

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 117**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2010** **E 10194277 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2463324**

54 Título: **Polielectrolito orgánico, composición que lo comprende y su utilización para eliminar contaminantes del agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2017

73 Titular/es:

CROMOGENIA UNITS, S.A. (100.0%)
Sector E, Pol. Ind. Zona Franca, Calle 40, 14-16
08040 Barcelona, ES

72 Inventor/es:

TORRELLES NOGUES, ANTONIO y
GIL CANO, SALVADOR

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 633 117 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

Polielectrolito orgánico, composición que lo comprende y su utilización para eliminar contaminantes del agua

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere al campo del tratamiento de agua.

10 Antecedentes de la invención

10 [0002] Las aguas residuales son aguas que se han visto afectadas negativamente en la calidad por influencia antropogénica. Comprende residuos líquidos descargados por residencias domésticas, propiedades comerciales, la industria, y/o la agricultura y puede abarcar una amplia gama de posibles contaminantes y concentraciones. En el uso más común, se refiere a las aguas residuales municipales que contienen un amplio espectro de contaminantes resultantes de la mezcla de las aguas residuales de diferentes fuentes. Como es bien sabido, es muy importante realizar un buen tratamiento sobre el agua, en particular las aguas residuales, con el fin de reducir la cantidad de contaminantes y conseguir de esta manera un agua apta para el consumo.

15 [0003] Las aguas residuales contienen normalmente compuestos de fósforo: fosfatos, que son la parte más importante entre los compuestos que contienen fósforo y por lo general procedentes de agentes tensioactivos y productos de limpieza; fosfonatos, utilizados como productos agroquímicos; y otros compuestos que contienen fósforo procedentes de vertidos de los mataderos. Estos compuestos que contienen fósforo se deben eliminar antes de llegar a los canales fluviales a fin de evitar graves problemas de eutrofización (enriquecimiento de nutrientes en un ecosistema).

20 [0004] El contenido de fósforo en las aguas residuales se ha cuantificado entre 0,65 y 0,95 kg por habitante y año. Los procesos aplicados para la eliminación de fósforo en las aguas residuales son procesos químicos y/o biológicos, aunque en la mayoría de las plantas para el tratamiento de aguas residuales se siguen procesos físico-químicos. Por medio de estos tratamientos, la cantidad de fósforo en el agua vertida se puede disminuir hasta 0,05 kg por habitante y año. (Ver Balmer et al., Proceedings International Fertiliser Society (2006), 591, 1-16).

25 [0005] Los procesos químicos para la eliminación de fósforo de aguas residuales se basan en la formación de precipitados por la acción de floculación de sales de hierro y aluminio, tales como cloruro férrico y cloruro o sulfato de aluminio. Se ha aceptado que los mecanismos de esta acción son la precipitación de fosfato de hierro y su adsorción en coloides formados por hidróxidos de hierro o de aluminio complejos generados en el medio acuoso durante el tratamiento. (Véase Baker et al., Conference Proceeding, Tech anual. Exhib & Conference 79a, Dallas (Texas), Octubre 21-25 (2006)).

30 [0006] Para la eliminación del fósforo mediante el uso de sales de hierro o aluminio, se usan relaciones molares de Fe/P = 1-3,9 se utilizan, lo que implica una dosis de hasta 300 mg/ml expresada como metal. En general, para la eliminación de 1 mg/ml de fósforo, son necesarios de 30 a 60 mg/ml de cloruro de hierro. (Véase, Takacs et al., Water Science and Technology (2006), 53 (12), 21-28) y Baker et al., Annual Conference of the Western Canada Water & Wastewater Association (1998), 57^a).

35 [0007] Mediante el aumento o reducción de la dosis para el Fe (III), se pueden lograr niveles adecuados de fósforo con el fin de proceder a verter el agua residual tratada (el agua vertida a los canales fluviales debe contener un máximo de 1 mg/kg de especies de fósforo si procede de plantas de tratamiento en ciudades con más de 100.000 habitantes o una reducción del 80% entre la entrada y salida; para ciudades con más de 10.000 habitantes, pero menos de 100.000, están permitidos hasta 2 ppm de especies de fósforo, pero aplicando la misma reducción del 80%). El uso de cloruro férrico en exceso para garantizar la eliminación total de fósforo, presenta varios inconvenientes, tales como la coloración del agua debido a la presencia de hierro y más tiempo para la decantación de los coloides ya formados, incluso si se utilizan polielectrolitos orgánicos (ver más abajo sobre estos compuestos). En el tratamiento de aguas residuales mediante el tratamiento físico-químico el objetivo principal es la realización de dicho tratamiento con una cantidad mínima de reactivos y máxima eficiencia.

40 [0008] Con el fin de evitar una acumulación excesiva de aguas residuales a tratar es interesante que los aditivos floculantes tengan la velocidad de sedimentación más alta posible, generen una gran flóculo, permitan una decantación rápida y que el lodo separado tenga la menor cantidad posible de agua. Estos tres parámetros: tamaño de flóculo, velocidad de decantación y cantidad de agua en el lodo están fuertemente influenciados por el tipo de polielectrolito orgánico que se utiliza.

45 [0009] Como se muestra anteriormente, también es bien conocido que la presencia de polielectrolitos orgánicos (véase David A. Mortimer, Polymer Internat. (199), 25, 29-41) ayuda a coagular los coloides formados por hidróxidos de hierro o de aluminio en agua, donde los compuestos de fósforo se absorben y probablemente otros contaminantes presentes en el agua, lo que permite su decantación y separación posterior en forma de lodo.

[0010] Los polielectrolitos orgánicos empleados habitualmente en este campo son:

- poliaminas: en particular, las obtenidas por homopolimerización del intermedio de la reacción entre la epíclorhidrina y dimetilamina.

- Poli-(cloruro de dialil dimetil amonio) (PoliDADMAC) obtenido por polimerización radicalaria con cloruro de dialil dimetil amonio.

[0011] El documento US 3.953.330 da a conocer polímeros catiónicos solubles en agua que por sí solos o conjuntamente con agente de ayuda coagulantes son útiles para flocular o coagular la materia en suspensión en sistemas acuosos. A diferencia con el polielectrolito orgánico utilizado en la presente invención, debido a la diferente forma de añadir epíclorhidrina y las condiciones de reacción, el polielectrolito obtenido es diferente, tanto estructuralmente como en propiedades. Entre estas propiedades es notable mencionar que el producto obtenido en el documento US 3.953.330 debe ser estabilizado mediante la reducción de pH entre 2 y 5 y sólo la materia en suspensión puede ser floculada o coagulada, mientras que en el polielectrolito orgánico de la presente invención no hay necesidad de disminuir dicho pH e incluso la materia que está en solución puede ser floculada o coagulada.

[0012] Con el fin de obtener el polímero catiónico descrito en el documento US 3.953.330, se hace reaccionar DMAPA (dimetilaminopropilamina) con epíclorhidrina con relaciones molares 1:1 a 90°C, seguido de la adición de epíclorhidrina en poco tiempo y el ajuste final de la viscosidad mediante la adición de pequeñas cantidades de epíclorhidrina. El resto de condiciones de reacción aplicadas se indican en el documento US 3.953.330. El polímero resultante está cerca de su punto de gel. Por esta razón, a fin de evitar la formación de gel con el tiempo, o incluso durante la reacción, el polímero debe ser estabilizado mediante adición de ácido, como el ácido sulfúrico, hasta un mínimo de pH 2, en el que los grupos amino están protonados como sal de amina sal, y entonces no son capaces de reaccionar con átomos de carbono clorados y/o grupos epoxi, mediante reacciones de N-alkilación intermoleculares o intramoleculares.

[0013] La presente invención describe en particular un polielectrolito orgánico producido mediante la reacción de DMAPA con epíclorhidrina entre 50 y 60°C, con un flujo de adición lento de epíclorhidrina sobre DMAPA durante un mínimo de 10 horas. El polielectrolito obtenido está en un estado de casi equilibrio, donde hay una formación regular de cadena de polímero. Al trabajar en estas condiciones se han encontrado sorprendentemente las siguientes ventajas:

a) El polímero es estable a lo largo del tiempo, no hay necesidad de un ajuste final del pH, tal como se indicó anteriormente.

b) El punto de gel no se encuentra en el mismo punto como la relación molar 1:1 de la reacción entre DMAPA y la epíclorhidrina a 90°C. Es posible, en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente para el presente polielectrolito, llegar a una relación molar 1:1,15 de DMAPA:epíclorhidrina en el nuevo punto de gel. Por lo tanto, es posible un intervalo más amplio de relaciones molares sin problemas de gelificación.

c) En las condiciones de reacción mencionadas anteriormente para el presente polielectrolito, trabajando preferiblemente con relaciones molares de 0,97:1 a 1:1 de epíclorhidrina:DMAPA, es fácil preparar, con buena reproducibilidad, un polímero con una viscosidad Brookfield alrededor de 2.000 cPs para un 50% de contenido activo, y con buenas propiedades como floculante para el tratamiento de aguas residuales. Si se necesita una mayor viscosidad, la relación molar en epíclorhidrina debe aumentarse, por ejemplo 1:1,05 de DMAPA y epíclorhidrina, pero sólo siguiendo el procedimiento de adición de flujo lento de epíclorhidrina a 55°C.

d) La evaluación del color en escala de Hazen es menor y siempre inferior a 100 Hazen. El polímero obtenido en el documento US 3.953.330 tiene una evaluación del color mayor que 100 Hazen para el mismo contenido activo del 50%.

[0014] En vista de lo anterior, los presentes inventores proporcionan un nuevo polielectrolito útil para la eliminación de contaminantes del agua que también se pueden utilizar en una composición para el tratamiento del agua, en particular de aguas residuales, que al mismo tiempo permite reducir la cantidad de sal de hierro o de aluminio, reducir la cantidad de reactivos utilizados y aumentar la eficiencia de eliminación de contaminantes, en particular las especies de fósforo.

[0015] Los presentes inventores también han encontrado sorprendentemente que mediante la sustitución del 50% en peso de la sal de hierro o de aluminio utilizado normalmente en la técnica por un 5% del polielectrolito orgánico (es decir, reducir la cantidad de sal en el 50% y utilizar sólo 1/10 del polielectrolito orgánico aparentemente necesario), se disminuye la cantidad de contaminantes, en particular fósforo, y hay una menor producción de lodos debido a la disminución del consumo de la sal. La cantidad de agua generalmente también se reduce.

[0016] El primer objetivo de la presente invención se refiere a un nuevo polielectrolito orgánico útil para la eliminación de contaminantes del agua y que también se puede utilizar en una composición según el segundo objetivo de la presente invención.

[0017] Un segundo objetivo de la presente invención se refiere a una composición que proporciona varias ventajas en relación con los sistemas actualmente utilizados para el tratamiento del agua, por ejemplo, la reducción de DQO, la reducción de sólidos en suspensión, aumento de la velocidad de sedimentación, la reducción de la contribución de

las sales inorgánicas, la reducción del efecto de "agua ocluida", la reducción del consumo de sal inorgánica corrosiva, entre otros.

5 **[0018]** Un objetivo adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento que utiliza los productos de acuerdo al primer y segundo objetivo para el tratamiento del agua, en particular de aguas residuales, a fin de eliminar sus contaminantes, en particular las especies de fósforo.

10 **[0019]** Un objetivo adicional de la presente invención se refiere al uso de los productos según el primer y segundo objetivo para la eliminación de contaminantes del agua, en particular las especies de fósforo.

Breve descripción de los dibujos:

15 **[0020]** La figura 1 muestra a la derecha una velocidad de decantación superior para la muestra A (presente invención) a la que se hace referencia en el ejemplo comparativo y a la izquierda una velocidad de decantación inferior para la muestra B (producto comparativo de US 3.953.330, véase también más arriba).

Descripción resumida de la invención

20 **[0021]** La presente invención se refiere a un polielectrolito orgánico obtenido mediante la reacción de dimetilaminopropilamina (DMAPA), opcionalmente mezclada con aminas etilénicas, con epiclorhidrina, en una relación molar (compuestos que contienen aminas:epiclorhidrina) entre 1:0,95 y 1:1,15 caracterizado por que la adición de epiclorhidrina se lleva a cabo durante un mínimo de 10 horas a una temperatura entre 50 y 60°C.

25 **[0022]** La presente invención se refiere también a una composición que comprende una sal de metal y un polielectrolito orgánico según la presente invención.

[0023] La presente invención se refiere además a un procedimiento que comprende la etapa de añadir el polielectrolito o la composición según la presente invención para la eliminación de contaminantes del agua.

30 **[0024]** La presente invención se refiere además al uso del polielectrolito o la composición según la presente invención para la eliminación de contaminantes en el agua

Descripción detallada de la invención

35 Definiciones

[0025] La presente invención se comprenderá más claramente después de definir los siguientes términos:
 Por "aguas residuales" se entiende como se define en la sección de antecedentes, es decir, cualquier agua que se ha visto afectada negativamente en la calidad por influencia antropogénica. Comprende residuos líquidos
 40 descargados por residencias domésticas, propiedades comerciales, la industria, y/o la agricultura y puede abarcar una amplia gama de posibles contaminantes y concentraciones. En el uso más común, se refiere a las aguas residuales municipales que contienen un amplio espectro de contaminantes resultantes de la mezcla de las aguas residuales de diferentes fuentes. Este término también incluye "aguas negras", que es correctamente el subconjunto
 45 de aguas residuales que está contaminado con heces u orina, pero a menudo se utiliza para significar cualquier agua residual. "Aguas residuales" incluye los productos de desecho líquidos domésticos, municipales o industriales dispuestos, por lo general, a través de una tubería o canal o estructura similar, a veces en un vaciador de fosas sépticas.

50 **[0026]** Por "fósforo" o "especie de fósforo" se entiende que significa todos los compuestos posibles que contienen al menos un átomo de fósforo. En particular, dicha especie de fósforo es fosfato o fosfonato.

[0027] Las palabras "polielectrolito orgánico", "polielectrolito" o "polímero" se utilizan indistintamente en la presente descripción cuando se hace referencia al primer objetivo de la presente invención.

55 Descripción

[0028] La presente invención se refiere a un polielectrolito orgánico obtenido mediante la reacción de dimetilaminopropilamina (DMAPA), opcionalmente mezclada con aminas etilénicas, con epiclorhidrina, en una
 60 relación molar (compuestos que contienen aminas:epiclorhidrina) entre 1:0,95 y 1:1,15 caracterizado por que la adición de epiclorhidrina se lleva a cabo durante un mínimo de 10 horas a una temperatura entre 50 y 60°C, preferiblemente dicha relación molar es entre 1:0,97 y 1:1,15. En lugar de DMAPA, puede utilizarse cualquiera de sus derivados, por ejemplo, Tris-DMAPA.

65 **[0029]** En una realización preferida, dicho polielectrolito orgánico se obtiene mediante la reacción de una mezcla de dimetilaminopropilamina (DMAPA) y aminas etilénicas, con epiclorhidrina.

[0030] Dichas aminas etilénicas pueden ser cualquier amina etilénica, pero desde un punto de vista práctico de la fabricación, la viabilidad y el precio, las más preferidas se seleccionan del grupo que consiste en EDA (etilendiamina), DETA (dietilentriamina), TETA (trietilentetramina), TEPA (tetraetilenpentamina) y EAAA (aminoetiletanolamina), o una mezcla de las mismas. Más preferiblemente dicha amina etilénica es DETA.

5 [0031] La presencia de aminas etilénicas hace que el polímero sea aún más activo, en particular cuando se usa en una composición para la eliminación de especies de fósforo de las aguas residuales.

10 [0032] Cuando el polielectrolito, según cualquiera de las realizaciones anteriores, se obtiene mediante el uso de aminas etilénicas, están preferiblemente en una relación (expresada en términos de la fracción molar) aminas etilénicas/(aminas etilénicas + DMAPA) de 0,1 a 0,9, preferiblemente la relación está comprendida entre 0,2 y 0,4. En una realización preferida ventajosa, la mezcla consiste en 0,25 mol de DETA y 0,75 mol de DMAPA.

15 [0033] Obviamente, cuando estas aminas etilénicas no se utilizan para la obtención del polielectrolito, la relación molar referida como (compuestos que contienen aminas:epiclorhidrina) es equivalente a (DMAPA:epiclorhidrina).

20 [0034] La presente invención se refiere también a una composición que comprende una sal de metal y un polielectrolito orgánico, según cualquiera de las realizaciones anteriores, es decir, la presente invención se refiere a una composición que comprende una sal de metal y un polielectrolito orgánico obtenido mediante la reacción de dimetilaminopropilamina (DMAPA), opcionalmente mezclada con aminas etilénicas, con epiclorhidrina, en una relación molar (compuestos que contienen aminas:epiclorhidrina) entre 1:0,95 y 1:1,15, caracterizado por que la adición de epiclorhidrina se lleva a cabo durante un mínimo de 10 horas a una temperatura entre 50 y 60°C, preferiblemente dicha relación molar es entre 1:0,97 y 1:1,15. La presente composición comprende preferiblemente una sal de metal y un polielectrolito orgánico obtenido mediante la reacción de una mezcla de dimetilaminopropilamina (DMAPA) y aminas etilénicas, con epiclorhidrina (todas las posibles formas de realización de aminas etilénicas descritas anteriormente cuando se refieren al polielectrolito orgánico también se incorporan cuando dicho polielectrolito orgánico es parte de una composición).

30 [0035] En una realización preferida, la composición según la presente invención tiene una relación en peso de polielectrolito:sal de metal de aproximadamente 1:10.

35 [0036] La sal de metal utilizada en todas las realizaciones de la composición de la presente invención se selecciona entre sales de hierro y de aluminio, o una mezcla de las mismas. Preferiblemente, dichas sales de hierro y aluminio se seleccionan entre cloruro de hierro, cloruro de aluminio, sulfato de hierro, sulfato de aluminio, aluminato de sodio, o una mezcla de los mismos.

40 [0037] Una de las principales ventajas de la presente composición es que es posible reemplazar el 50% en peso de la sal de hierro o de aluminio normalmente empleada en las composiciones usadas en la técnica por un 5% en peso de polielectrolito orgánico (es decir, la reducción de la cantidad de sal en un 50% y la utilización de sólo 1/10 del polielectrolito orgánico normalmente necesario).

45 [0038] La presente invención se refiere además a un procedimiento para la eliminación de contaminantes del agua que comprende la etapa de añadir un polielectrolito según la presente invención (incluyendo todas las realizaciones descritas anteriormente) o una composición según la presente invención (incluyendo todas las realizaciones descritas anteriormente) al agua. Preferiblemente, dicha agua es agua residual. En una realización preferida, dicho contaminante es una especie de fósforo, tal como se define en el presente documento. Tal como se entenderá por los expertos en la materia, dicho proceso también abarcará otras etapas ya conocidas en la técnica, tales como:

- ensayos en laboratorio o a escala de planta piloto para un estudio previo
- dosificación de aditivos para el tratamiento
- 50 - floculación y decantación de los lodos con estos aditivos.
- separación de los lodos de las aguas tratadas
- análisis del agua tratada y el vertido si los parámetros son óptimos

55 [0039] La presente invención también se refiere al uso de un polielectrolito según la presente invención (incluyendo todas las realizaciones descritas anteriormente) o una composición según la presente invención (incluyendo todas las realizaciones descritas anteriormente) para la eliminación de contaminantes en el agua. Preferiblemente, dicha agua es agua residual. En una realización preferida, dicho contaminante es una especie de fósforo, tal como se define en el presente documento.

60 Ejemplos

[0040] Los siguientes ejemplos se proporcionan a fin de ilustrar y comprender mejor la presente invención y no pretenden ser limitativos de la invención. Además, se proporciona una breve explicación teórica sobre el mecanismo de reacción deducido de los resultados.

65 1.- Preparación de poliaminas:

Ejemplo 1.1: Preparación de una poliamina mediante reacción entre dimetilaminopropilamina y epiclorhidrina en una relación molar 1:1

5 Composición:

[0041]

10	dimetilaminopropilamina	102 g
	epiclorhidrina	92 g
	agua	194 g

15 **[0042]** Se cargan la dimetilaminopropilamina y el agua en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, condensador, embudo de adición y calentador, se calientan a 55°C y se añade epiclorhidrina en 10 horas en la misma proporción, manteniendo la temperatura a 55°C, y se deja completar en estas condiciones hasta que el contenido de ion cloruro valorado frente a nitrato de plata es del 9,1%. Se obtiene un líquido de color ligeramente amarillo con una viscosidad Brookfield de 800 a 2400 cPs, dependiendo de los cambios de flujo de epiclorhidrina durante la reacción en las condiciones anteriores. Para preparaciones con grandes cantidades de reactivos, por ejemplo del orden de varios kg en una planta piloto, la viscosidad del polímero puede controlarse con más precisión mediante el bombeo de epiclorhidrina a un flujo constante.

Ejemplo 1.2: Preparación de una poliamina mediante la reacción entre dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, cuya fracción molar en dietilentriamina es 0,1, y epiclorhidrina en una relación molar 1:1

25 Composición:

[0043]

30	dimetilaminopropilamina (0,9 moles)	91,8 g
	dietilentriamina (0,1 moles)	10,3 g
	epiclorhidrina	92 g
	agua	194 g

35 **[0044]** Se cargan dimetilaminopropilamina, dietilentriamina y agua en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, condensador, embudo de adición y calentador, se calientan a 55°C y se añade epiclorhidrina en 10 horas, manteniendo la temperatura a 55°C. La reacción se deja completar en estas condiciones hasta que el contenido de ion cloruro valorado frente a nitrato de plata es del 9,1%. Se obtiene un líquido amarillento con una viscosidad Brookfield de 900 a 2500 cPs.

Ejemplo 1.3: Preparación de una poliamina mediante reacción entre dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, cuya fracción molar en dietilentriamina es 0,2, y epiclorhidrina en una relación molar 1:1

Composición:

45 **[0045]**

50	dimetilaminopropilamina (0,8 moles)	81,6 g
	dietilentriamina (0,2 moles)	20,6 g
	epiclorhidrina	92 g
	agua	194 g

55 **[0046]** Se cargan dimetilaminopropilamina, dietilentriamina y agua en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, condensador, embudo de adición y calentador, se calientan a 55°C y se añade epiclorhidrina en 10 horas, manteniendo la temperatura a 55°C. La reacción se deja completar en estas condiciones hasta que el contenido de ion cloruro valorado frente a nitrato de plata es del 9,1%. Se obtiene un líquido amarillento con una viscosidad Brookfield de 900 a 2500 cPs.

Ejemplo 1.4: Preparación de una poliamina mediante reacción entre dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, cuya fracción molar en dietilentriamina es 0,333, y epiclorhidrina en una relación molar 1:1

60

Composición:

[0047]

65	dimetilaminopropilamina (0,666 moles)	67,9 g
	dietilentriamina (0,333 moles)	34,3 g

epiclorhidrina	92 g
agua	194 g

[0048] Se cargan dimetilaminopropilamina, dietilentriamina y agua en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, condensador, embudo de adición y calentador, se calientan a 55°C y se añade epiclorhidrina en 10 horas, manteniendo la temperatura a 55°C. La reacción se deja acompletar en estas condiciones hasta que el contenido de ion cloruro valorado frente a nitrato de plata es del 9,1%. Se obtiene un líquido amarillento con una viscosidad Brookfield de 900 a 2500 cPs.

Ejemplo 1.5: Preparación de una poliamina mediante reacción entre dimetilaminopropilamina y trietilentetramina, cuya fracción molar en trietilentetramina es 0,666, y epiclorhidrina en una relación molar 1:1

Composición:

[0049]

dimetilaminopropilamina (0,333 moles)	34 g
trietilentetramina (0,666 moles)	97,3 g
epiclorhidrina	92 g
agua	223,3 g

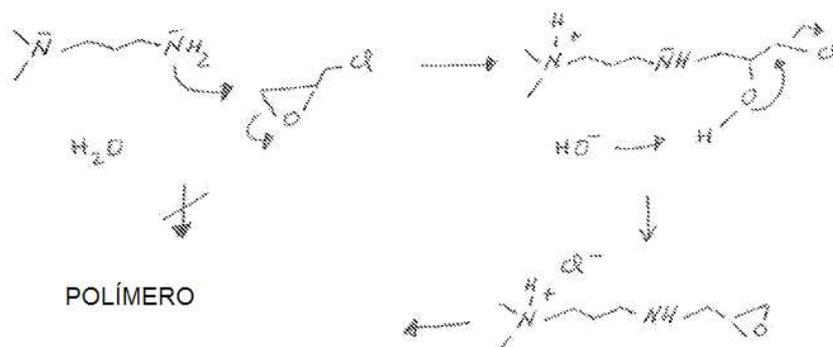
[0050] Se cargan dimetilaminopropilamina, trietilentetramina y agua en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, condensador, embudo de adición y calentador, se calientan a 55°C y se añade epiclorhidrina en 10 horas, manteniendo la temperatura a 55°C. La reacción se deja completar en estas condiciones hasta que el contenido de ion cloruro valorado frente a nitrato de plata es del 7,9%. Se obtiene un líquido amarillento con una viscosidad Brookfield de 900 a 2500 cPs.

[0051] Para ambas dimetilaminopropilamina y aminas etilénicas (dietilentriamina y trietilentetramina), al reaccionar con la epiclorhidrina, los valores de ion cloruro observados incluso a temperatura ambiente y con suficiente tiempo son los equivalentes a la epiclorhidrina utilizada, pero las viscosidades registradas son bajas, por lo general inferior a 10 cps para un contenido de sólidos del 50%. Este hecho permite a postular que la reacción se produce en dos etapas:

1) el ataque nucleófilo del par de electrones en uno de los átomos de nitrógeno en el grupo amina, preferentemente la amina primaria, sobre el grupo epoxi en la epiclorhidrina, que da lugar al producto de adición amino metilen halohidrina, que en medios acuosos, básicos y concentrados donde se genera, vuelve de nuevo a epoxi con la eliminación del ion cloruro.

2) Los monómeros de amino-epoxi así formados se polimerizan mediante el mismo mecanismo anterior para dar la poliamina.

3) Esquema del mecanismo de polimerización:



[0052] Al aumentar la cantidad de epiclorhidrina más allá de la relación molar utilizada 1:1, se puede observar que por lo general se obtiene un gel cuando la relación molar es de 1,15 moles de epiclorhidrina:1 mol de de amina o aminas. La relación 1:1 es segura, ya que todavía está lejos de la estequiometría que produce un gel y en vista de los resultados parece adecuado para el propósito de la presente invención.

2. Determinación del fósforo total

[0053] La determinación del fósforo total se ha realizado según la norma UNE EN-1189 (1997), que es la versión española de la norma europea EN 1189 (1996), que se basa en la norma ISO 6878-1:1986. La cantidad de fósforo se determina mediante un procedimiento espectrofotométrico basado en la formación de un complejo azul entre ortofosfato y heptamolibdato de amonio en las condiciones de ensayo.

[0054] Debe observarse que lo que se determina en realidad es el ion ortofosfato. Todos los compuestos de fósforo se convierten previamente en ortofosfato. Los polifosfatos deben ser hidrolizados previamente. Los compuestos de organofosforatos deben ser oxidados y mineralizados. El resultado obtenido en estas condiciones corresponde a la cantidad total de fósforo en la muestra a analizar.

[0055] En el caso de que sólo ortofosfato esté presente o sólo se pretenda determinar el ortofosfato, dejando fuera tratamientos de hidrólisis, oxidación y mineralización, se ha observado que el floculante orgánico utilizado, en particular, el del ejemplo 1, interfiere con el reactivo heptamolibdato, dando como resultado un precipitado.

[0056] En los ensayos realizados para determinar la cantidad total de fósforo se ha procedido sistemáticamente a una oxidación y mineralización a fin de eliminar la interferencia por el floculante orgánico, incluso en aquellos en los que se sabía que el fósforo estaba sólo en forma de ortofosfato.

[0057] En los siguientes ejemplos se utilizan varios parámetros con el fin de demostrar las ventajas de usar la composición según la presente invención frente a las composiciones de la técnica anterior.

[0058] DQO (demanda química de oxígeno): Método estándar para la medición indirecta de la cantidad de contaminantes (que no pueden ser oxidados biológicamente) en una muestra de agua. El procedimiento de prueba la DQO se basa en la descomposición química de contaminantes orgánicos e inorgánicos, disueltos o suspendidos en agua. El resultado de una prueba de DQO indica la cantidad de oxígeno disuelto en agua (expresada como partes por millón o miligramos por litro de agua) consumida por los contaminantes durante dos horas de descomposición de una solución de dicromato de potasio en ebullición. Cuanto más elevada es la DQO, mayor es la cantidad de contaminación en la muestra de prueba.

Tamaño de flóculos: Los flóculos se obtienen por agregación de coloides midiendo el tamaño promedio del diámetro. Cuanto mayor sea el diámetro, más rápida será la decantación. En los ensayos en los que no fue posible obtener una medición precisa, se ha expresado como la clasificación de tamaño, siendo 1 los flóculos más grandes.

Velocidad de sedimentación: Los flóculos se depositan por acción de la gravedad, ya que el resto de las fuerzas involucradas disminuyen a medida que el flóculo se hace más grande.

NTU: (unidad nefelométrica de turbidez) Unidad de turbidez medida por un nefelómetro. La turbidez es la turbiedad o neblina de un fluido causada por partículas individuales (sólidos en suspensión) que son generalmente invisibles para el ojo desnudo, similar al humo en el aire. La medición de la turbidez es una prueba clave de la calidad del agua.

Claridad: Libre de turbidez

Ejemplo 2.1 Eficiencia para la eliminación de fósforo usando PAC al 18% (cloruro de aluminio al 18% p/p)

[0059]

Muestra	Producto 1	dosis (1/h)	Producto 2	dosis (1/h)	Fósforo total (ppm)	DQO	Tamaño del flóculo
1	PAC al 18%	65			0,71	1738	3,0-4,5 mm
2	PAC al 18%	30	Ejemplo 1.1	3	0,41	1616	4,5-6,5 mm

Concentración PAC al 18%: 100% PRODUCTO COMERCIAL

Concentración del producto 2 al 35%: 100% PRODUCTO COMERCIAL

Volumen: 100 m³/h

Lugar: ETARI LECHE PASCUAL

Punto de dosificación: Entrada en físico-química antes que biológica

Fecha: 28 de junio de 2010

Objetivo: Prueba industrial que sustituye el 50% de policloruro de aluminio por el 5% de producto del ejemplo 1.1

Resultados: en presencia del producto del ejemplo 1.1 se mejora la eliminación de fósforo total y flóculos (véase la figura 2)

Ejemplo 2.2 Eficiencia para la eliminación de fósforo usando menos cloruro férrico

[0060]

Muestra	Producto 1	dosis (ppm)	Producto 2	dosis (ppm)	Fósforo total (ppm)	Velocidad de sedimentación	Tamaño del flóculo
1	BLANCO				19		
2	FeCl ₃	1000 ppm		20 ppm	1,6	-	1,5-2,2 mm
3	FeCl ₃	500 ppm	Ejemplo 1.1	50 ppm	0,2	-	3,0-4,5 mm

Concentración FeCl₃: 10%

Concentración del producto 2: 1%

Volumen de muestra: 800 cm³

Lugar: ETARI Frigorífics Costa Brava

Punto de recogida: Salida de la decantación antes de la sedimentación terciaria

5 Fecha: 13 de mayo de 2010

Objetivo: Reducción de la dosis de FeCl₃ al 50% y utilización en su lugar del 5% de producto del ejemplo 1.1.

Evaluación de la cantidad total de fósforo.

Resultados: La sustitución del 50% de FeCl₃ por 5% del producto del ejemplo 1.1 mejora la eliminación de fósforo total

10 Ejemplo 2.3 Sinergismo entre el cloruro férrico y el producto de los ejemplos 1.1. y 1.2 para la eliminación de fósforo

[0061]

Muestra	Producto 1	dosis (ppm)	Producto 2	dosis (ppm)	Fósforo total (ppm)	Velocidad de sedimentación	Tamaño del flóculo
1	FeCl ₃	350			0,1	7º	0,3-0,5
2	Ejemplo 1.1	12,5			3	3º	1,0-1,5
3	Ejemplo 1.2	12,5			2,9	4º	0,75-1,0
4	FeCl ₃	125	Ejemplo 1.1	12,5	0,4	5º	0,75-1,0
5	FeCl ₃	125	Ejemplo 1.2	12,5	0,1	6º	0,5-0,75
6	BLANCO				3,1	8º	0,3-0,5
7	Ejemplo 1.1	24			3	1º	1,5-2,25
8	Ejemplo 1.2	24			2,6	2º	1,5-2,25

15 Concentración FeCl₃: 10%

Concentración del producto 2: 1%

Volumen de muestra: 500 cm³

Lugar: EDAR Martorell

20 Punto de recogida: Salida biológica aeróbica antes de la sedimentación secundaria

Fecha: 14 de mayo de 2010

Objetivo: Reducción de la dosis de FeCl₃ al 50% y utilización en su lugar del 5% de producto del ejemplo 1.1 y 1.2.

Evaluación de la cantidad total de fósforo.

Resultados: Se observa un efecto sinérgico para la eliminación de fósforo

25 Ejemplo 2.4 Sinergismo entre el cloruro férrico y el producto de los ejemplos 1.1, 1.3 y 1.4 para la eliminación de fósforo

[0062]

Muestra	Producto 1	dosis (ppm)	Producto 2	dosis (ppm)	Fósforo total (ppm)	Velocidad de sedimentación	Tamaño del flóculo
1	FeCl ₃	40			1,8	3º	1,0-1,5
2	Ejemplo 1.1	4			2,8	1º	1,5-2,25
3	Ejemplo 1.3	4			2,6	2º	1,0-1,5
4	Ejemplo 1.4	4			2,1	1º	1,5-2,25
5	Ejemplo 1.1	2	FeCl ₃	20	1,6	2º	1,0-1,5
6	Ejemplo 1.3	2	FeCl ₃	20	1,8	3º	0,75-1,0
7	Ejemplo 1.4	2	FeCl ₃	20	1,4	4º	0,75-1,0
8	BLANCO				2,8	5º	0,5-0,75

30 Concentración FeCl₃: 10%

Concentración del ejemplo 1.1, 1.3, 1.4: 1%

Volumen de muestra: 500 cm³

Lugar: EDAR Martorell

35 Punto de recogida: Salida biológica aeróbica antes de la sedimentación secundaria

Fecha: 9 de junio de 2010

Objetivo: Reducción de la dosis de FeCl₃ al 50% y utilización en su lugar del 5% de producto del ejemplo 1.1, 1.3 y 1.4.

Evaluación de la cantidad total de fósforo.

Resultados: Se observa un efecto sinérgico para la eliminación de fósforo

40 Ejemplo 2.5 Sinergismo entre el cloruro férrico y el producto del ejemplo 1.1 para la eliminación de fósforo

[0063]

45 ntuntu

Muestra	Producto 1	dosis (ppm)	Producto 2	dosis (ppm)	Fósforo total (ppm)	NTU	Velocidad de sedimentación (cm/min)
1	Ejemplo 1.1	10			1,08	35	13,6
2	FeCl ₃	100			0,42	42	4,9
3	POLIDA DMAC	10			1,12	40	9,3
4	FeCl ₃	40	Ejemplo 1.1	6	0,41	36	20
5	Ejemplo 1.1	10			1,02	22	13,8

Concentración FeCl₃: 10%
 Concentración del ejemplo 1.1 y POLIDADMAC: 1%
 Volumen de muestra: 500 cm³

5 Lugar: EDAR Utiel
 Punto de recogida: Salida biológica aeróbica antes de la sedimentación secundaria
 Fecha: febrero 2010

NTU: Unidades nefelométricas de turbidez

10 Objetivo: Reducción de la dosis de FeCl₃ en el 40% y utilización en su lugar del 6% de producto del ejemplo 1.1.
 Evaluación de la cantidad total de fósforo.

Resultados: Se observa un efecto sinérgico para la eliminación de fósforo

Ejemplo 2.6 Sinergismo entre el cloruro férrico y el producto del ejemplo 1.1 para la eliminación de fósforo

15 **[0064]**

Muestra	Producto 1	dosis (ppm)	Producto 2	dosis (ppm)	Fósforo total (ppm)	Velocidad de sedimentación	Tamaño del flóculo
1	FeCl ₃	20			0,6	2º	1,5-2,25
2	AlO ₂ Na	10			0,6	1º	2,25-3,0
3	FeCl ₃	10	Ejemplo 1.1	1	0,6	3º	1,0-1,5
4	AlO ₂ Na	10	Ejemplo 1.1	1	0,9	4º	0,75-1,0
5	BLANCO				2,1		

Concentración de FeCl₃ y AlO₂Na: 1%

Concentración del ejemplo 1.1: 0,1%

20 Volumen de muestra: 500 cm³

Lugar: EDAR Tortosa

Punto de recogida: Salida biológica aeróbica antes de la sedimentación secundaria

Fecha: 10 abril 2010

Objetivo: Sustitución de parte del aluminato de sodio por el producto del ejemplo 1.1

25 Resultados: No se observa un efecto sinérgico cuando se utiliza aluminato de sodio para la eliminación de fósforo

Ejemplo 2.7 Eficacia del producto del Ejemplo 1.1 frente a otros polielectrolitos orgánicos

30 **[0065]**

Muestra	Producto 1	dosis (ppm)	Producto 2	dosis (ppm)	DQO	Claridad	Tamaño del flóculo (mm)
1	PAC al 18%	100	POLIDA DMAC	10	681	4º	0,3-0,5
2	PAC al 18%	100	POLYMI NE	10	690	3º	0,5-0,75
3	PAC al 18%	100	Ejemplo 1.1	10	679	1º	0,7-1,0
4	PAC al 18%	100	Poliamina de alta viscosidad	10	681	2º	1,0-1,5

Concentración de PAC al 18%: 10%

Concentración del ejemplo 1.1, poliaminas y POLIDADMAC: 1%

Volumen de muestra: 500 cm³

35 Lugar: ETARI Coren

Punto de recogida: Salida de homogenización antes de la biológica

Fecha: 19 mayo 2010

Objetivo: Mejorar los resultados de los floculantes orgánicos poliamina y POLIDADMAC mediante la utilización del producto del ejemplo 1.1, sustituyendo el 50% de la sal inorgánica por el 5% del floculante.

Resultados: El producto del ejemplo 1.1 es un floculante mejor que produce un agua más clara y un flóculo más grande

5

Ejemplo comparativo

[0066] Con este ejemplo, los presentes inventores quiere mostrar las diferencias entre el polielectrolito utilizado en la presente invención y el polielectrolito obtenido en el documento US 3.953.330

10

[0067] Ambos polímeros (polielectrolitos) se preparan usando una relación molar de 1:0,97 de DMAPA y epíclorhidrina. La muestra A (referida a la presente invención) se prepara a 55°C con la adición de epíclorhidrina en 10 horas. La muestra B (referida a la del US3.953.330) se prepara a 90°C añadiendo el 90% de epíclorhidrina total en 1 hora, añadiéndose el resto de epíclorhidrina en varias pequeñas cantidades hasta completar la adición de epíclorhidrina. El tiempo total es de aproximadamente cuatro horas, como mucho, tal como se indica en el documento US 3.953.330.

15

La muestra A se obtiene directamente tal como se indica anteriormente, con un contenido de sólidos activos del 50%.

20

La muestra B se ajusta a la misma viscosidad utilizando una cantidad total de epíclorhidrina correspondiente a una relación molar 1:0,95 de DMAPA y epíclorhidrina. La diferencia registrada es solamente 0,02 mol. El ajuste final de las dos muestras en la misma actividad del 50% se realiza por un lado mediante el control del contenido de sólidos y por otro lado mediante la determinación del contenido de agua por el método de Karl-Fischer. Ambos polímeros son analizados con el fin de compararlos. Los resultados son los siguientes:

PARÁMETRO	MUESTRA A	MUESTRA B
Amina total (1) (mg KOH/g)	158,4	153
Amina terciaria (1) (mg KOH/g)	142,8	103
Viscosidad de Brookfield (2) (cPs)	2,200	2,200
Ion cloruro (3) (%)	9,47	9,38
Índice de refracción a 20°C	1,4440	1,4450
Contenido de monómero mediante GC (4)	libre	libre
Prueba de floculación con laurilsulfato sódico (5)	2,46 g/g	2,24 g/G
Prueba de floculación de arcilla (6)	+	-
Color (Hazen)	73	113

(1) La amina total y terciaria se determina por valoración con ácido perclórico 0,1 N en solución de ácido acético, siguiendo el procedimiento indicado por S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", John Wiley & Sons, NY1963

(2) La viscosidad se determina con un viscosímetro Brookfield digital a 20°C, husillo 3 y 0,5 rpm.

(3) El cloruro se valora con nitrato de plata usando un electrodo selectivo de iones.

(4) El contenido de monómero se analiza utilizando un cromatógrafo de gases. En ambas muestras no se detectan monómeros.

(5) Se añade un exceso de laurilsulfato de sodio 0,004 M sobre el polímero preparado en la Muestra A y Muestra B. Aparece algo de turbidez debido a la floculación de tensioactivo por el efecto del polímero catiónico. Después de 2 horas, el precipitado se separa por filtración y la solución filtrada se valora con Hyamine 1622, tal como se indica en la norma ISO 2271-1989 para la determinación de la materia activa aniónica mediante valoración directa de dos fases. Se diluyen 0,7000 g de polímero (muestra A o muestra B) hasta 1 litro con agua destilada, se toma una parte alícuota de 25 ml y se añade a 25 ml de laurilsulfato de sodio 0,004 M. Después de dos horas, la floculación de la parte equivalente de tensioactivo aniónico es completa mediante el efecto del polímero catiónico. El exceso de tensioactivo aniónico no floculado se separa por filtración y se valora con Hyamine 1622 0,004 M, tal como se indica en la norma ISO 2271-1989.

Por diferencia, es fácil calcular los mEq de tensioactivo aniónico floculado por gramo de polímero, o usando el peso molecular de laurilsulfato de sodio (NaLS) (288 g/mol) es posible calcular la cantidad de gramos de (NaLS) por gramo de polímero.

6.- Pruebas de Floculación con Arcilla: Se trata una dispersión de arcilla en agua con 10 mg de polímero (muestra A o muestra B) por kg de agua con dispersión de arcilla. La velocidad de decantación usando la muestra A es mayor que la Muestra B. Ver la figura 1 que muestra la floculación con arcilla para la muestra A y la muestra B

25

[0068] Por consiguiente, existen diferencias entre la muestra A y la muestra B en el valor de amina terciaria, índice de refracción, prueba de floculación con laurilsulfato de sodio y la prueba de la floculación con arcilla demostrando la estructura y propiedades diferentes entre las dos muestras.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polielectrolito orgánico obtenido mediante la reacción de dimetilaminopropilamina (DMAPA), opcionalmente mezclada con aminas etilénicas, con epíclorhidrina, en una relación molar (compuestos que contienen aminas:epíclorhidrina) entre 1:0,95 y 1:1,15, **caracterizado por que** la adición de epíclorhidrina se lleva a cabo durante un mínimo de 10 horas a una temperatura entre 50 y 60°C.
- 10 2. Polielectrolito orgánico, según la reivindicación 1, obtenido mediante la reacción de una mezcla de dimetilaminopropilamina (DMAPA) y aminas etilénicas, con epíclorhidrina, en una relación molar (compuestos que contienen aminas:epíclorhidrina) entre 1:0,95 y 1:1,15, **caracterizado por que** la adición de epíclorhidrina se lleva a cabo durante un mínimo de 10 horas a una temperatura entre 50 y 60°C.
- 15 3. Polielectrolito orgánico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas aminas etilénicas se seleccionan del grupo que consiste en EDA, DETA, TETA, TEPA y EAAA, o una mezcla de las mismas.
- 20 4. Polielectrolito orgánico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación como fracción molar de aminas etilénicas/(aminas etilénicas + DMAPA) es de 0,1 a 0,9.
- 25 5. Polielectrolito orgánico, según la reivindicación 4, en el que dicha relación es de 0,2 a 0,4.
6. Composición que comprende una sal de metal y un polielectrolito orgánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 7. Composición, según la reivindicación 6, en la que la relación en peso de polielectrolito:sal de metal es de aproximadamente 1:10.
- 35 8. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, en la que dicha sal de metal se selecciona entre sales de hierro y de aluminio, o una mezcla de las mismas.
- 40 9. Composición, según la reivindicación 8, en la que dichas sales de hierro y de aluminio se seleccionan entre cloruro de hierro, cloruro de aluminio, sulfato de hierro, sulfato de aluminio, aluminato de sodio o una mezcla de las mismas.
- 45 10. Procedimiento para la eliminación de contaminantes del agua que comprende la etapa de añadir el polielectrolito, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, a agua.
11. Utilización del polielectrolito, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, para la eliminación de contaminantes en el agua.
12. Procedimiento, según la reivindicación 10, o utilización, según la reivindicación 11, en los que dicha agua es agua residual.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 12, o utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en los que dicho contaminante es una especie de fósforo.

FIGURA 1

