaciones costosas y relativamente complejas. Son relativamente económicos a nivel industrial pero no pueden ser usados cuando la concentración de plomo es pequeña ni tampoco son utilizables a escala doméstica cuando lo que se pretende es proteger a un pequeño consumidor doméstico frente al plomo que pueda contener el agua que llega a su casa procedente, por ejemplo, de las tuberías construidas en ese metal. La ventaja de estos sistemas basados en la fijación de moléculas selectivas sobre esqueletos poliméricos es que pueden ser preparados en dimensiones adecuadas para su uso a escala doméstica. De este tipo de sistemas se han descrito algunos basados en receptores del tipo criptato (benzo[2.2.2]cryptando) en la bibliografía (Vom Waser (1997) 89, 115-123) pero la introducción de sistemas lateralmente asimétricos mejora sustancialmente la estabilidad y selectividad del sistema. Finalmente presenta la importante ventaja de que el plomo retenido se libera fácilmente eluyendo con una disolución de un ácido fuerte, y de este modo puede ser recuperado, mientras que la resina conteniendo la molécula que retiene selectivamente al plomo puede ser reutilizada. A escala industrial este sistema también puede ser utilizado con ventaja sobre los métodos de precipitación, siempre que la concentración de plomo sea baja y para ello se introducirá la resina funcionalizada en una torre o una columna de cambio fónico.

Descripción de la invención

En la figura 1 se presenta la formula estructural del receptor macrobiccíclico activo para la complejación selectiva y reversible del plomo(II) y que permite su eliminación y recuperación de aguas residuales y de aguas potables. Este esqueleto base puede usarse en disolución o puede unirse bien por el coronando, bien por uno de los anillos bencílicos, o bien por el anillo de la piridina a cualquiera de los tipos de polímeros usados habitualmente en la preparación de resinas de cambio iónico (especialmente copolímeros de estireno con divinilbenceno o con etilenglicol) o bien se pueden unir a sílica gel sustituyéndolos con trietoxisilano (ver por ejemplo solvent extraction and ion exchange (1989) 7(5) 855-864 para ver el proceso de funcionalización de un eter corona de esta manera). La funcionalización en cualquiera de las posiciones indicadas se puede realizar usando procesos bien descritos en la bibliografía y ampliamente conocidos.

La funcionalidad del receptor no cambia si se introducen sustituyentes respetando el esqueleto presentado en la figura 1.

El receptor no puede ser preparado por síntesis directa del N,N'-bis(2-amino bencil)-4-,13-diaza-18-corona-6 con diformil piridina, pero se prepara mediante un proceso "template" permanente usando como plantilla perclorato de Ba (descrito en Inorganic Chemistry (1999) 38, 1937-1944). Una vez preparado el Ba(II) puede ser sustituido fácilmente por el Pb(II). El receptor indicado coordina selectivamente al plomo, de modo que en medio neutro o básico retiene a este metal intercambiándolo por el Ba(II) pero en medio ácido se libera la sal de plomo y se recupera el ligando diprotonado que puede ser reutilizado para recuperar más plomo. Naturalmente el proceso resulta mucho más sencillo cuando el receptor se fija sobre un soporte polimérico de modo que se prepara una columna de intercambio rellena con el polímero funcionalizado con el receptor y se eluye alternativamente con el agua que contiene plomo, y a continuación la resina se regenera haciendo pasar una disolución de ácido fuerte.

En la figura 2 se presenta la estructura cristalina del receptor diprotonado tal y como se obtiene una vez que se

ES 2 233 187 B1

ha liberado el plomo por tratamiento con un ácido fuerte. Este proceso no es un proceso simple sino que transcurre en etapas, la figura 3 presenta la estructura cristalina del complejo del receptor con Pb(II) en medio neutro, una vez que se comienza la acidificación el receptor se protona en uno de los nitrógenos terciarios y el plomo se desplaza al extremo opuesto de la cavidad formando el complejo cuya estructura cristalina se presenta en la figura 4. Finalmente, si se sigue acidificando, se obtiene el receptor diprotonado representado en la figura 2, tras liberar el Pb(II).

Descripción de las figuras

Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integral de la misma, un juego de figuras en el que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se representa lo siguiente:

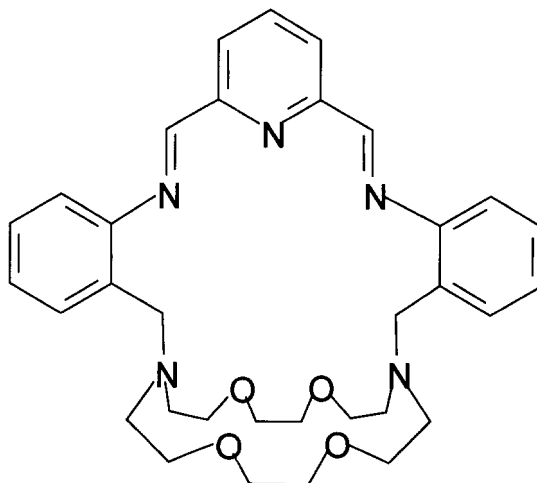
- Figura 1: Fórmula estructural del receptor macobíciclico;
- Figura 2: Estructura cristalina del receptor diprotonado
- Figura 3: Estructura cristalina del complejo del receptor con Pb(II) en medio neutro.
- Figura 4: Estructura cristalina del complejo del receptor con PB(II) monoprotonado.

Realización preferente de la invención

El receptor presentado, o cualquier otro compuesto que contenga a este receptor como grupo funcional dentro de su estructura puede ser usado para eliminar y recuperar plomo de aguas potables o de aguas residuales para evitar que sea consumido o que llegue a ser liberado en el medio ambiente. Para ello podemos hacer pasar a disolución que contiene plomo por una columna rellena de la resina polimérica, o de la sílica gel a la que se ha fijado el receptor. Una vez que se ha agotado la capacidad de cambio del compuesto el plomo se libera haciendo pasar una disolución de ácido 0.5 N recuperándose la sal de Pb(II) correspondiente, y regenerando la columna que puede ser reutilizada.

REIVINDICACIONES

5 1. Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables de fórmula $C_{33}H_{41}N_5O_4$, y cuya fórmula estructural, representada en la figura 1, es la siguiente:



30 2. Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables, **caracterizado**, según la reivindicación 1^a, porque permite complejar de forma selectiva al plomo(II), reteniéndolo en medio neutro o básico.

35 3. Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables, **caracterizado**, según las reivindicaciones 1^a y 2^a, porque, una vez que ha fijado el plomo, el proceso se puede revertir de forma sencilla añadiendo un ácido fuerte liberando la sal de plomo y quedando el compuesto descrito en la reivindicación 1^a protonado y listo para ser utilizado de nuevo para la recuperación de plomo.

40 4. Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables, **caracterizado**, según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a, porque puede actuar en disolución, pero también se puede fijar a un polímero comercial, o sobre sílica gel para obtener resinas funcionalizadas para la extracción selectiva de plomo y su posterior recuperación.

45

50

55

60

65

70

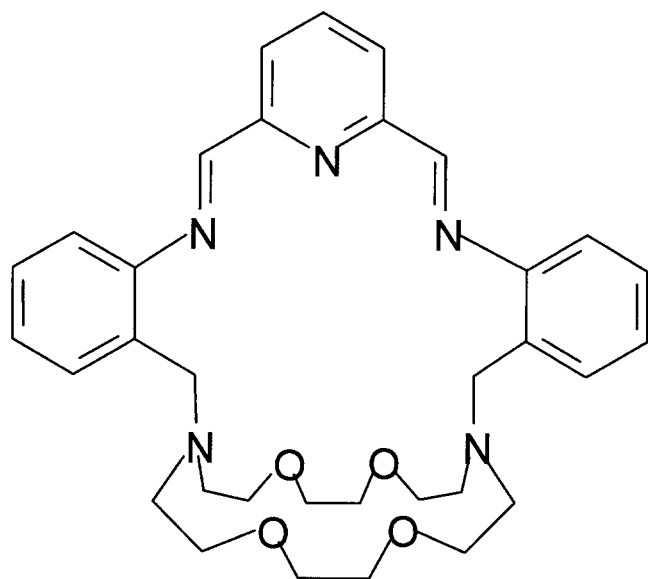


FIG.- 1

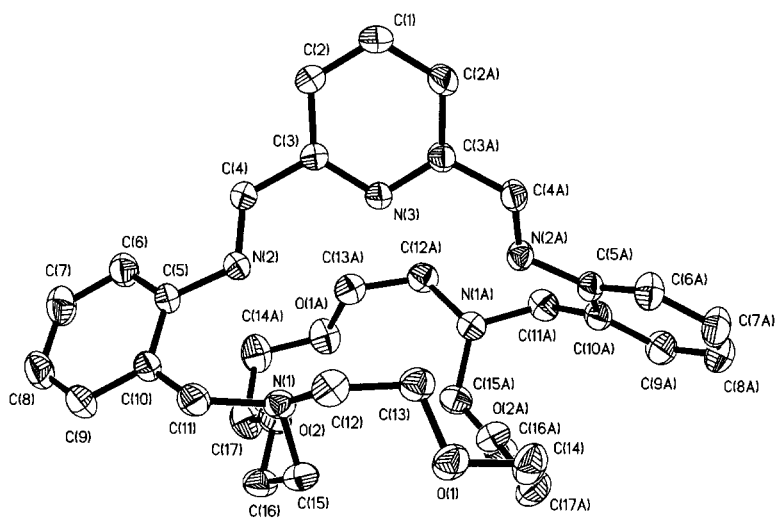


FIG.- 2

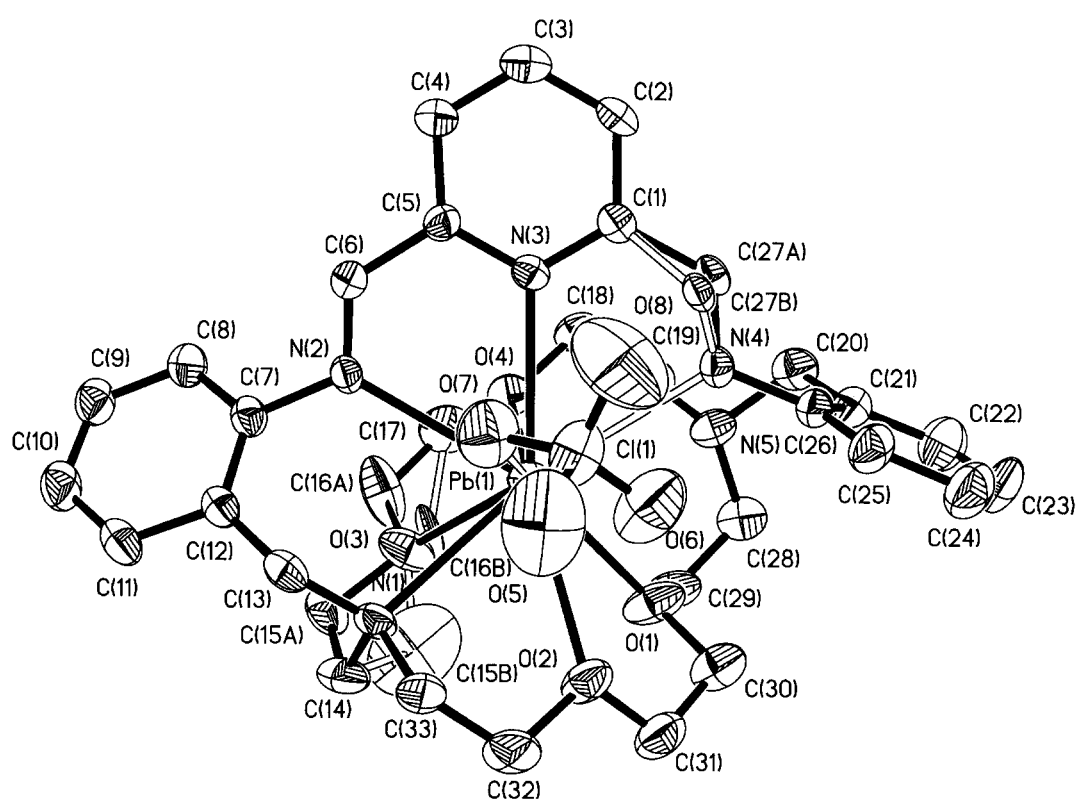


FIG.- 3

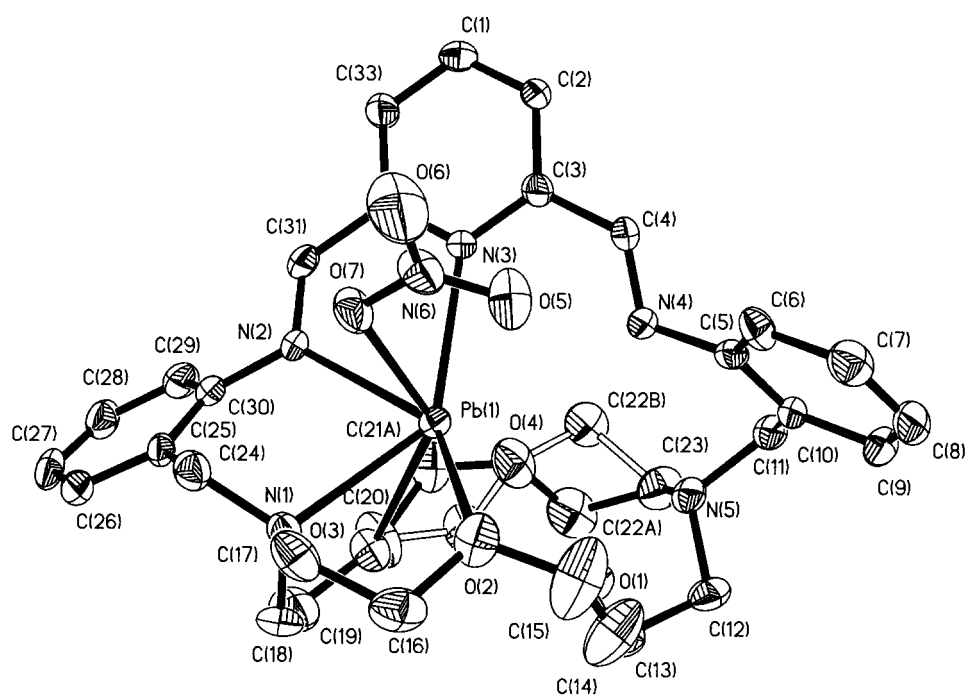


FIG.- 4



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 233 187

② Nº de solicitud: 200301940

③ Fecha de presentación de la solicitud: 11.08.2003

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C07D 413/10, 413/12, B01J 20/26, C02F 1/62, 5/12 // (C07D 413/10, 213:36, 273:08)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	D. ESTEBAN et al. "Lead (II) complexes with macrocyclic receptors derived from 4,13-diaza-18-crown-6", Inorg. Chem., 2002, Vol. 41, nº 17, páginas 4337-4347, compuesto L6, esquema 1.	1-4
X	D. ESTEBAN et al. "Cadmium (II) and Lead (II) complexes with novel macrocyclic receptors derived from 1,10-diaza-15-crown-5", Eur. J. Inorg., 2000, Vol. 7, páginas 1445-1456, compuesto L5.	1-4
X	D. ESTEBAN et al. "Barium templating Schiff-base lateral macrobicycles", Inorg. Chem., 1999, Vol. 38, nº 8, páginas 1937-1944, compuesto L5.	1
A	US 4943375 A (J.S. BRADSHAW et al.) 24.07.1990	1-4
A	WO 9426943 A1 (IBC ADVANCED TECHN.) 24.11.1994	1-4
A	EP 306334 A1 (J.S. BRADSHAW; R.L. BRUENING; R.M. IZATT; V.B. CHRISTENSEN) 08.03.1989	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.04.2005

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/1