

437801

19 JUN. 1979

P.- 60.459

OP60/Cffl/

38817

MEMORIA DESCRIPTIVA

Inv. No. B 01 D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

entidad británica

establecida en Hanover House, 14 Hanover Square, Londres,  
W1R 0BE, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER IONES METALICOS DE  
UNA DISOLUCION"

12.6.75

-1-

Esta invención se refiere a la eliminación de iones metálicos de una disolución por medio de agentes formadores de complejos.

5            Los agentes formadores de complejos se han propuesto para uso en combinación con adsorbentes para recuperar iones metálicos a partir de una disolución. En la Patente Británica nº 1355535 se describe para este fin el uso de un adsorbente que comprende turba, lignito o un "coque" pobre derivado del calentamiento de lignito, en 10 combinación con amoníaco o un derivado orgánico del mismo, capaz de formar un complejo con el metal disuelto. En la Patente Británica nº 1336241 se describe el empleo de un agente formador de quelatos que contiene un grupo -OH y uno o más grupos seleccionados de los grupos -N= y -NH<sub>2</sub> 15 adsorbidos sobre un soporte, que preferiblemente es carbón activo, para recuperar metales disueltos. En la Patente Británica nº 831745 se describe el uso de un agente formador de quelatos, insoluble en agua, adsorbido sobre un adsorbente que puede ser una resina o un coque pobre 20 adsorbente. Estas propuestas anteriores tiene la desventaja de que hay una conexión relativamente pobre entre el agente formador de complejos y el adsorbente, lo que da lugar a la posibilidad de agente formador de complejos, y esta pérdida puede ser considerable cuando el agente 25 formador de complejos es soluble en agua.

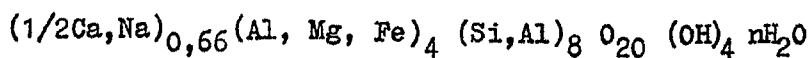
Según uno de sus aspectos, la presente invención proporciona un procedimiento para eliminar iones metálicos de una disolución, que comprende poner en contacto la disolución con un agente formador de complejos que comprende un sustrato inorgánico y moléculas orgánicas covalentes unidas químicamente al sustrato, conteniendo las moléculas orgánicas grupos de coordinación libres. La invención proporciona también una nueva composición útil como fuente de iones metálicos, que comprende el agente formador de complejos citado que lleva unidos iones metálicos formando parte de un complejo. En un medio líquido, los iones metálicos se desprenden lenta y progresivamente. Si los iones metálicos son tóxicos, la composición puede tener aplicación para uso como pesticida o herbicida. Preferiblemente, el enlace químico es iónico. También es preferible que la mayoría de las moléculas orgánicas covalentes estén unidas iónicamente al sustrato.

El sustrato inorgánico es insoluble en agua, y ha de ser adecuado para unirse con las moléculas orgánicas covalentes.

Es muy adecuado que el sustrato pueda tener una estructura en capas, o estratificada, basada en átomos de silicio o de fósforo, y preferiblemente la aporta un mineral de arcilla que tiene una estructura en capas basada en átomos de silicio. Los minerales de arcilla adecuados

pueden pertenecer a cualquiera de los grupos de minerales descritos en la Encyclopaedia Of Chemical Technology, 2ª edición, volumen 5, páginas 541-557, de Kirk-Othmer. Preferiblemente, el sustrato es un miembro del grupo de la esmectita que tiene estructuras basadas en la de la pirofilita mineral, que consta de capas superpuestas, cada una de las cuales contiene un plano de iones  $Al^{3+}$  intercalado entre dos capas orientadas hacia adentro de tetraedros de  $SiO_4$  unidos. La sección central de  $Al^{3+}$  puede considerarse como una capa de gibsita,  $Al_2(OH)_6$ , en la que 2 de los 3 iones OH están sustituidos por oxígenos apicales de un retículo pseudo-hexagonal de  $Si_4O_{10}$ . El equilibrio de cargas se altera por sustitución en ambos puntos octaédrico (Al) y tetraédrico (Si) y se restablece por medio de un pequeño número de cationes intercalados entre las capas, usualmente cationes de sodio o calcio. El grupo de minerales de la esmectita tiene una fórmula química análoga a la de los de la pirofilita o el talco, pero en ellos las sustituciones en los puntos octaédricos y tetraédricos por iones de valencia inferior van acompañadas de la adición de un número equivalente de cationes intercalados entre las capas. El grado medio de esta sustitución requiere aproximadamente 0,66 cationes monovalentes más por fórmula unitaria, y estos iones son por lo general intercambiables. La fórmula del grupo de la esmectita puede

expresarse así:



El grupo de la esmectita incluye los minerales siguientes

	Montmorillonita	$\text{Si}_8 \text{Al}_{3,34} \text{Mg}_{0,66} (1/2\text{Ca,Na})_{0,66}$
5	Beidellita	$\text{Si}_{7,34} \text{Al}_{0,66} \text{Al}_4 (1/2\text{Ca,Na})_{0,66}$
	Nontronita	$\text{Si}_{7,34} \text{Al}_{0,66} \text{Fe}^{3+} (1/2\text{Ca,Na})_{0,66}$
	Saponita	$\text{Si}_{7,34} \text{Al}_{0,66} \text{Mg}_6 (1/2\text{Ca,Na})_{0,66}$
	Hectorita	$\text{Si}_8 \text{Mg}_{5,34} \text{Li}_{0,66} (1/2\text{Ca,Na})_{0,66}$
	Sauconita	$\text{Si}_{6,7} \text{Al}_{1,3} \text{Zn}_{4-5} (\text{Mg,Al,Fe}^{3+})_{2-1} (1/2\text{Ca,Na})_{0,66}$

10

Muchos de los minerales de bentonita, que son particularmente adecuados para uso en la presente invención, tienen una capacidad de cambio de cationes que hace posible la unión iónica de los mismos con una cantidad relativamente grande de moléculas orgánicas covalentes. La mayoría de los cationes cambiables del sustrato son, preferiblemente, cationes sodio. Un mineral de arcilla particularmente adecuado, que en su estado natural está sustancialmente en su forma de sodio, es la bentonita de Wyoming. Alternativamente, puede usarse un mineral de arcilla sintético tal como el producido por un procedimiento descrito en la Patente Británica nº 1054111 ó la Patente Británica nº 1213122. Alternativamente, los cationes cambiables del sustrato pueden ser cationes de metales alcalino-térreos. Preferiblemente, la capacidad de cambio de cationes del sustrato es de al menos 0,5 meq./g y, particular-

15

20

25

mente, al menos 0,65 meq./g.

Los compuestos "onio" son particularmente adecuados para unirse por cambio de iones al retículo aniónico de los minerales de arcilla tal como los antes descritos. La expresión "compuesto onio" se usa en la invención  
5 indicando compuestos nitrogenados, o isólogos de los mismos basados en grupos de fósforo, arsénico, antimonio, oxígeno, azufre, selenio o estaño, que tienen la fórmula general.



donde X es uno de los elementos antes citados, R es un radical orgánico y n y m son números, siendo la suma de n y m igual a 4 si el elemento es nitrógeno, fósforo, arsénico o antimonio, e igual a 3 si el elemento es oxígeno, azufre, selenio o estaño. B<sup>-</sup> es un anión, por un ejemplo un ión cloruro. Son compuestos onio particularmente adecuados los basados en nitrógeno y que pueden prepararse por protonación de la amina correspondiente por medio de un ácido fuerte, tal como ácido clorhídrico. Preferiblemente, el compuesto onio se deriva de una diamina en la  
15 que los grupos amino tienen diferentes reactividades con ácidos, y que se ha hecho reaccionar con un ácido fuerte de tal modo que sólo se protona una de los grupos amino. El compuesto resultante deja, después de un cambio de iones sobre el sustrato, un grupo de coordinación libre que  
20  
25

contiene nitrógeno.

Adecuadamente, la cantidad del compuesto onio es desde 0,9 a 1,3 veces, y preferiblemente de 1,0 a 1,3 veces, la capacidad de cambio de cationes del sustrato, para asegurar la saturación sustancial de éste. La formación de aducto se efectúa preferiblemente en presencia de suficiente agua para permitir la transferencia de los cationes onio. Es deseable que se una al sustrato por cambio de iones una proporción tan alta como sea posible del compuesto onio, y por lo tanto, las condiciones usadas para efectuar la aducción han de controlarse teniendo en cuenta este factor. El sustrato se trata preferiblemente en forma de una dispersión en agua, a una concentración de, por ejemplo, de 1 a 12% en peso. Para conseguir una aducción eficiente, un factor importante es que el sustrato esté en un estado altamente dispersado. La presencia de cizalla ayuda a la dispersión, y un modo adecuado de conseguirlo es agitar una suspensión del sustrato por medio de un agitador de alta cizalla. Adicionalmente puede incluirse en la suspensión un agente de dispersión, tal como pirofosfato tetrasódico. Es adecuado que la cantidad de agente dispersante esté en el intervalo de 0,1% a 5%, y preferiblemente de 1% a 4%, del peso del sustrato. Si queda sin dispersar algún aglomerado de sustrato, puede ser deseable eliminar estos aglomerados, por ejemplo por

centrifugación. El compuesto onio puede añadirse a la sus  
pensión del sustrato, o bien puede dispersarse a su vez  
en agua, por ejemplo a una concentración de desde 1% a 6%  
en peso, y mezclarse después las dos dispersiones añadiendo  
5 do lentamente la suspensión del compuesto onio a la dis-  
persión del sustrato. Preferiblemente, la dispersión del  
sustrato y las dispersiones mezcladas se mantienen bajo  
cizalla durante todo el mezclado, y durante un tiempo su-  
ficiente después de haberse completado éste para permitir  
10 que la aducción sea completa, por ejemplo durante hasta  
30 minutos después de haber completado el mezclado. Pre-  
feriblemente, la temperatura se mantiene continuamente a  
desde 10°C a 90°C, según la estabilidad térmica del com-  
puesto orgánico.

15 El derivado que resulta de la aducción puede  
filtrarse y lavarse hasta quedar libre de cationes incor-  
gánicos en el sustrato y de aniones en el compuesto onio.  
Después, es preferible secar el derivado hasta un conte-  
nido de agua de desde 1% a 3%. Según el compuesto onio em-  
20 pleado, puede ser necesario controlar cuidadosamente la  
temperatura de secado para evitar la descomposición del  
aducto.

El compuesto orgánico covalente puede tener una  
cadena de más de 10, o incluso más de 18, átomos de carbono  
25 no. Son ejemplos de compuestos onio adecuados que tienen

estas cadenas los derivados de diaminas asimétricas basadas en aceite de coco, sebo o soja, y que pueden encontrarse con la marca de fábrica de Duomeen. Alternativamente, pueden usarse compuestos onio de cadena relativamente corta. Un compuesto adecuado de cadena corta que puede convertirse en un compuesto onio es la dietilentriamina. Los grupos amino primario y secundario de la dietilentriamina se protonan diferencialmente, lo que hace posible la retención de grupos que contienen nitrógeno capaces de formar complejos con metales en el aducto final.

Una ventaja particular de la invención es que los agentes solubles en agua formadores de complejos, tales como la dietilentriamina o la cisteína, pueden hacerse insolubles por incorporación a un sustrato inorgánico según esta invención, evitando con ello las pérdidas de agente formador de complejos inherentes a los procedimientos de la técnica anterior, que se basan en el empleo de simplemente un adsorbente como sustrato. Los metales a recuperar se unen firmemente al sustrato a través del agente formador de complejos, y por lo tanto pueden extraerse de la disolución fácilmente y cuantitativamente.

Los grupos de coordinación que lleva la molécula orgánica covalente pueden ser cualesquiera que den complejos estables útiles. Es posible clasificar en una serie la estabilidad de los complejos de iones o moléculas

de coordinación. Para que sea eficaz para coordinar metales adecuados en sistemas acuosos, la molécula orgánica unida al sustrato tiene que llevar un grupo de coordinación, o una combinación de grupos de coordinación, que den una estabilidad del complejo mayor que el agua. Los grupos de coordinación preferidos son:

5      $-\text{NH}_2$ ,    $>\text{NH}$ ,    $-\text{COOH}$ ,    $-\text{OH}$    ó    $>\text{NC} \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{<S-} \end{array}$  , o las combinaciones de éstos entre sí o con otros grupos de coordinación. Cuando estos grupos actúan conjuntamente formando un anillo con el metal, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, se forma un complejo quelato de considerable estabilidad, y este complejo puede ser útil en la presente invención.

10

Los grupos de coordinación pueden introducirse en el compuesto orgánico covalente una vez que ha formado el aducto sobre el sustrato, o, alternativamente, puede formarse un aducto sobre el sustrato, tal como está, con un compuesto adecuado que ya contiene un grupo de coordinación.

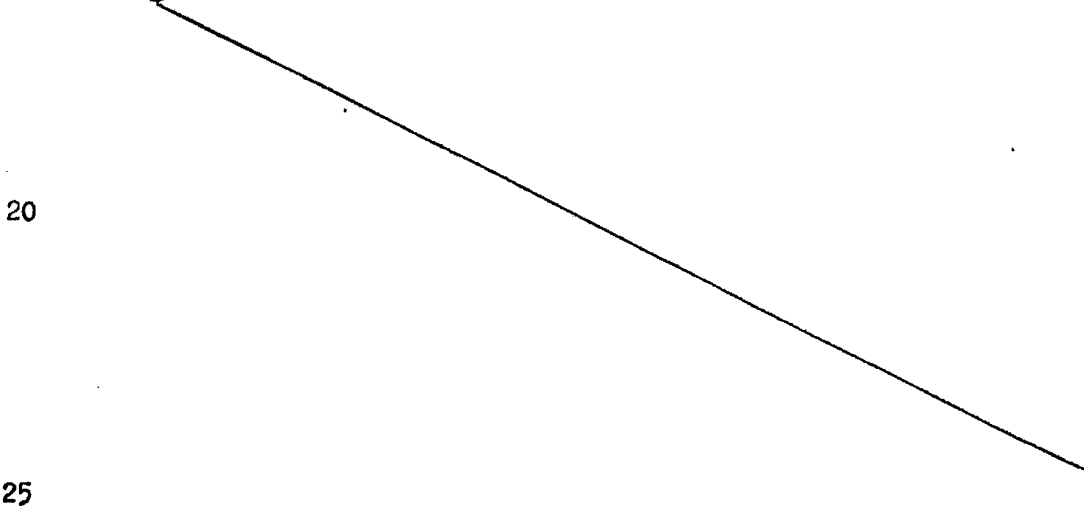
15

Se sabe que ciertos metales forman complejos más estables con ciertos tipos de ligandos que con otros. Por lo tanto, es deseable tener este factor en cuenta cuando se seleccione un ligando. Algunos metales forman complejos más estables con ligandos donadores de S o ligandos donadores de O que con los ligandos donadores de N

20

25

que se han descrito anteriormente. Puede obtenerse un ligando donador de S adecuado haciendo reaccionar un grupo amínico primario con disulfuro de carbono en presencia de etanol, para formar un grupo de ácido ditiocarbámico. De este modo puede tratarse un compuesto onio como los descritos anteriormente y que contiene un grupo de coordinación amínico primario libre, para convertir el anterior ligando donador de N en un ligando donador de S. Son ejemplos de ligandos donadores de O el ácido nitrilotriacético y el ácido 5-aminosalicílico. Ambos compuestos pueden protonarse como antes se ha descrito, formando compuestos onio adecuados para unirse al sustrato por cambio de iones. En la figura siguiente se ilustra, con referencia a la tabla periódica, la tendencia de diversos metales a formar complejos estables con tipos particulares de ligandos.



Clasificación de elementos capaces de formar complejos según átomos donadores preferidos.

Grupo

	1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	8
5	+	+							
	Li	Be							
	+	+							
	Na	Mg							
10		+	+	+	+	+	+	+	Δ
		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
		+	+	+	+	+	+	++	Δ ++
		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
		+	+	+	+	+	+	++	Δ ++
15		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
	Lantánidos	+	+	+	+	+	+	+	+
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	
20	Actínidos	+	+	+	+				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	

+ Donador de oxígeno

++ Donador de halógeno, azufre, oxígeno o carbono

Δ Donador de nitrógeno

25

\* Donador de azufre

Clasificación de elementos capaces de formar complejos según átomos donadores preferidos.

Grupo

	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
5									
10				+					
			Al						
	$\Delta++$	$\Delta++$	$\Delta$	+	+*				
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge				
	$\Delta++$	$\Delta++$	$\Delta++$	+	+*	+*			
15	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
	$\Delta++$	$\Delta++$	$\Delta++$	++	+*	+*			
	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
20	+	+	+	+	+	+	+		
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	Blk	Cf							

25

Preferiblemente, el metal recuperado es un elemento de transición seleccionado de los grupos 1b a 7b inclusive, o del grupo 8, de la tabla periódica, o es un lantánido o actínido formador de complejos, o están selec  
5 cionados de los grupos 4a y 5a, siendo la identidad del grupo la misma empleada en la figura.

Algunos procedimientos industriales dan como resultado líquidos que contienen trazas de una variedad de metales. El afino electrolítico del cobre a escala comer  
10 cial da como resultado un lodo en el fondo del depósito, que contiene oro, plata y plomo, y el líquido del depósi-  
to contiene hierro, zinc, y níquel. Entre el líquido y el lodo se distribuyen platino, rodio, iridio, renio, osmio y ruténio. La electrolisis de sales alcalinas en una cuba  
15 de mercurio da lugar a líquidos residuales que contienen iones de mercurio, que pueden causar grandes problemas de contaminación del medio ambiente. Muchos procedimientos  
sintéticos orgánicos industriales en los que se usan meta  
les como catalizadores pueden dar lugar también a líqui-  
20 dos residuales que contienen los metales que pueden que  
rer recuperarse, bien por consideraciones económicas o de medio ambiente. La presente invención puede emplearse pa-  
ra recuperar metales a partir de estos líquidos. Los anio  
nes presentes en los líquidos no son críticos, sino que  
25 usualmente pueden ser aniones acetato, sulfato, nitrato,

cloruro, cianuro, formiato o cromato.

5 Se prevé también que puedan separarse mezclas de iones metálicos, utilizando la diferente tendencia de diferentes iones metálicos a formar complejos de coordinación. Si, por ejemplo, una disolución que contiene una mezcla de metales de transición se hace pasar a través de una columna del aducto formador de complejos, puede haber una separación si los metales tienen diferente afinidad para el grupo formador de complejos.

10 El aducto formador de complejos de la presente invención puede usarse como lecho a través del cual puede hacerse pasar el líquido que contiene metales. Alternativamente, si el agente formador de complejos se pone en suspensión en el líquido a tratar, puede recuperarse fácilmente por filtración. Para hacer al agente formador de complejos más fácilmente utilizable, aumentando la permeabilidad de una columna del mismo, puede aplicarse en forma de capa sobre partículas de un vehículo, por ejemplo por nodulización en cubetas. Alternativamente, el agente formador de complejos puede incorporarse en una matriz de polímero porosa, a través de la cual puede percolarse el líquido a tratar. Cuando el aducto formador de complejos se satura, los iones metálicos pueden recuperarse por tratamiento con ácido, preferiblemente un ácido fuerte, para poder recuperar el metal en forma de un producto de elu-

15

20

25

ción relativamente concentrado. En función de los grupos de coordinación presentes, puede ser necesario controlar cuidadosamente la concentración de ácido para evitar la destrucción de los grupos de coordinación. Por ejemplo, los grupos de coordinación de ditiocarbamato pueden destruirse si se someten a un pH de menos de aproximadamente 2,0. Los grupos de coordinación protonados resultantes pueden regenerarse a su forma libre por tratamiento con un álcali.

Son ejemplos de procesos en los que pueden usarse los agentes formadores de complejos el tratamiento de agua, y el de efluentes de procesos industriales.

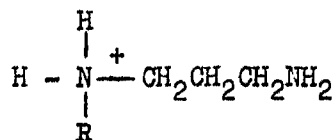
Una característica de la mayor parte de los agentes formadores de complejos y de su uso para recuperar metales adecuados es que los metales tales como el sodio, el calcio y el magnesio no forman complejos con la mayoría de los ligandos. Tales metales se recuperan fácilmente por cambio de iones, y su presencia puede hacer insatisfactorios los procedimientos de cambio de iones para la recuperación de elementos de transición.

La invención se ilustra a continuación por medio de los Ejemplos siguientes, que se refieren a la preparación y al uso de agentes formadores de complejos según la invención.

EJEMPLO 1

8,41 g de Duomeen T en pasta (89% de pureza) se mezclaron con 20,8 ml de HCl 1N, y se añadieron a la mezcla 181,0 g de agua, para dar una concentración de Duomeen T de aproximadamente 4% en peso. La mezcla resultante se calentó a 50°C para disolver el Duomeen T. Sería de esperar que el Duomeen T se protonase preferencialmente en el átomo de nitrógeno secundario por el tratamiento anterior, dando un compuesto onio que tiene la fórmula

10



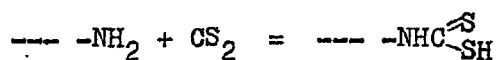
16,0 g (peso en seco) de Volclay que tiene una capacidad de cambio de cationes de 0,8 meq./g de peso en seco se dispersaron en 384,0g de agua, sometiendo una mezcla a la acción de un agitador de alta cizalla durante 30 minutos, dando una dispersión que tenía una concentración de aproximadamente 4% en peso. Volclay es una Marca de fábrica de una arcilla de montmorillonita sódica. Esta dispersión se calentó a 50°C, y se le añadió lentamente, con agitación, la disolución de compuesto onio a 50°C. La dispersión se dejó reposar durante 15 minutos para asegurarse de que la reacción había acabado, y se filtró y se lavó hasta estar exenta de ión cloruro, y la torta del filtro se secó en una estufa a una temperatura de no más de

60°C, y se molturó hasta que pasaba un tamiz de malla de 152 micras de abertura. El rendimiento fué de aproximadamente el 90% del teórico.

5 El producto era la arcilla que tenía el compuesto onio unido químicamente a ella por cambio de iones en el grupo onio, y que tenía grupos amino primarios libres.

#### EJEMPLO 2

10 El producto del Ejemplo, una vez secado, se hizo reaccionar en etanol con una cantidad de CS<sub>2</sub> superior a la requerida estequiométricamente para la reacción.



El producto de ditiocarbamato se lavó con metanol hasta estar exento de CS<sub>2</sub> y se secó.

#### EJEMPLO 3

15 500 ml de agua de mar que contenían en total 21 microgramos de Cu<sup>+2</sup> se trataron con 1,0 g de un agente formador de complejos obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1, y que contenía 1,3 meq. de compuesto onio por gramo de arcilla. El agente formador de complejos se dispersó empleando un vibrador ultrasónico y la dispersión se dejó después reposar a 25°C durante 24 horas. El agente formador de complejo se sacó del agua de mar por filtración.

25 El contenido de Cu<sup>+2</sup> del agua de mar tratada y no tratada se midió por espectrofotometría de absorción

atómica según el método siguiente. Este método implica el uso de los reactivos siguientes:

5 (1) 20 g de ácido sodio-dietilditiocarbámico en 380 ml de agua desionizada. Estos se filtraron y se sometieron a extracción con dos porciones de 15 ml de metilisobutilcetona para extraer cualquier traza de cobre.

(2) 102 g de diftalato de potasio disueltos en 500 ml de agua desionizada, añadiéndose 14 ml de HCl 1N, y diluídos hasta 1 litro.

10 (3) Muestras patrón de 1, 5 y 10 partes por 1000 millones de Cu. Todas las muestras se filtraron a través de Celite (Marca de fábrica) y se trataron como sigue:

En un matraz de 400 ml se introdujo una parte alícuota medida de 400 ml de líquido de ensayo. Se añadieron 8 ml de tampón de ftalato, y el pH se ajustó a  $3,6 \pm 0,1$ . Después de ajustar el pH se añadieron 25 ml de la disolución acuosa de ditiocarbamato. La disolución se transferió a un embudo de decantación de 1 litro, y se añadió directamente al embudo, por medio de pipeta, una porción de 50 ml de metilisobutil-cetona. La mezcla se sacudió vigorosamente durante treinta segundos, y después se dejó que tuviera lugar la separación durante diez minutos. La capa de cetona se separó por succión y se introdujo en un recipiente Pyrex con tapón, y el contenido de cobre se comparó con los patrones por espectrofotometría de absor-

15  
20  
25

ción atómica. Pyrex es una marca de fábrica.

Se encontró que quedaban 1,9 microgramos de  $\text{Cu}^{+2}$  en el agua de mar.

5 Se repitió el experimento usando un agente formador de complejos producido como se ha descrito en el Ejemplo 2. Se encontró que quedaron 1,5 microgramos de  $\text{Cu}^{+2}$  en el agua de mar.

#### EJEMPLOS 4 a 15

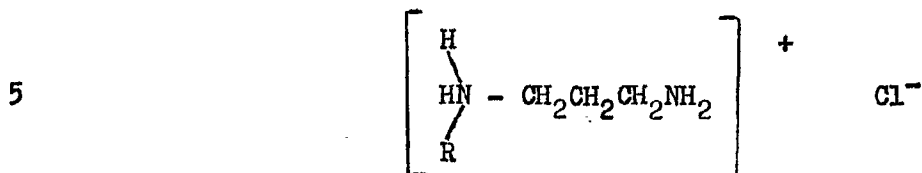
10 Se prepararon los siguientes agentes formadores de complejos según la invención, en los que la unión con el sustrato es de naturaleza iónica.

4. Montmorillonita de sodio/Duomeen T
5. Montmorillonita de sodio/Ditiocarbamato de Duomeen T
6. Montmorillonita de sodio/Dietilentriamina
- 15 7. Montmorillonita de calcio/Dietilentriamina
8. Montmorillonita de sodio/Acido 5-aminosalicílico
9. Montmorillonita de sodio/ácido 5-aminosalicílico/dodecilamina.
10. Montmorillonita de sodio/Aromox DVMCDW
- 20 11. Montmorillonita de sodio/Aromox C12/W

La capacidad de cambio de cationes de los minerales de arcilla empleados era:

- Montmorillonita de sodio, 0,8 meq/g peso seco  
Montmorillonita de calcio, 0,69 meq/g peso seco
- 25 4. 5,18 g de Duomeen T en pasta se mezclaron con

12,8 ml de HCl 1N, y la mezcla se disolvió en una cantidad mínima de agua destilada a 50°C, para formar un compuesto onio de la fórmula siguiente:



16,0 g (peso en seco) de una arcilla de montmorillonita de sodio, obtenible con la Marca de fábrica de Volclay, y que tenía una capacidad de cambio de cationes de 0,8 meq./g, se dispersaron en 384,0 g de agua (suspensión al 4%) sometiendo la mezcla a la acción de un agitador de alta cizalla durante 30 minutos. La dispersión se calentó a 50°C y se le añadió lentamente, con agitación constante, la disolución del compuesto onio a 50°C. La agitación se continuó durante 15 minutos para asegurar la reacción completa. El aducto de Volclay y Duomeen T formado por cambio de iones en el grupo onio, y que tenía grupos amínicos primarios libres, se separó por filtración, se lavó hasta estar exento de ión cloruro, y se secó a 55°C. Una vez seco, el aducto se molturó hasta pasar un tamiz de malla de 152 micras. El rendimiento final fué aproximadamente el 90% del teórico.

10

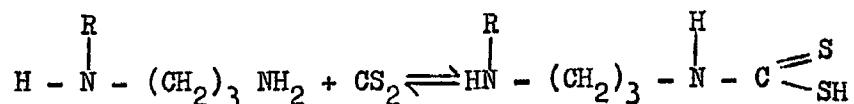
15

20

5. El producto seco del Ejemplo 4 se hizo reaccionar en etanol con una cantidad de disulfuro de carbono superior a la proporción estequiométrica necesaria para la

25

reacción.



5 El producto de ditiocarbamato se lavó con metanol hasta estar exento de disulfuro de carbono, y se secó.

6. 1,321 g de dietilentriamina se mezclaron con 12,8 ml de HCl 1N, y la mezcla se agitó en 400 g de una suspensión de Volclay en agua al 4% en peso. La agitación se continuó durante 15 minutos, y el aducto se separó por  
10 filtración y se secó a 60°C. Una vez seco, el aducto se molió hasta pasar un tamiz de malla de 152 micras de abertura.

7. La preparación se efectuó como en el Ejemplo 6, excepto en que se usaron 1,14 g de dietilentriamina y 11,0  
15 ml de HCl 1N para tratar 400 g de una suspensión en agua al 4% en peso de montmorillonita de calcio, asequible de Laporte Industries Limited, con el nombre de arcilla de Fuller' Earth N° 1.

8. 2,45 g de ácido 5-aminosalicílico se disolvieron en 250 ml de agua destilada a 95°C, y se añadieron 16  
20 ml de HCl 1N. Todo esto se añadió después a 500 g de una suspensión al 4% en peso de Volclay en agua a 95°C. Después de agitar durante 15 minutos, el aducto se filtró y se lavó con agua caliente. Después de filtrarlo, el aducto se secó a 60°C.  
25

9. 1,21 g de ácido 5-aminosalicílico y 1,48 g de dodecilamina se mezclaron con 16,0 ml de HCl 1N. La mezcla se calentó a aproximadamente 70°C para disolver las aminas. El método fue después el mismo que en el Ejemplo 8.

5

10. 13,52 g de Aromox DMMCDW (29% de pureza) se disolvieron en 16 ml de HCl 1N a 50°C, y esta mezcla se añadió a 500 g de una suspensión al 4% en peso de Volclay en agua, también a 50°C. Al cabo de 15 minutos de agitación, el aducto se separó por filtración y se secó a 60°C.

10

11. La preparación se efectuó como en el Ejemplo 6, excepto en que 12,80 g de Aromox C12/W se disolvieron en 16 ml de HCl 1N. Aromox es una Marca de fábrica.

Eliminación de metales de una disolución por medio de los productos de los Ejemplos 4-11.

15

La técnica general utilizada fue la siguiente: Un peso de aducto, calculado como suficiente para extraer todos los iones metálicos presentes, se agitó con 100 ml de una disolución de sal metálica contenida en un vaso de 150 ml. La agitación, efectuada por medio de un agitador de 4 cm que giraba a 100 rpm, se continuó durante 30 minutos, tiempo al cabo del cual la suspensión se filtró a través de un papel Whatman del nº 3. El producto de filtración se recogió para su análisis. Las sales usadas en los experimentos eran las siguientes:

20

25

Hg, Na, Mn - acetato

Cu, Fe, Cr, Mg, Al - sulfato

Ni, Co, Zn - nitrato

Cd - cloruro

- 5 En algunos casos se efectuaron experimentos comparativos empleando una resina comercial formadora de quelatos, obtenible con la marca de fábrica de Chelex 100, y una resina comercial cambiadora de cationes obtenible con la Marca de fábrica de Zeokarb 225SRC14 en la forma de sodio. En algunos casos, cuando los iones metálicos a eliminar eran  $\text{Cu}^{2+}$  ó  $\text{Hg}^{2+}$ , la torta de filtro se lavó con Y ml de ácido (véase tabla) y después con Y ml de agua destilada para recuperar el metal del aducto. Cuando no salía ninguna gota de agua de la torta, se trató con Z ml de carbonato de amonio y Z ml de agua. El aducto estaba entonces dispuesto para su nuevo uso.
- 10
- 15

Peso de aducto de arcilla (g)	Volumen (Y) y concentración de ácido.	Volumen (Z) y concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
0,25	10 ml 0,1N	4 ml 0,1N
2,5	100 ml 0,1N	40 ml 0,1N
25,0	100 ml 1 N	40 ml 1 N

El contenido de metal del producto de filtración podría determinarse después por análisis.

- En muchos casos, todo o sustancialmente todo el metal eliminado de la disolución se determinó en el pro-
- 25

ducto de filtración. Por ejemplo, en los Experimentos 14 a 16 se analizó todo el mercurio, y en los Experimentos 22, 27 y 29 se analizó más del 95% del cobre. Así pues, la presente invención puede prestarse a una operación cíclica con reutilización del aducto después de la recuperación del metal eliminado de la disolución. En el caso de los Experimentos 23 y 27, sólo se perdieron el 0,1% del Duomeen T y nada de dietilentriamina del sustrato durante el contacto con la disolución de metal.

Los resultados obtenidos en los experimentos antes descritos sobre la separación de mercurio, cobre y otros metales de la disolución de sus sales se exponen en las tablas siguientes.

Resultados con mercurio ( $Hg^{2+}$ )

15

Ejemplo	12	13	14	15	16
Aducto del Ej.	4	5	6	6	6
Peso de aducto (g)	2,5	2,5	0,25	2,5	2,5
Hg (inicial) ppm	91	91	8,4	118	97
Hg (final) ppm	0,008	0,26	0,005	0,008	0,004
Na (inicial) ppm	-	-	9,2	-	101
Na (final) ppm	-	-	11,5	-	105

20

25

Resultados con mercurio (Hg<sup>2+</sup>) (continuac.)

Ejemplo	17	18	19	20	21
5 Aducto del Ej.	6	7	Chelex	Zeokarb	
Peso de aducto (g)	2,5	0,5	2,5	2,5	2,5
Hg (inicial) ppm	91	96	97	118	97
Hg (final) ppm	0,054	0,254	0,034	10,1	34,2
10 Na (inicial) ppm	1185	-	1185	-	101
Na (final) ppm	995	-	228	-	52,5

Resultados con cobre (Cu<sup>2+</sup>)

Ejemplo	22	23	24	25	26	27	28
15 Aducto del Ej.	4	4	5	6	6	6	6
Peso de aducto (g)	2,5	2,5	2,5	0,25	0,25	2,5	2,5
Cu (inicial) ppm	38,9	101	101	3,85	3,7	99	370
20 Cu (final) ppm	0,4	0,95	25	20,1	0,1	1,3	2,7
Fe (inicial) ppm	-	-	-	-	0,66	-	-
Fe (final) ppm	-	-	-	-	nd	-	-
Ni (inicial) ppm	41,9	-	-	4,0	3,8	-	270
Ni (final) ppm	21,5	-	-	0,1	0,1	-	1,5

25 nd = ninguno detectado

Resultados con cobre (Cu<sup>2+</sup>) (continuac.)

Ejemplo	29	30	31	32	33	34
5 Aducto del Ej.	7	8	9	10	11	Chelex
Peso de aducto (g)	0,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cu (inicial) ppm	108	115	115	115	115	38,9
Cu (final) ppm	0,4	11,5	30,3	<0,05	4,9	0,2
10 Ni (inicial) ppm	-	-	-	-	-	10
Ni (final) ppm	-	-	-	-	-	<0,1

15

20

25

12.6.75

Metales distintos de Hg y Cu

EJ. Nº	Aducto (2,5 g) del Ejemplo	Metales	Concentrac. (inicial)	Concentrac. (Final)
5	3	Al <sup>3+</sup>	106	45
		Co <sup>3+</sup>	96	9,0
		Mg <sup>2+</sup>	116	7,7
		Mn <sup>2+</sup>	114	nd
		Co <sup>2+</sup>	3.9	<0,1
10	3	Cr <sup>3+</sup>	4.4	nd
		Mn <sup>2+</sup>	4.6	3,1
		Co <sup>2+</sup>	38	0,2
		Cr <sup>3+</sup>	44	1,2
		Mn <sup>2+</sup>	46	32
15	1	Mn <sup>2+</sup>	46	36
		Co <sup>2+</sup>	38	14
		Cr <sup>3+</sup>	44	48
		Co <sup>2+</sup>	104	0,6
		Cr <sup>3+</sup>	132	2,9
20	3	Mn <sup>2+</sup>	106	42
		Zn <sup>2+</sup>	49,3	3,6
		Ca <sup>2+</sup>	45,5	15,0
25	1	Zn <sup>2+</sup>	49,3	12,5
		Ca <sup>2+</sup>	45,5	36,4

Ejemplo 45

Se preparó un aducto que comprendía Duomeen T unido a Volclay en un nivel de 0,79 meq/g, mezclando 17,8 g de Volclay dispersados en 382,2 g de agua destilada con 5,11 g de Duomeen T dispersados en 94,8 g de agua destilada y 14,2 g de HCl 1N. Una disolución de 3,5g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 85,1 g de agua destilada se puso en contacto con el aducto formado, que eliminó sustancialmente todos los iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución. La composición resultante que contenía metal se lavó con agua destilada hasta estar exenta de cloruros, se secó a 50°C y se trituroó hasta pasar un tamiz de malla de 76 micras de abertura. 0,2 g de la composición que contenía metal se colocaron en un elemento filtrante Soxhlet y se comprimieron ligeramente en el fondo con lana de vidrio. El elemento filtrante se sumergió en un vaso que contenía 200 ml de agua destilada, montándolo coaxialmente sobre el extremo de un eje agitador vertical por medio de un tapón de caucho. El agitador se puso en marcha para causar la rotación del elemento filtrante. Cada 24 horas y durante 10 días se eliminó el agua destilada, se analizó el contenido de  $\text{Cu}^{2+}$  y se substituyó por agua destilada de nueva aportación. Las cifras de análisis obtenidas eran las siguientes:

Día	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Cu}^{2+}$ ppm	0,59	0,66	0,44	0,59	0,38	0,28	0,57	0,52	0,38	0,42

Esto muestra la utilidad de esta composición como fuente de iones metálicos de desprendimiento lento.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 21 de Mayo de 1.974, bajo el Nº 22640/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para extraer iones metálicos de una disolución, caracterizado por poner en contacto la disolución con un agente formador de complejos que comprende un sustrato inorgánico con moléculas orgánicas covalentes unidas químicamente al sustrato, conteniendo las moléculas orgánicas covalentes grupos de coordinación libres.

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación

1ª, en el que las moléculas orgánicas covalentes están unidas iónicamente al sustrato.

5 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el sustrato es un mineral de arcilla que tiene un retículo aniónico estratificado basado en capas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el sustrato es un mineral de arcilla de bentonita.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el sustrato es montmorillonita de calcio o de sodio.

15 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 5ª, en el que el sustrato tiene una capacidad de cambio de cationes de al menos 0,50 meq/g.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el sustrato tiene una capacidad de cambio de cationes de al menos 0,65 meq/g.

20 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 7ª, en el que las moléculas orgánicas comprenden cationes onio, tal como se han definido en esta Memoria, basados en el átomo de nitrógeno.

25 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 10ª, en el que la capacidad de cambio de cationes del sustrato está saturada por las moléculas

las orgánicas.

10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las moléculas orgánicas son sustancialmente insolubles en agua.

5 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que las moléculas orgánicas son tales que dan carácter hidrófobo al sustrato.

10 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los grupos de coordinación son tales que darían mayor estabilidad del complejo con los iones metálicos que el agua.

15 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que los grupos de coordinación están basados en los átomos de nitrógeno, y el metal que ha de recuperarse es uno que se coordina con un ligando de nitrógeno.

14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se hace pasar una disolución que contiene el metal a extraer a través de un lecho que comprende el agente formador de complejos.

20 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que el lecho comprende partículas que comprenden núcleos de excipiente recubiertas con el agente formador de complejos.

25 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que el lecho comprende una matriz de polímero

poroso en el que está incorporado el agente formador de complejos.

5 17ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que las partículas del agente formador de complejos están dispersadas o en suspensión en una disolución del metal que ha de eliminarse, y se recuperan por filtración.

10 18ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal eliminado de la disolución se recupera a partir del complejo con el agente formador de complejos por tratamiento con ácido.

15 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en el que el agente formador de complejos, tras reaccionar con más compuesto orgánico covalente, si es necesario, se usa para eliminar metales de la disolución.

20 20ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER IONES METÁLICOS DE UNA DISOLUCION.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 JUN. 1975  
P.A.

25

Alberio de Elzaburu  
Por Poder.

12.6.75  
M.A.R.