

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NÚMERO	10	A1
		21	448942		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 1-8947/+)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	7848/75		17 Junio 1975		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO2C		

64	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES"	

CONCEDIDA
28 FEB. 1977

71	SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
Leo E. Kaiser - Dr. Hans Scheidegger - Jaroslav Haase	

73	TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG	

74	REPRESENTANTE
D. JAIIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial	

DESCRIPCIÓN
=====

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la depuración de las aguas residuales de la industria y en particular para la decoloración de las aguas residuales que se producen en las industrias

5. textiles, de las fibras, del papel y del cuero y en la fabricación de aclaradores ópticos y colorantes, como restos de baños, aguas madres, aguas de aclarar y lavazas.

Uno de los grandes problemas ecológicos en las regiones industrializadas es el ensuciamiento de los ríos y los lagos. Como la suciedad puede provenir

10. también de las instalaciones de la industria, la depuración de las aguas residuales industriales adquiere hoy día importancia creciente. No obstante, esta depuración de las aguas residuales resulta extraordinariamente difícil

15. cultosa, sobre todo cuando interesa excluir de ellas sustancias orgánicas disueltas que difícilmente experimentan degradación biológica. En el cuadro de esta problemática existe pues para la decoloración y la depuración de las aguas residuales que se producen en las industrias

20. de los colorantes, de las fibras, de los géneros textiles, del papel y del cuero una necesidad apremiante.

Para depurar las aguas residuales fuertemente coloreadas e impurificadas que se producen, por ejemplo, en la fabricación y el empleo de colorantes se han propuesto ya diversos procedimientos. Así, por ejemplo, se

25. conoce la captación de las aguas residuales de los tintes

- y los lavados en grandes recipientes colectores, la precipitación de los residuos de colorantes y agentes auxiliares mediante la adición de agentes de floculación apropiados y la segregación de estos residuos por sedimentación, flotación o filtración. Sin embargo, estos procedimientos ocasionan dificultades por cuanto los volúmenes de agua que se han de tratar son grandes y la sedimentación o la separación de los flóculos aparte del agua depurada implica gran aparato técnico.
- 5.
10. Se conoce además el uso del carbón activo para la depuración, y particularmente para la decoloración, de las aguas residuales de la industria. Pero la utilización, por ejemplo, de carbón activo granulado suele resultar poco idónea, porque el poder de captación del
15. carbón activo para los colorantes orgánicos disueltos en el agua y para las impurezas que llevan las aguas sucias es demasiado escaso.
20. Por la patente norteamericana 3.716.483 se sabe también que las aguas residuales de la industria pueden purificarse valiéndose de polímeros orgánicos ultradispersos que se hallan en estado seco. Pero este procedimiento tiene el inconveniente de que, por ejemplo, la exclusión de los colorantes aniónicos contenidos en los baños acuosos sólo es posible en grado satisfactorio
25. con temperaturas altas e índices de pH relativamente bajos.

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que se logra una depuración rápida y suficiente de las aguas residuales de la industria si se ponen éstas en contacto con un material polimérico de adsorción que se halle en estado de gel solvatado, de preferencia hidratado. Este material de adsorción constituido por gel de polímero se distingue respecto a los materiales respectivos no solvatados o hidratados por mayor poder y rapidez de captación para las materias disueltas, o respectivamente dispersas, en el agua.
- 5.
- 10.

- El material de adsorción utilizable según este invento sirve sobre todo para la depuración de baños que contengan materias iónicas, es decir, aniónicas o catiónicas, o mezclas de estas materias, y particularmente para excluir de ellos colorantes aniónicos o catiónicos, aclaradores ópticos, agentes auxiliares de la tintorería o la industria textil, tensiuros o agentes tensioactivos, materias curtientes o mezclas respectivas.
- 15.

- Sin embargo, valiéndose de los geles de polímero adsorbentes no es sólo posible descargar en alto grado de las materias citadas antes los baños tintóreos, de aclaración óptica y de tratamiento incompletamente agotados, sino además depurar en medida satisfactoria los líquidos de desecho respectivos que contienen auxiliares textiles o tintóreos no ionógenos y/o colorantes o aclaradores no iónicos, lo mismo que los baños diluidos por las aguas de enjuague, que la mayoría de las veces contienen mezclas de colorantes y detergentes.
- 20.
- 25.

- Merced a la gran amplitud de aplicación del material de adsorción utilizado según este invento es posible conseguir por la recirculación total o parcial de los baños residuales o de desecho producidos un
5. ahorro de agua fresca que cada vez se hace más indispensable hoy día. Independientemente de las instalaciones de equipo necesarias, esto atañe sobre todo a las aguas residuales que en relación con las operaciones de tinte, lavado y curtición se producen en las industrias de los colorantes, de las fibras, de los géneros textiles, del papel y del cuero. Estas aguas residuales pueden proceder, por ejemplo en el caso de una tintorería,
10. de los aparatos usados para teñir, como los que se emplean para la tinción de material de fibra suelto, peinado, hilo y tejidos o géneros de punto, lo mismo que de los dispositivos para el enjuague, por ejemplo de una máquina para lavar a lo ancho.
- 15.

- La depuración de las aguas residuales se realiza convenientemente a temperatura de 0 a 130° C.
20. Pero de preferencia se efectúa entre 0 y 100° C, particularmente entre 10 y 70° C. Si se desea, la depuración de las aguas residuales puede efectuarse también bajo presión o en vacío. El pH del líquido puede variar dentro de amplios límites; por ejemplo, entre 2 y 12. Sin embargo,
25. las correcciones del pH (por ejemplo a un índice de 2 a 7, y especialmente de 3 a 5), según la naturaleza del polímero empleado como material de adsorción, pueden facilitar y acelerar el proceso depurador.

El procedimiento de este invento puede realizarse discontinuamente, semicontinualmente o continuamente; se prefieren las dos últimas variantes. En principio, son aptos en el sentido del invento los tres métodos siguientes:

5. a) el llamado "método de agitación", en el que el agua que se ha de depurar se remueve con el agente de adsorción en un depósito o una serie de depósitos y luego se separa;
10. b) el llamado "método del lecho fluente", en el que el agente de adsorción es mantenido en suspensión por la corriente del líquido que se ha de depurar;
15. c) el llamado "método del lecho firme", en el que el líquido que se ha de depurar se hace pasar por un material de adsorción dispuesto a modo de filtro.

Si de estas tres variantes de procedimiento se aplica el método c) de lecho firme, son aptas sobre todo las tres variantes siguientes de utillaje:

20. 1. El aparato de tratamiento (por ejemplo, el dispositivo para teñir) se une firmemente al dispositivo de adsorción.
25. 2. El dispositivo de adsorción es móvil y puede acoplarse cuando convenga a cualquier aparato de tratamiento.

3. Las aguas residuales procedentes de los baños de tratamiento se reúnen en un depósito apropiado y luego se hacen pasar juntas por el material de adsorción.

5. En calidad de materiales poliméricos de adsorción en estado de gel pueden considerarse en el sentido del invento tanto los polímeros naturales como los regenerados o totalmente sintéticos. Preferentemente se trata de plásticos sintéticos que son no ionógenos o en particular que presentan grupos que en agua forman sales ionógenas, como los grupos hidrosolubilizantes aniónicos (por ejemplo, grupos de ácido sulfónico, de ácido carboxílico o de ácido fosfónico) o los grupos de onio (por ejemplo, grupos de amonio, sulfonio o fosfonio). Los polímeros que entran en cuenta deben tener normalmente un peso molecular medio superior a 500 y una superficie específica superior a 30, particularmente de 80 a 250, m^2/g .
- 10.
- 15.

20. La concentración en gel de polímero se orienta por lo regular según la naturaleza y la concentración de las materias que se han de excluir y es normalmente de 0,1 a 50 g por litro respecto al peso en seco del agente de adsorción. Los polímeros utilizados como materiales de adsorción son geles microporosos en estado de imbibición primaria, entendiéndose por imbibición primaria la cantidad de líquido (por ejemplo, agua o disolventes orgánicos) que con los
- 25.

- recursos mecánicos usuales (por ejemplo, centrifugación) no puede extraerse, por ejemplo, de una fibra embebida. Este estado de gel se caracteriza particularmente en que la superficie específica del material polimérico baja,
5. con el secado ordinario, a índices por debajo de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ de polímero seco y el material pierde así su alto poder de captación. Por "secado ordinario" se entiende aquí aquel en el que el líquido de imbibición se excluye por evaporación o exhalación a temperaturas por encima
10. de su punto de solidificación. La humedad residual mínima que es necesaria para el mantenimiento del estado de gel se halla normalmente entre 5 y 25 % respecto al material polimérico seco.
- En el sentido del procedimiento de este
15. invento se incluyen sin embargo también los geles de polímero deshidratados que se preparan con mantenimiento de una gran superficie específica; por ejemplo, mediante liofilización o secado por cambio de disolventes.
- El estado de gel se logra, por ejemplo,
20. disolviendo el polímero, eventualmente a temperatura alta, en un disolvente orgánico o inorgánico miscible con el agua (por ejemplo, ácido nítrico acuoso, ácido sulfúrico o solución de rodaniuro sódico) y descargando la solución de polímero en un líquido coagulador apropiado
25. (de preferencia agua, o también, por ejemplo, etanol) que aunque sea miscible con el disolvente del polímero no constituya por sí mismo ningún disolvente para el polímero,

sino que lo solvate. Sin embargo, en ciertos casos los geles de polímero pueden aparecer también directamente durante la formación de los polímeros.

5. A título de disolventes orgánicos miscibles con el agua que pueden utilizarse para preparar la solución del polímero cabe señalar, por ejemplo, la dimetilformamida, la dietilformamida, la dimetilacetamida, el carbonato de etileno, el sulfóxido de dimetilo, la gamma-butirolactona, el tetrahidrofurano, la acetona, el dioxano, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol y el ácido tioglicólico.
- 10.

- La solución del polímero puede coagularse directamente en el medio de las aguas residuales o bien por separado. En el último caso se descarga preferentemente de disolventes y coagulantes el gel de polímero y luego se le pone en contacto con las aguas residuales.
- 15.

- El estado de gel puede obtenerse también mediante coagulación por aspersion. Para ello se introduce el rocío nebulizado de la solución de polímero en el rocío nebulizado del líquido coagulante, pero el líquido coagulante puede hallarse también en forma de vapor. Otra posibilidad para conseguir el estado de gel consiste en pulverizar la solución de polímero dentro del baño de coagulación.
- 20.

- Las materias sintéticas convertibles al estado de gel necesario pueden pertenecer a las más diversas clases conocidas de polímeros semisintéticos y totalmente sintéticos. Entre éstos entran en cuenta los policondensa-
- 25.

- dos, polimerizados y poliaductos, que pueden ser tanto duroplastos como termoplastos. Plásticos semisintéticos apropiados son, por ejemplo, los ésteres de celulosa, como el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa, el triacetato de celulosa, el acetobutirato de celulosa y el propionato de celulosa; los éteres de celulosa, como la metil-celulosa, la etil-celulosa y la bencil-celulosa; y asimismo los derivados de almidón, como, por ejemplo, el acetilalmidón. Se trata con ventaja de termoplastos
5. totalmente sintéticos, que pueden ser utilizados como cable de filamento, vellón de fibra, desechos de fibra, esponjas, fibras sueltas, veta de fibra o copos de fibra, lo mismo que como perlas, granulados o partículas amorfas.
- 10.

- Como ejemplos de termoplastos que entran en consideración cabe señalar: el poliacrilonitrilo, la
15. poliamida, los poliésteres lineales (como, por ejemplo, el tereftalato de polietileno), las poliolefinas (por ejemplo, el polipropileno modificado con aluminio), el poliestireno y los poliuretanos.

20. Según el invento, las fibras sintéticas fabricadas, por ejemplo, por el método de hilatura en húmedo se emplean como material de adsorción para depurar aguas residuales diluidas que contienen colorantes, y en particular aguas residuales impurificadas por colorantes
25. catiónicos y/o aniónicos.

Estas fibras hiladas en húmedo pueden hallarse en estado no estirado, parcialmente estirado o totalmente

estirado y normalmente se las descarga de los productos químicos del baño de hilatura mediante tratamientos de enjuague.

5. Son materiales de adsorción sumamente aptos los materiales de fibra sintética en estado de gel cuyas fibras individuales tienen un título de 0,2 a 20 deniers, y preferentemente de 0,5 a 5 deniers.

10. Se comportan muy favorablemente como materiales de adsorción los cables de hilo desmenuzados (por ejemplo, cortados o rasgados), húmedos de gel, que tienen, por ejemplo, longitudes de fibra de 1 a 100 mm, y preferentemente de 1 a 10 mm. Si se quiere, los cables de hilo pueden refinarse todavía mediante molturación.

15. Como materiales sintéticos de fibra orgánica preferidos que pueden utilizarse en estado de gel de acuerdo con este invento cabe señalar:

20. - las poliamidas sintéticas, en particular las de ácido adípico y hexametildiamina, las de épsilon-caprolactama o las de ácido omega-amino-undecánico;
25. - las poliamidas modificadas aniómicamente, como los productos de policondensación de ácido 4,4'-diamino-2,2'-difenildisulfónico o respectivamente ácido 4,4'-diamino-2,2'-difenilalcandisulfónico con materias de partida formadoras de poliamida, los productos de condensación de ácidos

- monoaminocarboxílicos o respectivamente sus derivados formadores de amida, o de ácidos carboxílicos dibásicos y diaminas con ácidos dicarboxisulfónicos aromáticos (por ejemplo, productos de condensación de épsilon-caprolactama o adipato de hexametilendiamonio con 3,5-dicarboxibencensulfonato potásico);
- 5.
- las fibras de ésteres de celulosa, como las fibras de 2 1/2-acetato de celulosa o de triacetato de celulosa;
- 10.
- las fibras de poliésteres lineales que se obtienen, por ejemplo, mediante condensación de ácido tereftálico con etilenglicol o de ácido isoftálico o tereftálico con 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, así como los polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol;
- 15.
- las fibras de poliésteres modificados con ácido, como los productos de policondensación de ácidos policarboxílicos aromáticos (por ejemplo, ácido tereftálico o isoftálico) con alcoholes polivalentes (por ejemplo, etilenglicol) y 1,2- o respectivamente 1,3-dihidroxi-3-(3-sodio-sulfopropoxi)-propano, 2,3-dimetilol-1-(3-sodiosulfopropoxi)-butano, 2,2-bis-(3-sodiosulfopropoxifenil)-propano o ácido 3,5-dicarboxibencensulfónico o respectivamente ácido tereftálico sulfonado, ácido 4-metoxibencencarboxílico sulfonado o ácido difenil-4,4'-dicarboxílico sulfonado;
- 20.
- 25.
- 30.

- materiales de acrilonitrilo poliméricos o copoliméricos, en cuyo caso la porción de acrilonitrilo en los copolímeros importa normalmente el 50 % a lo menos del copolímero. En calidad de comonómeros se emplean de ordinario, además del acrilonitrilo, otros compuestos de vinilo, como el cloruro de vinilideno, el cianuro de vinilideno, el cloruro de vinilo, los metacrilatos, la metilvinilpiridina, la N-vinilpirrolidona, el acetato de vinilo, el alcohol vinílico, la acrilamida, el ácido acrílico y el ácido vinyl- o estiren-sulfónico.
- 5.
- 10.

- El poder de adsorción de dichos geles de polímero puede regularse mediante la elección de los monómeros o comonómeros necesarios para su síntesis, así como incrementarse por adición de suplementos apropiados (por ejemplo, aminas de cadena abierta o cíclicas, eventualmente polimerizadas, o sales amónicas) a la solución de polímero. Mediante estos suplementos no sólo pueden aumentarse las propiedades de adsorción, sino también mejorarse el poder de solvatación o respectivamente hidratación del gel de polímero.
- 15.
- 20.

- En el caso de que se trate de material polimérico obtenido por un procedimiento como el que es corriente para la fabricación de cable de fibra textil, no hay necesidad de que el material semejante a fibra presente gran resistencia o uniformidad. Por ello en la
- 25.

elección de los comonomeros y/o los aditamentos al líquido de hilatura se goza de mucha más libertad que para la preparación de fibras textiles con análogos requisitos de tecnología textil.

5. Cuando se trata de cable hilado que se prepara también o especialmente para el uso textil, se ensancha el campo en que pueden ser utilizados estos materiales en estado de gel hidratado.

10. En calidad de colorantes que pueden eliminarse de las aguas residuales con el material de adsorción utilizable según este invento pueden tomarse en cuenta los colorantes o aclaradores ópticos aniónicos o catiónicos tanto solubles en agua como dispersables en agua. Este material de adsorción es apto preferentemente para eliminar
15. colorantes o aclaradores ópticos solubles en agua, especialmente catiónicos y aniónicos.

20. En el caso de los colorantes aniónicos que pueden eliminarse en virtud de este invento se trata de colorantes cuyo carácter aniónico está motivado por la formación de complejo metálico solamente y/o por los substituyentes ácidos que suscitan la hidrosolubilidad. Como tales substituyentes ácidos suscitadores de la hidrosolubilidad entran en cuenta los grupos de ácido carboxílico, los grupos de ácido fosfónico, los grupos de sulfonimida acilados (como los grupos de alquil- o aril-disulfimida o respectivamente alquil- o aril-carbonilsulfimida), los grupos de alquil- o aril-imida, los
- 25.

grupos de (semi)éster de ácido sulfúrico y, sobre todo, los grupos de ácido sulfónico.

- Los colorantes aniónicos pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes. A título de
5. ejemplos cabe citar los colorantes oxacínicos, los trifenilmetánicos, los xanténicos, los nitrosos, los acridónicos, los estilbénicos, los perinónicos, los naftoquinonimínicos, los ftalocianínicos, los antraquinónicos y los azoicos. Estos últimos pueden ser colorantes
10. monoazoicos, disazoicos y poliazoicos desmetalizados, metalizables o metalizados (incluidos los colorantes formazánicos) en los que el átomo de metal forma un complejo 1:1 ó 1:2, en particular complejos 1:2 de cromo o 1:2 de cobalto, que contienen dos moléculas iguales o
15. dos moléculas distintas de colorante azoico ligadas en complejo a un átomo de cromo o de cobalto. Estos colorantes pueden presentar también en la molécula las agrupaciones llamadas "reactivas", que establecen con el material de fibra que se ha de teñir un enlace covalente.
20. En el caso de los colorantes catiónicos que pueden excluirse de las aguas residuales valiéndose del gel de polímero utilizable según este invento, se trata muy en general de las sales y los haluros metálicos usuales (por ejemplo, sales dobles de cloruro de zinc)
25. de colorantes catiónicos conocidos cuyo carácter catiónico procede de un grupo de carbonio, de oxonio, de sulfonio y sobre todo de un grupo de amonio. Ejemplos de tales siste-

- mas cromóforos son: los colorantes metánicos, azoicos, azometánicos, hidrazónicos, acínicos, oxacínicos, tiacínicos, diacínicos, xanténicos, acridínicos, poliarilmetánicos (como los difenilmetánicos o trifenilmetánicos)
5. y asimismo los cumarínicos y los azoicos que presentan un anillo de indolinio, de pirazolio, de triazolio, de tetrazolio, de oxadiazolio, de tiodiazolio, de oxazolio, de tiazolio, de piridinio, de pirimidinio o de piracinio. También pueden ser colorantes arilazoicos, ftalocianínicos y antraquinónicos que lleven un grupo externo de amonio (por ejemplo, un grupo externo de ciclamonio o de alquilamonio).
- 10.

- El procedimiento de este invento no sólo es apto para decolorar los baños residuales que se producen en la tintorería textil, la del papel, la de las fibras y la del cuero, sino que presta además buenos servicios cuando interesa excluir de baños de lavado y de blanqueo restos de aclaradores ópticos aniónicos o catiónicos.
- 15.

- Los aclaradores ópticos pueden pertenecer a cualquier clase de aclaradores. En el caso de los aclaradores aniónicos se trata en particular de compuestos estilbénicos, cumarinas, benzocumarinas, piracinas, pirazolininas, oxacinas, compuestos dibenzoxazolíflicos o dibencimidazolíflicos o imidas de ácido naftálico que presentan en la molécula un grupo ácido a lo menos (por ejemplo, un grupo de ácido carboxílico o, preferentemente, de ácido sulfónico) y que pueden ser fibrorreactivos. En el caso
- 20.
- 25.

de los aclaradores catiónicos se trata sobre todo de aclaradores ópticos de la serie metínica, azametínica, benzofuránica, bencimidazolínica, cumarínica, naftalimídica o pirazolínica.

5. A los colorantes no iónicos insolubles en agua que también pueden excluirse según este invento pertenecen los colorantes de dispersión, los colorantes de tina, los colorantes de azufre, los aclaradores ópticos insolubles en agua y asimismo los pigmentos, orgánicos e inorgánicos.

10. Otra ventaja del material de adsorción utilizable según este invento consiste en que, además de los colorantes, permite también parcialmente eliminar de los baños residuales acuosos tensiuros y auxiliares tintóreos no iónicos, anionactivos y cationactivos. Tales agentes auxiliares están descritos más detalladamente en la obra "Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe" del Dr. Kurt Lidner (publicada por la Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1964).

15. El agente de adsorción puede prestar también ayuda cuando se trata de eliminar materias curtientes sintéticas aniónicas, y en particular materias curtientes que lleven en la molécula uno o varios grupos sulfónicos. Una descripción más detallada de estos compuestos se halla, por ejemplo, en "Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie", volumen II, páginas 595-598.

20.

25.

- Mediante la elección apropiada del material de adsorción pueden excluirse según este invento hasta el 100 % de las impurezas contenidas en las aguas residuales. Pueden lograrse así efectos de retención que alcanzan hasta 50 g, y en los casos específicos hasta 150 g, de materias residuales (o sea colorantes, aclaradores ópticos, agentes auxiliares y materias curtientes) por 100 g de material de adsorción seco. En los casos en que no se llega a conseguir una decoloración completa, o respectivamente una eliminación completa de las materias residuales, por un tratamiento de una sola vez de los líquidos residuales con el material de adsorción, se recomienda repetir la operación depuradora. También puede reducirse a un mínimo mediante una recirculación el material de adsorción empleado.
- 5.
- 10.
- 15.

- El tratamiento de este invento con los geles de polímero de los medios líquidos impurificados puede ser también, optativamente, parte solamente de un proceso de depuración o recuperación. La preparación de agua potable y también ciertos tratamientos de aguas residuales pueden realizarse en varias etapas y entonces pueden utilizarse en una de las etapas dichos geles de polímero como adsorbentes.
- 20.

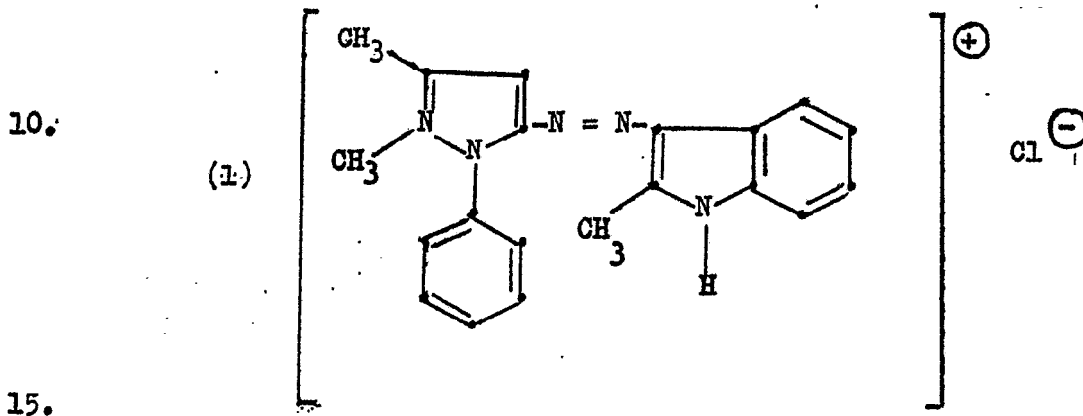
- Después de la adsorción de las impurezas, la capacidad de adsorción de los geles de polímero puede recuperarse total o parcialmente, por ejemplo mediante extracción con disolventes apropiados.
- 25.

En los ejemplos, los porcentajes son porcentajes en peso, y las partes, partes en peso.

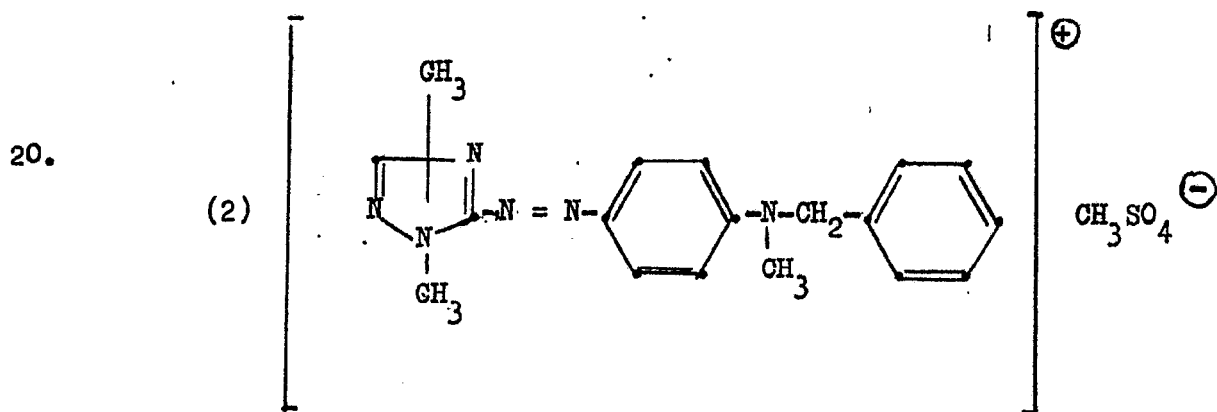
Ejemplo 1

5. Durante 3 minutos y agitando bien se tratan con 12 g (respecto al peso en seco) de un gel polimérico fabricado a base de una poliamida 6,6 del tipo "Ultra deep dying" (Du Pont Nylon 848) 5 litros de un baño de color verde, caliente a 32° C, que contiene

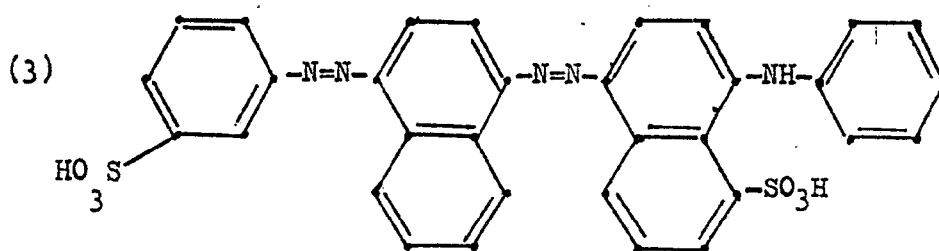
0,2 g/litro de un colorante de la fórmula



0,05 g/litro de un colorante de la fórmula

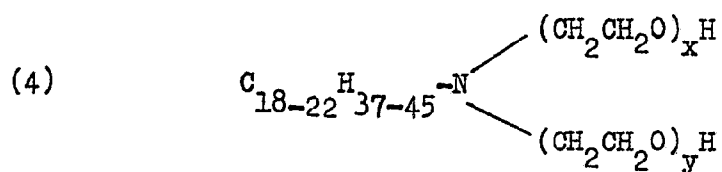


0,1 g/litro de un colorante de la fórmula



5.

1,0 g/litro de un auxiliar tintóreo de la fórmula



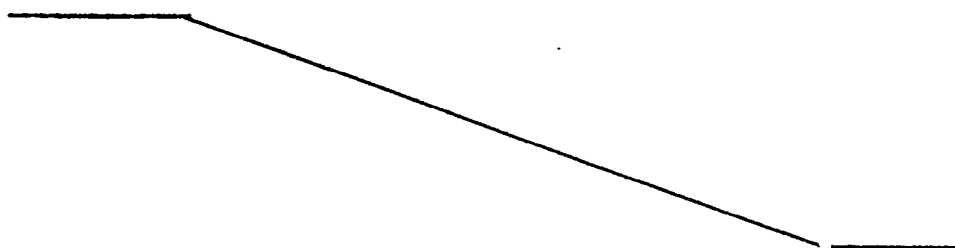
10.

$$x + y = 35$$

15.

más 1,0 g/litro de ácido acético al 80 %, 2 g/litro de solución de sulfato sódico y 1,5 g/litro de solución de acetato sódico. El gel polimérico, que se obtuvo por disolución del polímero en ácido fórmico y coagulación en una mezcla de agua y ácido fórmico (1:1), presenta una superficie específica de $165 \text{ m}^2/\text{g}$, según determinación por el método BET. Después de separar por filtración el material de adsorción, el baño aparece completamente decolorado.

20.



Ejemplo 2

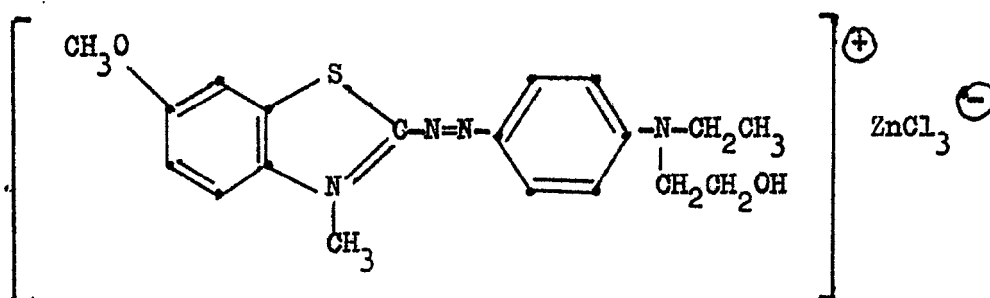
Se corta en estado hidratado un cable compuesto de filamentos de 3 deniers de título individual, hecho de poliacrilonitrilo hilado en húmedo a partir de dimetilformamida, y se le desmenuza hasta una longitud media de 1 mm. El material tiene una superficie específica de 210 m²/g, determinada por el método BET.

5.

10.

5,4 g de esta papilla de fibras, que corresponden a 2 g del poliacrilonitrilo seco, se deslién a la temperatura del ambiente en 1,6 litros de un baño acuoso que contiene 0,5 g/litro de un colorante de la fórmula

15.



20.

Al cabo de 2 minutos de contacto, se separa el líquido, por filtración, de la papilla de fibras de poliacrilonitrilo. Después de este tratamiento, el líquido contiene solamente 0,1 g/litro de dicho colorante.

Se llega al mismo resultado si el tratamiento del baño se realiza a temperatura de 40 a 80° C.

Ejemplo 3

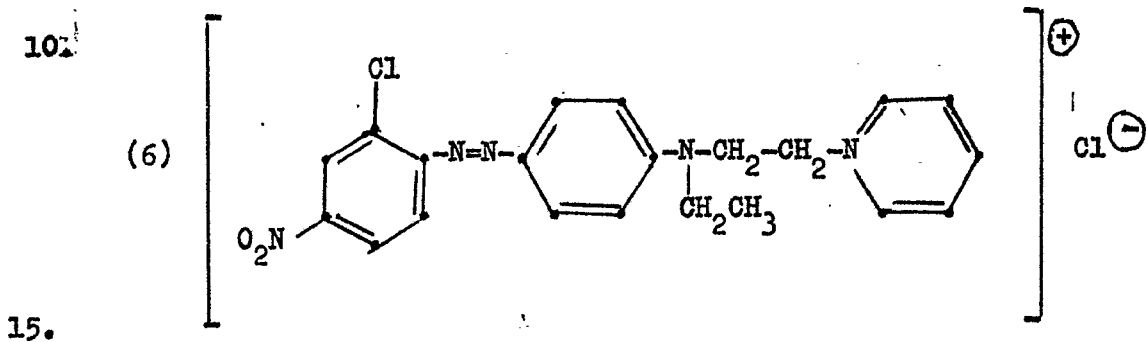
- En un tubo de vidrio de 20 mm de diámetro interno se depositan 75 g de un cable de poliacrilonitrilo hilado a partir de una solución acuosa de rodaniuro sódico. El trozo de cable hidratado corresponde a 30 g de material de fibra seco. Su superficie específica, determinada por el método BET, es de $195 \text{ m}^2/\text{g}$. Por la columna de adsorción así preparada se hace pasar luego desde abajo un líquido acuoso de 35° C que contiene 5 g/litro del colorante azul de la fórmula (5). La columna de adsorción se tiñe de azul, mientras que el líquido emanante queda completamente decolorado. A la entrada del líquido, la concentración de carga del adsorbente es de 120 % de colorante, calculado respecto al poliacrilonitrilo seco.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4

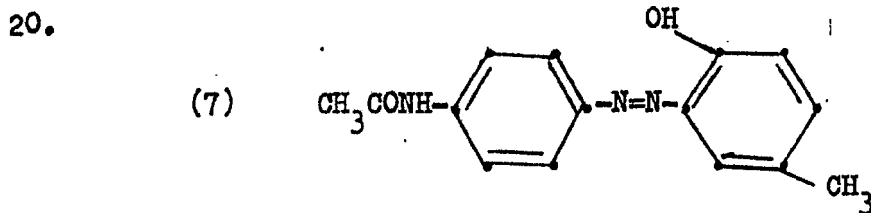
- Por una de las ramas de un tubo en forma de U, se carga éste continuamente y de manera uniforme con cable hilado de poliacrilonitrilo hidratado (superficie específica: $125 \text{ m}^2/\text{g}$). El paquete de cable que resulta se empuja constantemente para hacerlo pasar por el tubo y se extrae el cable por la otra rama de éste. En contracorriente se hace pasar por el material de adsorción, con un tiempo de contacto de 15 segundos, un líquido a 50° C que contiene 0,12 g/litro de un colorante azul de la fórmula (5). El líquido tratado que sale está completamente incoloro. Concentración de carga del adsorbente: 21 % de colorante.
- 20.
- 25.

Ejemplo 5

5. Cuatro calderos agitadores plantados en las esquinas de un cuadrado y unidos por cañerías se cargan cada uno con 20 litros de agua y 1 kg de la papilla de fibra de poliacrilonitrilo descrita en el Ejemplo 2. Por tres de los cuatro calderos agitadores conectados uno tras otro se hace pasar agua residual de tintorería, de color anaranjado y a 55° C, que contiene todavía 0,03 g/litro de un colorante de la fórmula



y 0,02 g/litro de un colorante de dispersión, corriente en el comercio, que se compone de 42 % de un colorante de la fórmula



más 15 % de lejía residual sulfítica y 43 % de un ácido naftalinsulfónico. El tiempo medio de permanencia del

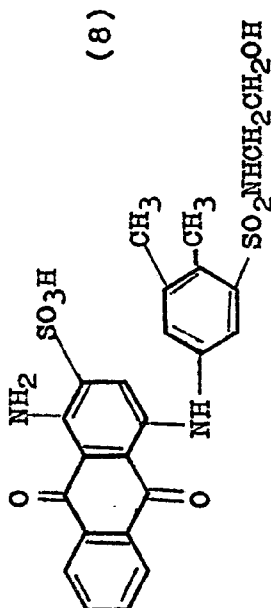
- líquido es de 10 segundos por caldero agitador. El líquido fluye primeramente del caldero agitador I al II y de ahí al III, para pasar por último a un recipiente colector. Tan pronto como el líquido del tercer caldero agitador no sale ya incoloro, se conecta al tercer caldero agitador el cuarto, que contiene material de adsorción fresco, por lo que el líquido vuelve a quedar completamente incoloro. La concentración de carga del adsorbente emanante del caldero agitador I es de 33 % de colorante.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

- Por una columna depuradora cargada con 600 g (respecto al peso en seco) de un gel polimérico (superficie específica: $165 \text{ m}^2/\text{g}$) hecho de poliamida 6,6 del tipo "Ultra deep dying" (Du Pont Nylon 848) se hacen pasar 100 litros de un agua residual de color grisazul, que presenta un pH de 10,6 y un contenido de TOC de 67 mg por litro, con 2,77 g/litro de materia sólida disuelta que contiene 14 % en peso de un colorante reactivo, a la temperatura del ambiente y con un tiempo de contacto de 20 segundos por unidad en peso de material de adsorción. Después del paso por la columna, el líquido aparece incoloro y presenta un contenido de TOC de 32 mg/litro solamente.
- 15.
- 20.

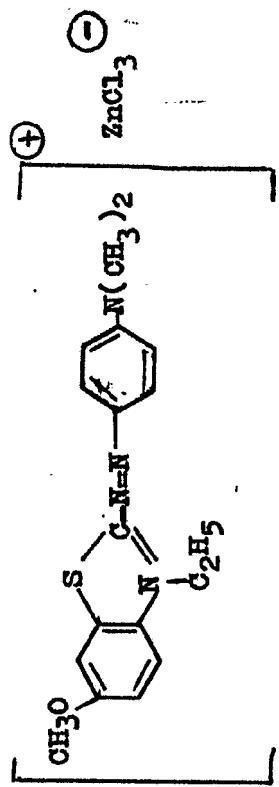
Ejemplo 7

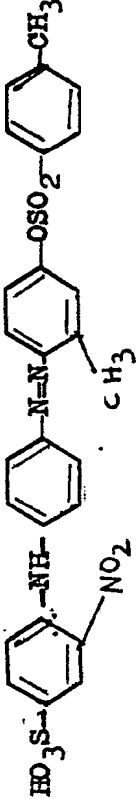
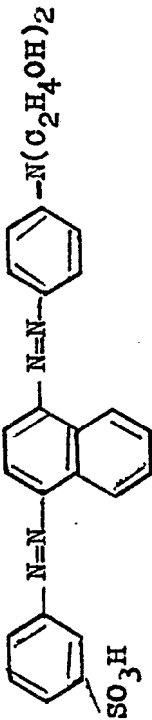
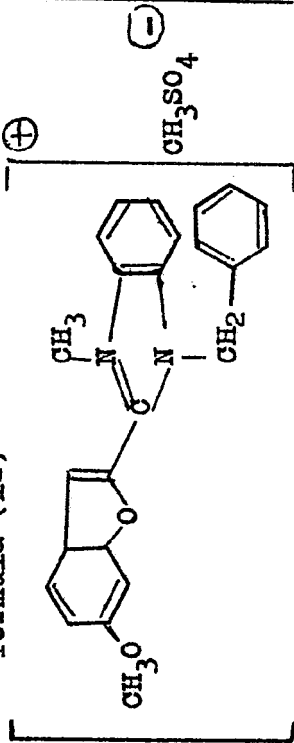
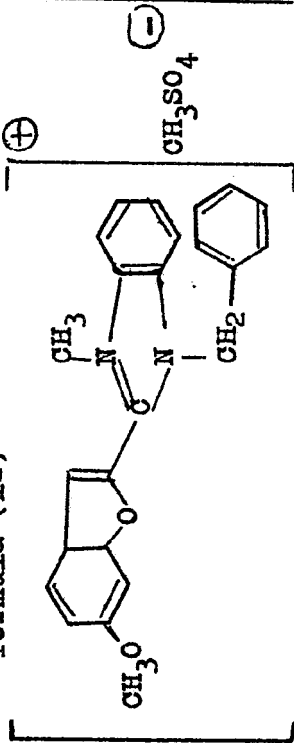
5. Se disuelven en 900 g de dimetilformamida 100 g de un copolímero compuesto de 92 % de acrilonitrilo y 8 % de acetato de vinilo. Luego se introducen 200 g de esta solución polimérica, en chorro delgado por medio de una aguja hueca de 0,6 mm de diámetro interno, en 2 litros de agua fría que se agitan energicamente en un mezclador rápido. Se obtiene un gel polimérico con un tamaño predominante de partículas de
10. 0,05 a 0,2 mm, el cual es separado del agua por filtración. La superficie específica del gel polimérico, determinada por el método BET, es de $102 \text{ m}^2/\text{g}$.
15. 3 g de este material de adsorción, que contienen 0,51 g de poliacrilonitrilo seco, se añaden a 0,5 litros de un líquido a 20°C que contiene 0,12 g/litro de un colorante azul de la fórmula (5). Al cabo de 2 minutos de agitación energética y de separar el adsorbente, el líquido contiene solamente 0,045 g/litro del colorante.
20. Si en el Ejemplo 7 se emplean, en lugar del material de adsorción citado, los geles poliméricos reseñados en la columna 2 de la tabla que sigue, procediendo de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 7 pueden decolorarse a las temperaturas indicadas en la
25. columna 4 los líquidos indicados en la columna 3. La columna 5 muestra en minutos la duración de la decoloración; la columna 6, la concentración residual de colorante; y la columna 7, la carga porcentual de adsorbente.

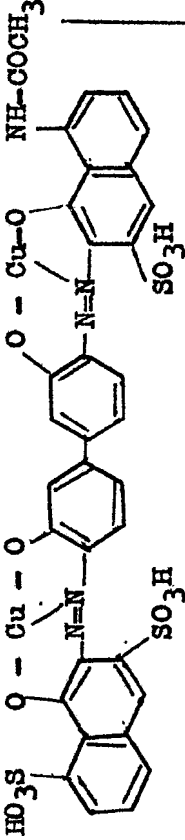
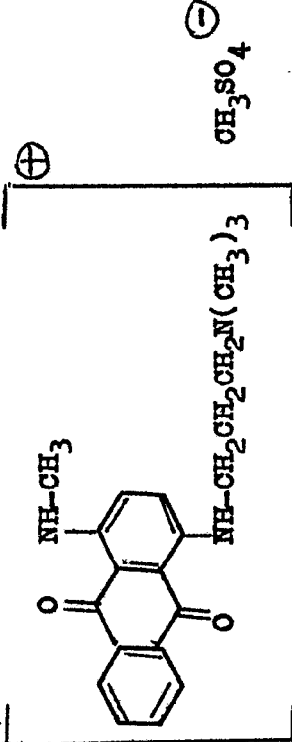
1	2	3	4	5	6	7
Ej.	Gel polimérico	Líquido que contiene	°C	Dura- ción en min.	g/l	%
8	9 partes del copolímero a base de acrilonitrilo y 92% de acetato de vinilo, y 8% de acetato de vinilo, y 1 parte de copolimerizado a base de 75% de ácido acrílico 20% de acrilonitrilo 5% de acrilamida suprf. específica: 180 m ² /g Copolímero a base de 92% de acrilonitrilo y 8% de acetato de vinilo peso específico: 132 m ² /g	0,24 g/litro de un colorante de la fórmula (5)	20	2	0	
9		0,33 g/litro de un colorante de la fórmula (8)	20	2	0,31	3
 <p>(8)</p>						
10	8 partes del copolímero a base de 92% de acrilonitrilo 8% de acetato de vinilo, y 2 partes de N,N-dimetil-dodecilamina suprf. específica: 155 m ² /g	0,33 g/litro de un colorante de la fórmula (8)	20	2	0,08	38
11	id.	0,3 g/litro de un colorante de la fórmula (5)	25	2	0,13	28

Ⓢ : Muestra, en comparación con el Ejemplo 9, la acción mejorada de adsorción a causa de la adición de la amina durante la fabricación del gel polimérico.

1	2	3	4	5	6	7
Ej.	Gel polimérico	Líquido que contiene	mg	Duración en min.	g/l	%
12	9 partes del copolímero a base de 92% de acrilonitrilo y 8% de acetato de vinilo, y 1 parte del copolímero a base de 75% de ácido acrílico 20% de acrilonitrilo y 5% de acrilamida superf. específicas: 180 m ² /g id.	0,24 g/l del colorante de la fórmula (5) 0,05 g/l de un producto de N,N-dimetil-laurilamina y epíclorohidrina	20	2	0	
13		0,5 g/l de cloruro de N-(2-etil-2-fenil)-etil-piridinio	30	2	0,07	
14	poliacrilonitrilo modificado básicamente (Acrilan B 49) superf. específicas: 85 m ² /g	3,5 g/l de un colorante de la fórmula (8)	75	1	0,4	42
15	id.	id.	20	2	0,4	42
15	poliamida tingible básicamente (Du Pont Nylon 844) 2/g superf. específicas: 110m ² /g	0,1 g/l de un colorante de la fórmula (9)	45	2	0	42



1	2	3	4	5	6	7
Ej.	Gel polimerico	Líquido que contiene	g/g	Duración en minutos	mg/l	%
17	Poliamida 6,6 (Du Pont Nylon 848) superf. específica: 165 m ² /g	3 g/l de un colorante de la fórmula (10) <div style="text-align: center;">  <p>HO₃S- NO₂ CH₃ CH₃</p> </div> 1 g/l de un colorante de la fórmula (11) <div style="text-align: center;">  <p>SO₃H</p> </div>	20	2	0,2	28
18	2 1/2-acetato de celulosa superficie específica: 35 m ² /g	0,05 g/l de un colorante de la fórmula (5) <div style="text-align: center;">  <p>CH₃O CH₃ CH₂ CH₃SO₄⁻</p> </div>	32	2	0	7
19	pepilla de fibra de poli acrilonitrilo hidratado superficie específica: 210 m ² /g	0,05 g/l de un aclarador óptico de la fórmula (12) <div style="text-align: center;">  <p>CH₃O CH₃ CH₂ CH₃SO₄⁻</p> </div>	20	2	0	7

1	2	3	4	5	6	7
Ej.	Gel polimérico	Líquido que contiene	pC	Dura- ción en min.	mg/l	%
20	<p>Viscosa superf. específica: 38 m²/g</p>	<p>0,9 g/l de un colorante de la fórmula (13)</p> 	40	1	0,2	11
21	<p>poliéster tingible básica- mente (Dracon 64) superf. específica: 55 m²/g</p>	<p>0,07 g/l de un colorante de la fórmula (1) 0,01 g/l de un colorante de la fórmula (14)</p> 	20	1	0	45

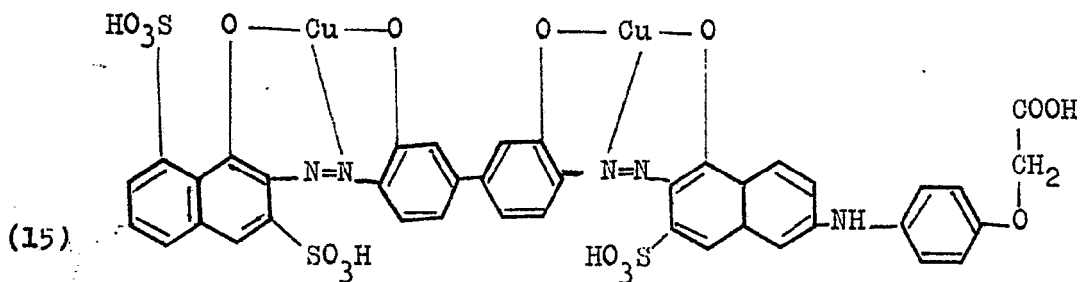
Ejemplo 22

5. Se disuelven en 60 partes de dimetilacetamida 9 partes de un copolímero a base de 92 % de acrilonitrilo y 8 % de acetato de vinilo junto con 1 parte de octadecilamina primaria.

10. 300 g de esta solución polimérica se rocian con aire por medio de una pistola rociadora, bajo el agua y a la temperatura del ambiente. Se obtiene un gel polimérico fibroso, de un tamaño medio de partículas de 0,02 a 0,15 mm, el cual se separa por filtración del agua o de la mezcla de agua y dimetilacetamida y se enjuaga con agua a 40° C. La superficie específica del gel polimérico, determinada por el método BET, es de 153 m²/g.

15. 5 g de este material de adsorción, que contienen 1,6 g del copolímero seco, se añaden a 1 litro de un líquido a 25° C que contiene 0,5 g del colorante directo, azul, de la fórmula

20.



- Después de 5 minutos de agitación enérgica y una vez separado el adsorbente, el líquido contiene solamente 0,06 g/litro de colorante. La carga del adsorbente con colorante es de 27,5 % de colorante respecto al material de adsorción seco.
- 5.

Ejemplo 23

- Se pulverizan con aire por medio de una pistola rociadora, a la temperatura del ambiente, 300 g de la solución de polímero del Ejemplo 22. El cono de rociadura se dirige durante ello en ángulo agudo hacia el cono de rociadura de una segunda pistola rociadora de la que se pulveriza agua a la temperatura del ambiente. Al chocar ambos conos de rociadura, el polímero se coagula en forma amorfa finísima. Se recoge el coagulado en un tubo de vidrio, se le enjuaga con agua a 40° C y se le filtra. Se obtiene un gel polimérico de un tamaño medio de partículas de 0,01 a 0,1 mm. La superficie específica del gel polimérico, determinada por el método BET, es de 185 m²/g.
- 10.
- 15.
20. Por el mismo procedimiento de decoloración que se ha descrito en el Ejemplo 22 se obtiene un líquido que contiene solamente vestigios de colorante. La carga del adsorbente es de 31,3 % de colorante respecto al material de adsorción seco.
25. Se obtiene resultado semejante si se pulveriza la solución de polímero no en un cono de rociadura de agua, sino contra vapor de agua.

REIVINDICACIONES

=====

1. Procedimiento para la depuración de las aguas residuales de la industria, caracterizado por ponerse éstas en contacto con un material de adsorción polimérico que se halla en estado de gel solvatado.
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que las aguas residuales son líquidos impurificados que se producen en las industrias textiles, de las fibras, del papel o del cuero o en la fabricación de colorante o aclaradores ópticos.
10. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que las aguas residuales son líquidos que contienen materias aniónicas o catiónicas o mezclas de ellas.
15. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que las aguas residuales contienen colorantes aniónicos o catiónicos, aclaradores ópticos, agentes auxiliares de la industria textil o la tintorería, agentes tensioactivos, materias curtientes o mezclas de tales materias.
20. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que las aguas residuales contienen mezclas de colorantes aniónicos y/o catiónicos

con agentes auxiliares aniónicos, catiónicos o no ionógenos y/o colorantes no iónicos.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la depuración se realiza por un método de lecho firme.
5. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la depuración de las aguas residuales se realiza a temperatura de 0 a 100° C.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que la depuración se realiza a temperatura entre 10 y 70° C.
15. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que el material de adsorción se halla en estado de gel hidratado.
10. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que los geles de polímero presentan un peso molecular medio superior a 500 y una superficie específica mayor de 30 m²/g.
20. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que los geles de polímero

adsorbentes se componen de plásticos sintéticos, que pueden estar modificados aniónica o catiónicamente.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que los geles de polímero están constituidos por termoplastos totalmente sintéticos.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado en que los geles de polímero consisten en fibras sintéticas fabricadas por el método de hilatura en húmedo.
10. 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado en que el material de fibra está constituido por poliamidas sintéticas, poliamidas modificadas aniónicamente, acrilonitrilo polimérico o copolimérico, ésteres de celulosa, poliésteres lineales o poliésteres modificados con ácido.
15. 15. Procedimiento según una de las reivndicaciones 13 y 14, caracterizado en que la fibra individual tiene un título de 0,2 a 20 deniers.
20. 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado en que los geles de polímero se utilizan en forma de cable hilado.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado en que los geles de polímero consisten en cable hilado de acrilonitrilo polimérico o copolimérico en estado de gel hidratado.
5. 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado en que los geles de polímero se utilizan en forma desmenuzada.
10. 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado en que los geles de polímero se utilizan en forma de cable hilado cortado o roto, con longitud de fibras de 1 a 10 mm.
20. 20. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado en que los geles de polímero se utilizan en forma de fibras molidas.
15. 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que los geles de polímero se utilizan en forma de vellón de fibra.
20. 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que los geles de polímero se utilizan en forma de partículas amorfas.

23. Procedimiento para la depuración de aguas residuales industriales.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Junio 1976

p.a.

JAIME ISERN

D. P.

Firmado: JOSÉ L. MORA