

19 SET. 1975

P.- 60.912

439 626

aa j  
LS-gjenvinning

Int. Cl.: B01D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de A/S APOTHEKERNES LABORATORIUM FOR SPECIALPRAE-  
PARATER

entidad noruega

establecida en Harbitzalleen 3, Oslo 2, Noruega

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y RECUPERACION DE  
UN AGENTE DE PRECIPITACION A PARTIR DE UN MATERIAL  
PRECIPITADO QUE CONTIENE PROTEINAS"

4-9-75

-1-

Es bien conocido que varias sustancias pueden usarse como agentes de precipitación a escala industrial para separar proteínas de efluentes tales como aguas residuales de un proceso. El grupo principal de agentes de precipitación que hoy día se usa son probablemente los ácidos ligninsulfónicos y sus derivados. En muchos países se han construido varias instalaciones basadas en el empleo de ácidos ligninsulfónicos y estas instalaciones se emplean para purificar efluentes industriales, recuperando al mismo tiempo una cantidad sustancial de las proteínas (véase la Patente de los EE.UU. nº 3.390.999). Otras sustancias orgánicas que se han empleado como agentes de precipitación son los sulfonatos orgánicos, tales como los ácidos aril-sulfónicos o aril-alcohol-sulfónicos, como se describen en la Patente Canadiense nº 882.398, y los sulfatos orgánicos, tales como los ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes monovalentes y polivalentes, tales como el sulfato de laurilo, trisulfato de glicerilo y alcoholes hexavalentes sulfatados e hidratos de carbono hexavalentes sulfatados, haciéndose aquí referencia a la Patente Noruega nº 117.339 y a la Patente Canadiense nº 887.899. La mayoría de estos ácidos sulfónicos y sulfatos orgánicos tienen muy buen efecto purificador, pero el emplear los para purificar agua a escala industrial implica costes relativamente altos de los productos químicos. Es sabido también que las proteínas precipitadas por medio de dichos

agentes pueden usarse como pienso. No obstante, sería ventajoso disminuir el contenido de dichos agentes de precipitación. Al reducir la cantidad de agentes de precipitación en el precipitado, se podría aumentar al mismo tiempo el contenido de proteína, y por lo tanto el valor comercial de los materiales como pienso.

En los métodos conocidos para precipitar proteínas, especialmente a partir de efluentes industriales, el precipitado se separa de la fase acuosa por algún método mecánico, por ej. flotación, que da un lodo que contiene entre 5 y 15% de sólidos.

Este lodo tiene frecuentemente que concentrarse más antes del tratamiento final. La concentración puede hacerse por filtración o centrifugación, después de un pre-tratamiento, por ej. por calor y/o adición de calcio de una manera conocida per se, por ej. como se describe en la Solicitud de Patente Noruega nº 903/72. Este parece ser un método de concentración comparativamente efectivo, pero la mayor parte de los productos químicos de precipitación permanecen en la fase del lodo, al mismo tiempo que una proporción exageradamente grande de las proteínas pasa a la fase acuosa.

El procedimiento según la presente invención consiste en que se añade un compuesto alcalinotérreo al lodo de proteínas, y si es necesario, se añade un hidróxido al-

calino o alcalinotérreo hasta que se obtiene un pH de aproximadamente 7-9, seguido por calentamiento, durante el cual el complejo de proteínas presente en los agentes de precipitación y en las proteínas se descompone, con lo que las proteínas coágulan en forma de un proteinato alcalinotérreo y el agente de precipitación se disuelve en la fase acuosa separada. Lavando el material coagulado, es posible además recuperar los agentes de precipitación casi cuantitativamente. Si se usa sólo un hidróxido alcalinotérreo, por ej.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , antes de que se caliente el lodo de proteínas, se disuelve una proporción menor del agente de precipitación y por consiguiente se recupera menos agente de precipitación, probablemente porque las sales de calcio de dichos agentes de precipitación son menos solubles. No obstante, una ventaja del calcio sólo es que el material coagulado tiene una consistencia más firme y se separa mejor; es, por ejemplo, más fácil de filtrar.

Usando una sal alcalinotérrea en una proporción suficiente para formar proteinato alcalinotérreo, e hidróxido alcalino, adecuado para la neutralización, el agente de precipitación se disolverá en forma de sal alcalina que es altamente soluble y por lo tanto permite recuperar el agente de precipitación casi cuantitativamente.

En las figuras 1 a 5 de los dibujos se representan gráficamente los resultados de los Ejemplos I a V.

La figura 1 se refiere a los resultados de los Ejemplos I y II, representándose en ordenadas la DQO en el material de decantación (mg de  $O_2$ /litro), mientras que en abscisas se representa el lignosulfonato añadido en mg/litro.

5

La figura 2 se refiere a los resultados de los Ejemplos I y II, representándose en ordenadas el mismo parámetro que en la figura 1 y en abscisas el material de centrifugación en ml.

10

La figura 3 se refiere a los resultados del Ejemplo III, representándose en los ejes las mismas magnitudes que en la figura 1.

15

La figura 4 se refiere a los resultados del Ejemplo III representándose en ordenadas el mismo parámetro que en la figura 1 y en abscisas el valor del pH durante la coagulación.

20

La figura 5 se refiere a los resultados del Ejemplo V, representándose en los ejes las mismas magnitudes que en la figura 2.

#### EJEMPLO 1

El lodo usado en el experimento era lodo de ligno-proteína separado por precipitación de proteínas en efluentes de matadero con 14,5% de sólidos.

25

El lodo tenía un pH de 4,1 y se añadió calcio para

elevar el pH a 8,0. El lodo se calentó después a una temperatura de 95°C, temperatura a la que el lodo coaguló. Tras un intervalo y un tiempo de reacción adecuados, se efectuó la centrifugación del lodo y el producto de la centrifugación se usó después como agente de precipitación para una disolución de proteínas, para la que se conocía la dosis óptima de ácido lignosulfónico puro. Una cierta cantidad del material de centrifugación se añadió a la disolución de proteínas, juntamente con cantidades variables de ácido lignosulfónico. El material proteínico de la disolución se precipitó y se midió la sustancia orgánica en el decantado resultante, determinando la DQO (Demanda química de oxígeno).

Como se estaban examinando efluentes de matadero de la misma calidad que la usada para precipitar el lodo de lignoproteínas, se usó como disolución de proteínas para el ensayo de recuperación.

Los resultados del experimento se muestran en la tabla siguiente.

TABLA PARA EL EJEMPLO I

Dosis (para 500 ml. de disolución de proteínas)			DQO en el producto de decantación mg O/2l	% de reducción de DQO	Línea N°
Lignosulfonato mg/l	Ácido sulfúrico mg/l	Producto de centrifugación ml			
0	0	0	4690	0	
0	600	0	3886	17,14	
0	700	5	1259	73,15	1
50	"	"	1178	74,89	
100	"	"	1189	74,64	
150	"	"	1239	73,59	
200	"	"	1276	72,79	
250	"	"	1300	72,29	
0	600	0	3886	17,14	2
0	700	5	1259	73,15	
0	"	10	1341	71,41	
0	"	15	1706	63,64	
250	600	0	1036	77,91	3
300	"	0	1016	78,34	
350	"	0	1022	78,20	
400	"	0	1075	77,07	

En la tabla y líneas se muestra claramente que el material de centrifugación contiene una gran cantidad de agente de precipitación recuperado. La precipitación de la disolución de proteínas con material de centrifugación sólo dió el mejor resultado cuando se añadieron 5 ml. de producto de centrifugación a 500 ml. de disolución de proteínas. En este caso la reducción de DQO es de 73,5%, frente a 17,14% cuando sólo se añadió ácido sulfúrico. En la línea 2 se muestra que la cantidad óptima de producto de centrifugación para la precipitación de la disolución de proteínas ha de ser de aproximadamente 8 ml por 500 ml., con lo que se obtendría un índice de DQO en el producto de decantación de aproximadamente 1,190 mg. de  $O_2/l$ , que corresponde a una reducción de DQO de aproximadamente 74,6%. Comparando esto con la parte extrapolada de la línea 3, sería posible expresar la cantidad de agente de precipitación recuperado como equivalente a una dosis de aproximadamente 175 mg/l o aproximadamente 87 mg/500 ml. Esto significa que la concentración de agente de precipitación en el producto de centrifugación ha de ser de aproximadamente 87/8 mg/ml o aproximadamente 10 g/l.

En la línea 1 se muestra que la dosis óptima de lignosulfonato, además de 5 ml. de producto de centrifugación por 500 ml., es de aproximadamente 70 mg/l. Si se añade más lignosulfonato, la precipitación de la disolución de

proteínas será menos efectiva a causa de la sobredosis. Este efecto de sobredosis puede verse claramente en la línea 3, que muestra que 300 mg/l, es la dosis óptima de lignosulfonato. Como la reducción de DQO no se mejora añadiendo más de aproximadamente 70 mg/l. de lignosulfonato además de 5 ml. de producto de centrifugación (véase línea 1), se puede suponer que el agente de precipitación recuperado en el producto de centrifugación es equivalente a una dosis de aproximadamente  $300 - 70 = 230$  mg/l, o aproximadamente 115 mg. por 500 ml. Con base en esta suposición, el producto centrifugado añadido contiene 115/5 mg/ml, o aproximadamente 20 g/l.

#### EJEMPLO II

Se añadió una cierta cantidad de cloruro de calcio al mismo lodo usado en el Ejemplo I, y después se usó hidróxido de sodio para ajustar el pH a 8,0. El lodo se calentó después a 95°C, temperatura a la que tuvo lugar la coagulación, y tras un intervalo y un tiempo de reacción adecuados a esta temperatura, la muestra se sometió a centrifugación. El producto de centrifugación se analizó y se usó como fuente de lignosulfonato añadiendo una cierta cantidad a una disolución de proteínas, y después se añadieron cantidades variables de ácido lignosulfónico. Inesperadamente, se demostró que se lograba una mejor precipitación de las proteínas

usando este producto de centrifugación como agente de precipitación, de modo que la fase acuosa resultante era limpia y transparente. La fase acuosa de las muestras se analizó para determinar la DQO, para obtener una indicación de la recuperación de agente de precipitación de proteínas.

Los resultados del ensayo se dan en la tabla siguiente.

TABLA PARA EL EJEMPLO II

Dosis (para 500 ml. de disolución de proteínas)			DQO en el producto de decantación mg O <sub>2</sub> /l	% de reducción de DQO	Línea N°
Lignosulfonato mg/l	Ácido sulfúrico mg/l	Producto de centrifugación, ml			
0	0	0	4690	0	
0	600	0	3886	17,14	
0	700	5	1126	75,99	4
50	"	"	1084	76,88	
100	"	"	1117	76,18	
150	"	"	1148	75,52	
200	"	"	1173	74,98	
250	"	"	1210	74,20	
0	700	5	1126	75,99	5
0	"	10	1146	75,56	
0	"	15	1312	72,02	

Los resultados del Ejemplo II pueden compararse del mejor modo con los resultados del Ejemplo I comparando la línea 4 (Ej. II) con la línea 1 (Ej. I) y la línea 5 (Ej. II) con la línea 2 (Ej. I).

5            En relación con la línea 1, la línea 4 muestra que en el Ejemplo II se logra una reducción de DQO mejor que en el Ejemplo I, y que la dosis óptima es algo menor que en el Ejemplo I. Esto significa que el producto de centrifugación obtenido por coagulación con  $\text{CaCl}_2$  y NaOH contiene más agente de precipitación que en el Ejemplo I.

10           Esto se ilustra además comparando los resultados del ensayo de precipitación de proteínas con el producto de centrifugación sólo. La línea 5 (Ej. II) cae claramente por debajo de la línea 2 (Ej. I), lo que muestra que la reducción de DQO específica es mejor con el producto de centrifugación del Ej. II. Además, la línea 5 asciende menos que la línea 2 cuando la cantidad de producto de centrifugación excede de la dosis óptima, lo que significa que la proporción de sustancias sin propiedades de precipitación de las proteínas es menor en el producto de centrifugación del Ejemplo II que en el del Ejemplo I.

### EJEMPLO III

25           Se añadieron cantidades diversas de calcio a 3 muestras del mismo lodo usado en los Ejemplos I y II, para

obtener valores de pH de 7, 8 y 9 respectivamente antes de la coagulación a 95°C. Se efectuó la centrifugación como en el Ejemplo I, y los productos de centrifugación se examinaron como se describe en los Ejemplos I y II.

5 Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla siguiente.

TABLA PARA EL EJEMPLO III

pH al coagular	Dosis (para 500 ml. de disolución de proteínas)			DQO en el producto de decantación mg O <sub>2</sub> /l	% de reducción de DQO	Línea N°
	Lignosulfonato mg/l	Acido sulfúrico mg/l	Producto de centrifugación, ml			
7	0	700	5	1,372	70,74	6
8	0	700	5	1,259	73,16	
9	0	700	5	1,168	75,09	
7	50	700	5	1,265	73,02	7
8	50	700	5	1,178	74,88	
9	50	700	5	1,143	75,62	
7	100	700	5	1,225	73,88	8
8	100	700	5	1,189	74,64	
9	100	700	5	1,202	74,37	

La comparación de los resultados de este caso del mismo modo que en los Ejemplos I y II da una indicación de la dependencia o importancia del pH en la coagulación del material de proteínas precipitado.

5                    La línea 6, que muestra el ensayo de precipitación de proteínas con producto de centrifugación sólo, indica una neta mejora en el efecto de precipitación para el producto de centrifugación de la coagulación a medida que aumenta el pH. Las líneas 7 y 8, con 50 y 100 mg/l respectivamente de  
10                    dosis adicional de ligninsulfonato, muestran que una dosis adicional de 50 mg/l pasa 5 ml. de producto de centrifugación aumenta la reducción de DQO, en comparación con el producto de centrifugación sólo, pero hay muy poco aumento para el producto de centrifugación de la coagulación a pH 9. Por  
15                    otro lado, con una dosis adicional de 100 mg/l., la reducción de DQO obtenida con el producto de centrifugación de la coagulación a pH 9 es peor. La línea 9 ilustra esto, mostrando claramente que la dosis adicional óptima de ligninsulfonato, además de 5 ml. de producto de centrifugación, es de  
20                    aproximadamente 50 mg/l. Si este resultado se valora del mismo modo que en el Ejemplo I, se puede suponer que la cantidad de agente de precipitación recuperado en el producto de centrifugación de la coagulación a pH 9 es equivalente a una dosis de  $300 - 50 = 250$  mg/l, o que la concentración  
25                    de agente de precipitación en el producto de centrifugación

añadido es de 125/5 mg/l., ó 25 g/l., que es un 25% más que la concentración en el producto de centrifugación correspondiente de la coagulación a pH 8 (Ejemplo I).

5      EJEMPLO IV

4 muestras, cada una de 100 gramos, del mismo lodo de ligno-proteína que en los Ejemplos I, II y III, se coagularon a 95°C tras la adición de CaCl<sub>2</sub> y NaOH a dos muestras, y de Ca(OH)<sub>2</sub> sólo a dos muestras, con lo que el pH se ajustó a 9.

10

La deshidratación de las muestras se hizo de dos modos diferentes, de modo que una de las muestras acondicionadas por medio de CaCl<sub>2</sub> y NaOH, y una de las muestras acondicionadas por medio de Ca(OH)<sub>2</sub> sólo, se sometieron a centrifugación como en los ejemplos anteriores, mientras que las dos muestras restantes, con diferente acondicionamiento, se filtraron a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman GF/C y se lavaron dos veces con 50 ml. de agua. Las cantidades de producto de centrifugación y producto de filtración se midieron y se determinó la concentración de agente de precipitación, por medio de ensayo de precipitación de proteínas como en los ejemplos anteriores.

15

20

25

RESULTADOS

Acondicio- namiento.	Método de des- hidratación	Cantidad de fase acuosa ml.	Producción de agente de precipitación		Rendi- miento, %
			Concentra- ción, mg/ml	Recupera- do, mg.	
CaCl <sub>2</sub> +NaOH	Centrífuga	58	35	2,030	66,6
CaCl <sub>2</sub> +NaOH	Filtro	121	20	2,420	79,5
Ca(OH) <sub>2</sub>	Centrífuga	72	25	1,800	59,1
Ca(OH) <sub>2</sub>	Filtro	150	15	2,250	73,9

Se examinaron también la velocidad de filtración y la producción en volumen, usando agua fría (15°C) y caliente (65°C) para lavar el material coagulado. Además, se efectuaron ensayos añadiendo agua fría (15°C) después de la coagulación y agitando el material para enfriarlo antes de la separación. Estos ensayos adicionales mostraron, como se esperaba, que la velocidad de filtración y el volumen producido son mayores cuando se usa agua caliente para lavar el material coagulado, pero añadiendo agua fría y agitando antes de la separación se obtenía mayor velocidad de filtración y volumen producido para la fase acuosa. Se muestra pues, ventajoso, enfriar el material a aproximadamente 50°C antes de la separación.

Los volúmenes producidos en la centrifugación y la filtración muestran que la aptitud para la separación es

mejor en el lodo acondicionado con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sólo, mientras que la producción del agente de precipitación muestra que el acondicionamiento con  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaOH}$  antes de la coagulación da la mejor recuperación de agente de precipitación del material proteínico.

Según el consumo de ligninsulfonato para producir el lodo y según el análisis del residuo de ligninsulfonato en los efluentes tratados, el lodo de lignoproteína que contenía 14,5% de sólidos contiene en los sólidos 21% de ligninsulfonato, que es equivalente a  $14,5 \times 0,21 = 3,045$  mg de ligninsulfonato en 100 g. de lodo. Como muestra la tabla, para el lodo coagulado acondicionado con  $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$  o por medio de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sólo, el rendimiento de agente de precipitación recuperado puede aumentarse, por lavado, desde 66,6 a 79,5% y desde 59,1 a 73,9% respectivamente, por lavado con agua.

#### EJEMPLO V

Para examinar la posibilidad de separar otros agentes de precipitación del material de proteínas precipitado, se produjeron diferentes tipos de lodos de proteínas por precipitación de efluentes que contenían proteínas, usando los agentes de precipitación siguientes:

Sulfato de laurilo

Trisulfato de glicerilo

Acido dodecibencenosulfónico

Sulfato de aluminio

5                    Se usaron los mismos efluentes de matadero, con  
DQO = 4,590 mg. de O/l., que para la producción de lodo de  
lignoproteína en los cuatro ejemplos anteriores. Se efec-  
tuaron ensayos en paralelo con efluentes de una instalación  
10 destructora de residuos de matadero (producción de harina de  
huesos y grasa técnica) y con sangre acuosa diluída de la ma-  
tanza de cerdos.

                  El lodo separado se llevó a pH 9 por adición de  
Ca(OH)<sub>2</sub>, se coaguló a 95°C, y se efectuó la centrifugación.  
Los productos de centrifugación de los diferentes tipos de  
15 lodo se sometieron a los mismos ensayos de precipitación de  
proteínas que en los ejemplos anteriores, usándose 5, 10 y  
15 ml. como agente de precipitación para los mismos efluen-  
tes de matadero descritos en los ejemplos precedentes. Se aña-  
dió ácido sulfúrico para obtener pH= 3 en todas las precipi-  
20 taciones, excepto en la precipitación del producto de centri-  
fugación del lodo precipitado con sulfato de aluminio, para  
el que el pH se ajustó a 6. Los productos de decantación de  
los ensayos de precipitación de proteínas se caracterizaron  
determinando la DQO, lo que sirvió para calcular la cantidad  
25 de agente de precipitación recuperado.

RESULTADOS

Agente de precipitación	Dosis de producto de centrifugación para 500 ml.	DQO en el producto de decantación mg O <sub>2</sub> /l	% de reducción de COD	Línea
Sulfato de laurilo	5	1,426	68,9	10
	10	1,172	74,5	
	15	1,542	66,4	
Trisulfato de glicerilo	5	2,380	48,1	11
	10	1,438	68,7	
	15	1,567	65,8	
Acido dodecilbenceno sulfónico	5	2,135	53,5	12
	10	1,529	66,7	
	15	1,813	34,0	
Sulfato de aluminio	5	3,220	29,8	13
	10	3,072	33,0	
	15	3,030	34,0	

En comparación con los resultados del Ejemplo I, línea 2, puede verse que el agente de precipitación se separa del material de proteínas precipitado del mismo modo. Para los sulfonatos y sulfatos orgánicos, el grado de recuperación es comparable, mientras que es sustancialmente in-

ferior para el sulfato de aluminio. Sin embargo, es evidente que el método que se reivindica es aplicable en general para separar agentes de precipitación de un material de proteínas precipitado, de tal forma que pueden volver a usarse de nuevo.

5

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Noruega el 24 de Julio de 1974, con el nº 74.2703, 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 la separación y recuperación de un agente de precipitación a partir de un material precipitado que contiene proteínas, caracterizado porque se añaden compuestos alcalinotérreos al material precipitado, en cantidades suficientes para fijar las proteínas, y si después de esta adición, el valor del pH es aún inferior a  
25 6,5, se añade una base en forma de hidróxido alcalinotérreo

o hidróxido alcalino hasta un valor de pH superior a 6,5, después de lo cual se calienta el material hasta una temperatura superior al punto de coagulación de las proteínas presentes, y porque se retira la fase acuosa así separada, que  
5 contiene el agente de precipitación, preferiblemente por desplazamiento con agua en un filtro o una centrífuga adecuada, tras lo cual dicha fase acuosa con el agente de precipitación puede usarse de nuevo para precipitar proteínas.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
10 caracterizado porque se usa una sal alcalinotérrea, preferiblemente cloruro de calcio, como compuesto alcalinotérreo, y un hidróxido alcalino, preferiblemente NaOH, como base.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª-2ª, caracterizado porque se usa un hidróxido alcalinotérreo, preferiblemente  $\text{Ca(OH)}_2$ , como compuesto alcalinotérreo  
15 y como base.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque se añade una base para obtener un pH entre 7,5 y 9.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque la fase acuosa separada que contiene el agente de precipitación se desplaza con agua caliente lavando el material coagulado.  
20

6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª-5ª, caracterizado porque se calienta el material por  
25

medio de vapor sobrecalentado durante un período equivalente a al menos 2 minutos.

5 7ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª-6ª, caracterizado porque el desplazamiento con agua tiene lugar por medio de una centrífuga, preferiblemente con enfriamiento.

8ª.- Procedimiento para la separación y recuperación de un agente de precipitación a partir de un material precipitado que contiene proteínas.

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

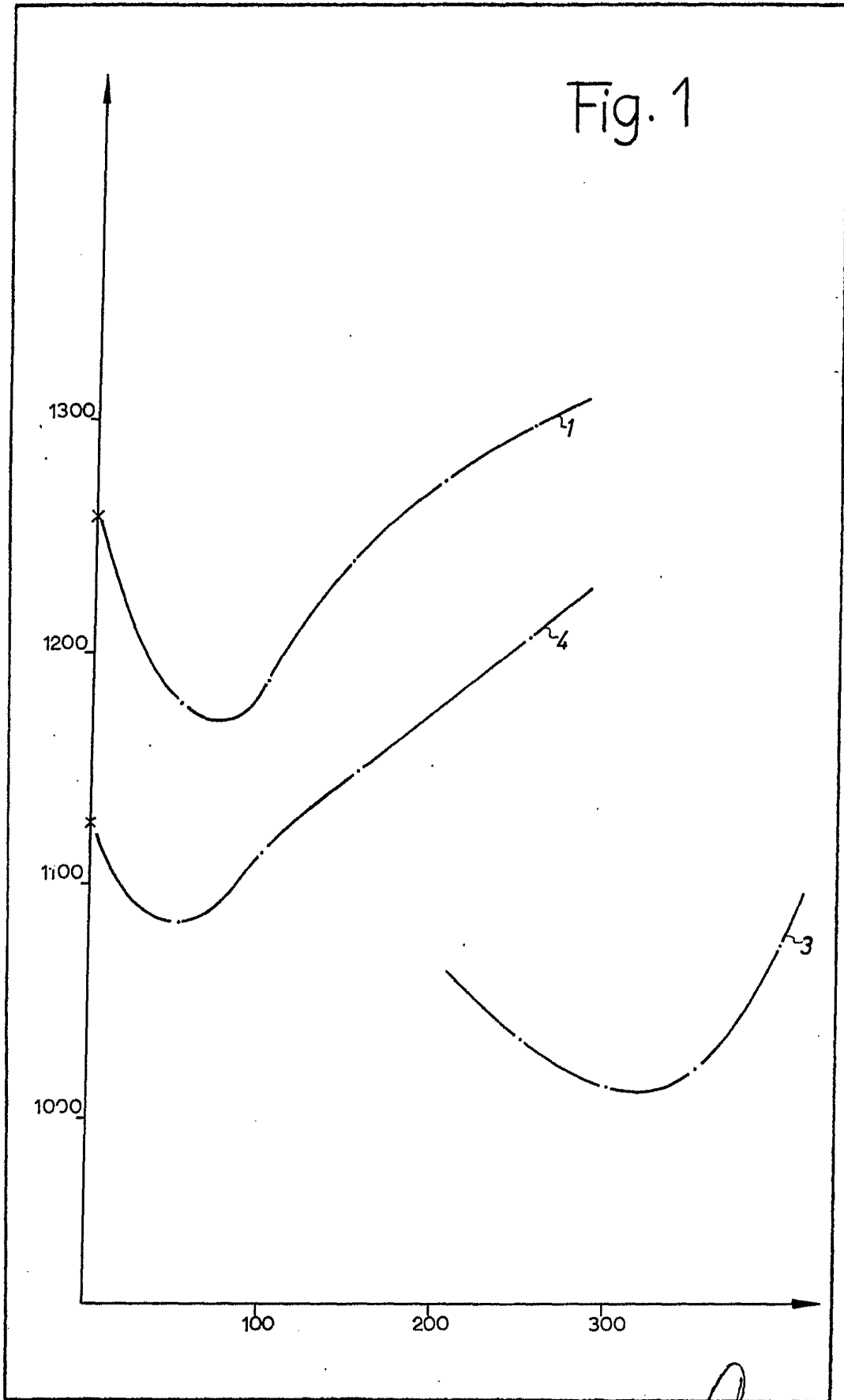
Esta Memoria consta de ventiuna hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

19 SET. 1975

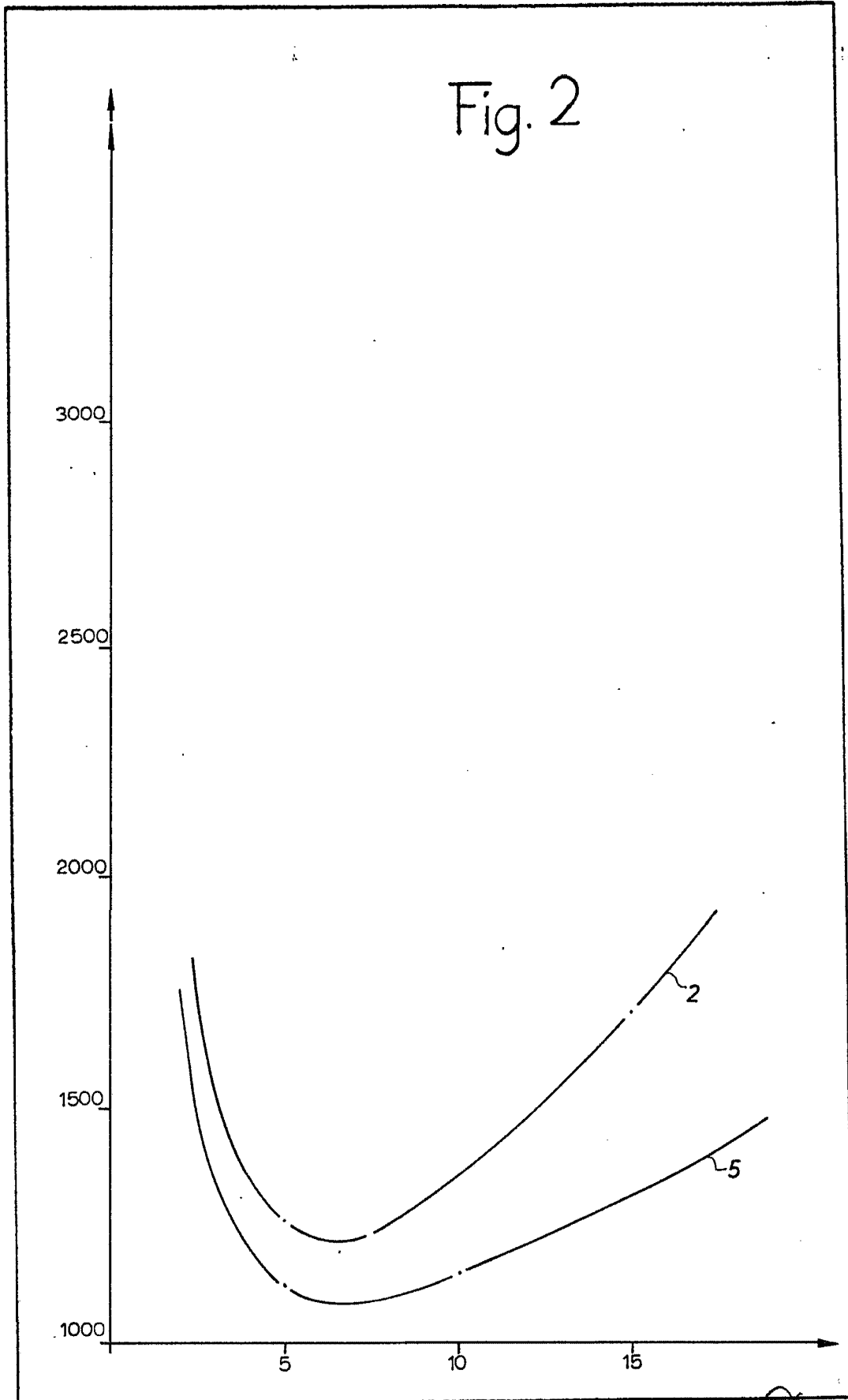
Alberto de Elzaburu  
Por Poder



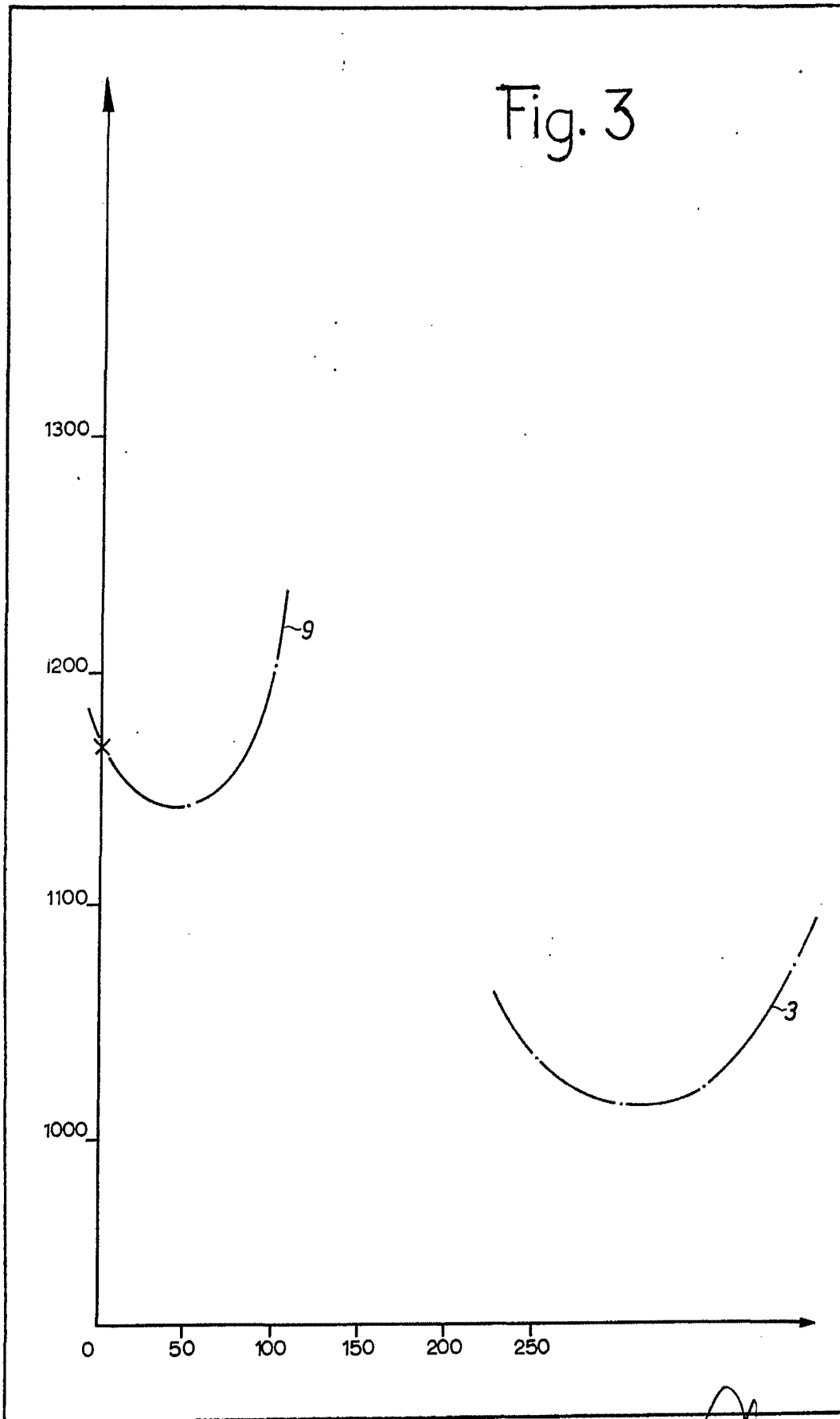
Apotekernes Laboratorium  
for Specialpræparater  
*[Signature]*

1000.2

Fig. 2

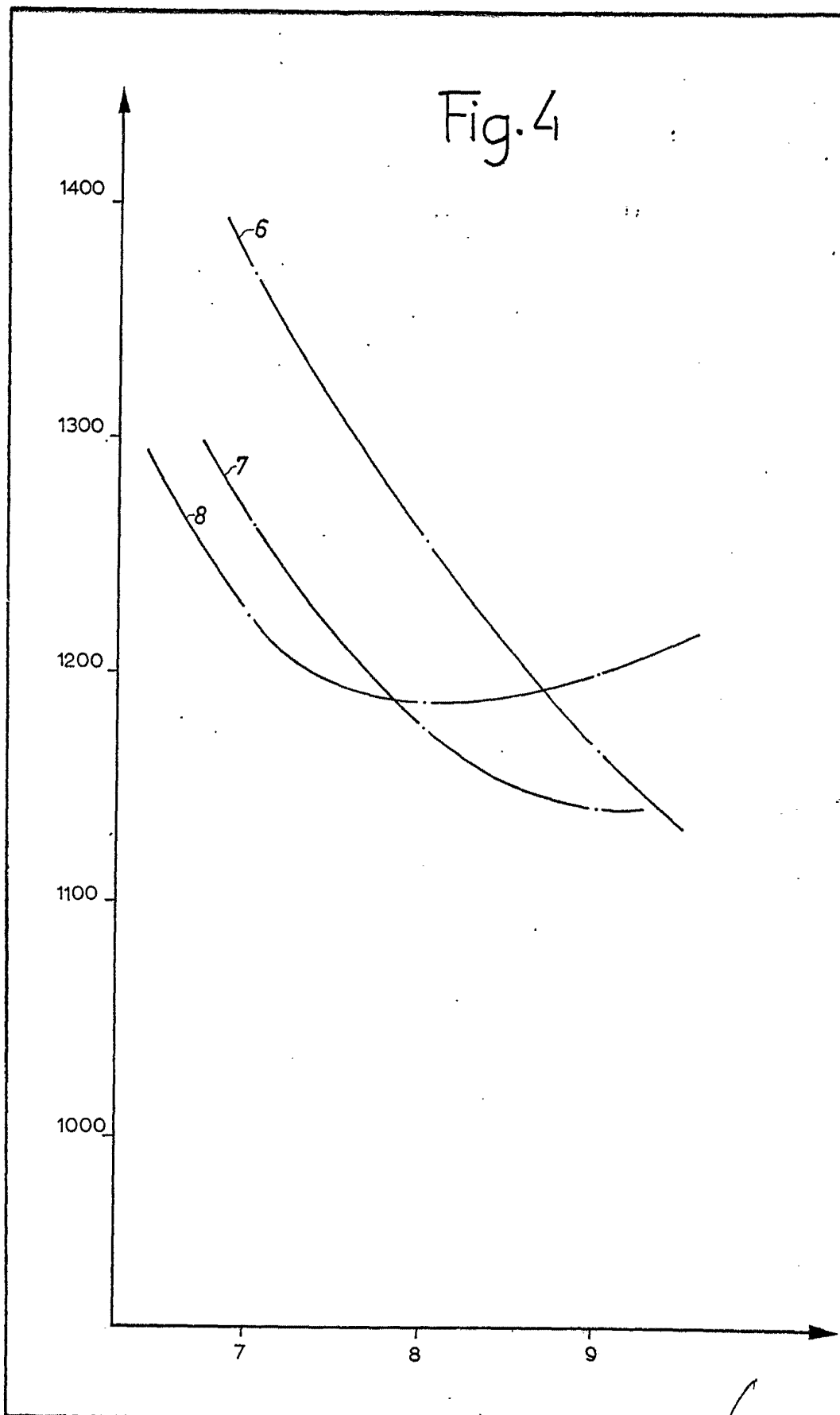


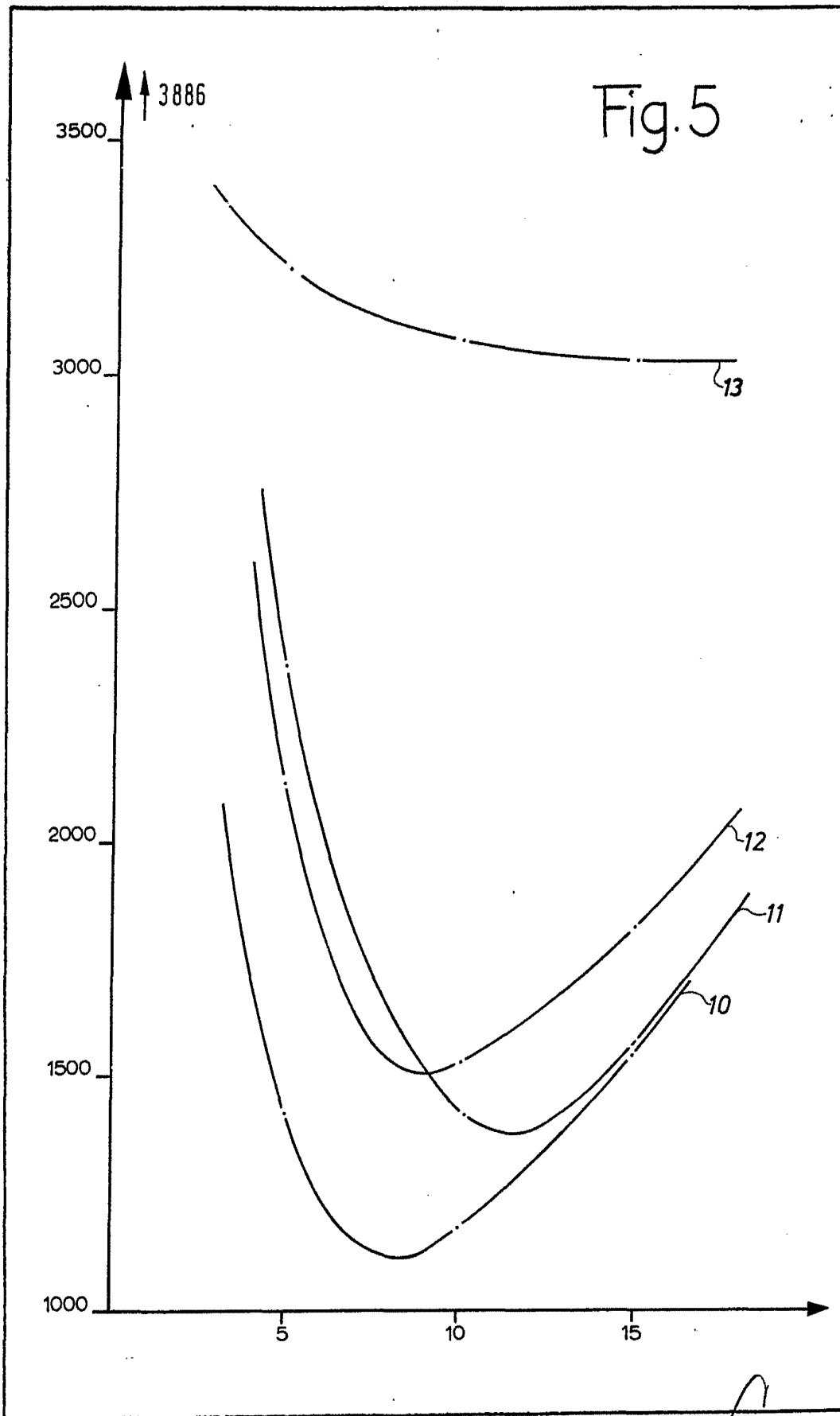
Albert de ...  
Per ...



21609/

Alberto de Alvarado  
Por Poder





*Handwritten signature*