

409333

409333



Int. Cl.: C01B//C02B

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACIÓN DEL BROMO EN UNA SOLUCION ACUOSA", a favor de la firma francesa MINES DE POTASSE D'ALSACE, S.A., domiciliada en el "11, Avenue d'Altkirch" en el 68-MULHOUSE, Francia.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización del bromo en una solución acuosa, así como de los compuestos sólidos que contienen como ingrediente principal un agente susceptible de liberar bromo en contacto con el agua por acción de un oxidante y de una cantidad suficiente de un compuesto que rebaja la velocidad de pérdida del bromo así liberado.

5.

Es sabido que el bromo es utilizado para el tratamiento de aguas, tales como aguas de piscinas, circuitos de desinfección de aguas de refrigeración, etc. en razón de sus propiedades bac-

10.

409333



tericidas y alguicidas. Para la desinfección de las piscinas, las aguas tratadas por el bromo presentan, además, la ventaja de no tener olor desagradable ni ser irritantes para las mucosas, lo cual mejora de manera notable la comodidad de los bañistas.

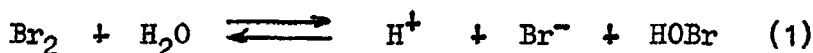
5. En esta aplicación, se utiliza corrientemente el bromo en si mismo, bajo forma de solución acuosa muy diluida controlándose se la adición de la solución en función de las necesidades del agua a tratar. Sin embargo la utilización del bromo bajo esta forma puede, en determinados casos, presentar dificultades ya
10. que es preciso un almacenado y un transporte del bromo líquido. Para las instalaciones de pequeñas dimensiones, por ejemplo, no siempre es posible disponer de locales en los cuales las condiciones de seguridad necesarias para el almacenado y manipulación del bromo líquido pueden estar conseguidas. En otros casos
15. en los que los proveedores del bromo están alejados lo que puede acarrear problemas es el traslado del antiséptico. El bromo puede ser introducido, igualmente, bajo forma de un compuesto orgánico N-bromado, pero estos compuestos que se presentan bajo la forma de sólidos muy poco solubles en el agua hacen que
20. la cantidad de bromo efectivamente liberado en el agua sea siempre muy difícil de regular y de controlar la eficacia bactericida y, por consiguiente, particularmente delicado de realizar.

- Por estas razones, se utiliza algunas veces, un método indirecto de esterilización por bromo en el cual el bromo está suministrado, por ejemplo, por un bromuro, preferentemente un bromuro alcalino. En este método indirecto de esterilización, el bromuro es oxidado, en el sitio, por un oxidante tal como un derivado N-clorado, agua de cloro o un hipoclorito, siendo el mas corrientemente utilizado el hipoclorito de sodio, por ejemplo,
- 25.
 30. bajo la forma de agua de Javel.

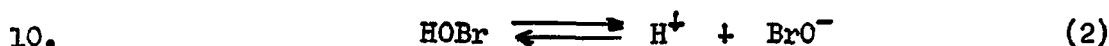
409333



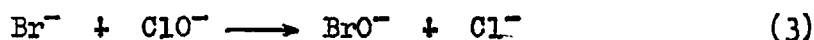
Tanto en el caso de la esterilización directa por el bromo como en el caso de la esterilización indirecta tal como se acaba de describir, la acción bactericida resulta ser ejercida gracias a la acción oxidante del hipobromito. Así en solución acuosa se sabe que el bromo se hidroliza según la reacción reversible:



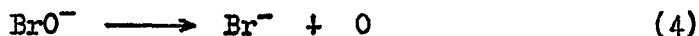
disociándose, a su vez, el ácido hipobromoso en iones hipobromito BrO^- y H^+ según:



En el caso de esterilización indirecta, por ejemplo, cuando se solicita oxidación de un bromuro alcalino por un hipoclorito, la reacción de formación del hipobromito es la siguiente:



15. Los iones hipobromito que provienen de las reacciones (2) o (3) obran como oxidantes según la reacción:



En la práctica, se ha podido constatar que en las condiciones de fuerte e incluso de media luminosidad, tales como se pueden encontrar las piscinas al aire libre, el hipobromito se descompone rápidamente, lo que tiene por consecuencia un consumo acrecentado de bromo para obtener una misma eficacia bactericida. Todo sucede como si una parte del bromo añadido directamente o bajo forma de bromuro, desapareciera en el agua sin que su acción oxidante haya tenido tiempo de producir un efecto bactericida. Así con un agua que contenga inicialmente 1'5 mg/l de bromo (contado en bromo activo) introducido bajo forma de una solución de bromo, se ha comprobado que la proporción residual en bromo desciende en 2 horas a 1'035 mg/l en la penumbra, hasta 0'39 mg/l para tiempo nublado y resulta nula a pleno sol. Por el

20.

25.

30.

409 333 6 DIC.



método indirecto de esterilización, la presencia de iones de bromuro tiende a retrasar la descomposición del hipobromito según la reacción, (4), y como consecuencia a disminuir la velocidad de desaparición del bromo. Sin embargo esta velocidad es todavía grande para garantizar una acción germicida suficiente sin consumo excesivo de bromo, Así para un agua que contenga 150 mg/l de bromuro de sodio y en la cual se ha introducido una cantidad de oxidante tal que la proporción inicial en bromo sea de 1'5 mg/l, los ensayos de conservación para tiempo nublado muestran que el bromo a desaparecido totalmente al cabo de 6 horas, contra las 4 horas para el bromo utilizado bajo forma de solución.

La solicitante a buscado remediar este inconveniente y ha encontrado un procedimiento simple y eficaz que permite disminuir notablemente la velocidad de desaparición del bromo en soluciones acuosas sea cual sea el método de introducción del bromo en estas soluciones.

El procedimiento de la presente invención para la estabilización del bromo en solución acuosa está caracterizado por el hecho de que se utiliza como estabilizante el dimetil-5'5 hidantoina.

Se ha encontrado, en efecto, que la adición de dimetil-5'5 hidantoina permite reducir considerablemente la velocidad de desaparición del bromo sin que el poder bactericida debido al bromo sea disminuido.

En el caso en el que se efectúa la esterilización directa por el bromo, se puede introducir la dimetilhidantoina en los recipientes de almacenado del bromo. Preferentemente se procede a la adición de dimetilhidantoina en cualquier punto del circuito de producción de la solución acuosa bromada. En el caso del trata-

409333



miento de aguas de piscina, por ejemplo, en los que se prepara a tenor de las necesidades una solución acuosa de bromo suficientemente diluida para ser introducida directamente en el agua a tratar, la adición de dimetilhidantoína puede, también, hacerse directamente en el agua de la piscina, bien a intervalos regulares, bien en función de la adición de la solución acuosa bromada.

En general para la esterilización de aguas de piscina, el bromo es utilizado en concentraciones inferiores a 5 mg/l, por ejemplo entre 0.1 - 3 mg/l. Para que estas soluciones conserven su poder bactericida durante una duración de tiempo suficiente, se ha encontrado que era necesario utilizar una cantidad estabilizadora de dimetilhidantoína comprendida entre 5 y 60 mg/l, de preferencia comprendida entre 10 y 40 mg/l. Se puede, si se desea, utilizar cantidades mas elevadas de agente estabilizador pero, en estas condiciones, el costo del tratamiento aumenta sin que la velocidad de desaparición del bromo sea todavía modificado por encima de estas concentraciones.

En el caso en que se efectúe la esterilización por el método indirecto, se utiliza mas corrientemente una composición sólida en la cual la fuente de bromo es un bromuro.

La presente invención se refiere, igualmente, a tales composiciones sólidas que contienen como ingrediente principal un agente susceptible de liberar el bromo al contacto con el agua por acción de un oxidante y una cantidad suficiente de un compuesto que disminuya la velocidad de desaparición del bromo así liberado.

En estas composiciones, el compuesto que disminuye la velocidad de desaparición del bromo es la dimetilhidantoína y el constituyente bromado es un bromuro, de preferencia un bromuro alca-

409333



lino tal como el bromuro de potasio y, en particular, el bromuro de sodio.

5. En estas composiciones, se ha comprobado que la presencia de una proporción ponderable de dimetilhidantoína, inferior al 50% y, por ejemplo, comprendida entre el 20 y el 40%, proporciona resultados particularmente satisfactorios.

10. La preparación de estas composiciones sólidas no presenta ninguna dificultad particular. La incorporación de estabilizantes a los bromuros puede, en efecto, efectuarse por cualquier medio conocido de mezclas de dos sólidos, especialmente por el método de empastillado que permite obtener la composición sólida bajo una forma directamente utilizable.

15. Los ejemplos que siguen, dados a título puramente ilustrativos y no limitativos, permitirán comprender mejor el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

20. Este ejemplo muestra la acción estabilizadora de la dimetilhidantoína sobre la velocidad de desaparición del bromo en solución acuosa en las condiciones de almacenaje que pueden ser relativamente poco severas.

25. Para estos ensayos se ha utilizado agua destilada, llevada a un pH 7'5, por adición de carbonato de sodio y operando en cristalizadores de 3 litros de capacidad. Se introduce primeramente dos litros de agua, y seguidamente, eventualmente, el estabilizador en cantidad medida y, por último, la solución dosificada de bromo de manera que se obtenga una concentración final de 1'5 mg/l. La evolución del contenido en bromo es seguida en función del tiempo, siendo el método de dosificación escogido el método calorimétrico a la orthotolidina.

30. Esta dosificación se basa en el hecho de que en presencia de

409333



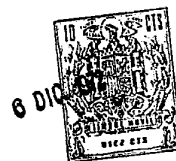
- bromo, después de la adición de orthotolidina en medio ácido, se obtiene una solución amarilla que presenta un máximo de absorptividad a 4350 Å. El modo operativo es el siguiente: se añade 10 ml. de reactivo, constituido por 1 gr. de orthotolidina disuelta en 1000 ml. de una solución de HCl. al 10%, a 1 litro de agua a analizar, se agita seguidamente y se efectúa la lectura al espectrofotómetro en los 3 minutos que siguen a la adición del reactivo. La concentración de bromo es calculada, entonces, con referencia a una curva de verificación establecida con ayuda de soluciones de bromo de dosificación conocida.

Los cristalizadores han sido colocados de lado a lado, en el exterior, para tiempo nublado, variando la temperatura de 20 a 24°C. a lo largo de la experiencia. Los resultados obtenidos están agrupados en la tabla que sigue:

15.	Contenido en br.(mg/l) de solución		
	Duración en horas	Testigo	Dimetilhidantoína(30mg/l)
	0	1'50	1'50
	0'3	0'84	1'03
	1	0'70	0'94
20.	1'3	0'48	0'86
	2	0'25	0'80
	2'3	0'10	0'66
	3	0'025	0'60
	4	0	0'45

25. Esta tabla muestra que el bromo desaparece totalmente de la solución al cabo de 4 horas en ausencia de estabilizador. Por el contrario en presencia de 30 mg/l de estabilizador, el agua contiene todavía 0'4 mg/l de bromo, lo que es un valor corrientemente escogido para una buena desinfección de las aguas.

409333



EJEMPLO 2.

Para tiempo soleado se han efectuado los ensayos más severos, estimando las temperaturas entre los 20 y 22°C, siendo idénticas las demás condiciones a las de los ejemplos anteriores.

- 5. La evaluación de la proporción en bromo a sido estimada en función del tiempo, en ausencia de estabilizante y en presencia de 10 mg/l y 50 mg/l de dimetil hidantoína.

	Duración en horas	Proporción en bromo(mg/l) de solución Dimetilhidantoína		
		Testigo	10 mg/l	50 mg/l
10.	0	1'5	1'5	1'5
	0'3	0'575	0'8	0'81
	1	0'275	0'63	0'6
	1'3	0'070	0'53	0'525
15.	2	0	0'32	0'40
	3		0'20	0'275
	3'3		0'14	0'220
	4		0'075	0'170
	5		0'025	0'100

20. EJEMPLO 3.

Los ensayos consignados en este ejemplo muestran la acción estabilizadora de la dimetil-hidantoína, no tanto directamente sobre el bromo en solución acuosa como sobre el bromo en presencia de bromuro de sodio en solución en el agua. El tiempo estaba soleado durante la duración de los ensayos y la temperatura se había mantenido sobre los 18°C.



409333



Duración en horas	Proporción en bromo(mg/l) de la solución		
	Testigo 150 mg/l BrNa	150 mg/l BrNa + 30 mg/l dimetilhidantoína BrNa	
5.	0	1'500	1'500
	0'3	0'620	0'800
	1	0'320	0'630
	1'3	0'210	0'575
	2	0'140	0'530
10.	3	0'045	0'430
	4	0	0'365
	5		0'275
	6		0'160

N O T A

15. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente francesa nº 71 43.795, depositada el día 7 de Diciembre de 1971, y que lo que se declara como nuevo y de propia invención comprende las reivindicaciones siguientes:

20. 1.- Procedimiento para la estabilización del bromo en una solución acuosa, con fines de esterilización del agua, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que como agente de estabilización se utiliza la dimetil-5,5 hidantoína, la cual, en una cantidad comprendida entre los 5 y 60 mg/l, de preferencia entre los 10 y los 40 mg/l, mantiene una proporción de bromo activo, en la

Rey

409333

6 DIC



solución, lo más igual a los 5 mg/l.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual y para su realización, se utiliza una composición sólida que contiene, como ingrediente principal un agente susceptible de liberar bromo activo al contacto con el agua por acción de un oxidante, de preferencia un bromuro alcalino, así como de un agente de estabilización tal como la dimetil-5,5 hidantoína, con una proporción ponderable inferior al 50%, de preferencia, comprendida entre el 20 y el 40%.

10. 3.- Procedimiento para la estabilización del bromo en una solución acuosa.

Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 6 de Diciembre de 1972.

MINES DE POTASSE D'ALSACE, S.A.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO