



411903

PATENTE DE INVENCION

Ref: Cas I.

C12B/1301F, C02B

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para emulsionar biodegradablemente
productos petrolíferos.

Solicitante: BANQUE POUR L'EXPANSION INDUSTRIELLE "BANEXI", en-
tidad francesa, residente en 1 Boulevard Haussmann,
Paris 9ème, Francia.

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para emulsionar biodegradablemente produc-
tos petrolíferos.

Ya se han propuesto procedimientos para po-
ner en emulsión biodegradable productos petrolíferos,

5.



5. siendo estas composiciones a base de sustancias orgánicas susceptibles de alimentar unos micro-organismos tales como hidratos de carbonos polipéptidos hidrófilos en forma de melazas, de vinazas diversas, de caseína, etc., con agentes en puesta en emulsión o sustancias químicas diversas tales como ácidos minerales u orgánicos o sus sales alcalinas o alcalino-térreas. Estas composiciones dan emulsiones estables y son perfectamente biodegradables, en especial cuando la biodegradación se efectúa en medio cerrado.

10.

En efecto, para ser biodegradable, una emulsión de productos petrolíferos no debe presentar toxicidad y debe contener fuentes de carbono, de nitrógeno y de fósforo en cantidad suficiente para asegurar a los microorganismos los elementos necesarios para la constitución de la materia viviente. La biodegradación de los productos petrolíferos resulta de la utilización, por lo microorganismos, de estos hidrocarburos como fuente de carbono y es preciso que la composición utilizada para la puesta en emulsión contenga fuentes de nitrógeno importantes y fuentes de fósforo en una cantidad menor. Estas fuentes de nitrógeno y de fósforo existen en las composiciones anteriormente propuestas pero la emulsión se efectúa por mediación de agentes oleófilos que son solubles en agua donde los elementos nitrogenados o fosforados no son íntimamente ligados a las moléculas de hidrocarburos. De ello resulta, en todos los casos, una dispersión de los elementos nitrogenados y fosforados en la emulsión diluida. Si esta dilución es limitada como en el caso de una biodegradación efectuada en un recipiente o similar, por ejemplo

15.

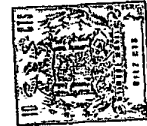
20.

25.

30.



- para una biodegradación destinada a transformar los hidrocarburos en materias fertilizantes o en el caso de la utilización de la emulsión como medio de cultivo para los micro-organismos, los micro-organismos encuentran los elementos nitrogenados y fosfatados en su proyección inmediata.
5. Por el contrario, en el caso de una dilución muy extensa, por ejemplo en el caso de desecho en río o en mar, la proporción en nitrógeno y fósforo del medio que rodea a las moléculas de hidrocarburos es insuficiente para permitir el desarrollo de los micro-organismos.
10. La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes utilizando de una manera conocida una fuente rica en ácidos aminados y que contiene fósforo tal como una vinaza enriquecida eventualmente en ácidos aminados y se caracteriza porque se combina, con una
15. fuente rica en ácidos aminados y que contiene fósforo, al menos un elemento oleófilo constituido por un ácido graso.
- Según otra característica de la invención, se añade un elemento básico elegido entre potasa, sosa, amoníaco o sus sales básicas en una cantidad tal que el pH de la composición sea sensiblemente de 7 a 7,5.
20. Las vinazas utilizadas en la composición son preferentemente vinazas magnesianas o potásicas de fabricación de azúcar o vinazas de fabricación de ácido glutámico.
25. Los ácidos aminados utilizados para enriquecer las vinazas en nitrógeno pueden ser elegidos entre el ácido glutámico, la glicocola, la tirosina, la leucina, la prolina, la lisina, la valina, la betaina, la histidina, la alanina, etc., o fuentes naturales ricas en ácidos
- 30.



aminados como la caseína.

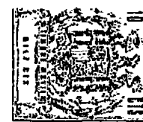
5. Los ácidos grasos utilizados son preferentemente ácidos grasos líquidos a la temperatura ambiente como el ácido caprónico, el ácido octóico, el ácido caprílico, el ácido oléico, etc.

10. Para mejorar la estabilidad de la emulsión, se pueden añadir algunos emulsionadores no tóxicos y totalmente biodegradables tales como el oleilsetionato de sodio, el metilaminoetanosulfonato de sodio, el laurilsulfato de sodio, las parafinas secundarias sulfonadas, las alfa-olefinas sulfonadas, los sarcosinatos, el 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, el aminometilpropanol, algunos alcoholes grasos etoxilados, el oleato de polioxietilenglicol, etc.

15. Se añade también a la vinaza enriquecida en ácidos aminados del 6 al 20 % en peso de ácido graso. La cantidad de base o de sal básica depende de la basicidad del agente añadido y de la acidez de la vinaza enriquecida en ácidos aminados y ácidos grasos. Es en general del 8 al 20 % en peso de la mezcla de vinaza, enriquecida en ácidos aminados, y de ácidos grasos. La cantidad de emulsionador añadida puede alcanzar hasta el 5 % en peso.

20. Para hacer a la composición suficientemente líquida para permitir su pulverización, se añade del 20 al 25. 50 % en peso de agua. Es posible pero no deseable diluir todavía mas la composición.

30. Para algunas aplicaciones, especialmente para la protección de las playas contra los depósitos del petróleo en napa, es necesario poner la composición en forma de una pasta. Para hacer esto se añade a la composición



una cantidad de agua reducida y se añaden allí cargas minerales por ejemplo fosfato de calcio o carbonato de calcio.

Igualmente se puede, si es necesario, ponerla en forma de un polvo aumentando la proporción en cargas minerales.

5.

La composición conforme a la invención es utilizada a razón de 30 a 60 partes en peso por 100 partes en peso de productos petrolíferos.

10.

A continuación se describirán diversos ejemplos de composiciones conformes a la invención.

EJEMPLO 1

Se añade en orden, mezclando perfectamente entre las adiciones sucesivas:

15.

Vinaza magnesiaca de fabri-

oación de azúcar 100 partes en peso

Acido glutámico bruto (85 %) 20 partes en peso

Acido octóico 20 partes en peso

20.

Amoniacco a 22° Bé 16 partes en peso

Agua 44 partes en peso

25.

En la superficie de un recipiente de 100 litros de agua de mar que reproduce un micro-medio ecológico marino, se vierten 100 gr de petróleo bruto y se pulveriza sobre la capa 50 gr de la composición. Se forma una emulsión que permanece en suspensión en las capas superiores, lo que presenta un interés por el hecho de que se trata de las capas mas oxigenadas. La flora continua

411903⁶ -



desarrollándose normalmente. Un pájaro de mar sumergido en el recipiente anterior y después enjuagado por inmersión en un recipiente de agua de mar, no presentó adherencia alguna de la emulsión.

5. La biodegradación fué vigilada por cromatografía en fase gaseosa. La velocidad de degradación varió en función de diversos factores, tales como temperatura, aireación, riqueza natural del medio en micro-organismos, etc. La comparación con unos recipientes testigos ha mostrado que era al menos veinte veces mas rápida que la biodegradación natural. Bajo condiciones que corresponden a mares atemperados, la biodegradación se concluyó en un plazo de 1 a 3 meses.

EJEMPLO 2

15. Se ha preparado de la misma manera una composición constituida por:

	Vinaza potásica de fabricación de azúcar	100 partes en peso
	Acido glutámico bruto	15 partes en peso
20.	Acido oléico	10 partes en peso
	Lejía de potasa d=1,34	16 partes en peso
	Agua	59 partes en peso

25. Esta composición, utilizada de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionó los mismos resultados.

EJEMPLO 3

30. Se prepara la misma composición que en el ejemplo 1 pero sustituyendo las 16 partes en peso de amoníaco por 60 partes en peso de fosfato diamónico. La composición fué utilizada de la misma manera que en el ejem-



plo 1, con los mismos resultados.

EJEMPLO 4

Se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1, es decir por adición en el orden de enunciación de los constituyentes, con agitación entre las adiciones sucesivas, la composición siguiente:

5.

10.

Vinaza de fabricación de ácido glutámico	100 partes en peso
Acido glutámico bruto	10 partes en peso
Acido octóico	10 partes en peso
Lejía de sosa a 36° B \acute{e}	16 partes en peso
Agua	64 partes en peso

Esta composición fué utilizada de la misma manera que en el ejemplo 1 a razón de 45 partes por 100 partes de productos petrolíferos.

15.

EJEMPLO 5

Se prepara la misma composición que en el ejemplo 4 pero sustituyendo las 10 partes de ácido glutámico bruto por 10 partes de caseina soluble. La composición fué utilizada a razón de 40 partes en peso por 100 partes de productos petrolíferos.

20.

EJEMPLO 6

En la composición del ejemplo 4, se añaden 3 partes en peso de oleilisetionato de sodio antes de añadir el agua. Utilizada de la misma manera que en el ejemplo 4, la composición proporcionó una emulsión mas fina.

25.

EJEMPLO 7

Se prepara por adiciones sucesivas con agitación entre las diversas adiciones, la composición siguiente:

30.



5.	Vinaza magnesiana de fabricación de azúcar	100 partes en peso
	Caseina	10 partes en peso
	Acido octóico	10 partes en peso
	Lejía de potasa d=1,34	16 partes en peso
	Metilaminoetanosulfonato de sodio	1 parte en peso
	Laurilsulfato de sodio	2 partes en peso
	Agua	63 partes en peso

10. Esta composición, utilizada a razón de 40 partes en peso por 100 partes en peso de productos petrolíferos, proporcionó una emulsión fina como en el ejemplo 6.

EJEMPLO 8

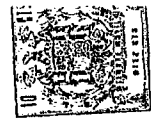
Se prepara de la misma manera que en el ejemplo 7 la composición siguiente:

15.	Vinaza de ácido glutámico	100 partes en peso
	Acido glutámico bruto	10 partes en peso
	Acido octóico	10 partes en peso
	Lejía de sosa a 36° Bé	16 partes en peso
	Oleilisetionato de sodio	2 partes en peso
20.	Laurilsulfato de sodio	4 partes en peso
	Agua	58 partes en peso

Esta composición fué utilizada a razón de 30 partes en peso por 100 partes de productos petrolíferos.

25. En lo que antecede, se ha tratado de utilizar las composiciones para la pulverización sobre napas de petróleo que flotan, en la superficie de napas de agua, pero estas composiciones pueden igualmente ser utilizadas para la puesta en emulsión biodegradable de residuos de fondos de cuba por agitación con estos residuos y después dilución en agua, para la limpieza de su-

30.



5.

perficies manchadas por productos petrolíferos u otros usos análogos. Para algunas de estas aplicaciones la composición puede estar menos diluida. Aunque la composición esté sobre todo destinada a mantener el carácter biodegradable de la emulsión durante la dispersión de ésta en un gran volumen de agua, la emulsión poco diluida, en especial la obtenida a partir de residuos de fondos de cuba, puede ser sometida a una biodegradación en medio limitado, presentando los productos de la biodegradación un cierto poder fertilizante.

10.

La composición puede igualmente ser utilizada en forma pastosa por ejemplo, para ser dispuesta en cordón en el límite de la marea sobre las playas amenazadas por napas de petróleo.

15.

EJEMPLO 9

Se prepara una composición pastosa mezclando sucesivamente y en orden:

20.

Vinaza de fabricación de ácido glutámico	100 partes en peso
Acido octóico	9 partes en peso
Oleato de polioxietilenglicol	22 partes en peso
Lejía de sosa a 36° Bé	13 partes en peso
Fosfato de calcio	13 partes en peso
Carbonato de calcio	44 partes en peso
Agua	20 partes en peso

25.

En una cuenca de estudio hidrográfico, se deposita sobre una playa de arena un cordón de la composición pastosa y después se hace progresar hacia ésta una capa de petróleo. Bajo el efecto del oleaje artificial, la napa de petróleo que llega sobre la playa, es

30.



emulsionada por la composición y la emulsión, análoga a las obtenidas con las otras composiciones, se dispersó en las capas superficiales, siendo naturalmente la emulsión depositada sobre la arena lavada por el oleaje.

5. La composición se ha revelado eficaz a razón de 25 partes en peso por 100 partes de productos petrolíferos.

10. Las formas de realización anteriormente descritas a título de ejemplos son susceptibles de recibir numerosas modificaciones sin salirse por ello del marco de la presente invención, tal es así que la adición de agua destinada a hacer la composición pulverizable puede ser total o parcialmente efectuada sobre los lugares de utilización.

15. NOTA

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 22 de febrero de 1972, bajo el número 72.05893; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EMULSIONAR BIODEGRADABLEMENTE PRODUCTOS PETROLIFEROS; caracterizándose por lo siguiente:

25.



5. 1º.- Procedimiento para emulsionar biodegradablemente productos petrolíferos, caracterizado porque comprende tratar los productos petrolíferos con una fuente rica en ácidos aminados y que contiene fósforo, tal como una vinaza, enriquecida eventualmente en ácidos aminados, y al menos un elemento oleófilo constituido por un ácido graso y a continuación dispersar la molécula compleja obtenida en agua para formar una emulsión.
10. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ajusta el pH de la mezcla entre 7 y 7,5 merced a un elemento básico elegido entre la potasa, sosa, amoniaco o sus sales básicas.
15. 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las vinazas son vinazas magnesianas o potásicas de fabricación de azúcar o vinazas de fabricación de ácido glutámico.
20. 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los ácidos aminados utilizados para enriquecer las vinazas de nitrógeno, se eligen entre el ácido glutámico, el glicocol, la tirosina, la leucina, la prolina, la lisina, la valina, la betaina, la histidina, la alanina, o fuentes naturales ricas en ácidos aminados como la caseína.
25. 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los ácidos grasos son ácidos grasos líquidos a la temperatura ambiente como el ácido capríco, ácido octoico, ácido caprílico y ácido oléico.
30. 6º.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se añade a la vinaza del 6 al 20 % en peso de ácido graso.



411903

- 12 -



5. 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se estabiliza la emulsión merced a al menos un emulsionador no tóxico y biodegradable elegido entre el oleilsetionato de sodio, metilaminoetanosulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, parafinas secundarias sulfonadas, alfaolefinas sulfonadas, sercosinatos, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, aminometilpropanol, algunos alcoholes grasos etoxilados y oleato de polioxietilenoglicol.

10. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza de 0 a 5 % en peso de emulsionador.

15. 9^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se diluye la mezcla con 20 a 50 % en peso de agua.

10^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se hace pastosa la composición añadiendo una carga y una cantidad reducida de agua.

20. 11^a.- Procedimiento para emulsionar biodegradablemente productos petrolíferos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid

JUL. 1975

BANQUE POUR L'EXPANSION INDUSTRIELLE "BANEXI"

L. GONZALEZ RIVERA Y COMPANIA
S. R. L. Firmados L. GONZALEZ RIVERA