

416582



F.C. - 4-12-75

No 416.582

Int. Cl.: B01j

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NIPPON SODA COMPANY, LIMITED.-

RESIDENCIA: No. 2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku

TOKYO, Japón.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE ADSORCION SELECTIVA

DE METALES PESADOS O COMPUESTOS METALICOS

PESADOS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º- 66931/1972 del 4-7-72

416582



1 Esta invención se refiere a un nuevo adsorbente y más
especialmente esta invención se refiere a adsorbentes a base
de resinas de condensación de aldehído-ditiocarbamato o alde-
hído-ditiocarbamato-aromático para metales pesados y compues-
5 tos metálicos pesados.

Las resinas cambiadoras de ión y el carbón activo han
sido empleados antes de ahora para capturar o separar los me-
tales pesados y los compuestos metálicos pesados que se encuen-
tran presentes o contaminan líquidos o gases. Sin embargo,
10 las resinas cambiadoras de ión pueden capturar el compuesto
iónico pero no los compuestos no iónicos y además las resinas
apenas poseen selectividad para los adsorbatos. Asimismo, el
carbón activo puede adsorber compuestos iónicos y no iónicos
pero el carbón activo tampoco posee selectividad para los ad-
15 sorbatos. Por lo tanto, las resinas cambiadoras de ión y el
carbón activo no son adecuados para capturar o eliminar meta-
les pesados o compuestos metálicos pesados de los líquidos o
gases que contienen varios tipos de materiales. Se ha creído
que era difícil capturar o eliminar los metales pesados o los
20 compuestos metálicos pesados selectivamente, cuando se encuen-
tran en cantidades del orden de partes por millón en los líqui-
dos o gases junto con otros compuestos como compuestos no meta-
licos y compuestos metálicos ligeros.

Además, el vaciado de los desperdicios sólidos, que son
25 descargados de las minas o factorías y contienen metales pesa-
dos y compuestos metálicos pesados produce la dispersión de
los metales pesados y sus compuestos y causa problemas de con-
taminación en los alrededores.

Un objeto de esta invención es proporcionar un adsor-
30 bente que adsorbe selectivamente los metales pesados y los com



416582

1 puestos metálicos pesados.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para preparar un adsorbente con una gran capacidad de adsorción.

5 Otro objeto es proporcionar un método económico para eliminar o capturar los metales pesados o los compuestos metálicos pesados de los líquidos y gases, por ejemplo agua corriente, agua de río, drenajes o aguas residuales de una factoría, laboratorio u hospital, aire, gases de escape de los
10 automóviles o fábricas, que algunas veces están contaminados con metales pesados y compuestos metálicos pesados.

Otro objeto es proporcionar un método económico para impedir la contaminación del ambiente por metales pesados o sus compuestos.

15 Otro objeto es proporcionar un método para formar suspensiones de residuos sólidos que contienen metales pesados o compuestos metálicos pesados, inofensivas e insolubles e impedir que exuden los metales pesados o sus compuestos.

20 Otros objetos de esta invención se pondrán en evidencia en esta memoria y reivindicaciones.

Se ha descubierto que una resina de condensación de aldehído-ditiocarbamato o de aldehído-ditiocarbamato-compuesto aromático adsorbe selectivamente los metales pesados como Cd, Cu, Hg, Zn, Pb y Ag, sus iones metálicos y sus compuestos
25 metálicos.

Las resinas de condensación de aldehído-ditiocarbamato o de aldehído-ditiocarbamato-compuesto aromático pueden ser preparadas mediante una reacción de condensación entre compuestos ditiocarbámicos y aldehídos o compuestos ditiocarbámicos, aldehídos y compuestos aromáticos.
30

24 OCT 1970

410582

1 En la invención pueden emplearse compuestos ditiocarbámicos que contienen por lo menos un grupo ditiocarbamato ($\text{>N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{S}-$) y el grupo ditiocarbamato puede estar combinado

5 en el compuesto en forma de ácidos ditiocarbámicos

($\text{R}-\text{NHCSSH}$ o $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{matrix} \text{NCSSH}$), sales entre uno de los compuestos básicos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalino-térreos e hidróxido amónico y los ácidos carbámicos ($\text{R}-\text{NHCSSM}$ o $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{matrix} \text{NCSSM}$) y éteres de ácido ditiocarbámico ($\text{R}-\text{NHCSSR}'$ o $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{matrix} \text{NCSSR}''$). (En estos paréntesis, R y R' representan grupos alquilo o grupos aromáticos conteniendo o no grupos sustituyentes, R'' es un grupo alquilo inferior con o sin sustituyentes y M es un metal alcalino, un metal alcalino-térreo o $-\text{NH}_4$).

10

15

A continuación incluimos ejemplos típicos de compuestos ditiocarbámicos:

ácido orto (o-)-, meta(m-)- o para(p-)- hidroxilfenilditiocarbámico

20 ácido fenilditiocarbámico

ácido o-, m- o p-metilfenilditiocarbámico

ácido o-, m- o p-aminofenilditiocarbámico

ácido fenil-1,2-(1,3- o 1,4)-di-ditiocarbámico

ácido toluen-2-amino-4-(o 6-)ditiocarbámico

25 ácido toluen-2,4-(o 2,6-)di-ditiocarbámico

ácido melamin-1-ditiocarbámico

ácido melamin-1,3-di-ditiocarbámico

ácido melamin-1,3,5-tri-ditiocarbámico

ácido 2-(3- o 4-)carboxil-fenilditiocarbámico

30 ácido 2-(3- o 4-)sulfo-fenilditiocarbámico

y sales de metales alcalinos (v.g. Na y K), metales alcalino-

416582



1 térreos (v.g. Be, Mg, Ca y Ba) o de hidróxido amónico de los ácidos antes mencionados y ésteres alquílicos inferiores como los formados con alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol alílico y alcohol butílico;

5 ácido etilen-di-ditiocarbámico
tri-(ditiocarboxil)dietilentriamina
tetra-(ditiocarboxil)trietilentetramina
penta-(ditiocarboxil)tetraetilenpentamina
ácido tetrametilen-di-ditiocarbámico

10 y sales de hidróxido amónico de los ácidos antes citados y ésteres metílicos o etílicos de estos ácidos ditiocarbámicos.

Estos compuestos ditiocarbámicos pueden ser preparados fácilmente a partir de las correspondientes aminas como aminofenoles, anilinas, toluidinas, diaminobencenos, melamina y dietilentriamina y ácido aminobenzoico por reacción de bisulfuro de carbono en presencia de un disolvente como acetona, metil-etil-cetona y agua, y catálisis alcalina por ejemplo con un hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido amónico, a una temperatura comprendida entre -10°C y 50°C .

20 Como aldehidos típicos pueden emplearse el formaldehido, paraformaldehido, acetaldehido, glioxal, acroleína, benzaldehido y furfural.

25 Como compuestos aromáticos pueden emplearse en esta invención los compuestos que contienen por lo menos un grupo seleccionado entre hidroxilo (-OH), tiol (-SH), amino (NH_2), carboxilo (-COOH) y carboxilo alcalino (-COOMe: Me es sodio, potasio, NH_4 o $1/2$ Ca) y como fenoles, tiofenoles, naftoles o piridinas típicos podemos citar el fenol, tiofenol, naftol, benzoditiol, ácido o-, m- o p-hidroxibenzoico o sus sales sódica o potásica, ácido benzoico y sus sales sódica o potási-

30

416582



1 ca, cresol, xilenol, resorcinol, toluentiol, ácido p-hidroxibenzosulfónico, bencilhidrazina, hidroquinona y pirogalol. Especialmente son preferidos el fenol, cresol, pirogalol y resorcinol.

5 Estos compuestos aromáticos dan una resina de aldehido-ditiocarbamato que constituye una mejora por su resistencia química y su resistencia mecánica.

De acuerdo con la invención, la resina puede ser preparada haciendo reaccionar uno o más compuestos seleccionados entre los aldehidos y uno o más compuestos seleccionados entre los compuestos ditiocarbámicos y opcionalmente uno o más compuestos seleccionados entre compuestos aromáticos, de forma similar al procedimiento conocido empleado para la preparación de las resinas de aldehido-poliamina.

15 La relación de reacción de aldehidos y compuestos ditiocarbámicos puede ser seleccionada entre amplios límites siempre que pueda obtenerse un material resinoso; sin embargo, puede emplearse preferiblemente de 0,8 a 6,0 y todavía mejor de 1,5 a 3,0 moles de aldehido por cada mol de compuesto ditiocarbámico. En la reacción, se emplea preferiblemente como catalizador los álcalis como NaOH y NH_4OH o los ácidos como H_2SO_4 y HCl. La reacción puede completarse a una temperatura de unos 20 a unos 120°C durante 10 minutos a 10 horas aproximadamente. De la mezcla de reacción se obtiene el material resinoso sólido a través de una mezcla gelatinosa.

25 Cuando se emplean ditiocarbamatos alifáticos como compuestos ditiocarbámicos en la reacción entre aldehidos y ditiocarbamatos sin emplear compuestos aromáticos, se utilizan las sales amónicas de los ditiocarbamatos alifáticos porque los ditiocarbamatos alifáticos y sus sales de sodio o po-



416582

1 tasio no dan un material resinoso.

Además, de 0 a 0,95 moles del compuesto ditiocarbá-
mico puede ser sustituido por el mismo número de moles de com-
puestos aromáticos cuando se emplean estos últimos y preferi-
blemente se utiliza una proporción de un mol en total de com-
5 puesto ditiocarbámico y compuesto aromático por cada 1,5-3,0
moles de aldehido, siendo la relación de compuesto ditiocar-
bámico a compuesto aromático de 0,1-0,8:0,2-0,9.

El orden de adición de los aldehidos, compuestos
10 ditiocarbámicos y compuestos aromáticos puede ser elegido a
voluntad. Por ejemplo, se produce hasta cierto punto una reac-
ción de metilolación entre los aldehidos y los compuestos aro-
máticos al empezar y después se mezclan los ditiocarbamatos
con la mezcla de reacción. Se propone otro método para la pre-
15 paración de estas resinas; en este método, se preparan los
compuestos ditiocarbámicos a partir de las aminas correspon-
dientes en el curso de la preparación de la resina. Por ejem-
plo, se mezclan entre sí las aminas correspondientes y los
compuestos aromáticos en un disolvente constituido por agua
20 o un disolvente orgánico que contiene un catalizador alcalino
o hidróxido amónico y, con intensa agitación, se añade a la
mezcla bisulfuro de carbono y después se hace reaccionar el
aldehido con el ditiocarbamato producido en la mezcla de reac-
ción. Normalmente el aldehido se agrega poco a poco o en por-
25 ciones con objeto de que la reacción sea homogénea. Pueden
emplearse otros álcalis minerales como NaOH, KOH y NH₄OH y
ácidos minerales como HCl y H₂SO₄ para completar la reacción
de condensación.

Si se desea, pueden emplearse en esta invención
30 aditivos tales como agentes tensoactivos, agentes espumantes,

1416582

- 8 -

24



1 colorantes, etc.

La resina puede disponerse en diversas formas para adaptarse al uso deseado, por ejemplo en forma de perlas, plástico espumado, gránulos, polvos, etc. Por ejemplo, una vez completada la reacción de condensación, la mezcla de reacción resinosa se pulveriza o se granula y después el polvo o los gránulos se secan a unos 60-100°C o se obtiene un polvo de partículas finas esféricas por polimerización en suspensión en disolventes no acuosos como tetracloruro de carbono, benceno, monoclorobenceno o tricloroetileno.

Además, pueden emplearse diversos medios para aumentar la superficie específica (m^2/g) de la resina y para aumentar la capacidad de adsorción.

El medio empleado depende de las propiedades de la resina y algunas veces puede ser muy laborioso, especialmente cuando la resina es tenaz y de celdillas cerradas (espumas).

Uno de los mejores medios para aumentar la capacidad de adsorción es utilizar un vehículo que mantiene la resina en un estado impregnado o cubriendo las superficies del vehículo.

La resina con el vehículo puede ser preparada preferiblemente por el siguiente método.

El vehículo se impregna respectiva o simultáneamente con aldehidos y ditiocarbamatos o con aldehidos, ditiocarbamatos y compuestos aromáticos y estos se mantienen en el vehículo completando después la reacción de policondensación en el vehículo a una temperatura de unos 20 a 120°C.

Cuando los aldehidos y ditiocarbamatos o los aldehidos, ditiocarbamatos y compuestos aromáticos o sus mezclas no tienen una fluidez suficiente para impregnar al vehículo,

416582

- 9 -



OCT. 1975

1 puede emplearse un disolvente apropiado y preferiblemente
agua, cetonas, v.g. acetona, metil-etil-cetona, metil-isobu-
til-cetona, alcoholes, v.g. alcohol metílico y tetrahidrofu-
rano.

5 Si se desea, la mezcla puede polimerizarse un poco
para formar un prepólímero en la solución antes de la impreg-
nación; sin embargo, la polimerización no debe llevarse hasta
un punto tal que aparezca una intensa turbidez en la solu-
ción.

10 La impregnación debe efectuarse de manera que la re-
sina se encuentre en el vehículo en una proporción de 0,1 %
al 100 % y preferiblemente del 5 % al 30 % en peso y para es-
te fin la solución de la mezcla se prepara preferiblemente
a una concentración comprendida entre 0,1 % y 50 % en peso.
15 Para la impregnación se utilizan los métodos habituales, por
ejemplo inmersión y pulverización. Para facilitar la impreg-
nación, si se desea, el vehículo puede ser secado, calentado
o desaireado a presión reducida. Después de la impregnación,
si es necesario, el exceso de monómero, como aldehídos, ditio-
20 carbamatos y/o compuestos aromáticos o sus mezclas o del pre-
pólímero que se encuentra sobre las superficies del vehículo
puede ser eliminado por lavado con un disolvente o puede ser
centrifugado.

25 La policondensación puede completarse calentando,
después de separar el disolvente utilizado o mediante una com-
binación de calentamiento y separación del disolvente a tempe-
ratura elevada, preferiblemente del orden de 60 a 120°C, duran-
te más de unos 30 minutos y preferiblemente durante una a 10
horas con objeto de aumentar la capacidad de adsorción.

30 En cuanto al vehículo, pueden emplearse muchos tipos

416582



1 de materiales de estructura porosa y amplia superficie y pre-
feriblemente se utilizan materiales con gran superficie espe-
cífica, superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (método de BET mediante árgon gaseo
so), por ejemplo tierra de diatomeas, piedra pomez, zeolita,
5 caolín, vermiculita, alúmina (óxido de aluminio), gel de síli-
ce, coque, carbón activo, grafito, bentonita, resina de ureta-
no espumada de celdilla abierta, etc, y si se emplea un vehí-
culo inorgánico, preferiblemente el diámetro de sus partícu-
las es de 2,0 mm a 0,05 mm.

10 La resina en el vehículo adopta el estado de la es-
trutura porosa fina del mismo y presenta una gran superficie
específica del orden de más de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Es posible que dismi-
nuya la superficie específica del vehículo y algunas veces la
reducción de esta superficie es del 70 al 85 % de la del vehí-
15 culo no tratado, pero esto no plantea ningún problema en es-
ta invención.

20 Cuando se emplea esta resina adsorbente, pueden em-
plearse varios métodos de adsorción convencionales; por ejem-
plo, el adsorbente resinoso se pone en contacto con los líqui-
dos o gases que se desean tratar en una operación discontinua,
en una torre de relleno, en un sistema de capas, en un lecho
fluido, etc, y en una torre de relleno o en un sistema de ca-
pas los líquidos pasan normalmente a una velocidad espacial
de 2 a 30 y preferiblemente de 5 a 15 y los gases habitual-
25 mente pasan a una velocidad de 2 a 25 m/minuto y preferible-
mente de 5 a 15 m/minuto.

30 El adsorbente resinoso de la invención puede ser
activado además sumergiéndolo en agua pura durante varios días
o tratándolo con una solución acuosa ácida o alcalina.

En este tratamiento, puede emplearse una solución

1416582

- 11 -



1 acuosa ácida o alcalina a una concentración comprendida entre
1 N y 12 N y preferiblemente entre 5 N y 10 N, durante una a
10 horas. Como ácido o álcali, puede utilizarse una solución
5 acuosa de un ácido mineral, v.g. ácido clorhídrico, ácido fos-
fórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido sulfuroso, áci-
do perclórico o un compuesto alcalino inorgánico, v.g. hidró-
xido sódico, hidróxido potásico o amoníaco para la inmersión
y preferiblemente la resina tratada se enjuaga con agua hasta
que el agua utilizada para el lavado tiene un pH de 4 a 8 y
10 preferiblemente de 6 a 7.

El adsorbente resinoso puede adsorber selectivamen-
te los metales pesados y los compuestos metálicos pesados co-
mo níquel, cromo, cinc, plomo, cobre, cadmio, plata, oro, es-
troncio y mercurio, especialmente mercurio y sus compuestos,
15 de los líquidos o gases, hasta llegar a unas concentraciones
no detectables de 0,01 a 0,001 ppm, incluso aunque estos me-
tales pesados o compuestos metálicos se encuentren junto con
otros compuestos metálicos y la capacidad de adsorción dura
mucho y además es de gran magnitud hasta el punto de que la
20 resina puede adsorber del 3 al 33 % del peso de la resina,
aunque los compuestos de plata y los compuestos mercúricos
se encuentren en forma iónica o no iónica, v.g. óxidos metá-
licos como HgO , Ag_2O , cloruros metálicos v.g. $HgCl_2$, $AgCl$,
 $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, Ag_2SO_4 , $HgCO_3$, Hg_2SO_4 , HgS , Hg_2S , $Hg_2(NO_3)_2$,
25 compuestos organometálicos v.g. cloruro de metilmercurio, clo-
ruro de etilmercurio, acetato fenilmercúrico, yoduro etilmer-
cúrico, yoduro metilmercúrico, bromuro etilmercúrico, bromu-
ro metilmercúrico, cloruro fenilmercúrico, difenilmercurio y
benzoato de fenilmercurio.

30 Además, la resina adsorbe especialmente el cadmio y

415582



1 los compuestos de cadmio, ya sean iónicos o no iónicos, v.g. CaSO_4 , CaCl_2 , CaS , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5 Los compuestos mercurícos y los compuestos de plata son adsorbidos eficazmente cuando una solución acuosa contiene estos compuestos a pH comprendido entre 1 y 10 especialmente; los compuestos de cadmio son adsorbidos eficazmente cuando la solución acuosa está a pH 3 a 11 y especialmente a un pH de 7 a 10; los compuestos de cobre son adsorbidos eficazmente a un pH de 1 a 11 y especialmente de 5 a 11; los compuestos de plomo son adsorbidos eficazmente a un pH de 2 a 11; los compuestos de cinc son adsorbidos eficazmente a un pH a 5 a 11 y especialmente a un pH de 7 a 11 y los compuestos de cobalto son adsorbidos eficazmente a un pH de 5 a 11 y especialmente a un pH de 9 a 11.

15 El adsorbente resinoso puede ser empleado para varios fines haciendo uso de sus propiedades características. Por ejemplo, el adsorbente se emplea para separar los metales pesados y los compuestos metálicos pesados y capturar o recuperar dichos metales pesados de los líquidos y gases, v.g. agua corriente, agua de río, aguas residuales de fábricas, laboratorios y hospitales o de soluciones en disolventes orgánicos o soluciones acuosas ácidas, v.g. H_2SO_4 o HCl , que algunas veces contienen metales pesados, y la fijación de metales pesados y sus compuestos.

25 Después de la adsorción de los compuestos metálicos pesados, puede recuperarse la capacidad de adsorción de la resina lavándola con una solución acuosa alcalina tal como una solución 0,1 N a 0,5 N de hidróxido sódico y se recuperan especialmente las resinas saturadas de compuestos de cadmio o
30 compuestos de cinc.



416582

1

5

10

15

20

25

30

Las resinas de esta invención presentan algunas nuevas aplicaciones además de sus aplicaciones convencionales como adsorbente. Por ejemplo, cuando los residuos en forma de suspensión o gránulos que contienen metales pesados o compuestos metálicos pesados como los lodos que contienen compuestos mercurícos subproducidos en las plantas de electrolisis de cloruros alcalinos mediante una célula de mercurio, se tratan algunas veces para ser embalados en cajones de hormigón con objeto de hundirlos en el mar o enterrarlos en la tierra, los metales pesados o sus compuestos exudan a través de las paredes de la caja de hormigón por extracción con agua y después contaminan los alrededores. En ese caso, mezclando la resina y los residuos en una proporción de 0,1 a 50 % de la resina con respecto al residuo se impide por completo la exudación de los metales pesados y sus compuestos perjudiciales y además, cuando la resina se mezcla homogéneamente con el hormigón o mortero en una proporción de 0,1 % a 50 % y preferiblemente de 0,5 a 20 % con respecto al cemento que se emplea en el hormigón o mortero, la resina controla e impide el paso de los metales pesados y de los compuestos metálicos pesados a través de las paredes de cemento o de mortero. Además, puede utilizarse un material fraguable, que solidifica convirtiéndose en una masa tenaz, por ejemplo cemento, v.g. cemento Portland o una materia prima para resina, conteniendo de 0,1 a 50 % y preferiblemente de 1 a 20 % de la resina para envasar los componentes metálicos pesados dañinos y además pueden hacerse paredes o construcciones de este material fraguable que impiden el paso de los metales pesados y sus compuestos a través de dichas paredes o construcciones, tales como las tuberías de drenaje.

4-16582



1 Los efectos de esta invención quedarán demostrados
en los siguientes ejemplos. Todas las cantidades descritas
en esta memoria y las reivindicaciones del apéndice como
"partes" o "porcentaje" se refieren a "partes en peso" o
5 "porcentaje en peso" salvo indicación expresa en contrario.

EJEMPLO 1

Preparación de la resina

10 Se mezclan 55 partes de resorcinol con 1000 partes
de agua y después se añaden 202 partes de solución acuosa
de formaldehído al 37 % y se ajusta el pH de la solución a
8 por adición de una solución acuosa de NaOH, obteniéndose
una solución parda pálida (I) después de agitar durante 30
minutos a 60°C.

15 Por otra parte se disuelven 55 partes de m-aminofe-
nol en 520 partes de una solución acuosa que contiene 20 par-
tes de NaOH y a la solución acuosa se añaden gota a gota
38 partes de bisulfuro de carbono, a 35-40°C, con intensa
agitación. Se obtiene una solución acuosa de color naranja
20 (II) que contiene alrededor de 6,4 % en peso de ditiocarbama-
to de benzoílo.

Después la solución naranja (II) se agrega gota a
gota a la solución parda (I) con lo que la temperatura de la
mezcla de reacción asciende a 50-60°C y se obtiene un mate-
25 rial resinoso a través de una masa gelatinosa de color ama-
rillo anaranjado. El material resinoso se tritura hasta que
atraviesa un tamiz de 20-50 mallas y secando a 80°C se obtie-
nen unos gránulos de color pardo rojizo.

30 El adsorbente resinoso granulado obtenido se sumer-
ge en agua destilada y se hincha, preparándose así el adsor-
bente (a).

416582



1 Por otra parte, el adsorbente resinoso granulado se sumerge en una solución acuosa 0,1 N de HCl durante 45 horas y se obtiene el adsorbente (β).

Adsorción A

5 A 3 litros de un residuo acuoso que contiene 20 ppm de cadmio (principalmente como $CdSO_4$) se añaden 3 g de sulfato amónico como solución reguladora y después el pH se ajusta a 9 por adición de hidróxido amónico; transcurrida una noche, se filtra el residuo acuoso a través de tierra de diatomeas
10 y se obtiene un residuo acuoso transparente que contiene 9,9 ppm de cadmio a pH 8,8.

(1) En un tubo de vidrio de 15 mm de diámetro y 400 mm de longitud se introducen 70 ml de adsorbente (α) y el residuo acuoso transparente antes citado se hace pasar a través
15 de la capa de adsorbente del tubo de vidrio a una velocidad espacial de 2, midiéndose la concentración de cadmio en el efluente por espectroanálisis de emisión. Los resultados son los siguientes:

TABLA I

<u>Cantidad de efluente tratado (ml)</u>	<u>pH del efluente</u>	<u>Concentración de cadmio (ppm)</u>
100 - 200	8,4	0,01
300 - 400	8,5	menos de 0,01
2300 - 2400	8,5	idem
25 2900 - 3000	8,5	idem

(2) A unas porciones de 400 ml cada una del residuo acuoso transparente antes citado se agregan 0,05 g, 0,1 g, 0,5 g o 1,0 g del adsorbente (β) y al cabo de 5 horas de agitar, el residuo tratado se filtra a través de un papel de filtro y se mide la concentración de cadmio en el residuo por es
30

416582

- 16 -



1 pectroanálisis de emisión. Los resultados son los siguientes.

TABLA II

Cantidad de ad- sorbente (g)	pH del resi- duo acuoso tratado	Concentra- ción de cadmio (ppm)	Cantidad de cad- mio adsorbida por 1 g de ad- sorbente (mg/g)
0,05	8,8	14	40
0,1	idem	11	32
0,5	idem	1,5	14
1,0	idem	0,4	7,4

5 Adsorción B

10 Una solución acuosa que contiene 10 ppm de mercurio en forma de cloruro mercúrico se ajusta a pH 3 por adición de solución acuosa de HCl y a unas porciones de 100 ml cada una de la solución se añaden 0,1 g o 0,5 g de adsorbente (β); después de agitar durante 5 horas a 30°C y de permanecer en reposo durante 19 horas, se filtra la solución y se mide la concentración de mercurio por espectroanálisis de emisión, obteniéndose como resultado 0,003 ppm y 0,001 ppm. En lugar del adsorbente (β) anterior se emplean 0,5 g de carbón activo en polvo en un experimento similar, observándose que el contenido en mercurio es de 0,27 ppm.

15 EJEMPLO 2

20 Preparación de la resina

25 Se mezclan y se hacen reaccionar un aldehído y un compuesto aromático hasta el momento en que aparece una ligera turbidez, a 40-95°C y durante 0,5 a 3 horas, en presencia de un disolvente orgánico o agua y después se añaden a la mezcla de reacción el ditiocarbamato e hidróxido sódico o hidróxido amónico como catalizador y opcionalmente la mezcla se impregna en un vehículo y después se calienta a 40-110°C

30



416582

1 durante 0,5 a 5 horas. Después de moler la mezcla de reac-
 ción, se obtiene el adsorbente (α) con un tamaño de partícula
 de 20 a 40 mallas (Tyler). El adsorbente se sumerge en
 una solución de ácido clorhídrico 0,05-1,0 N durante 12 ho-
 5 ras y se lava con agua. Por otra parte, el adsorbente (α) se
 sumerge en solución acuosa 0,1 N de HCl y después se lava
 con agua para obtener el adsorbente (β).

Adsorción

10 Los adsorbentes se someten a ensayo para determinar
 el efecto de adsorción del cobre, mercurio, plata, cinc, plo-
 mo, níquel, cromo, estroncio y cadmio. En un tubo de vidrio
 de 15 mm de diámetro se introducen 70 ml de cada uno de los
 adsorbentes y se hace pasar 30 litros de una solución acuo-
 sa que contiene los compuestos metálicos pesados a una velo-
 15 cidad espacial de 5, calculándose el contenido de metales en
 el último litro de la solución acuosa efluente.

Solución acuosa

- cobre: 10 ppm de solución acuosa de CuSO_4 a pH 5
- mercurio: (A) 10 ppm de solución acuosa de HgCl_2 a pH 7
- 20 (B) 1 ppm de solución acuosa de CH_3HgCl a pH 3
- cadmio : 2 ppm de solución acuosa de CdSO_4 a pH 8,5
- plata : 10 ppm de solución acuosa de AgNO_3 a pH 5,0
- estroncio: 10 ppm de solución acuosa de SrCl_2 a pH 9
- 25 cromo : 10 ppm de solución acuosa de CrCl_3 a pH 9
- níquel : 10 ppm de solución acuosa de NiCl_2 a pH 9
- plomo : 10 ppm de solución acuosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a pH 5
- cinc : 10 ppm de solución acuosa de ZnSO_4 a pH 8.

30 Los resultados y los adsorbentes, junto con los mé-
 todos de preparación, se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

Op.	Adsorbente				Adsorbente (tipo)	Hg	
	Materia prima (moles)			Vehículo ($\frac{\text{resina} \times 100}{\text{Vehículo}}$)		A	B
	Ditiocar bamatos	Aldehido	Compuesto aromático				
5	1	Toluen-2,4- ditiocarba- mato sódico (0,4)	Formal- dehido (2,0)	Resorcinol (0,6)	-	β	<0,001 <0,0
	2	"	"	"	-	α	0,001 -
	3	"	"	"	Tierra de diatomeas (15)	α	0,003 -
10	4	Toluen-di- ditiocarba- mato sódico (0,5)	Furfural (2,0)	Resorcinol (0,5)	-	β	<0,001 <0,0
	5	m-hidroxife- nil-ditiocar- bamato sódico (0,4)	Formal- dehido (2,0)	Resorcinol (0,6)	-	α	" 0,0
15	6	Acido fenil- ditiocarbámi- co (0,4)	Formal- dehido (2,5)	Cresol (0,6)	zeolita (15)	β	- 0,0
	7	m-hidroxife- nil-ditiocar- bamato sódico (0,3)	Formal- dehido (2,0)	Resorcinol (0,7)	Tierra de diatomeas (15)	β	0,003 0,0
20	8	m-hidroxife- nil-ditiocar- bamato sódico (0,5)	Furfural (1,5)	Resorcinol (0,5)	-	β	<0,001 <0,0
	9	fenil-1,3-di- ditiocarbama- to sódico (0,3)	Formal- dehido (2,0)	Resorcinol (0,7)	-	β	" "
25	10	" (0,4)	Furfural (2,0)	Resorcinol (0,6)	-	α	" -
	11	m-hidroxife- nil-ditiocar- bamato sódico (0,4)	Formal- dehido (2,0)	Hidroqui- nona (0,6)	-	β	0,003 0,
30	12	p-fenilditio- carbamato po- tásico	Furfural (2,5)	Hidroqui- nona (0,8)	-	α	0,015 -



TABLA III

Vehículo (resina x100) Vehículo	Adsorbente (tipo)	Efecto adsorbente									
		Concentración (ppm)									
		Hg		Ag	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Sr
		A	B								
-	β	<0,001	<0,001	<0,02	<0,02	<0,2	<0,01	<0,01	-	-	-
-	α	0,001	-	"	"	"	"	"	<0,05	<0,2	<0,1
Tierra de diatomeas (15)	α	0,003	-	"	"	-	"	"	"	-	-
-	β	<0,001	<0,001	"	"	<0,2	-	-	-	<0,2	-
-	α	"	0,003	"	"	"	<0,01	"	"	"	<0,1
zeolita (15)	β	-	0,01	"	-	"	-	-	-	-	-
1 Tierra de diatomeas (15)	β	0,003	0,001	"	<0,02	"	-	-	-	<0,2	-
1 -	β	<0,001	<0,001	"	"	"	-	<0,03	-	-	-
1 -	β	"	"	"	"	"	-	"	-	-	-
101 -	α	"	-	"	"	"	0,01	<0,01	<0,05	<0,2	<0,1
1 -	β	0,003	0,002	"	"	"	-	-	-	-	-
1 -	α	0,015	-	"	0,05	-	0,05	0,04	-	-	-

TABLA III (continuación)

Op.	Adsorbente		Vehículo (resina x 100) (Vehículo)	Adsorbente (tipo)	Efecto adsorbente												
	Materia prima (moles)				Concentración (ppm)												
	Ditiocarbamatos	Aldehido aromático			Hg A	Hg B	Ag	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Sr			
5	o-aminofenil-ditiocarbamato amónico (0,1)	Acetaldehido (2)	Resorcinol (0,9)	β	0,021	-	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	2-amino-4-ditiocarbamato sodico (0,1)	Formaldehido (2)	Resorcinol (0,9)	α	0,003	0,002	"	<0,02	<0,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	-	-	-	-
15	fenil-1,3-di-ditiocarbamato sodico (0,3)	Formaldehido (3)	Resorcinol (0,7)	α	0,003	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-
15	melamin-1-di-ditiocarbamato sodico (0,6)	Formaldehido (2,5)	Fenol (0,4)	β	0,010	-	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-
15	etilendiamino-1,4-di-ditiocarbamato sodico (0,3)	Formaldehido (2,0)	Resorcinol (0,7)	α	0,026	-	"	0,02	-	0,05	<0,01	<0,05	-	-	-	-	-
20	benzoato sodico-4-ditiocarbamato sodico (0,5)	Furfural (20,0)	Pirocatequina (0,6)	α	0,026	-	"	0,02	-	0,05	"	"	"	-	-	-	-
20	benzosulfonato sodico-2-ditiocarbamato sodico (0,4)	Formaldehido (2,5)	Resorcinol (0,6)	α	0,005	-	"	0,05	-	0,05	-	0,06	-	-	-	-	-
25	ácido tetraamino-bis-ditiocarbámico (0,6)	Formaldehido (2,0)	Fenol (0,4)	α	0,017	-	"	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-
25	ditiocarbamato de etilo (0,7)	Formaldehido (2,0)	Gresol (0,3)	α	0,012	-	0,02	0,04	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-
30	benzosulfonato sodico-2-ditiocarbamato sodico (0,3)	Benzaldehido (2,0)	meta-aminonitro (0,7)	α	0,008	-	<0,02	0,03	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-

TABLA III (contir

Op.	Adsorbente					Hg A
	Materia prima (moles)		Compuesto aromático	Vehículo (resina x 100) Vehículo	Adsorbente (tipo)	
	Ditiocar bamatos	Aldehido				
5	13	o-aminofe nil-ditio carbamató amónico (0,1)	Acetal- dehido (2)	Resorcinol (0,9)	-	β 0,021
10	14	2-amino-4- ditiocarba mato sódic co (0,1)	Formal- dehido (2)	Resorcinol (0,9)	-	α 0,003
15	15	fenil-1,3- di-ditiocar bamato sódic co (0,3)	Formal- dehido (3)	Resorcinol (0,7)	-	α 0,003
15	16	melamin-1-di tiocarbamató sódico (0,6)	Formal- dehido (2,5)	Fenol (0,4)	-	β 0,010
15	17	etilendiami- no-1,4-ditio carbamató nico (0,3)	Formal- dehido (2,0)	Resorcinol (0,7)	-	α 0,026
20	18	benzoato só- dico-4-ditio- carbamató só- dico (0,5)	Furfural (20,0)	Pirocatequina	-	α 0,026
20	19	benzosulfona- to sódico-2- ditiocarbama- to sódico (0,4)	Formal- dehido (2,5)	Resorcinol (0,6)	-	α 0,005
25	20	ácido tetrame tilen-bis-di- tiocarbámico (0,6)	Formal- dehido (2,0)	Fenol (0,4)	Tierra de dia tomeas	α 0,017
25	21	ditiocarbama- to de etilo (0,7)	Formal- denido (2,0)	Cresol (0,3)	-	α 0,012
30	22	benzosulfona to sódico-2- ditiocarbama- to sódico (0,3)	Benzal- dehido (2,0)	meta-ami- nofenilo (0,7)	-	α 0,008

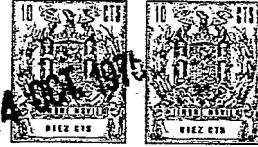


TABLA III (continuación)

Vehículo resina x 100 Vehículo	Adsorbente (tipo)	Efecto adsorbente									
		Concentración (ppm)									
		Hg		Ag	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Sr
A	B										
-	β	0,021	-	"	-	-	-	-	-	-	-
-	α	0,003	0,002	"	<0,02	<0,2	<0,01	<0,01	<0,05	-	-
-	α	0,003	"	"	"	"	"	"	-	-	-
-	β	0,010	-	"	"	-	-	-	-	-	-
-	α	0,026	-	"	0,02	-	0,05	<0,01	<0,05	-	-
ina -	α	0,026	-	"	0,02	-	0,05	"	"	-	-
-	α	0,005	-	"	0,05	-	-	0,06	-	-	-
Tierra de diatomeas	α	0,017	-	"	-	-	-	0,3	-	-	-
-	α	0,012	-	0,02	0,04	-	-	0,05	-	-	-
-	α	0,008	-	<0,02	0,03	-	-	0,07	-	-	-

410582

1 Se determinaron los espectros infrarrojos de los adsorbentes de las operaciones números 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11, y las figuras corresponden así:

- 5 La figura 1 corresponde al adsorbente de la operación 1
La figura 2 corresponde al adsorbente de la operación 2
La figura 3 corresponde al adsorbente de la operación 3
La figura 4 corresponde al adsorbente de la operación 4
La figura 5 corresponde al adsorbente de la operación 5
La figura 6 corresponde al adsorbente de la operación 6
10 La figura 7 corresponde al adsorbente de la operación 7
La figura 8 corresponde al adsorbente de la operación 8
La figura 9 corresponde al adsorbente de la operación 9
La figura 10 corresponde al adsorbente de la operación 10
La figura 11 corresponde al adsorbente de la operación 11

15 EJEMPLO 3

Preparación de la resina

Se mezclan el ditiocarbamato y el aldehído en presencia de disolventes y opcionalmente la mezcla se impregna en un vehículo y después se calienta a 30-80°C durante 24 horas, en presencia de hidróxido sódico. Después de moler la mezcla de reacción, se obtiene un adsorbente con un tamaño de partícula de 20 a 40 mallas (Tyler). El adsorbente se sumerge en solución de ácido clorhídrico 0,5 N durante 12 horas y se lava con agua.

25 Adsorción

Se determina la adsorción de mercurio, plata, cobre, cinc, plomo y cadmio en estos adsorbentes por el mismo método descrito en el ejemplo 2.

30 Los resultados y los adsorbentes ensayados se encuentran en la tabla IV.

416582

- 21 -

TABLA IV

Op.	Adsorbente		Disolvente	Vehículo (resina x 100 Vehículo)	Efecto adsorbente							
	Materia prima (partes)				A	B	Ag	Cu	Pb	Zn	Ca	
	Ditiocarbamatos	Aldehido										
5	1	Hidroxiifenilditiocarbamato sódico (207)	formaldehído (62)	MEC ^{xx}	tierra de diatomas (15)	0,03	0,08	<0,02	<0,02	<0,2	0,03	0,03
	2	"	Furfural (192)	"	"	0,05	-	"	"	-	-	0,05
10	3	ácido fenilditiocarbámico (191)	Acetaldehído (60)	acetona	zeolita (20)	0,09	-	"	"	-	-	0,07
	4	p-metilfenilditiocarbamato potásico (221)	Formaldehído (162)	MEC	alúmina (25)	0,05	0,012	"	"	-	-	0,03
	5	o-aminofenilditiocarbamato amónico (201)	Furfural (192)	"	tierra de diatomas (20)	0,006	-	"	"	<0,2	0,05	0,02
15	6	fenil-1,3-ditiocarbamato sódico (304)	Formaldehído (162)	Agua	carbón activo	0,001	0,003	"	"	"	<0,02	<0,01
	7	toluen-2,4-ditiocarbamato sódico (318)	Formaldehído (203)	"	-	0,001	0,002	"	"	-	-	"
20	8	melamín-1-ditiocarbamato sódico (239)	Formaldehído (162)	"	gel de sílice (18)	0,003	-	"	"	-	-	-
	9	benzoato sódico-3-ditiocarbamato sódico (257)	Formaldehído (162)	"	tierra de diatomas (15)	0,002	0,004	"	"	<0,2	0,03	<0,01
	10	benzosulfonato sódico-3-ditiocarbamato sódico (293)	Furfural (142)	MEC	carbón activo (10)	0,001	-	"	"	-	-	-
25	11	ácido tetrametileno-bis-ditiocarbámico (268)	formaldehído (262)	"	tierra de diatomas (20)	0,005	-	"	"	<0,2	0,07	0,04

Nota:

x solución acuosa al 37 %

xx metil-etil-cetona

En resumen, la Patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

50

416582

TABLA IV

1
5
10
15
20
25
30

		Adsorbente				
		Materia prima (partes)	Disolvente	Vehículo (resina x 100 / Vehículo)	Hg	
Op.	Ditiocarbamatos	Aldehido			A	B
1	Hidroxifenilditiocarbamato sódico (207)	formaldehido (62)	MEC ^{xy}	tierra de diatomeas (15)	0,03	0,08 <
2	"	Furfural (192)	"	"	0,05	-
3	ácido fenilditiocarbámico (191)	Acetaldehido (60)	acetona	zeolita (20)	0,09	-
4	p-metilfenilditiocarbamato potásico (221)	Formaldehido (162)	MEC	alúmina (25)	0,05	0,012
5	o-aminofenilditiocarbamato amónico (201)	Furfural (192)	"	tierra de diatomeas (20)	0,006	-
6	fenil-1,3-di-ditiocarbamato sódico (304)	Formaldehido (162)		carbón activo	0,001	0,003
7	toluen-2,4-di-ditiocarbamato sódico (318)	Formaldehido (203)	Agua	-	0,001	0,002
8	melamín-1-ditiocarbamato sódico (239)	Formaldehido (162)	"	gel de sílice (18)	0,003	-
9	benzoato sódico-3-ditiocarbamato sódico (257)	Formaldehido (162)	"	tierra de diatomeas (15)	0,002	0,004
10	benzosulfonato sódico-3-ditiocarbamato sódico (293)	Furfural (142)	MEC	carbón activo (10)	0,001	-
11	ácido tetrametilenbis-ditiocarbámico (268)	formaldehido (262)	"	tierra de diatomeas (20)	0,005	-

Nota:

x solución acuosa al 37 %

xy metil-etil-cetona

En resumen, la Patente de invención que se solicita deberá rec



TABLA IV

solu- te	Vehículo (resina x 100) Vehículo	Efecto adsorbente						
		Concentración (ppm)						
		Hg		Ag	Cu	Pb	Zn	Cd
		A	B					
g. xy	tierra de dia- tomeas (15)	0,03	0,08	<0,02	<0,02	<0,2	0,03	0,03
	"	0,05	-	"	"	-	-	0,05
etona	zeolita (20)	0,09	-	"	"	-	-	0,07
C	alúmina (25)	0,05	0,012	"	"	-	-	0,03
"	tierra de diatomeas (20)	0,006	-	"	"	<0,2	0,05	0,02
	carbón ac- tivo	0,001	0,003	"	"	"	<0,02	<0,01
ua	-	0,001	0,002	"	"	-	-	"
	gel de síli- ce (18)	0,003	-	"	"	-	-	-
'	tierra de diatomeas (15)	0,002	0,004	"	"	<0,2	0,03	<0,01
EG	carbón ac- tivo (10)	0,001	-	"	"	-	-	-
'	tierra de diatomeas (20)	0,005	-	"	"	<0,2	0,07	0,04

rengión que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



416582

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de adsorción selectiva de metales pesados o compuestos metálicos pesados que consiste en poner en contacto un líquido o un gas que contiene metales pesados o compuestos metálicos pesados con una resina preparada por reacción entre un aldehído(s) y un compuesto(s) ditiocarbámico(s) o un aldehído(s), un compuesto(s) ditiocarbámico(s) y un compuesto(s) aromático(s) conteniendo por lo menos un grupo seleccionado entre -OH, -SH, -NH₂, -COOH y -COOMe (donde Me representa sodio, potasio, NH₄ o 1/2 átomo de calcio)

5

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se emplea de 0,8 a 6,0 moles de aldehído(s) y un mol del compuesto(s) ditiocarbámico(s) o un mol en total de compuesto(s) ditiocarbámico(s) y compuesto(s) aromático(s) en una relación de 1 a 0,05 moles de compuesto(s) ditiocarbámico(s) 0,0 a 0,95 moles de compuesto(s) aromático(s) y 0,8 a 6,0 moles de aldehído(s).

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el compuesto(s) aromático(s) es un compuesto seleccionado entre el grupo formado por fenol, resorcinol, cresol e hidroquinona.

25

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la resina se emplea impregnada en un vehículo con una superficie específica superior a 1 m²/g, en una proporción de 0,1 a 100 % de resina sobre el peso del vehículo.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el compuesto ditiocarbámico es un compuesto seleccionado entre el grupo formado por ácido hidroxifenilditiocarbámico, ácido fenilditiocarbámico, ácido metilfenilditiocarbámico, ácido aminofenilditiocarbámico, ácido fenil-di-ditiocarbámico

30
[Handwritten signature]



416582

1 co, ácido metilaminofenilditio-carbámico, ácido melaminditio-
carbámico, ácido etilendiamino-1,4-ditio-carbámico, ácido to-
luen-di-ditio-carbámico, ácido benzosulfónico, ácido ditio-
carbámico y sales alcalinas de los mismos.

5 6. Un procedimiento según la reivindicación 1 donde
la resina preparada por reacción de un aldehido(s) y un com-
puesto(s) ditio-carbámico(s) o un aldehido(s), un compuesto
10 (s) ditio-carbámico(s) y un compuesto(s) aromático(s) conte-
niendo por lo menos un grupo seleccionado entre -OH, -SH,
-NH₂, -COOH y -COOMe (donde Me representa sodio, potasio,
NH₄ o 1/2 átomo de calcio), se ha puesto en contacto con
una solución acuosa ácida o alcalina durante más de una hora.

15 7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de el aldehido es un compuesto seleccionado entre el grupo
formado por formaldehido, paraformaldehido, acetaldehido,
glioxal, furfural y benzaldehido.

20 8. Un procedimiento según la reivindicación 1 y 4,
donde la resina absorbente se emplea en mezcla con cemento
en una proporción de 99,9 % 50 % de cemento y 0,1 %-50 % de
la citada resina.

9. Un procedimiento según las reivindicaciones 1,5
y 8, donde se utiliza una suspensión o lodo que contiene los
metales pesados o compuestos metálicos pesados.

25 10. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde los metales pesados o los com-
puestos metálicos pesados son cadmio, cobre, cinc, plomo,
plata, mercurio o compuestos metálicos de los mismos.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO DE ADSORCION SELECTIVA DE METALES PESADOS

30



1 O COMPUESTOS METALICOS PESADOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 4 julio 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

416582

FIG. 1



1975

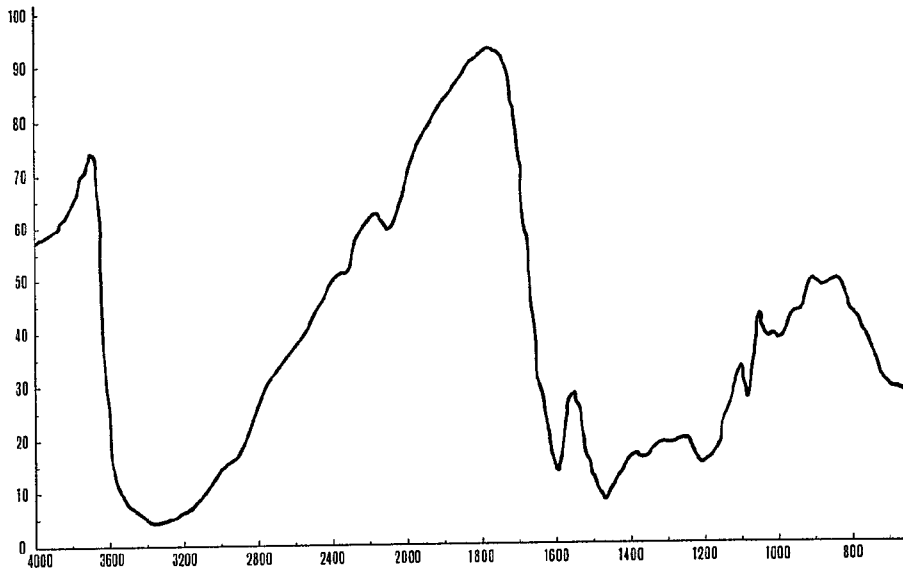
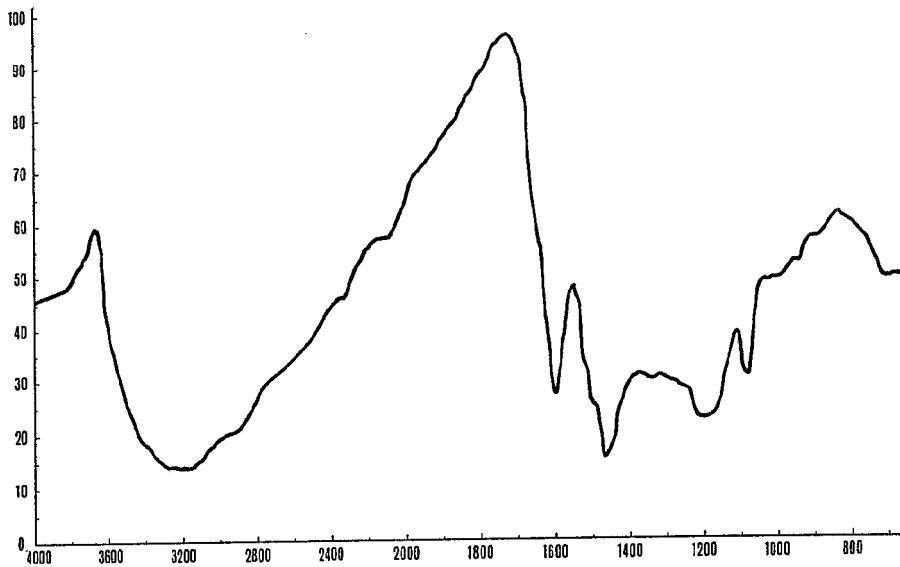


FIG. 2



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Julio 1.973
BERNARDO UNGRIA.

P. D.

416582

FIG. 3

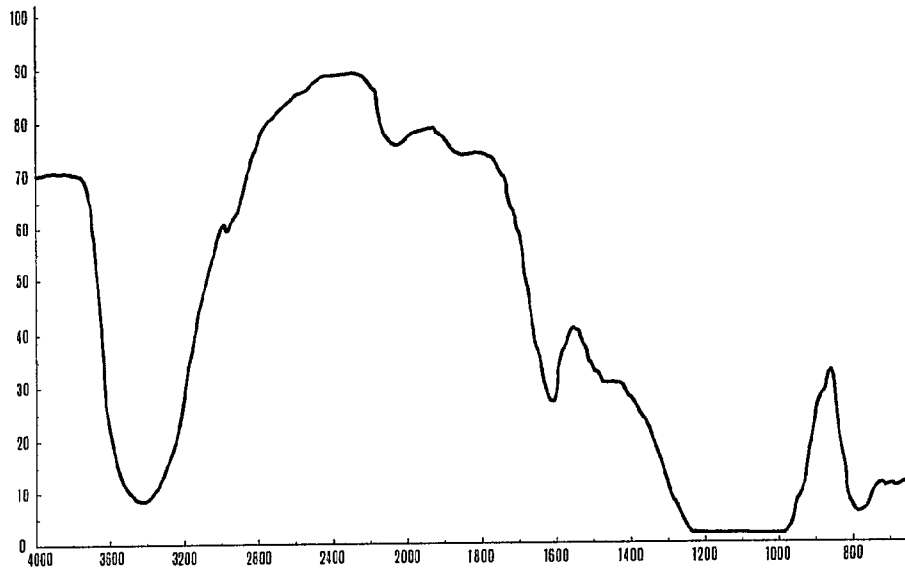
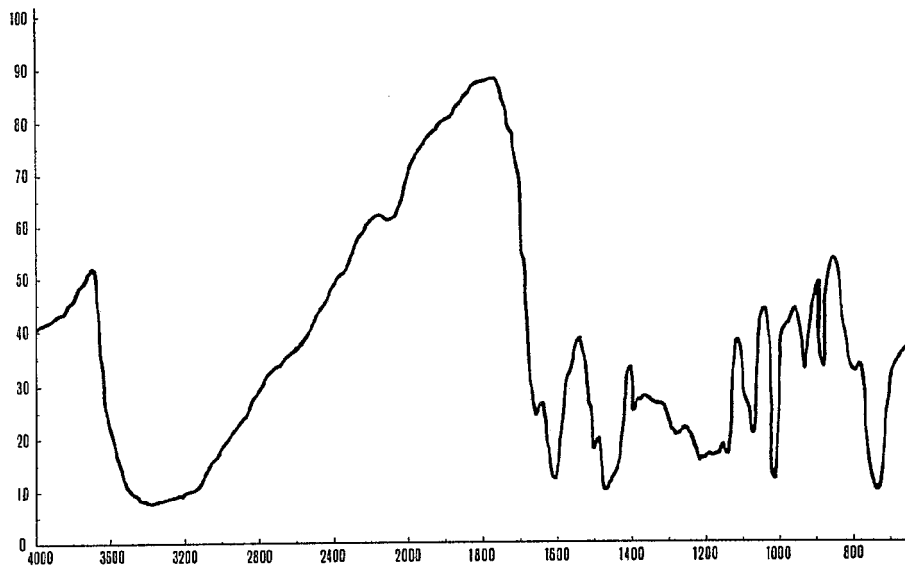
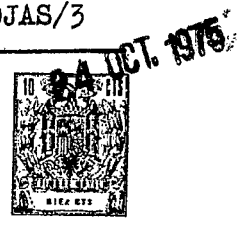


FIG. 4



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Julio de 1.973
BERNARDO UNGRIA.

P.P.



416582 FIG. 5

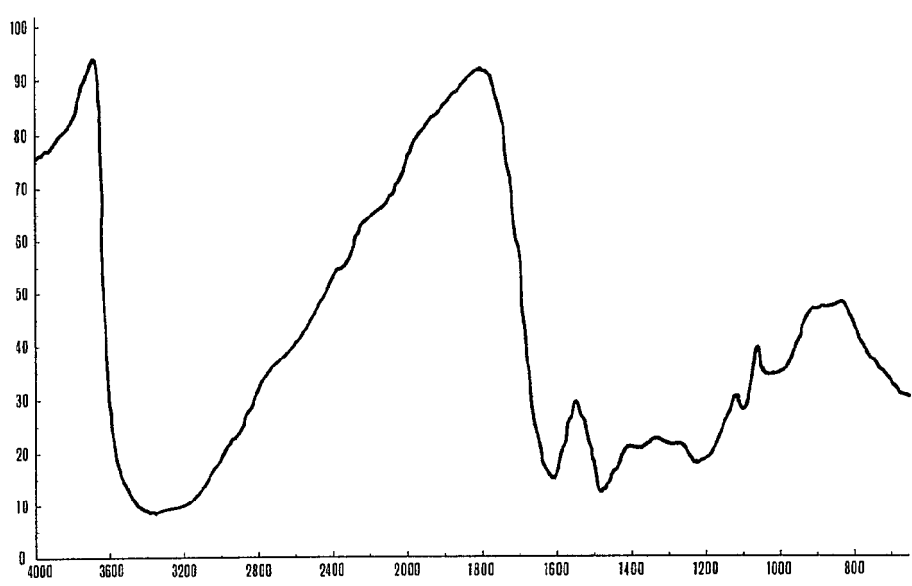
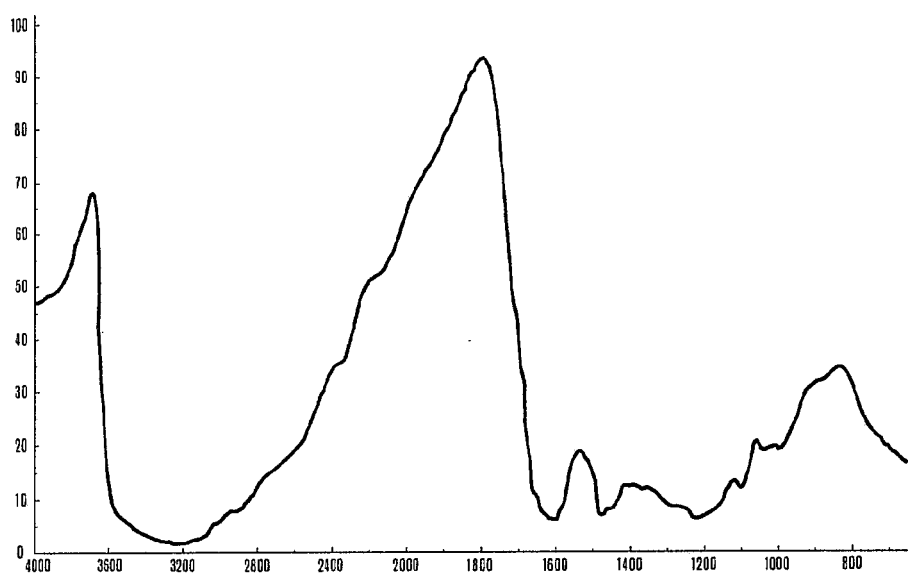


FIG. 6



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Julio de 1.973
BERNARDO UNGRIA.
P.P. *[Signature]*

1416582 FIG. 7



OCT. 1975

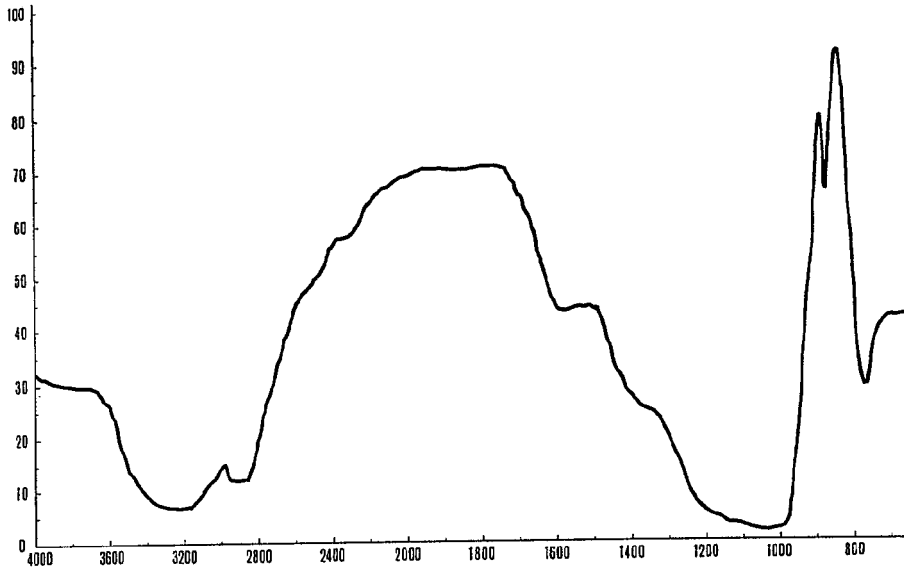
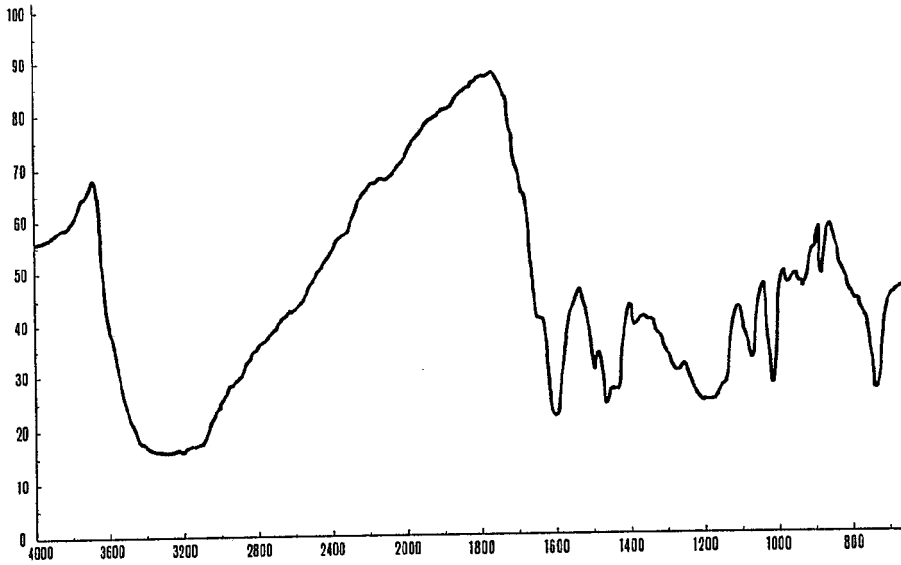


FIG. 8



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Julio de 1.973
BERNARDO UNGRIA.

P.P.

416582 FIG. 9

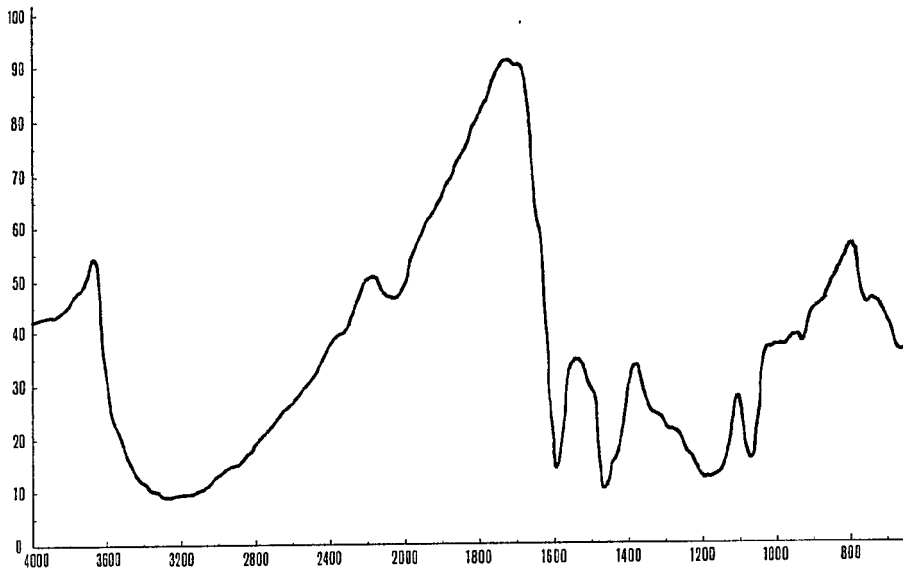
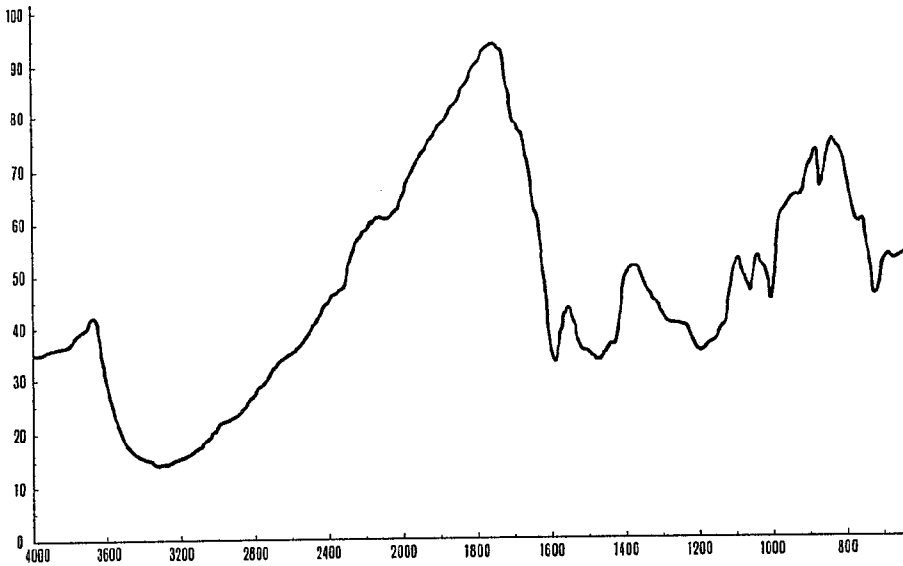


FIG. 10



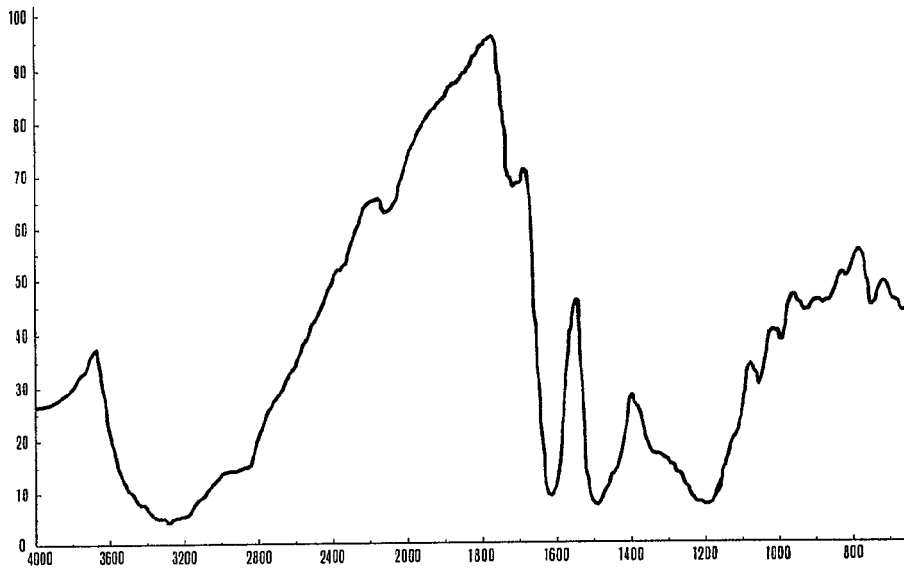
ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Julio de 1.973
BERNARDO UNGRIA.

B. P. U.

416582



FIG. II



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Julio de 1.973
BERNARDO UNGRIA.
P.P.