



EB/. =

M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

para una patente de invención, por veinte años, por: " Procedimiento para eliminar elementos de medios líquidos y gasiformes con auxilio de sustancias adsorbentes " a favor de Don Basil Albert ADAMS, y Don Eric Leighton HOLMES, residentes en Teddington, County of Middlesex /Inglaterra/. =

= = = = =

El presente invento se refiere a un procedimiento para eliminar ciertos elementos de medios líquidos y gasiformes con auxilio de adsorbentes con el fin de enriquecer u obtener estos elementos o con objeto de obtener un medio líquido o gasiforme purificado o privado de los elementos. En especial se trata de eliminar ciertas ca-  
5 tiones, análogamente a como se hacen en el procedimiento de permutación de bases de disoluciones y también de la eliminación de gases y vapores con auxilio de adsorbentes, por ejemplo de amoniaco, trietilamina, ácido carbónico, sulfuro de carbono o etileno, o bien con  
10 objeto de obtenerlos o para liberar otros gases de estos vapores. En relación con el invento se encuentra la producción de aquellas resi -



nas artificiales que se prestan especialmente como medios de adsorción para los fines antes indicados.

El invento se funda en sentido muy amplio en el descubrimiento de que como medios de adsorción para la obtención (o recuperación) de sustancias valiosas se prestan aquellos productos de condensación, incluidos los ya conocidos, que se originan por actuación de aldehidos sobre fenoles polivalentes o sus derivados, en especial las sustancias catecú y otros curtientes y los cuales poseen las propiedades que en general se denominan como "permutadoras de bases".

Por la designación " sustancias curtientes " se entienden a continuación no sólo los productos naturales, sino también las sustancias sintéticas, especialmente las preparadas de fenoles polivalentes, y sus derivados, como después se describirá más.

El invento se funda además en la ulterior observación de que ciertamente las resinas preparadas por condensación de fenoles monovalentes, con formaldehido u otro aldehido en ausencia de fenoles polivalentes, no poseen en general una facultad prácticamente apreciable para intercambio de bases, pero las resinas obtenidas por condensación simultánea de fenoles mono y polivalentes o de sus derivados en especial de catecú y otros curtientes, con formaldehido u otro aldehido, presentan una facultad muy pronunciada para intercambio o permutación de bases y que las resinas mixtas así obtenidas ya no poseen la solubilidad en álcalis caústicos, la cual debería esperarse por la presencia del producto de condensación de un fenol monovalente.

La propiedad de eliminar ciertos elementos de líquidos por adsorción, como la facultad de intercambio de bases y de adsorción de gases y vapores, se encuentra en las resinas preparadas de fenoles polivalentes o curtientes únicamente o en presencia de fenoles monovalentes, pudiéndose emplear o no un acelerador ácido o básico de la reacción. En el grado más elevado se encuentran las indi-



cadras propiedades en las resinas que se han obtenido empleando al -  
dehido en una relación mayor que la molecular.

5 El presente procedimiento para eliminar de medios líquidos  
o gasiformes ciertos elementos separándolos con auxilio de adsor -  
bentes, en especial por separación de ciertos cationes, dado el ca -  
so permutándolos por otros cationes y también por adsorción de ga -  
ses y vapores, se caracteriza porque para esta eliminación se uti -  
lizan aquellas resinas sintéticas insolubles en agua, que se obtie -  
nen por condensación de fenoles polivalentes o de sus derivados o  
10 de curtientes, solos o en presencia de fenoles monovalentes, con un  
aldehido.

Preferentemente según este procedimiento las resinas sin -  
téticas descritas más a continuación pueden obtenerse por condensa -  
ción de formaldehido o de otro aldehido o de mezclas de formaldehí -  
do y otro aldehido, con sustancias de las siguientes clases; feno -  
15 les polivalentes, derivados de fenoles polivalentes y curtientes,  
en presencia o ausencia de fenoles monovalentes.

A continuación se describe un ejemplo de ejecución de la  
preparación de una resina adecuada para la practica del invento:

20 Una mezcla de formalina ( $100 \text{ cm}^3$ ) con ácido clorhídrico  
concentrado ( $30 \text{ cm}^3$ ) se incorporó a una disolución hirviente acuosa  
o alcohólica o a una disolución en alcohol y agua del fenol o  
curtiente correspondiente. El caldeo se continuó hasta que la resi -  
na se precipitó completamente, después de lo cual se filtró, se la -  
25 vó con alcohol y eter y finalmente se secó al vacío a  $50^\circ \text{ C}$ . El pre-  
cipitado o el gel puede también secarse sin filtración a  $100^\circ \text{ C}$ , o  
a la temperatura del local con o sin vacío y luego privarse por la -  
vado de las impurezas. Una resina obtenida de ácido tánico era tan  
fina que las disoluciones no podían pasar por ella sino con dificul -  
30 tad. Por eso se la preparó luego por precipitación en presencia de  
ácido silícico, incorporando a la disolución fenólica, antes de a -



gregar el ácido clorhídrico (cuya cantidad en este caso se elevó a 300 cm<sup>3</sup>) y la formalina un litro próximamente de una disolución de vidrio soluble al 12 %. Después de previo desecado fué más fácil liberar el gel de resina y ácido silícico por lavado del cloruro sódico.

5

Se descubrió que para la obtención de las resinas se prestan especialmente las curtientes de catecú. Estos se condensan con formaldehído en presencia de ácido y proporcionan un material insoluble que de ordinario se tiene como precipitado grumoso. Se descubrió que algunos de estos productos, especialmente los obtenidos del curtiente quebracho, pueden obtenerse en forma de una gelatina, la cual se deseca en apelotonamientos muy duros y estos últimos pueden emplearse excelentemente como material para filtrar. Todas las substancias solubles pueden luego separarse antes del uso de los productos de condensación, lavando primeramente con álcali, luego con ácido y finalmente con agua. Los productos así obtenidos poseen propiedades adsorbentes respecto a muchos iones metálicos de disoluciones alcalinas, neutras o debilmente ácidas, acuosas u otras. Así por ejemplo un producto de condensación tratado con una disolución de cloruro de calcio puede adsorber cierta cantidad de calcio, que ciertamente no puede separarse por lavado con agua, pero si por lavado bien con ácido diluido por ejemplo ácido clorhídrico al 5 % o con un exceso de disolución de cloruro sódico no demasiado débil, por ejemplo al 5 %, en cuyo caso el calcio se reemplaza por sodio. Un producto de condensación puede adsorber directamente el sodio de una disolución de cal ordinaria y este sodio puede reemplazarse por calcio y magnesio, aunque estos se encuentran en disolución muy diluida, por ejemplo como agua de cañería. Cuando estos productos de condensación lo mismo que la mayor parte de los otros artes mencionados, se preparan empleando una cantidad superior a la molecular de formaldehído, entonces son insolubles en agua y líquidos orgánicos y también inalterables a los ácidos y álcalis acuosos, en los que son insolubles

10

15

20

25

30



la mayoría de ellos. Las resinas del ácido gálico y del tánico se encuentran entre las pocas que son solubles en álcalis.

Se ha descubierto que estas resinas adsorben cationes de disoluciones neutras, alcalinas o debilmente ácidas. Estos iones adsorbidos se presentan como separables mediante un tratamiento de la resina con ácido diluido, por ejemplo ácido clorhídrico al 5 % o con una disolución salina, por ejemplo disolución de cloruro sodico al 5 %, escogiéndose la indicada disolución salina de manera que se origine una sal soluble del metal adsorbido.

En los siguientes ejemplos que no han de limitar en caso alguno la amplitud del invento, se describen las propiedades de resinas típicas, incluso de ciertas resinas mixtas, la obtención o recuperación de diversas sustancias o métodos de purificación con auxilio de las resinas, como medios de adsorción y absorción.

#### EJEMPLOS.

=====

1/. Obtención de disoluciones concentradas de sales de hierro a partir de disoluciones muy diluidas.

Una disolución que por 1 millón de partes de agua contiene 5,5 partes de hierro en forma de cloruro férrico, se condujo a través de 10 cm<sup>3</sup> de diversas resinas y a una velocidad de 200 cm<sup>3</sup> por hora (igual 20.000 litros por m<sup>3</sup>).

Se descubrió que la resina de pirocatequina, resorcina, hidroquinona y pirogalol, solo adsorbe poquísimo o ningún hierro mientras que la resina de floroglucina eliminó el hierro de unos 8 litros, la resina de ácido tánico y silícico de 22.4 litros y la de curtiente y quebracho, de unos 20 litros. La regeneración de las resinas se realizó con ácido clorhídrico al 5 %, 22.4 litros de la disolución primitiva contenían 0,133 g. de hierro y el filtrado obtenido en la regeneración de la resina de ácido silícico y tánico contenían la misma cantidad, pero en una concentración unas 1.000

veces mayor.

Unos 2 litros de las siguientes disoluciones, cada una de las cuales contenía un equivalente de 5,5 partes de hierro por millón de partes, se condujeron a través de 10 cm<sup>3</sup> de resinas de ácido silícico y tánico, disoluciones de ferrosulfato, sulfato ferroso y ferriamónico, cloruro férrico que además contenían por un millón de partes 100 partes de ácido málico, sucrosa, lactosa, glucosa, gelatina y agar-agar. El hierro se adsorbió completamente. Disoluciones análogas de cloruro férrico que contenían ácido tartárico, cítrico, mucínico, no se privaron del hierro, aunque se redujo su concentración. Disoluciones menos concentradas de estos tres ácidos, a saber, con 20 partes por un millón, se privaron por el contrario completamente de hierro. De igual manera el hierro y las disoluciones de cloruro férrico de las sales sódicas de los cuatro ácidos arriba indicados con una concentración de 100 partes por un millón, se adsorbieron completamente. Los ácidos oxihidrácidos, sus sales, los hidratos de carbono y coloides se sabe que en algunos procedimientos usuales desferrizadores impiden el efecto perseguido.

Para disoluciones salinas más concentradas se empleó la disolución normal de cloruro férrico para preparar disoluciones al 5 % de cloruro sódico, nitrato amónico, cloruro cálcico y sulfato de aluminio y la separación del hierro fue completa, mientras que una disolución análoga al 1 % de azúcar pudo hacerse casi exenta de hierro y otra que contenía 0,1 % de gelatina quedó inalterada.

## 2. Calcio.

Una disolución de 10,08 g. de sulfato de calcio en 20 litros de agua se condujo a través de 10 g. de diversas resinas. La resina de floroglucina separó el calcio de 200 cm<sup>3</sup> y la de curtiente de quebracho de 600 cm<sup>3</sup> de la disolución. Cuando se empleó disolución de sulfato de calcio diluida 10 veces, se comprobó que la resina de pirocatequina, la de ácido tánico, la de floroglucina separan el



calcio de 500 cm<sup>3</sup>, de 500 cm<sup>3</sup> y de 2.500 cm<sup>3</sup> de disolución respectivamente. Tratando con ácido clorhídrico al 5 % se recuperó de la resina todo el calcio y se logró un enriquecimiento a una disolución de 2 % de CaCl<sub>2</sub>.

5

### 3. Bismuto.

Se disolvió nitrato de bismuto en una pequeña cantidad de ácido nítrico y se diluyó a 20 litros. La disolución obtenida contenía 0,54 g. de bismuto por litro y poseía un P<sub>H</sub> de próximamente 1,7. Las diversas resinas separaron el bismuto de los siguientes volúmenes de disolución: hidroquinona 100 cm<sup>3</sup>, ácido gálico 150 cm<sup>3</sup>, dihidrooxinaftalina 200 cm<sup>3</sup>, curtiente de quebracho 400 cm<sup>3</sup>, ácido tánico 800 cm<sup>3</sup>, floroglucina 1.400 cm<sup>3</sup>, Pirocatequina 2.200 cm<sup>3</sup>; catequina 3.300 cm<sup>3</sup> y pirogalol 4,100 cm<sup>3</sup>. La resina de resorcina no adsorbió bismuto. De las resinas pudo recuperarse el bismuto hasta una concentración de 100 veces.

### 4. Plomo.

Se empleó una disolución de nitrato de plomo con 0,414 g. de plomo por litro. La resina de pirogalol, la de floroglucina y la de curtiente de quebracho eliminaron el plomo de las siguientes cantidades de disolución: 100 cm<sup>3</sup>, 400 cm<sup>3</sup> y 730 cm<sup>3</sup>, respectivamente. En estos casos el plomo se recuperó cuantitativamente empleando ácido acético doble normal.

### 5. Bases inorgánicas.

Una disolución conteniendo por 100.000 partes de agua, 10 partes de hidróxido de sodio, se condujo a través de 7 g. de una resina de resorcina y se privaron de álcali 3 litros de esta disolución. Poseía un P<sub>H</sub> medio de 6. Otros álcalis, por ejemplo carbonato potásico, cal, amoníaco y carbonato sódico se separaron también de disoluciones. La resina desecada eliminó el gas amoníaco de una corriente de aire conducida antes a través de una disolución concentrada de amoníaco, habiendo secado el aire sobre cal calcinada.



Tratando con ácido se regeneró la resina y el filtrado ácido contenía prácticamente toda la cantidad de sodio, potasio, etc., de la resina empleada en una concentración superior a 100 veces. La resina pudo emplearse también tratándose de disoluciones más concentradas, por ejemplo de una disolución al 20 % de sosa cáustica.

#### 6. Bases orgánicas.

Una disolución de 4 g. de anilina en 4 litros de agua, se condujo a través de 15 g. de resina de resorcina, privándose de anilina 1 1/2 litros. Empleando una disolución alcohólica de anilina de concentración se privaron de anilina unos 700 cm<sup>3</sup> de disolución. La piridina se separó en cantidades aproximadamente iguales de disoluciones acuosas y alcohólicas.

#### 7. Desendurecimiento del agua.

Se condujo agua de cañería con un grado de dureza de 20,5 partes por 100.000 partes de agua a través de 10 g. de las resinas reunidas en el siguiente cuadro, hasta que ya no se produjo más de desendurecimiento. Las resinas se trataron de antemano con una disolución acuosa de cloruro sódico. Las resinas de curtientes 1 - 10 se prepararon en disolución acuosa, mientras que las resinas 11 - 16 se prepararon en disolución alcohólica.

Resina.

Volumen del agua desendurecida en cm<sup>3</sup>.

	1) Extracto de corteza de alerce	800	700	750
	2) Catecú indio de acacias	850	750	800
	3) Catecú gambir	1000	1150	1100
25	4) Extracto sulfitado de quebracho desecado a 100°	1100	900	1200
	5) Extracto no sulfitado de quebracho	1700	1800	1900
	6) Extracto sulfitado de quebracho desecado a 25° C	1250	1100	1250
	7) Catecú mangrove	1000	950	950
	8) Extracto de corteza de acacia australiana	1000	950	950
	9) Cubos de corteza de acacia australiana	700	500	500
30	10) Polvo de corteza de acacia australiana	450	400	350
	11) Catecú indio de acacias	1300	1200	1200
	12) Catecú gambir	800	900	850
	13) Quebracho sulfitado	800	850	800



14) Catecú mangrove	700	750	700
15) Extracto de corteza de acacia australiana	600	800	750
16) Extracto de corteza de alerce	700	750	800

El cuadro indica las cantidades de agua que se desendure -  
 cieron en tres ensayos sucesivos. Las resinas se regeneraron entre  
 los ensayos con una disolución de cloruro sódico al 5 %.

La velocidad de corriente en todos los ensayos fué de 200  
 cm<sup>3</sup> por hora, pero pudo variarse sin que por ello experimentase al -  
 teraciones notables la eficacia del procedimiento.

#### 8. Resinas mixtas.

Se prepararon resinas mixtas disolviendo cantidades pondera -  
 les iguales de los correspondientes componentes en unas 4 partes de  
 agua y 2 partes de formalina al 40 % y agregando como catalizador  
 0,1 parte de ácido clorhídrico concentrado. La disolución se calien -  
 ta al baño maria hasta que se forme la resina. Después que ésta se  
 ha separado de la disolución, se filtra y se seca; en muchos casos  
 toda la masa se coagula en una gelatina que se seca luego directa -  
 mente sin filtración. Los efectos de la adsorción de diversas resi -  
 nas mixtas se reúnen en el siguiente cuadro que señala las cantida -  
 des de disolución de cloruro férrico (0,0035 mol) y de agua de cal  
 saturada, de las que separaron totalmente los cationes mediante 10  
 g. de cada una de las resinas indicadas, que se tamizaron por un  
 tamiz de 40 mallas y sobre otro tamiz de 100 mallas:

Resina (10 gr.)	Ca <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>
m-cresol-resorcina	1400 cm <sup>3</sup>	menos de 100 cm <sup>3</sup>
m-cresol-ácido gálico	1000 "	250 "
m-cresol-curtiente de quebracho sul - fitado	1100 "	100 "
Sintán-curtiente quebracho	2000 "	900 "
resorcina-curtiente quebracho	1200 "	100 "
resorcina-ácido gálico	1400 "	100 "

El sintán se señala como ejemplo de un curtiembre sintético.  
 Es un producto de condensación que puede obtenerse tratando cresol  
 con ácido sulfúrico, neutralizando con álcali y condensando con for -  
 maldehído.



Las resinas que se preparan total o parcialmente empleando curtiente, pueden contener pequeñas cantidades de hierro u otras impurezas inorgánicas. Estas pueden eliminarse tratando con ácidos, por ejemplo clorhídrico al 5 % o más concentrado. Tales resinas alcanzan su actividad máxima solo cuando se han utilizado y regenerado repetidas veces. Por el contrario cuando las resinas después del tratamiento con el ácido se lavan bien y luego se tratan con álcalis, preferentemente diluidos, se comprueba que ya desde el principio poseen su actividad máxima.

Las resinas mixtas y sus combinaciones metálicas después que han sido expuestas al aire poseen un poder considerable de absorción para los gases y vapores por ejemplo amoniaco, trietilamina, anhídrido carbónico, ácido sulfhídrico y etileno.

N O T A  
=====

La presente solicitud de patente consta de las siguientes reivindicaciones:

1. - Un procedimiento para eliminar ciertos elementos de medios líquidos y gasiformes con auxilio de substancias adsorbentes, en especial para separar de líquidos ciertos cationes en forma análoga al procedimiento de permutación de bases y también para absorber gases y vapores de mezclas gaseosas, caracterizado porque los medios que se han de tratar se ponen en contacto con resinas sintéticas insolubles en agua, obtenidas por condensación de fenoles polivalentes o sus derivados, o de curtientes, solas o en presencia de fenoles monovalentes con un aldehído.

2. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el empleo de productos de condensación, que se forman o precipitan en presencia de cuerpos que permiten facilitar la filtración del líquido a través de las partículas de resina.

3. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el



11. -

empleo de productos de condensación, en cuya formación se precipita también ácido silícico.

4. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el empleo de productos de condensación de curtientes de catecú con formaldehído o un cuerpo metilénico equivalente.

5. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el empleo de productos de condensación de fenoles polivalentes, da - do el caso empleando simultáneamente fenoles monovalentes, con for - maldehído o un cuerpo metilénico equivalente, en relaciones cuanti -  
10 tativas de más de 1 mol. de aldehído por 1 mol. de los fenoles em - pleados.

6. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el empleo de productos de condensación que antes de utilizarse para eliminar los elementos de las disoluciones, se tratan con una di -  
15 solución de cationes que han de remplazar los cationes existentes en el líquido que se ha de tratar con los productos de la condensa - ción.

7. - " Procedimiento para eliminar elementos de medios lí - quidos y gasiformes con auxilio de sustancias adsorbentes " según  
20 se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Consta esta descripción de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 de Noviembre de 1935.