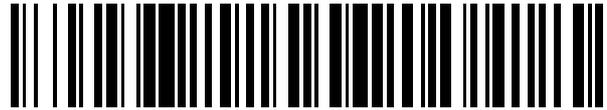


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 492**

51 Int. Cl.:

**C01B 11/20** (2006.01)

**C02F 1/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2002 E 02701486 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 1373135**

54 Título: **Soluciones de ácido hipobromoso estabilizadas**

30 Prioridad:

**02.03.2001 ZA 200101795**  
**31.07.2001 ZA 200106301**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.03.2014**

73 Titular/es:

**MILBRIDGE INVESTMENTS (PTY) LTD (100.0%)**  
**C/O ZENWILL LACOB ATTORNEYS, 31 ST JOHN**  
**ROAD, HOUGHTON**  
**2198 JOHANNESBURG, ZA**

72 Inventor/es:

**CILLIERS, JAN BASTIAAN y**  
**CILLIERS, MARTHA SOPHIA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 449 492 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

Soluciones de ácido hipobromoso estabilizadas

5 **Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere a soluciones de ácido hipobromoso estabilizadas para el tratamiento de agua.

10 El uso de soluciones de ácido hipobromoso en el tratamiento de aguas industriales y aguas recreativas es bien conocido. Aunque el ácido hipobromoso es un biocida general muy eficaz, también es muy inestable. En algunas aplicaciones, el ácido hipobromoso se prepara *in situ* haciendo reaccionar una sal de bromuro con un hipoclorito soluble en agua, tal como hipoclorito sódico. La solución producida de esta manera se añade directamente al agua que se va a tratar, antes de que el ácido hipobromoso ya no sea activo nunca más.

15 La Patente de Estados Unidos N° 5.942.126, en nombre de Nalco Chemical Company, divulga una solución de hipobromito sódico que es estable en las condiciones de almacenamiento típicas. La solución de hipobromito se estabiliza con altas concentraciones de un estabilizador que, entre otros, puede seleccionarse entre el grupo que consiste en urea, tiourea, creatinina, ácido cianúrico, alquil hidantoínas, mono- o dietanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina. Esta patente enseña el uso de esta solución de  
20 hipobromito estabilizada en el tratamiento de sistemas de agua industrial.

Un objeto de esta invención es proporcionar una solución de ácido hipobromoso estabilizada para el tratamiento/desinfección de agua, especialmente de agua potable y para riego.

25 **Sumario de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada, para tratar de agua, incluyendo el método las siguientes etapas:

- 30
1. preparar una solución de ácido hipocloroso con un pH de menos de 7,5, preferentemente de 7,4;
  2. preparar una solución de bromuro con un pH de menos de 7,0, preferentemente de 6,4;
  3. mezclar la solución de ácido hipocloroso con la solución de bromuro para formar una solución de ácido hipobromoso; y
  4. añadir inmediatamente un estabilizador a la solución para proporcionar una solución de ácido hipobromoso  
35 estabilizada, con un pH de 8 a 9, preferentemente un pH de 8,8.

La solución de ácido hipocloroso de la etapa 1 puede prepararse mezclando una solución de hipoclorito con un pH de aproximadamente 14 con una solución de ácido clorhídrico.

40 Típicamente, el estabilizador es ácido cianúrico que, preferentemente, se añade en una cantidad que no supera 1 ppm, ventajosamente no supera 0,5 ppm, en la solución de ácido hipobromoso.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención se proporciona una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada para tratar agua, teniendo la solución una concentración de ácido hipobromoso de menos del 30 % (m/m), típicamente menor del 20 % (m/m), y que contiene una cantidad de ácido cianúrico como un estabilizador que  
45 no supera 1 ppm.

Ventajosamente, la solución tiene una concentración de ácido cianúrico de menos de 0,5 ppm.

50 La solución tiene un pH de 8 a 9, preferentemente un pH de 8,5 a 8,9, más preferentemente un pH de 8,8.

Ventajosamente, las soluciones estabilizadas para agua potable tienen una concentración de ácido hipobromoso de menos del 10 % (m/m).

55 Las soluciones estabilizadas preferidas de acuerdo con la invención para tratar agua potable contienen las siguientes cantidades de ácido hipobromoso y ácido cianúrico:

- 60
1. Una concentración de ácido hipobromoso del 9 % (m/m) y 0,2 ppm de ácido cianúrico;
  2. Una concentración de ácido hipobromoso del 6 % (m/m) y 0,3 ppm de ácido cianúrico; y
  3. Una concentración de ácido hipobromoso del 3,5 % (m/m) y 0,4 ppm de ácido cianúrico.

Una solución estabilizada preferida para tratar el de agua de riego tendrá una concentración de ácido hipobromoso del 10 % al 20 % (m/m).

65 La solución puede ser una solución de ácido hipobromoso basada en sodio o potasio, pero para los fines de agua potable y agua de riego, la solución preferentemente es una solución de ácido hipobromoso basada en potasio.

Típicamente, una solución de ácido hipobromoso basada en potasio tiene una concentración de potasio de menos del 20 % (m/m), preferentemente menos del 10 % (m/m).

5 Las soluciones hipobromosas basadas en potasio estabilizadas preferidas de acuerdo con la invención para tratar agua potable contienen las siguientes cantidades de ácido hipobromoso, potasio y ácido cianúrico:

1. una concentración de ácido hipobromoso del 9 % (m/m), una concentración de potasio del 3,7 % (m/m) y 0,2 ppm de ácido cianúrico;
- 10 2. una concentración de ácido hipobromoso del 6 % (m/m), una concentración de potasio del 2,1 % (m/m) y 0,3 ppm de ácido cianúrico; y
3. una concentración de ácido hipobromoso del 3,5 % (m/m), una concentración de potasio del 1,1 % (m/m) y 0,4 ppm de ácido cianúrico;

15 Las soluciones de ácido hipobromoso basadas en potasio estabilizadas preferidas de acuerdo con la invención para el tratamiento de agua de riego contienen las siguientes cantidades de ácido hipobromoso, potasio y ácido cianúrico:

1. una concentración de ácido hipobromoso del 13 % (m/m), una concentración de potasio del 7 % (m/m) y 0,4 ppm de ácido cianúrico;
- 20 2. una concentración de ácido hipobromoso del 16 % (m/m), una concentración de potasio del 8 % (m/m) y 0,3 ppm de ácido cianúrico; y
3. una concentración de ácido hipobromoso del 18 % (m/m), una concentración de potasio del 9 % (m/m) y 0,2 ppm de ácido cianúrico;

25 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención se proporciona un método de tratamiento de agua, típicamente agua potable o de riego, añadiendo una solución estabilizada de ácido hipobromoso al agua, como se ha descrito anteriormente.

Ventajosamente, se añade una cantidad suficiente de solución de ácido hipobromoso al agua para proporcionar un contenido de bromo total de 0,5 a 0,001 mg/l en el agua.

30 Típicamente, la solución estabilizada de ácido hipobromoso se añade al agua potable en las bandejas del filtro de una planta de tratamiento de agua.

35 Preferentemente, el residuo de bromo libre del agua tratada se monitoriza aguas debajo de los filtros de agua de la planta de tratamiento de agua y la solución estabilizada de ácido hipobromoso se añade a una velocidad de dosificación para mantener un residuo de bromo libre de 0,001 a 0,2 mg/l, preferentemente 0,025 mg/l.

40 Cuando se usa para tratar agua de riego, la solución estabilizada de ácido hipobromoso puede añadirse directamente a las tuberías de riego, preferentemente al comienzo de una red de agua de riego.

Ventajosamente, el residuo de bromo libre del agua tratada en la red de riego se monitoriza aguas abajo en la red y la solución estabilizada de ácido hipobromoso se añade a una velocidad de dosificación para mantener un residuo de bromo libre de 0,001 a 0,2 mg/l, preferentemente 0,05 mg/l.

#### 45 **Breve descripción de los dibujos**

La **Figura 1** es un gráfico que muestra la tasa de destrucción de una solución de ácido hipobromoso estabilizada de la invención; y

50 La **Figura 2** es un gráfico que muestra la tasa de desintegración de una solución estabilizada de ácido hipobromoso al 6 % (m/m) de la invención en comparación con una solución de ácido hipocloroso al 15 % (m/m) después de que la solución se haya añadido al agua en una cantidad de 6 mg/l.

#### 55 **Descripción de las realizaciones**

Esta invención se refiere a una solución estabilizada de ácido hipobromoso para tratar agua, en particular para tratar agua potable o agua de riego. La solución estabilizada también es adecuada para tratar otros tipos de agua tales como aguas en torres de refrigeración o efluentes del alcantarillado.

60 Como se ha analizado en los antecedentes de la invención, aunque se sabe que las soluciones de ácido hipobromoso son útiles para destruir microorganismos, el ácido hipobromoso es inestable y es necesario estabilizarlo, para convertirlo en un producto comercialmente viable.

65 Los inventores han previsto un nuevo método para preparar una solución madre de ácido hipobromoso y han encontrado, sorprendentemente, que la solución de ácido hipobromoso preparada de esta manera puede estabilizarse con bajas concentraciones, es decir, menos de 1 ppm, preferentemente menos de 0,5 ppm de ácido

cianúrico. Se ha encontrado que concentraciones mayores de ácido cianúrico inhiben la acción del bromo para destruir microorganismo y, por lo tanto, concentraciones mayores de ácido cianúrico provocan que se tarde más en que la solución de ácido hipobromoso sea eficaz después de su aplicación al agua.

5 De acuerdo con la invención, el solicitante ha preparado soluciones madre de ácido hipobromoso que contienen un 3,5 %, 6 % y 9 % (m/m) de ácido hipobromoso que se estabilizan con ácido cianúrico a una concentración de 0,4 ppm, 0,3 ppm y 0,2 ppm, respectivamente. La concentración de ácido hipobromoso se determina por cromatografía de iones usando una columna de intercambio de iones Dionex AD 14, carbonato sódico - bicarbonato sódico como eluyente y detección de conductividad suprimida. Se ha encontrado que estas soluciones se estabilizan mejor y son 10 más reactivas a un pH de 8 a 9, preferentemente a un pH de 8,8. Las soluciones estabilizadas de esta manera tienen una vida útil (en un recipiente sellado e impermeable a la luz) de hasta 6 meses. Se verá también que los inventores han encontrado, aún más sorprendentemente, que hay una relación inversa entre la concentración del estabilizador de ácido cianúrico y la concentración de la solución de ácido hipobromoso.

15 En otro aspecto de la invención los inventores han encontrado que las soluciones madre de ácido hipobromoso, particularmente soluciones madre estabilizadas como se ha descrito anteriormente, pueden usarse para tratar el agua potable eficazmente. De acuerdo con la invención, se añade una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada al agua potable para proporcionar un contenido de bromo total de 0,5 a 0,001 mg/l en el agua. La concentración de ácido hipobromoso en la solución madre usada se selecciona de acuerdo con el contenido de 20 materia orgánica en el agua potable. El agua que contiene altas cantidades de materia orgánica hará uso de una solución madre de alta concentración (es decir, del 9 %) y el agua que contiene bajas cantidades de material orgánico hará uso de una solución madre de baja concentración (es decir, del 3,5 %).

25 En una planta de tratamiento de agua potable normal se añade cal al agua para aumentar el pH de 7,9 a 8,4. Se añade después un floculante al agua y se forma un precipitado a partir del floculante que sedimenta en los clarificadores. Un líquido sobrenadante (agua potable) de los clarificadores fluye después a través de un sistema de filtración. El sistema de filtración incluye filtros de arena. El agua potable de los clarificadores fluye a través de los 30 filtros bajo la fuerza de la gravedad. La velocidad de filtración se controla mediante la "cabeza" en el filtro y mediante las válvulas de control de salida. El caudal del agua a través de los filtros depende del diseño de la planta de filtración, la capacidad y la bomba de agua. El agua fluye después desde los filtros a través de las bandejas de filtro. Normalmente, el agua tiene un tiempo de retención en las bandejas de filtro de 1 a 5 minutos. Desde las bandejas de filtro, el agua fluye hasta un sumidero donde se bombea hasta un depósito. El agua potable fluye después, mediante bombas auxiliares, desde el depósito hasta los usuarios finales, por ejemplo hasta los domicilios. Los 35 domicilios pueden estar a una distancia de 3 km hasta 70 km (o mayor) desde la planta de tratamiento de agua.

40 De acuerdo con la invención, una solución madre de ácido hipobromoso se añade al agua en la planta de tratamiento de agua, en las bandejas de filtro, mediante un sistema de venturi o cualquier otro sistema adecuado, por ejemplo bombas de dosificación. La solución madre se añade desde un punto de entrada por debajo de la superficie del agua, preferentemente en el fondo de la bandeja de filtro. Generalmente, se añade una cantidad suficiente de la solución madre al agua, para proporcionar una concentración de bromo total de 0,001 a 0,5 mg/l en el agua. En una realización preferida de la invención, se coloca una sonda en la tubería de agua entre el sumidero y el depósito. La sonda ensaya el potencial de oxidación/reducción en el agua, y la cantidad de solución madre 45 añadida se ajusta para proporcionar una concentración preferida del bromo libre de 0,025 a 0,1 mg/l. Se prevé que la sonda se conecte a un microprocesador que a su vez se conecta a un sistema de dosificación que manipula la dosificación de la solución madre añadida al agua, para proporcionar una concentración preferida de bromo libre. La sonda envía una lectura de vuelta a un microprocesador. La sonda activa o desactiva el sistema de dosificación basándose en los puntos de consigna preestablecidos superior e inferior. En el caso de un mal funcionamiento del equipo, se retransmite una alarma a la sala de control de los operarios para evitar una dosificación accidental. El sistema puede hacerse funcionar también manualmente. 50

Una de las ventajas principales de la solución madre de acuerdo con la invención es que puede usarse para tratar aguas que tienen un intervalo de pH relativamente amplio de 7,0 a 9. Después de que la solución madre se haya añadido al agua que se va a tratar, se forma bromo libre (a partir del ácido hipobromoso) en el agua. A continuación se proporciona una fórmula para esta reacción: 55



60 Es el bromo libre el que destruye los microorganismos en el agua. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el bromo libre (formado a partir de la solución de ácido hipobromoso) daña la membrana celular semi-permeable del microorganismo y distorsiona la estructura de la membrana celular o rompe la membrana celular. Cuando la estructura de la membrana celular se distorsiona o se rompe, los componentes del organismo dentro de la célula se filtran fuera de la célula y el microorganismo muere. Cuando el agua potable se trata es imprescindible que el 99 %, si no todos los microorganismos, mueran por el desinfectante que se añade al agua. Si no es así, los microorganismos supervivientes, una vez que el desinfectante ha perdido su efecto, pueden alimentarse de los 65 restos de microorganismo destruidos y proliferar en el agua "tratada".

El bromo libre es muy eficaz en la destrucción de microorganismos. Ha sido posible obtener una tasa de destrucción de microorganismos del 99 % en el agua tratada con las soluciones de acuerdo con la invención a los 60 segundos después de la adición de la solución estabilizada al agua. La Figura 1 muestra los resultados de un ensayo realizado para mostrar la eficacia de una solución de ácido hipobromoso al 6 % (m/m) sobre las bacterias en una muestra de agua. Se añadieron 0,07 mg/l de la solución de ácido hipobromoso al 6 % (m/m) a una muestra de agua que contenía un total de 20.000 especies bacterianas por ml. El recuento de bacterias totales se realizó a intervalos de tiempo después de añadir la solución de ácido hipobromoso. El gráfico muestra claramente que el 99 % de las bacterias mueren 50 segundos después de añadir la solución al agua.

Otra ventaja de la solución estabilizada de acuerdo con la invención es que la actividad del bromo, después de añadirlo al agua potable, tiene una corta vida. De hecho, es menor de 0,2 mg/ml, típicamente aproximadamente 0,2 mg/l, del residuo de bromo libre en el agua a los 45 minutos después de añadirlo al agua, como puede verse en la Figura 2. Esto significa que el agua tratada de acuerdo con la solución estabilizada de la invención puede ser usada casi inmediatamente (después de 45 minutos) por los consumidores, puesto que tiene una concentración de bromo muy baja (típicamente de aproximadamente 0,025 mg/l del residuo de bromo libre). El cloro libre, por otro lado, permanece en el agua durante un largo periodo de tiempo.

Una ventaja adicional de la solución madre estabilizada de la invención es que se mantiene un bajo residuo de bromo libre, de 0,001 mg/l a 0,2 mg/l, típicamente de aproximadamente 0,025 mg/l en el agua durante largos periodos de tiempo y hasta que el agua tratada llega al usuario final. Por ejemplo, estos residuos pueden permanecer durante el tiempo que el agua tratada se almacena en un depósito y posteriormente se bombea a 70 km en una red de distribución de agua hasta el usuario final. Aunque bajo, este residuo de bromo libre es suficiente para evitar la proliferación de microorganismos en el agua desde el momento en el que se trata hasta que llega al usuario final.

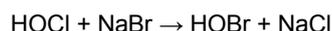
De esta manera, debido a la rápida tasa de destrucción, cuando se añade una solución de ácido hipobromoso de acuerdo con la invención en las bandejas de filtro de una planta de tratamiento de agua, un 99 % de los microorganismos en el agua mueren antes de que el agua salga de la bandeja de filtro. Y, una vez que el agua potable llega al usuario final, hay bajas concentraciones de bromo libre en el agua. Adicionalmente, las bajas concentraciones de bromo libre en el agua aseguran que no hay crecimiento de microorganismos antes de que el agua potable llegue al usuario. Esto es muy diferente del tratamiento del agua con cloro, donde grandes cantidades de cloro disponible aún están presentes en el agua potable, una vez que ha llegado al usuario final. Debe mencionarse también que, debido a que se usan tales bajas concentraciones de ácido cianúrico en las soluciones madre, una vez añadidas al agua potable, la concentración de ácido cianúrico en el agua potable tratada es insignificante y, por tanto, no tendrá efecto sobre los usuarios finales.

Las soluciones madre de ácido hipobromoso de acuerdo con la invención se producen combinando una solución que contiene iones bromuro con una solución que contiene iones hipoclorosos.

La solución que contiene iones bromuro puede formarse disolviendo una fuente de bromuro en agua. La fuente de bromuro puede seleccionarse entre bromuro sódico, bromuro potásico o bromuro de litio. De acuerdo con una primera realización de la invención la solución de ión bromuro se forma disolviendo bromuro sódico en agua para proporcionar una solución al 37 %.

La solución de ácido hipocloroso puede prepararse a partir de un hipoclorito de metal alcalino o alcalinotérreo seleccionado entre hipoclorito sódico, hipoclorito potásico, hipoclorito de magnesio, hipoclorito de litio e hipoclorito de calcio. Normalmente, tal solución tiene un pH de aproximadamente 14. El pH de la solución se reduce a menor de 7,5 añadiendo ácido clorhídrico, para proporcionar una solución de ácido hipocloroso preferentemente con un pH de 7,41 y un 3,5 % en peso de cloro disponible.

Las soluciones de ácido hipocloroso y bromuro se combinan después en cantidades para proporcionar la concentración requerida de ácido hipobromoso. A continuación se indica una fórmula para la reacción.



Por ejemplo, la solución de bromuro preferida descrita anteriormente se combina con la solución de ácido hipocloroso preferida descrita anteriormente a una relación de 1:7,4 de solución de bromuro a solución de ácido hipocloroso para proporcionar una solución de ácido hipobromoso al 3,5 % (m/m), o se combina a una relación de 1:3,7 de solución de bromuro a solución de ácido hipocloroso para proporcionar una solución de ácido hipobromoso al 6 % (m/m), o se combina a una relación de 1:1,89 de solución de bromuro a solución de ácido hipocloroso para proporcionar una solución de ácido hipobromoso al 9 % (m/m).

Después se añade un estabilizador, en forma de ácido cianúrico (disuelto en agua que se ha calentado a 40 °C) inmediatamente a la solución de ácido hipobromoso formada de esta manera. Se añade una pequeña cantidad del ácido cianúrico, es decir, menor de 1 ppm, preferentemente menor de 0,5 ppm. En una realización preferida de la invención, se añaden 0,4 ppm de ácido cianúrico a una solución de ácido hipobromoso al 3,5 %, 0,3 ppm a una

solución de ácido hipobromoso al 6 % y 0,2 ppm a una solución de ácido hipobromoso al 9 %.

Se ha encontrado que las soluciones madre producidas de esta manera tienen una vida útil de hasta seis meses cuando se almacenan en un recipiente sellado que es impermeable a la luz.

5 Las soluciones de ácido hipobromoso como se han descrito anteriormente son soluciones basadas en sodio, es decir, se forman mediante la reacción de ácido hipocloroso con una solución de bromuro sódico. Un problema con el uso de una solución de ácido hipobromoso basada en sodio para tratar el agua de irrigación es que el sodio puede conducir a la salinización del suelo. De hecho, la relación de adsorción de sodio (SAR) es un índice del potencial de un agua de riego dada de inducir condiciones de suelo sódico (la sodicidad del suelo normalmente se mide por el porcentaje de capacidad de intercambio de cationes del suelo que está ocupado por iones sodio). Se calcula a partir de las concentraciones de sodio, calcio y magnesio en agua y da una indicación del nivel al cual el porcentaje de sodio intercambiable (ESP) del suelo se estabilizará después de un riego prolongado. Si la SAR del agua es demasiado alta, esto provocará la salinidad del suelo. La salinidad tiene un efecto negativo sobre las raíces de las plantas en el suelo y afecta negativamente a la captación de microelementos importantes tales como calcio y magnesio.

20 Se ha encontrado que, aunque es más caro de producir, es beneficioso usar soluciones estabilizadas de ácido hipobromoso basadas en potasio, es decir, soluciones formadas por la reacción de ácido hipocloroso con una solución de bromuro potásico. Estas soluciones se estabilizan también a bajas concentraciones, es decir, menores de 1 ppm, preferentemente menores de 0,5 ppm de ácido cianúrico. De nuevo, se ha encontrado que mayores concentraciones de ácido cianúrico inhiben la acción del bromo en la destrucción de microorganismos y, de esta manera, mayores concentraciones de ácido cianúrico provocan que la solución de ácido hipobromoso tarde más en ser eficaz.

25 De acuerdo con la invención, el solicitante ha preparado soluciones concentradas de ácido hipobromoso estabilizadas basadas en potasio para tratar el agua de riego que contienen un 13 % (m/m) de ácido hipobromoso y un 7 % (m/m) de potasio, un 16 % (m/m) de ácido hipobromoso y un 8 % (m/m) de potasio, y un 18 % (m/m) de ácido hipobromoso y un 9 % (m/m) de potasio que se estabilizan con ácido cianúrico a una concentración de 0,4 ppm, 0,3 ppm y 0,2 ppm, respectivamente. La concentración de potasio se determina usando espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP). Las soluciones estabilizadas de esta manera tienen una vida útil (en un recipiente sellado e impermeable a la luz) de hasta seis meses. Se ha encontrado también que las soluciones se estabilizan mejor y son más reactivas a un pH de 8 a 9, preferentemente a un pH de 8,8.

35 Las soluciones madre de ácido hipobromoso estabilizadas basadas en potasio mencionadas anteriormente se añaden directamente a las tuberías de riego para proporcionar un contenido de bromo total en el agua de riego de 0,001 mg/l a 0,5 mg/l en el agua. De nuevo, la concentración de ácido hipobromoso en la solución madre usada se selecciona de acuerdo con la materia orgánica presente en el agua de riego. El agua de riego que contiene grandes cantidades de materia orgánica hará uso de una solución madre de alta concentración (es decir, del 18 %) y el agua de riego que contiene menores cantidades de material orgánico hará uso de una solución madre de baja concentración (es decir, del 13 %).

45 Normalmente, la solución de ácido hipobromoso estabilizada basada en potasio concentrada se añade al agua de riego al comienzo de la distribución en una red de agua de riego. La concentración de bromo libre del agua tratada se monitoriza aguas abajo y la solución de ácido hipobromoso estabilizada basada en potasio se añade a una velocidad de dosificación para mantener un residuo de bromo libre de 0,001 a 0,2 mg/l, típicamente de 0,02 a 0,1 mg/ml, preferentemente 0,05 mg/l.

50 Como con la solución de ácido hipobromoso basada en sodio, la solución de ácido hipobromoso basada en sodio es activa en un amplio intervalo de pH de 7 a 9, y obtiene una tasa de destrucción de microorganismos del 99 % en el agua de riego en 60 segundos desde que se añade al agua. La actividad del bromo también es de duración relativamente corta y hay menos de 0,02 mg/ml de bromo activo en el agua de riego a los 45 minutos después de añadido al agua. De esta manera, debido a la rápida tasa de destrucción, cuando una solución de ácido hipobromoso basada en potasio de acuerdo con la invención se añade directamente a las tuberías de agua de una red de riego, el 99 % de los microorganismos se destruye mientras que el agua se está distribuyendo a la red y, en el momento en el que el agua de riego alcanza el final de la red (y, por lo tanto, el suelo) hay bajas concentraciones (menores de 0,2 mg/l, típicamente de aproximadamente de 0,01 a 0,1 mg/l) de bromo libre (residuo) en el agua.

60 Una ventaja adicional de las soluciones de ácido hipobromoso basadas en potasio es que el potasio es un microelemento importante para el crecimiento de las plantas y esto tiene el efecto de fertilizar el suelo al que se aplica.

65 Como se ha mencionado anteriormente, aunque las soluciones de ácido hipobromoso basadas en potasio de acuerdo con la invención encuentran un uso particular en el agua de riego, pueden usarse también para tratar el agua potable y otros tipos de agua. Se cree también que el potasio añadido al agua potable es beneficioso para consumidores humanos. Tales soluciones hipobromosas basadas en potasio pueden preferirse también para tratar

el agua de alcantarillado, puesto que esta solución tiene un mejor efecto sobre el entorno que una solución de ácido hipobromoso basada en sodio.

5 Las soluciones madre de ácido hipobromoso estabilizadas basadas en potasio típicas para tratar el agua potable contienen un 3,5 % (m/m) de ácido hipobromoso y un 1,1 % (m/m) de potasio, un 6 % (m/m) de ácido hipobromoso y un 2,1 % (m/m) de potasio, y un 9 % (m/m) de ácido hipobromoso y un 3,7 % (m/m) de potasio, que se estabilizan con ácido cianúrico a una concentración de 0,4 ppm, 0,3 ppm y 0,2 ppm, respectivamente. Las soluciones estabilizadas de esta manera tienen una semi-vida (en un recipiente sellado e impermeable a la luz) de hasta seis meses. De nuevo, la relación inversa sorprendente entre la concentración de estabilizador de ácido cianúrico y la  
10 concentración de la solución de ácido hipobromoso es evidente. Se ha encontrado también que las soluciones se estabilizan mejor y son más reactivas a un pH de 8 a 9, preferentemente a un pH de 8,8.

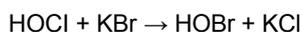
Las soluciones de ácido hipobromoso estabilizadas basadas en potasio mencionadas anteriormente pueden añadirse al agua potable (de la manera descrita anteriormente) para proporcionar un contenido de bromo total de  
15 0,001 mg/ml a 0,5 mg/ml en el agua.

Las soluciones de ácido hipobromoso basadas en potasio de acuerdo con la invención se producen combinando una solución que contiene iones bromuro potásico y una solución que contiene ácido hipocloroso.

20 La solución que contiene iones bromuro puede formarse disolviendo bromuro potásico en agua. De acuerdo con una realización preferida de la invención la solución de ión bromuro se forma disolviendo bromuro potásico en agua, para proporcionar una solución al 30 % (m/m).

La solución de ácido hipocloroso puede prepararse a partir de una solución de hipoclorito de metal alcalino o alcalinotérreo seleccionada entre hipoclorito sódico, hipoclorito potásico, hipoclorito de magnesio, hipoclorito de litio  
25 e hipoclorito de calcio. Normalmente, tal solución tiene un pH de aproximadamente 14,5. El pH de la solución se baja a aproximadamente 7,5 añadiendo ácido clorhídrico, para proporcionar una solución de ácido hipocloroso preferentemente con un pH de 7,41 y un 3,5 % en peso de cloro disponible.

30 Las soluciones de ácido hipocloroso y bromuro potásico se combinan después en cantidades para proporcionar la concentración requerida de ácido hipobromoso basado en potasio. A continuación se expone una fórmula para esta reacción:



35 Por ejemplo, para preparar soluciones estabilizadas para tratar el agua de riego, la solución de bromuro basada en potasio descrita anteriormente se combina con la solución de ácido hipocloroso preferida descrita anteriormente a una relación de 7,4:1 para proporcionar una solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 18 % (m/m) con un 9 % (m/m) de potasio o se combina a una relación de 3,7:1 para proporcionar una solución de ácido hipobromoso  
40 basada en potasio al 16 % (m/m) con un 8 % (m/m) de potasio o se combina a una relación de 1,89:1 para proporcionar una solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 13 % (m/m) con un 7 % (m/m) de potasio.

Se añade después un estabilizador en forma de ácido cianúrico (disuelto en agua que se había calentado a 40 °C) inmediatamente a la solución de ácido hipobromoso basada en potasio formada de esta manera. Se añade una  
45 pequeña cantidad del ácido cianúrico, es decir, menos de 1 ppm, preferentemente menos de 0,5 ppm. Se añade suficiente ácido cianúrico para proporcionar 0,2 ppm de ácido cianúrico en la solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 18 % (m/m), 0,3 ppm en la solución de ácido hipobromoso al 16 % (m/m) y 0,4 ppm de ácido cianúrico en la solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 13 % (m/m).

50 Se ha encontrado que las soluciones madre producidas de esta manera tienen una vida útil de hasta seis meses cuando se almacenan en un recipiente sellado que es impermeable a la luz.

**Ejemplo 1 - Preparación de soluciones madre de ácido hipobromoso basadas en sodio estabilizadas para su uso en el tratamiento del agua potable**

55 Se mezclaron 132,5 l de una solución de hipoclorito sódico que tenía un 15 % de hipoclorito disponible, a un pH de 12,7, con 365,5 l de agua y el pH de esta solución se bajó a 7,41 añadiendo 14,6 g/l de ácido clorhídrico (10 %), para proporcionar una solución madre de ácido hipocloroso que tenía un contenido de cloro libre del 3,5 % en peso.

60 Se disolvieron 185 kg de bromuro sódico en 315 l de agua para proporcionar una solución madre de bromuro sódico al 37 % en peso que tenía un pH de 6,4.

**Ejemplo 1A - Solución de ácido hipobromoso basada en sodio estabilizada al 3,5 %**

65 Se preparó una solución de ácido hipobromoso al 3,5 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 500,24 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 67,6 l de la solución madre de bromuro sódico

descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro sódico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 1:7,4) para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 3,5 % (m/m) a un pH de 8,8. Después se añadieron 227,14 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,4 ppm.

5

#### **Ejemplo 1B - Solución de ácido hipobromoso basada en sodio estabilizada al 6 %**

Se preparó una solución de ácido hipobromoso al 6 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 500,02 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 135,14 l de la solución madre de bromuro sódico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro sódico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 1:3,7), para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 6 % (m/m) a un pH de 8,8. Después se añadieron 190,55 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,3 ppm.

10

#### **Ejemplo 1C - Solución de ácido hipobromoso basada en sodio estabilizada al 9 %**

Se preparó una solución de ácido hipobromoso al 9 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 500 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 264,55 l de la solución madre de bromuro sódico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro sódico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 1:1,89), para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 9 % (m/m) a un pH de 8,8. Después se añadieron 152,91 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,2 ppm.

20

#### **Ejemplo 2 - Preparación de soluciones madre de ácido hipobromoso basadas en potasio estabilizadas**

25

Se mezclan 132,5 l de una solución de hipoclorito sódico que tenía un 15 % de cloro disponible, a un pH de 14,5, con 365,5 l de agua para proporcionar una solución de ácido hipocloroso con un pH de 14,2. El pH de esta solución se baja a 7,5 añadiendo 14,6 g/l de ácido clorhídrico (10 %) para proporcionar una solución madre de ácido hipocloroso que tenía un contenido de cloro libre del 3,5 % en peso.

30

Se disolvieron 150 kg de bromuro potásico en 350 l de agua para proporcionar un 30 % en peso de una solución madre de bromuro potásico que tenía un pH de 6,8.

#### **Ejemplo 2A - Solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 18 %**

35

Se preparó una solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 18 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 15,91 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 117,74 l de la solución madre de bromuro potásico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro potásico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 7,4:1) para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 18 % (m/m) a un pH de 8,8 y un 9 % (m/m) de potasio. Después se añadieron 26,73 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,2 ppm.

40

#### **Ejemplo 2B - Solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 16 %**

45

Se preparó una solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 16 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 57,84 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 214,01 l de la solución madre de bromuro potásico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro potásico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 3,7:1) para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 16 % (m/m) a un pH de 8,8 y un 8 % (m/m) de potasio. Después se añadieron 81,56 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,3 ppm.

50

#### **Ejemplo 2C - Solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 13 %**

55

Se preparó una solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 13 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 113,23 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 214,01 l de la solución madre de bromuro sódico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro potásico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 1,89:1) para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 13 % (m/m) a un pH de 8,8 y un 7 % (m/m) de potasio. Después se añadieron 130,9 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,4 ppm.

60

**Ejemplo 3 - Preparación de soluciones madre de ácido hipobromoso basadas en potasio estabilizadas para su uso en el tratamiento del agua potable**

5 Se mezclaron 132,5 l de una solución de hipoclorito sódico que tenía un 15 % de hipoclorito disponible, a un pH de 12,7, con 365,5 l de agua y el pH de esta solución se baja a 7,41 añadiendo 14,6 g/l de ácido clorhídrico (10 %), para proporcionar una solución madre de ácido hipocloroso que tenía un contenido de cloro libre del 3,5 % en peso.

10 Se disolvieron 150 kg de bromuro potásico en 350 l de agua para proporcionar una solución madre de bromuro potásico al 30 % en peso que tenía un pH de 6,4.

**Ejemplo 3A - Solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 3,5 %**

15 Se preparó una solución de ácido hipobromoso basada en potasio al 3,5 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 117,74 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 15,91 l de la solución madre de bromuro potásico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro potásico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una proporción de 1:7,4), para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 3,5 % (m/m) y un 1,1 % (m/m) de potasio a un pH de 8,8. Después se añadieron 53,46 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,4 ppm.

20 **Ejemplo 3B - Solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 6 %**

25 Se preparó una solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 6 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 214,01 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 57,84 l de la solución madre de bromuro potásico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro potásico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 1:3,7), para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 6 % (m/m) y un 2,1 % (m/m) de potasio a un pH de 8,8. Después se añadieron 81,56 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,3 ppm.

30 **Ejemplo 3C - Solución de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada al 9 %**

35 Se preparó una solución de ácido hipobromoso estabilizada basada en potasio al 9 % (m/m) de acuerdo con la invención mezclando 214,01 l de la solución madre de ácido hipocloroso descrita anteriormente con 113,23 l de la solución madre de bromuro potásico descrita anteriormente (es decir, las soluciones de bromuro potásico y ácido hipocloroso mencionadas anteriormente se mezclaron a una relación de 1:1,89), para formar una solución que contenía ácido hipobromoso al 9 % (m/m) y un 3,7 % (m/m) de potasio a un pH de 8,8. Después se añadieron 65,45 mg de ácido cianúrico (disuelto en agua calentada a 40 °C) inmediatamente a la solución para proporcionar una concentración de ácido cianúrico de 0,2 ppm.

40

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada que incluye las siguientes etapas:
- 5
1. preparar una solución de ácido hipocloroso con un pH de menos de 7,5;
  2. preparar una solución de bromuro con un pH de menos de 7,0;
  3. mezclar la solución de ácido hipocloroso con la solución de bromuro para formar una solución de ácido hipobromoso; y
  - 10 4. añadir inmediatamente un estabilizador a la solución para proporcionar una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada con un pH de 8 a 9.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 donde la solución de ácido hipocloroso tiene un pH de 7,4.
- 15 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2 donde la solución de bromuro tiene un pH de 6,4.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 donde la solución de ácido hipobromoso estabilizada tiene un pH de 8,8.
- 20 5. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 donde el estabilizador es ácido cianúrico.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 donde el ácido cianúrico se añade en una cantidad que no supera 1 ppm en la solución de ácido hipobromoso.
- 25 7. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada que tiene una concentración de ácido hipobromoso de menos del 30 % (m/m) y que contiene una cantidad de ácido cianúrico como estabilizador que no supera 1 ppm, y donde la solución madre de ácido hipobromoso estabilizada tiene un pH de 8 a 9.
- 30 8. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 7 que tiene una concentración de ácido hipobromoso de menos del 20 % (m/m).
9. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 que contiene menos de 0,5 ppm de ácido cianúrico.
- 35 10. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 7 que tiene un pH de 8,5 a 8,9.
11. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 10 que tiene un pH de 8,8.
- 40 12. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 para agua potable, que tiene una concentración de ácido hipobromoso de menos del 10 % (m/m).
13. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 9 % (m/m) que contiene 0,2 ppm de ácido cianúrico.
- 45 14. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 6 % (m/m) que contiene 0,3 ppm de ácido cianúrico.
- 50 15. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 3,5% (m/m) que contiene 0,4 ppm de ácido cianúrico.
16. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 para tratar el agua de riego que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 10 al 20 % (m/m).
- 55 17. Una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 que está basada en potasio, que tiene una concentración de potasio de menos del 20 % (m/m).
18. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 17, para tratar agua potable, que tiene una concentración de potasio de menos del 10 % (m/m).
- 60 19. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 18 que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 9 % (m/m), una concentración de potasio del 3,7 % (m/m) y que contiene 0,2 ppm de ácido cianúrico.
- 65

20. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 18 que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 6 % (m/m), una concentración de potasio del 2,1 % (m/m) y que contiene 0,3 ppm de ácido cianúrico.
- 5 21. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 18 que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 3,5 % (m/m), una concentración de potasio del 1,1 % (m/m) y que contiene 0,4 ppm de ácido cianúrico.
- 10 22. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 17, para tratar el agua de riego, que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 13 % (m/m), una concentración de potasio del 7 % (m/m) que contiene 0,4 ppm de ácido cianúrico.
- 15 23. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 17, para tratar agua de riego, que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 16 % (m/m), una concentración de potasio del 8 % (m/m) y que contiene 0,3 ppm de ácido cianúrico.
- 20 24. Una solución madre de ácido hipobromoso basada en potasio estabilizada de acuerdo con la reivindicación 17, para tratar agua de riego, que tiene una concentración de ácido hipobromoso del 18 % (m/m), una concentración de potasio del 9 % (m/m) y que contiene 0,2 ppm de ácido cianúrico.
- 25 25. Un método para tratar agua añadiendo una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 24 al agua.
26. Un método de acuerdo con la reivindicación 25, donde el agua es agua potable, comprendiendo dicho método añadir una solución madre de ácido hipobromoso estabilizada como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15 o 17 a 21 al agua.
- 30 27. Un método de acuerdo con la reivindicación 25, donde el agua es agua de riego, comprendiendo dicho método añadir una solución madre estabilizada de ácido hipobromoso como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, 16 a 18 o 22 a 24 al agua.
- 35 28. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, donde se añade una cantidad suficiente de la solución madre estabilizada de ácido hipobromoso al agua para proporcionar un contenido de bromo total de 0,5 a 0,001 mg/l en el agua.
- 40 29. Un método de acuerdo con la reivindicación 26 donde la solución madre estabilizada de ácido hipobromoso se añade al agua potable en las bandejas de filtro de una planta de tratamiento de agua.
- 45 30. Un método de acuerdo con la reivindicación 29 donde el residuo de bromo libre del agua tratada se monitoriza aguas abajo de los filtros de agua de la planta de tratamiento de agua y la solución madre estabilizada de ácido hipobromoso se añade a una velocidad de dosificación para mantener el residuo de bromo libre de 0,001 a 0,2 mg/l.
- 50 31. Un método de acuerdo con la reivindicación 30 donde el residuo de bromo libre del agua tratada se monitoriza aguas abajo de los filtros de agua de la planta de tratamiento de agua y la solución madre estabilizada de ácido hipobromoso se añade a una velocidad de dosificación para mantener un residuo de bromo libre de 0,025 mg/l.
- 55 32. Un método de acuerdo con la reivindicación 27 donde la solución madre estabilizada de ácido hipobromoso se añade directamente en las tuberías de riego de una red de agua de riego.
- 60 33. Un método de acuerdo con la reivindicación 32 donde la solución madre estabilizada de ácido hipobromoso se añade al comienzo de la red de agua de riego.
34. Un método de acuerdo con la reivindicación 33 donde el residuo de bromo libre del agua tratada en la red de riego se monitoriza aguas abajo en la red y la solución estabilizada de ácido hipobromoso se añade a una velocidad de dosificación para mantener un residuo de bromo libre de 0,001 a 0,2 mg/l.
35. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 donde el residuo de bromo libre del agua tratada en la red de riego se monitoriza aguas abajo en la red y la solución estabilizada de ácido hipobromoso se añade a una velocidad de dosificación para mantener un residuo de bromo libre de 0,05 mg/l.

Fig 1

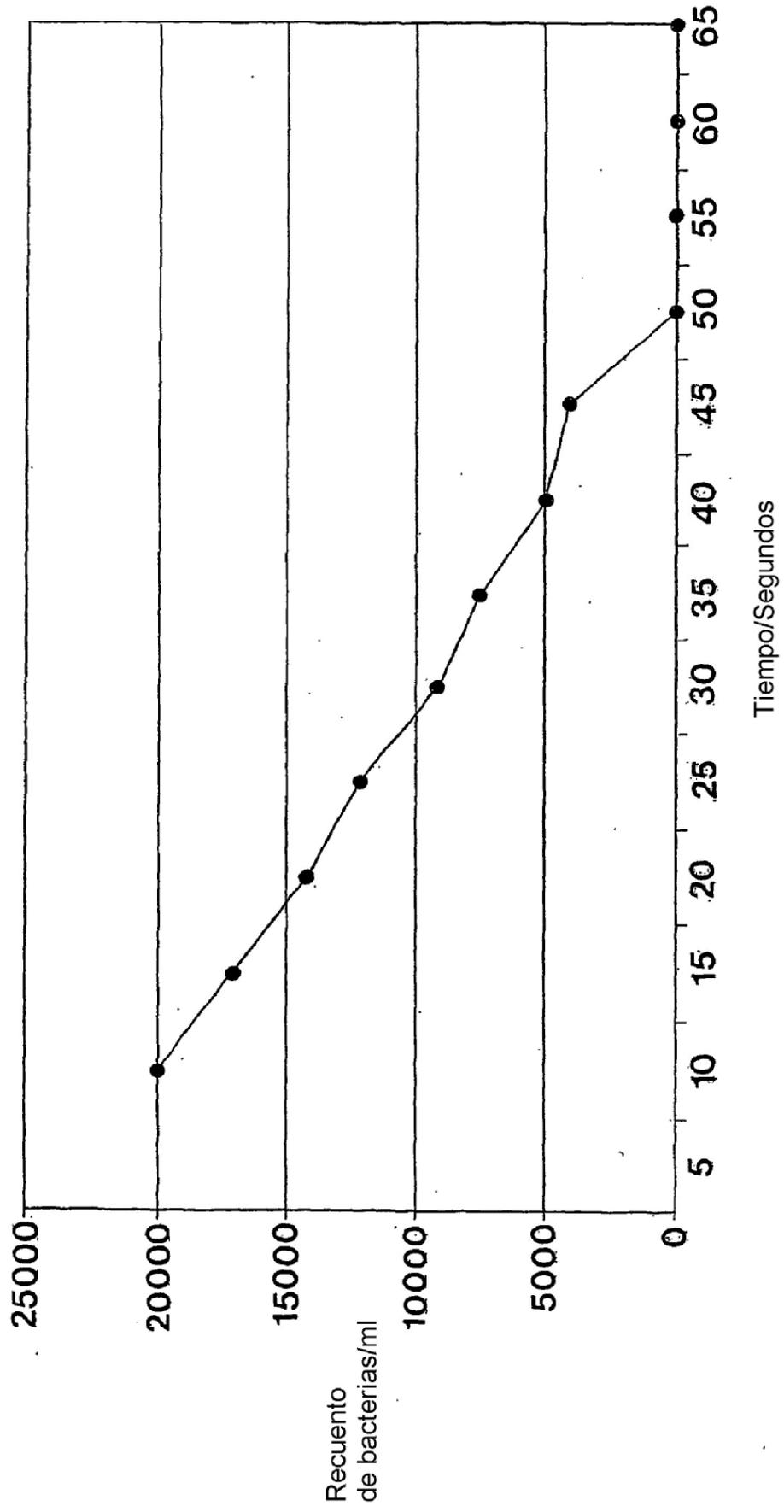


Fig 2

