

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 JUL. 1978 (19) ES (11)

NUMERO
460506

(10) A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION
9-7-77

Case 1-10576/1+2/+

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
75329	8 Julio 1976	Luxemburgo
76120	3 Noviembre 1976	Luxemburgo
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co 8 B	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DE ABSORCION QUE CONTIENE POLISACARIDOS"		
(71) SOLICITANTE (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Quentin BOWES Jaroslav Haase Rudolf F. Wurster		
(73) TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a un material de adsorción polisacárido que es apto para eliminar o excluir de los líquidos iones de metales pesados.

El nuevo agente de adsorción se caracteriza por componerse de

5.

- 1) un material polisacárido,
- 2) un polimerizado nitrogenado acilable, básico,
- 3) un compuesto reticulante, distinto del componente 4), que presenta a lo menos dos substituyentes reactivos

10.

y eventualmente

- 4) un ácido carboxílico alifático o aralifático, que contiene substituyentes móviles, en particular átomos de halógeno, o un enlace múltiple adiccionable.

15.

De conveniencia el nuevo agente de adsorción se caracteriza por obtenerse a partir de los cuatro componentes 1), 2), 3) y 4).

20.

La síntesis de los nuevos agentes de adsorción puede efectuarse por reacción, o bien por mezcla y reacción, de los tres o cuatro componentes distintos en cualquier orden de sucesión.

Pero de preferencia estos productos se sintetizan mezclando

- 1) el material polisacaridado
- con un producto obtenido precedentemente de la reacción de
- 2) polímeros nitrogenados acilables, básicos, y
5. 4) un ácido carboxílico alifático o aralifático que contiene sustituyentes móviles o un enlace múltiple adicionable

y reticulando a continuación con el componente 3).

10. Los materiales de adsorción pueden sintetizarse también haciendo reaccionar primeramente el condensado de los componentes 2) y 4) con el componente 3) y condensando luego todavía el producto de la reacción con el material polisacaridado 1).

15. Otra modalidad especial de realización para la síntesis de los materiales de adsorción polisacaridados consiste en hacer reaccionar primeramente el componente 3) con el material polisacaridado 1) y luego hacer reaccionar todavía el producto con el producto de la reacción de los componentes 2) y 4).

20. Ventajosamente el material de adsorción polisacaridado está estructurado a base de

- 1 mol fundamental del componente 1),
0,05 a 1 mol fundamental, y preferentemente 0,3 a 0,7 moles fundamentales, del
25. componente 2),
0,01 a 0,7 moles, y preferentemente 0,1 a 0,3 moles, del componente 3) y
0,01 a 0,7 moles, preferentemente 0,1 a 0,3 moles, del componente 4),

siendo la relación mol fundamental/mol de los componentes 2) respecto a 4) superior a 1,4.

Por "mol fundamental" se entiende el peso molecular del elemento estructural que se repite dentro de la molécula del polímero.

5.

Por otra parte, también pueden obtenerse materiales de adsorción apropiados a partir solamente de los componentes 1), 2) y 3), o sea sin empleo conjunto del componente 4). El componente 4) puede pues incluirse también eventualmente en cantidades de 0 a 0,7 moles, y preferentemente de 0 a 0,3 moles.

10.

Los materiales polisacaridados 1) que se necesitan como materias de partida son en primer término materiales de celulosa, como, por ejemplo, celulosa sulfítica de pino blanqueada o sin blanquear, celulosa kraft, papel, maculatura, productos de cartón, fibras textiles de algodón, lana celulósica, yute, ramío, cáñamo y lino. Otros materiales polisacaridados pueden ser la turba, pasta de madera, aserrín, fibras de madera, harina de madera, harina de corcho, lignito, corteza de árbol, desperdicios de los cereales, viscosa y asimismo almidón.

15.

20.

En concepto de compuestos poliméricos nitrogenados básicos 2) para la síntesis de los materiales de adsorción conformes a este invento son aptos fundamentalmente los polimerizados que presentan grupos amínicos acilables, o sea grupos amínicos primarios o secundarios.

25.

Polimerizados básicos apropiados son sobre todo las polialquileniminas, que de conveniencia presentan un peso molecular medio de 5.000 a 200.000, y preferentemente de 10.000 a 100.000. Estos polimerizados tienen normalmente una viscosidad Brookfield de 500 a 20.000 centipoises (cp) a 20° C. Las polialquileniminas se derivan preferentemente de alquileniminas con 2 a 4 átomos de carbono. En concepto de alquileniminas son aptas en particular la etilenimina, la propilenimina, la 1,2-butilenimina y la 2,3-butilenimina. De todas las polialquileniminas se emplea con preferencia la polietilenimina. Tienen interés práctico especial las polietileniminas que presentan un peso molecular medio de 10.000 a 100.000, y especialmente de 30.000 a 40.000.

Asimismo pueden utilizarse como polímeros básicos acilables productos de reacción de halogenhidrí- nas o dihalogenhidrí- nas con alquilen- o polialquilen- poliaminas o -iminas, como por ejemplo los productos de reacción de epiclorohidrina con dietilentriamina, di- propilentriamina o trietilentetramina o respectivamente con polietilenimina. Productos de reacción básicos de esta índole están descritos, por ejemplo, en la DT-AS 1.010.736.

En calidad de polimerizados nitrogenados básicos acilables son aptas también las poliamidas básicas solubles que se preparan por condensación de ácidos policarboxílicos portadores de 2 a 10 átomos de carbono, de preferencia dos ácidos carboxílicos básicos (por ejem-

plo, ácido adípico), o sus derivados funcionales (por ejemplo, ésteres, amidas o anhídridos) con poliaminas, es especial polialquilenpoliaminas, como se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.882.185.

5. Tienen también interés práctico especial como polimerizados básicos acilables las poliamidopoli-
liaminas que se obtienen por reacción de ácidos grasos
polimerizados (de preferencia, dimerizados hasta trimeri-
zados) con poliaminas, de conveniencia en relación tal
10. que la resina poliamídica resultante tenga un índice
amínico en la escala de unos 200 a 650 mg de hidróxido
potásico por gramo de poliamidopoliamina.

- En calidad de poliaminas que pueden emplearse
para la preparación de las poliamidas básicas es posible
15. usar poliaminas aromáticas o en especial poliaminas ali-
fáticas, las cuales pueden contener igualmente estruc-
turas heterocíclicas, como por ejemplo las imidazolinas.
En el caso de las poliaminas alifáticas se trata prefe-
rentemente de alquilenpoliaminas con un total de 2 a 8
20. átomos de carbono y 2 a 5 grupos amínicos.

- Los ácidos grasos poliméricos que se hallan
presentes con ventaja en tales poliamidas se obtienen
por polimerización de uno o varios ácidos alifáticos o
aromáticoalifáticos insaturados de cadena larga o de
25. sus ésteres u otros derivados que sean fácilmente conver-
tibles en el ácido. Ejemplos adecuados de tales ácidos
grasos poliméricos se describen en las patentes británi-
cas 878.985 y 841.554.

De preferencia las poliamidopoliaminas se preparan a partir de polialquilenpoliaminas y ácidos grasos dímeros hasta trímeros alifáticos, etilénicamente insaturados, que se derivan de ácidos monocarboxílicos con 16 a 22 átomos de carbono. Estos ácidos monocarboxílicos son ácidos grasos con un enlace etilénicamente insaturado a lo menos, pero de preferencia con 2 a 5. Representantes de esta clase de ácidos son, por ejemplo, el ácido oleico, el ácido hiragónico, el ácido eleosteárico, el ácido lícnico, el ácido araquidónico, el ácido clupanodónico y en particular el ácido linólico y el linolénico. Estos ácidos grasos pueden obtenerse a partir de aceites naturales, en los que aparecen sobre todo en forma de glicéridos.

15. Especialmente aptos son los ácidos linólicos o linolénicos dimerizados hasta trimerizados. Los productos técnicos de estos ácidos contienen normalmente de 75 a 95 % en peso de ácido dímero, 4 a 22 % en peso de ácido trímero y 1 a 3 % en peso de ácido monómero.

20. Un representante típico de las poliamidopoliaminas se obtiene a partir de ácido linólico/ácido linolénico polimerizado y trietilentríamina y presenta un índice amínico de 350 a 400 mg de KOH/g.

25. Otras resinas poliamídicas básicas acilables que cabe utilizar de acuerdo con el invento son, por ejemplo, los productos obtenidos por reacción de halohidríns (por ejemplo, epíclorohidrina) con aminopoliamidas a base

de polialquilenaminas y ácidos dicarboxílicos alifáticos de 2 a 10 átomos de carbono, como los que se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana 3.311.594.

5. También las poliamidas básicas obtenidas por polimerización de condensación a temperaturas altas a partir de una mezcla reaccional que contiene ácidos grasos poliméricos (preparados según las patentes británicas n° 878.985 y n° 841.544), ácidos grasos monoméricos y polialquilenpoliaminas inferiores pueden emplearse como
10. componente 2) en el invento aquí expuesto.

En calidad de componente 3) pueden entrar en cuenta compuestos monoméricos o poliméricos que tengan propiedades reticulantes y puedan establecer tanto con el material polisacaridado 1) como con el compuesto polimérico básico 2), o con ambos, un enlace químico.
15. Estos compuestos portadores de dos grupos funcionales a lo menos deben su reactividad a un enlace múltiple adicionable, a un grupo epoxídico, a un grupo aciridínico o a un substituyente disociable como amina terciaria o preferentemente como anión, que también pueden presentarse en combinación. En concepto de enlace múltiple
20. adicionable contienen, por ejemplo, la agrupación $-\text{CO}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}$, $-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ o $-\text{SO}_2-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}$ o también el grupo de isocianato o de isotiocianato. En concepto de grupos disociables el
25. componente 3) puede presentar grupos de amonio cuaternarios que se disocian como aminas terciarias, como por ejemplo el grupo de trimetilamonio o piridinio, o también grupos de sulfonio. Como grupo reactivo preferido el com-

- ponente 3) contiene sin embargo substituyentes con un radical disociable como anión, de preferencia con átomos de halógeno móviles. Tales radicales disociables como anión deben su movilidad, por ejemplo, a la influencia de grupos electrófilos, como el grupo -CO- o $\text{-SO}_2\text{-}$ en radicales alifáticos saturados. También pueden deber su movilidad a la influencia de un átomo de nitrógeno cuaternario, como en el grupo $\text{-N}^{\oplus}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ o en radicales aromáticos a la influencia de grupos electrófilos situados en posición ortho y para, por ejemplo grupos de nitro, hidrocarbonosulfonilo o hidrocarbonocarbonilo, o asimismo al enlace a un átomo de carbono cíclico que sea vecino a un átomo de nitrógeno cíclico terciario, como en los radicales de halotriacina o halopirimidina.

15. Se han revelado sumamente ventajosos como componente 3) los haluros de imida de ácido carbónico cíclicos y sobre todo los compuestos de halodi- o halotri-acina que contienen a lo menos dos substituyentes móviles.

20. Los haluros de imida de ácido carbónico cíclicos empleados aquí como componente 3) son ventajosamente:

- a) Compuestos s-triacínicos con dos átomos de halógeno, a lo menos, ligados a átomos de carbono, como, por ejemplo, cloruro de triclanógeno, fluoruro de triclanógeno, bromuro de triclanógeno y asimismo productos de condensación primarios a base de cloruro, fluoruro o respectivamente bromuro de triclanógeno

con, por ejemplo, agua, amoníaco, aminas, alcoholes, alquilmercaptanos, fenoles o tiofenoles;

5. b) pirimidinas con dos átomos de halógeno reactivos a lo menos, como la 2,4,6-tricloro-, 2,4,6-trifluoro- o 2,4,6-tribromo-pirimidina, que pueden estar substituidas todavía en posición 5, por ejemplo por un grupo de alquilo, alquenoilo, fenilo, carboxilo, ciano, nítro, clorometilo, clorovinilo, carboalcoxilo, carboximetilo, alquilsulfonilo, carbonamido o sulfonamido; pero preferentemente por halógeno, como, por ejemplo, cloro, bromo o flúor. Halopirimidinas sumamente aptas son la 2,4,6-tricloro- y la 2,4,5,6-tetracloropirimidina;
10. c) haluros de ácido halogenpirimidincarboxílico, como, por ejemplo, el cloruro de ácido dicloropirimidin-5- o -6-carboxílico;
15. d) los haluros de ácido 2,3-dihalogen-quinoxalin-, -quinazolin- o -ftalacin-carboxílico o -sulfónico, como el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico o -6-sulfónico, el cloruro de ácido 2,6-dicloroquinazolin-6- o -7-carboxílico y el cloruro o bromuro de ácido 1,4-dicloroftalacin-6-carboxílico;
20. e) los haluros de ácido 2-halogen-benzo-tiazol- y respectivamente -oxazol-carboxílico o -sulfónico, como el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol- y respectivamente -oxazol-5- o -6-carboxílico o -5- o -6-sulfónico;
- 25.

f) los haluros de halogen-6-piridazonil-1-alcanofilo o -1-benzofilo, como, por ejemplo, el cloruro de 4,5-dicloro-6-piridazonil-1-propionilo y respectivamente -1-benzofilo,

5. Otros compuestos portadores a lo menos de dos substituyentes reactivos que pueden utilizarse como componente 3) son, por ejemplo:

10. g) anhídridos o haluros de ácidos mono- o di-carboxílicos alifáticos, α, β -insaturados, preferentemente con 3 a 5 átomos de carbono, como el anhídrido maleico, el cloruro de ácido acrílico, el cloruro de ácido metacrílico y el cloruro de ácido propiólico;

15. h) anhídridos o haluros de ácidos mono- o di-carboxílicos alifáticos, preferentemente con 3 a 10 átomos de carbono, o ácidos carboxílicos aromáticos, portadores de átomos de halógeno móviles, como, por ejemplo, el cloruro de cloroacetilo, el cloruro de ácido β -cloropropiónico, el cloruro de ácido α, β -dibromopropiónico, el cloruro de ácido α -cloro- o β -cloro-acrílico, el 20. anhídrido cloromaleico, el cloruro de ácido β -clorocrotónico y respectivamente haluros de ácido fluoronitro- o cloro-nitro-benzoico o -sulfónico en los que el átomo de flúor o el de cloro se hallan en posición ortho y/o para respecto al grupo nítro;

25. i) N-metilolamidas de ácido carboxílico o derivados funcionales reactivos de estos compuestos metilólicos. En calidad de N-metilolamidas de ácido carboxí-

- lico entran en cuenta sobre todo la N-metilol-cloroacetamida, la N-metilol-bromoacetamida, la N-metilol- α,β -dicloro- o -bromo-propionamida, la N-metilol-acrilamida y la N-metilol- α -cloro- o - α -bromo-acrilamida. En calidad de derivados reactivos de las
5. N-metilolamidas de ácido carboxílico entran en cuenta, por ejemplo, las N-clorometil- o N-bromometil-amidas respectivas;
10. j) N-metilolureas o N-metilolmelamínas, eventualmente eterificadas, como, por ejemplo, la N,N-dimetilolurea, el éter dimetílico de N,N'-dimetilolurea, la N,N'-dimetilol-etilen- o -propilen-urea, la 4,5-dihidroxi-N,N'-dimetilol-etilenurea o su éter dimetílico y respectivamente la di-bis-hexametilolmelamina,
15. el éter dimetílico de trimetilolmelamina, el éter di-bis-trimetílico de pentametilolmelamina y el éter penta- o hexa-metílico de hexametilolmelamina;
20. k) productos de condensación de diarilalcanos, portadores de un grupo de hidroxilo fenólico a lo menos, con halohidríns; por ejemplo, el diepóxido a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorohidrina, así como también el éter triglicídico de glicerina.

25. El componente 4) necesario para la síntesis de los materiales de adsorción polisacarídicos conformes a este invento sirve para la formación del grupo aminoácido quelatógono. Para este fin es conveniente hacer reaccionar primeramente el componente polimérico básico

2) con el componente 4) portador de grupos carboxílicos. En el caso del componente 4) se trata convenientemente de ácidos carboxílicos alifáticos o aralifáticos o sus sales alcalinometálicas que presentan átomos de halógeno móviles o enlaces múltiples adicionales, especialmente enlaces dobles de C-C. En concepto de átomos de halógeno móviles entran en cuenta, por ejemplo, bromo, flúor o, de preferencia, cloro, que deben su movilidad, por ejemplo, al enlace a átomos de carbono α o β de los ácidos carboxílicos.

Acidos carboxílicos apropiados que presentan átomos de halógeno móviles son los ácidos haloacéticos, que eventualmente están substituídos en posición α por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxil-alquilo inferior, alcoxilo inferior-alquilo inferior, alquiltio inferior-alquilo inferior, carboxil-alquilo inferior, fenilo o bencilo. El radical de ácido aparece preferentemente en forma de sal; por ejemplo, como sal de metal alcalino, como la sal sódica o la potásica.

Ejemplos de ácidos halocarboxílicos que entran en consideración son el ácido cloroacético, el ácido bromoacético, el ácido α -cloropropiónico, el ácido β -cloro- o β -bromo-propiónico, el ácido α -cloro- β -hidroxipropiónico, el ácido clorosuccínico, el ácido α -fenil- α -cloro- o α -bromo-acético, el ácido β -bromo- β -fenil-propiónico o el ácido α -cloro- β -metiltio-propiónico, así como también el ácido α - o β -cloro- o -bromo-acrílico, el ácido α, β -dicloro- o -dibromo-acrílico, el ácido

- α, β - o γ -cloro- o -bromo-crotónico, el ácido α, β -diclorocrotónico y el ácido cloro- o bromo-maleico o -fumárico. Se prefiere especialmente el ácido cloroacético. En concepto de enlace múltiple adicional entra en cuenta, por ejemplo, el enlace doble o triple de C-C situado en posición vecina al grupo carboxílico. Ejemplos de ácidos carboxílicos adicionales son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido propiónico, el ácido maleico o el ácido fumárico.
- 5.
10. Substituyentes móviles en el componente 4) pueden ser también grupos OH, así como sus formas eterificadas o esterificadas.

- Alquilo inferior y alcoxilo inferior denotan normalmente en la definición de los radicales de los componentes 3) y 4) que entran en cuenta para la modificación de los materiales polisacaridados grupos que presentan de 1 a 5, y especialmente de 1 a 3, átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo. Halógeno en combinación con todos los substituyentes anteriores significa, por ejemplo, flúor, bromo o, de preferencia, cloro.
- 15.
- 20.

- Los materiales de adsorción polisacaridados preferidos se pueden preparar por reacción de materiales de celulosa con un condensado a base de una polietilénimina de peso molecular medio 10.000 a 100.000, y especialmente
- 25.

α , en particular el ácido cloroacético, y ulterior condensación consecutiva con un compuesto de halogen-di- o -tri-acina portador de dos substituyentes móviles a lo menos, en especial el cloruro de triclorógeno.

5. Las condiciones de reacción para la síntesis de los materiales de adsorción conformes a este invento deben elegirse, según el orden de sucesión de las materias de partida empleadas, de manera que no se produzca un cambio prematuro de substituyentes móviles ni por causa
10. de índices de pH del medio reaccional demasiado altos ni por causa de temperaturas demasiado altas. Por lo tanto se actúa preferentemente en medio acuoso fuertemente diluido, en las condiciones de temperatura y de pH más conservadoras que sea posible, o sea, según la esta-
15. bilidad y la reactividad de los componentes 3) y 4), a temperaturas de 0 a 80° C y con índices de pH de 3 a 8, preferentemente en presencia de agentes amortiguadores del ácido mineral, como, por ejemplo, acetato sódico, carbonato sódico o hidróxido sódico. Las reacciones
20. pueden efectuarse, según las propiedades de los componentes, en solución o en dispersión fina, por ejemplo como suspensiones o emulsiones, eventualmente con auxilio de disolventes orgánicos inertes fáciles de excluir, como las cetonas alifáticas inferiores.

25. El material de adsorción polisacaridado conforme a este invento es apto sobre todo para eliminar o captar iones de metales pesados, para lo cual la efica-

5. cia del nuevo agente de adsorción es notablemente más alta que la que se consigue con los agentes de adsorción tradicionales. Por medio del agente de adsorción de este invento puede reducirse el contenido de metal en las aguas residuales a cantidades prácticamente despreciables, de 2,5 ppm, y en muchos casos hasta de 0,1 ppm, por lo que las aguas residuales tratadas con él pueden considerarse como exentas de metales pesados.

10. A las aguas residuales tratables con los materiales de adsorción de este invento pertenecen diversas aguas residuales de la industria que contienen iones de metales con un potencial normal mayor generalmente de -1,5 V, y preferentemente de -1,0 a +0,85 V, a 25° C. Iones metálicos de esta índole son, por ejemplo, 15. Cd^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Sn^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Ag^+ , Fe^{+++} , Cr^{+++} y Co^{+++} .

La exclusión de los iones metálicos se efectúa convenientemente a temperatura de 10 a 100° C.

20. Pero de preferencia se actúa entre 20 y 70° C. Si se quiere, la purificación de las aguas residuales puede efectuarse también bajo presión o en vacío. El pH de las aguas residuales puede variar dentro de amplios límites; por ejemplo, entre 2 y 12. Sin embargo, correcciones del pH, por ejemplo hasta un índice de 2 a 9, y 25. especialmente de 3 a 6, pueden, según la naturaleza del material de polisacárido modificado que se emplee como agente de adsorción, facilitar o acelerar el proceso de depuración.

El tratamiento de las aguas residuales puede efectuarse en discontinuo, en semicontinuo o en continuo. En principio son aptas en el sentido del invento las modalidades siguientes de realización:

5. a) el método llamado "de agitación", en el que el agua que se ha de purificar se agita en un receptáculo, o una serie de receptáculos, con el material de polisacárido y luego se separa de éste;
10. b) el método llamado "del lecho fluente", en el que el material de polisacárido es mantenido en estado de suspensión o cernimiento por la corriente del líquido que se ha de purificar;
15. c) el método llamado "del lecho sólido", en el que el líquido que se ha de purificar se hace pasar por un material de polisacárido dispuesto a modo de filtro.

Si de estas tres variantes de procedimiento se elige el método del lecho sólido, c), son aptas sobre todo las tres modalidades de equipo siguientes:

20. 1. El aparato de tratamiento (por ejemplo, el equipo tintóreo) está unido firmemente con el dispositivo del absorbedor.
2. El dispositivo del absorbedor es móvil y puede, según convenga, ser conectado a cada instalación de tratamiento.
- 25.

3. Las aguas residuales procedentes de los baños de tratamiento se reúnen en un depósito adecuado y de ahí se pasan juntas por el material de celulosa.

5. La cantidad de los materiales de adsorción empleados para la exclusión de los iones metálicos puede variar en amplia escala según la naturaleza de los iones metálicos que se hayan de separar. Mediante la elección apropiada del material de polisacárido, puede extraerse de las aguas residuales hasta 95-100 % de los iones metálicos. En los casos en que no se logre una eliminación completa de los iones metálicos por un solo tratamiento de las aguas residuales con el material de adsorción, se recomienda repetir la operación de purificación.

10. En los ejemplos que siguen, los porcentajes son siempre porcentajes en peso.

Ejemplo 1

15. Se exprime hasta obtener una masa con 32,9 % de contenido de materia seca pulpa de celulosa sulfúrica de pino, blanqueada (grado de multuración Schopper-Riegler, 18-20). Se introducen en 2 litros de agua 152 g de dicho material celulósico y se agita durante 30 minutos. Luego se agitan en la suspensión durante 1 hora 28,15 g de un producto de condensación a base de una polietilénimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido monocloroacético (relación de nitrógeno:cloro, 3:1). A

5. continuación se vierten 35,7 g de cloruro de tricloro-
geno disueltos en 200 cc de acetona, en el curso de 10
minutos, y se mantiene luego la mezcla durante 18 horas
a un pH de 1 y, después de la adición de solución 1 N
de hidróxido sódico, durante 3 horas a pH de 10. Se
separa el producto por filtración y se le lava a fondo.
Se obtienen 330 g de un material de adsorción con un
contenido de materia seca de 29 %. El contenido de
nitrógeno es de 10,0 %.

10.

Ejemplo 2

Se introducen en 8 litros de agua 608 g
de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada,
con un contenido de materia seca de 32,9 % y se agita
por 30 minutos. A continuación se agitan en la disper-
sión durante una hora 55,34 g de un producto de conden-
sación a base de una polietilénmina de peso molecular
medio 30.000 a 40.000 y ácido monocloroacético (relación
de nitrógeno básico:cloro, 3:2). Luego se vierten en el
curso de 10 minutos 71,4 g de cloruro de tricloro-
20. disueltos en 300 cc de acetona y se mantiene la mezcla
durante 18 horas a pH de 1 y, después de la adición de
solución 1 N de hidróxido sódico, durante 3 horas a pH
de 10. Se separa el producto por filtración y se le
lava a fondo. Se obtienen 1051 g de un agente de adsor-
25. ción con un contenido de materia seca de 21,6 %. El con-
tenido de nitrógeno es de 2,08 %.

Ejemplo 3

- Se depositan en 1,5 litros de agua 139,2 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, con un contenido de materia seca de 35,9 % y se agita durante
5. 30 minutos. A continuación se remueven en la suspensión durante 30 minutos 50,12 g de un producto de condensación a base de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido β -cloropropiónico (relación de nitrógeno básico : cloro, 5:3) disueltos en 500 cc de
10. agua. Se instilan luego en el curso de 10 minutos y con buena agitación 42,9 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 400 cc de acetona y se mantiene la mezcla durante 17 horas a pH de 1 aproximadamente y, después de añadir
15. solución 4 N de hidróxido sódico, durante 5 horas a pH de 8,5 a 9,5. Se separa el producto por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 474,9 g de un agente de adsorción con un contenido de materia seca de 18,27 % y un contenido de nitrógeno de 12,32 %.

Ejemplo 4

20. Se depositan en 1,5 litros de agua 139,2 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, con un contenido de materia seca de 35,9 % y se agita durante 30 minutos. A continuación se deslían en la suspensión, por agitación durante 30 minutos, 47,0 g de un producto
25. de condensación a base de una polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido α -fenil- α -bromo-

- acético (relación de nitrógeno básico : cloro, 1:0,6) disueltos en 427,5 cc de agua. Luego se dejan instilar durante 10 minutos, con buena agitación, 42,9 g de cloruro de tricloroetano disueltos en 400 cc de acetona y seguidamente se mantiene la mezcla durante 15 horas a pH de 1-2 y, después de añadir solución 4 N de hidróxido sódico, durante 5 horas a pH de 9-10. Se separa el producto por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 514 g de un agente de adsorción con un contenido de materia seca de 22,5 % y un contenido de nitrógeno de 11,7 %.

Ejemplo 5

- Se depositan en 400 cc de agua 25,6 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, con un contenido de materia seca de 35,9 % y se agita por 30 minutos. Luego se deslien en la suspensión, por agitación durante 30 minutos, 19,0 g de un producto de condensación a base de polietilenoimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido monoclorosuccínico (relación de nitrógeno básico : cloro, 1:1,09) disueltos en 252 cc de agua. A continuación se vierten 7,89 g de cloruro de tricloroetano disueltos en 100 cc de acetona, en el curso de 10 minutos, y se mantiene seguidamente la mezcla durante 7 horas a pH de 2,0 y, después de añadirle solución 4 N de hidróxido sódico, durante 7 horas a pH de 9,5-10. Se separa el producto por filtración, se le lava a fondo y se le seca. Se obtienen 19,6 g de un agente de adsorción seco con un contenido de nitrógeno de 8,9 %.

Ejemplo 6

Se depositan en 1,9 litros de agua 161,9 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, con un contenido de materia seca de 30,9 % y se agita por 30 minutos. A continuación se deslifen en la suspensión, por agitación durante 30 minutos, 6,06 g de una polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 disueltos en 100 cc de agua. Luego se dejan instilar durante 10 minutos 7,36 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 50 cc de acetona y seguidamente se mantiene la mezcla, a temperatura de 80° C y después de añadir solución 1 N de hidróxido sódico, a pH de 8 durante 6 1/2 horas. Se enfría el producto, se le separa por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 214 g de un agente de adsorción con un contenido de materia seca de 27,7 % y un contenido de nitrógeno de 5,9 %.

Ejemplo 7

Se depositan en 1,9 litros de agua 161,9 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, con un contenido de materia seca de 30,9 % y se agita por 30 minutos. A continuación se deslifen en la suspensión, por agitación durante 30 minutos, 6,06 g de una polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 disueltos en 100 cc de agua. Se vierten luego en el curso de 10 minutos 6,36 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 50 cc de acetona y se mantiene seguidamente la mezcla

5. durante 20 horas a pH de 1 y, después de la adición de solución 1 N de hidróxido sódico, durante 3 horas a pH de 10. Se separa el producto por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 216 g de un agente de adsorción con un contenido de materia seca de 27,8 % y un contenido de nitrógeno de 6,26 %.

Ejemplo 8

10. Agitando y a la temperatura del ambiente se añade a una suspensión de 36 g de fibras de madera disgregada termomecánicamente en 3 litros de agua una solución de 28,6 g de un producto de condensación a base de polietilénmina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y sal sódica de ácido monocloroacético (relación de nitrógeno : cloro, 3:2) en 156 cc de agua. Luego se
15. instilan en 1 3/4 horas 42,8 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 240 cc de acetona y se mantiene la mezcla durante 18 horas a pH de 1 y, después de la adición de 247 cc de solución 4 N de hidróxido sódico, durante 1 1/2 horas a pH de 9. Se separa el producto
20. por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 335 g de un material de adsorción de color pardo, con un contenido de materia seca de 33,8 % y un contenido de nitrógeno de 1,56 %.

Ejemplo 9

25. En una suspensión de 50 g de pulpa de celulosa sulfitica de pino, blanqueada, en 8 litros de agua

- se instilan durante 60 minutos, a la temperatura del ambiente, 34,16 g de un producto de condensación de una poliamidopoliamina, hecha a partir de ácido linólico-linolénico polimerizado y trietilentetramina y
5. que tiene un índice amínico de 350 a 400 mg de KOH/g, y sal sódica de ácido monocloroacético (relación de nitrógeno básico : cloro, 3:2). Luego se vierten en la suspensión 35,7 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 200 cc de acetona, en el curso de 10 minutos, se
10. aumenta la temperatura hasta 50° C, se ajusta el pH a 9 por medio de 182 cc de una solución 4 N de hidróxido sódico y se le mantiene constante durante 21 horas. A continuación se separa el producto por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 221,4 g de un material de
15. adsorción con un contenido de materia seca de 23 % y un contenido de nitrógeno de 0,2 %.

Ejemplo 10

- a) Bajo nitrógeno y con agitación se calientan a 160° C 202 g de éster dietílico de ácido adípico y 267
20. g de tetraetilenpentamina. Después de un tiempo de reacción de 18 horas se obtienen 372 g de una masa polimérica parda y viscosa. Se enfría el polimerizado hasta 25° C, se le diluye con 600 cc de agua y se le trata a temperatura de 80° C con 46,7 g de ácido cloroacético, sal
25. sódica. Se mantiene luego durante 5 horas el pH a 9 por medio de 45 cc de una solución 4 N de hidróxido sódico, se enfría el producto hasta 25° C y se ajusta el pH a 7 por medio de 125 cc de ácido sulfúrico 10 N. Se obtienen 1258 g de una solución parda.

b) En una suspensión de 34,8 g de pulpa de celulosa sulfitica de pino, blanqueada, en 700 cc de agua se vierten en 35 minutos 643 cc del polimerizado preparado según a). Agitando, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 16,6 g de cloruro de tricloroetano disueltos en 95 cc de acetona. Se sigue agitando luego la suspensión durante 18 horas, a 28° C y con pH de 3. A continuación se ajusta el pH a 9 por medio de 198 cc de una solución 4 N de hidróxido sódico y se le mantiene constante durante 7 horas. Luego se separa el producto por filtración y se le lava a fondo con 5 litros de agua. Se obtienen 123,7 g de un material de adsorción con un contenido de materia seca de 28,9 %.

Ejemplo 11

En una suspensión de 34,8 g de pulpa de celulosa sulfitica de pino, blanqueada, en 600 cc de agua se instilan a 25° C y en el curso de 90 minutos 27,4 g de un producto a base de polietilenoimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido crotonico (relación de nitrógeno básico : enlace doble, 3:2) disueltos en 191 cc de agua. Luego se vierten en ella 16,6 g de cloruro de tricloroetano disueltos en 100 cc de acetona, en el curso de 2 1/2 horas, y se agita durante 20 horas. Por adición de 46 cc de una solución 4 N de hidróxido sódico se mantiene seguidamente la mezcla reaccional a pH 9 durante 5 horas, se separa el producto por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 201,8 g de un material de adsorción con un contenido de materia seca de 27,3 % y un contenido de nitrógeno de 11,05 %.

Ejemplo 12

5. En una suspensión de 34,8 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, en 600 cc de agua se instilan a 25° C y en el curso de 90 minutos 32,5 g de un producto de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido maleico (relación de nitrógeno básico : enlace doble, 3:2) disueltos en 347 cc de agua. Se vierten luego en ella 16,6 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 100 cc de acetona y
10. se agita la mezcla durante 20 horas. A continuación se mantiene la mezcla reaccional a pH 9 durante 5 horas por adición de 19 cc de una solución 10 N de hidróxido sódico, se separa el producto por filtración y se le lava a fondo.
15. Se obtienen 199,3 g de un material de adsorción con un contenido de materia seca de 29,1 % y un contenido de nitrógeno de 10,3 %.

Ejemplo 13

20. a) A 22,05 g de un producto de condensación a base de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y sal sódica de ácido monocloroacético (relación de nitrógeno básico : cloro, 3:2) disueltos en 123 cc de agua se añaden 16,2 g de N,N'-dimetilolurea disueltos en 350 cc de agua. A continuación se agregan 2,5 g de nitrato
25. de zinc, hexahidrato, y se ajusta la solución a pH 3 por medio de 30 cc de ácido clorhídrico 2 N.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,16 g de papel de filtro (peso superficial: 100 g/m²) de manera que se absorban 18,45 g de la solución ácida. Se seca a 105° C durante 10 minutos el papel impregnado y se le trata a 165° C durante 1 1/2 minutos. Luego se le lava con agua y se le seca. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,85 %.

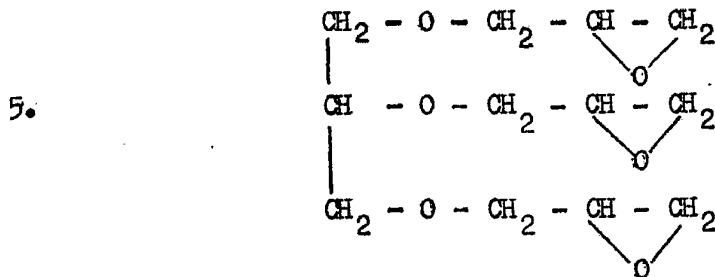
Ejemplo 14

a) Se trata con 17,5 g de éter hexametilico de hexametilolmelamina disueltos en 50 cc de acetona una solución de 22,05 g de un producto de condensación a base de una polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y sal sódica de ácido monocloroacético (relación de nitrógeno básico : cloro, 3:2) en 123 cc de agua. Se añaden luego 2,5 g de nitrato de zinc, hexahidrato, y se ajusta la solución a pH 3 por medio de 36 cc de ácido clorhídrico 2 N.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 11,38 g de papel de filtro (peso superficial: 100 g/m²) de manera que el papel absorba 18,47 g de la solución ácida. Se seca a 105° C durante 10 minutos el papel impregnado y luego se le trata a 165° C durante 1 1/2 minutos. Se lava el papel con agua y se le seca. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,82 %.

Ejemplo 15

a) Se trata con 14,3 g de un compuesto de la fórmula



10. una solución de 22,1 g de un producto de condensación a base de una polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y sal sódica de ácido monocloroacético (relación de nitrógeno básico : cloro, 3:2) en 200 cc de agua y se la ajusta a pH 10 por medio de solución 5 N de hidróxido sódico.

15. b) Con la solución alcalina preparada según a) se empapan 11,42 g de papel de filtro (peso superficial: 100 g/m²) de modo que el papel absorba 21,34 g de la solución. Se seca a 60° C durante 25 minutos el papel impregnado y se le trata a 165° C durante 5 minutos. Luego se le lava con agua y se le seca. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,54 %.

20.

Ejemplo 16

25. En una suspensión de 34,8 g de pulpa de celulosa sulfitica de pino, blanqueada, en 600 cc de

5. agua se instila en el curso de una hora una solución de 22,05 g de un producto de condensación a base de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y sal sódica de ácido monocloroacético (relación de nitrógeno básico : cloro, 3:2) en 123 cc de agua. Se añaden luego 20 g de un producto de adición de hidrosulfito sódico a diisocianato de toluileno y se mantiene a 93° c y con pH de 9 durante 15 horas la suspensión obtenida. A continuación se enfría el producto, se le separa por filtración y se le lava a fondo. Se obtienen 10. 120 g de un material de adsorción blanco con un contenido de materia seca de 32,2 %. El contenido de nitrógeno de una muestra desecada es de 2,11 %.

Ejemplo 17

15. Se tratan con una solución acuosa, ajustada a pH 10, de un producto de condensación a base de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y sal sódica de ácido cloroacético (relación de nitrógeno básico : cloro, 3:2) 44,4 g de papel de filtro (peso superficial: 100 g/m²) de manera que el incremento de peso del papel de filtro secado al aire sea de 49,2 g. 20. Se aplican luego al papel por pulverización 25 g de una solución acuosa al 10 % de divinilsulfona, calentada a 40° C. Después de secar, se trata el papel durante 5 25. minutos todavía a temperatura de 150 a 165° C. Este papel, una vez lavado con agua y secado, presenta un contenido de nitrógeno de 2,7 %.

Ejemplo 18

- A una suspensión de 34,8 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, en 2 litros de agua se añaden con agitación 11,6 g de polietilimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000. Se instala luego en ella con buena agitación 20,97 g de ácido cloroacético, sal sódica, disueltos en 100 cc de agua, y se sigue agitando durante 4 horas. A continuación se ajusta la mezcla a pH de 3,5 a 9 mediante una solución 5 N de hidróxido sódico y se la deja durante 2 horas a pH 9. Se separa el producto por filtración y se le lava a fondo con 2,5 litros de agua. Se obtienen 305 g de un material de adsorción con un contenido de materia seca de 18,9 %. El contenido de nitrógeno del material seco es de 11,4 %.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 19

- Se calientan a 80° C 11,6 g de polietilimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 disueltos en 500 cc de agua y 21 g de ácido cloroacético, sal sódica, disueltos en 100 cc de agua y se mantiene la mezcla durante 2 horas a pH 9 por medio de una solución 5 N de hidróxido sódico. Se enfría luego la solución hasta 25° C, se instala en ella en el curso de 30 minutos una solución de 16,6 g de cloruro de triclorógeno en 100 cc de agua y se sigue agitando por 30 minutos más. A continuación se ajusta la mezcla por medio de una solu-
- 20.
- 25.

- ción 5 N de hidróxido sódico a pH 9,6 y se la mantiene a este nivel durante 1 1/2 horas. Se añaden a esta suspensión 110,7 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, con un contenido de materia seca de 31,5 % y suspendida en 2 litros de agua, y se sigue agitando la nueva suspensión a pH de 9,6. Luego se separa por filtración el producto obtenido y se le lava a fondo con 6 litros de agua. Se obtienen 216,6 g de un material de adsorción con un contenido de materia seca de 23,7 % y un contenido de nitrógeno de 7,63 %.
- 5.
- 10.

Ejemplo 20

- a) Se calientan a 80° C 11,6 g de polietilenoimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 disueltos en 500 cc de agua y 21 g de ácido cloroacético, sal sódica, disueltos en 100 cc de agua y se mantiene la mezcla a pH 9 durante 2 horas por medio de una solución 5 N de hidróxido sódico. Luego se enfría la solución hasta 25° C.
- 15.
- b) En una suspensión de 110,7 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada y con un contenido de materia seca de 31,5 %, en 2 litros de agua se instala con agitación, en el curso de 15 minutos, una solución de 16,6 g de cloruro de triclorógeno en 100 cc de acetona y se sigue agitando durante 30 minutos.
- 20.
- Se añade luego en 5 minutos a la suspensión obtenida según b) el producto de condensación obtenido según a), se agita esta mezcla durante 30 minutos, a pH
- 25.

- 2,5, y luego se la mantiene durante 2 1/2 horas a pH 9 por medio de una solución 5 N de hidróxido sódico. Se separa por filtración el producto y se le lava a fondo con agua. Se obtienen 185 g de un material de adsorción con un contenido de materia seca de 26,22 % y un contenido de nitrógeno de 6,72 %.
- 5.

Ejemplo 21

- En una suspensión de 34,8 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada, en 2000 cc de agua se instilan en 23 minutos y con agitación 16,6 g de cloruro de triclorógeno disueltos en acetona. Luego se mantiene el pH a 9 durante 2 horas por medio de una solución 5 N de hidróxido sódico. A continuación se instilan en 30 minutos 11,6 g de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 disueltos en 500 cc de agua y se continúa agitando durante 2 horas. Seguidamente se añaden 21,84 g de ácido cloroacético, sal sódica, disueltos en 100 cc de agua y se vuelve a mantener el pH a 9 por medio de solución 5 N de hidróxido sódico, durante 20 horas. Se separa por filtración el producto y se le lava con agua. Se obtienen 165,6 g de un material de adsorción blanco, con un contenido de materia seca de 27,2 %.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 22

- En una solución de 11,6 g de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 en 500 cc de agua
- 25.

- se instilan a 25° C, en 2 minutos, 121,8 g de una solución al 18 % de ácido cloroacético, sal sódica. Se calienta a 80° C esta mezcla reaccional mientras se mantiene el pH a 9 por medio de una solución 5 N de hidróxido sódico, durante 2 horas. Después de enfriamiento hasta 25° C, se añade una suspensión en 2 litros de agua de 110,7 g de pulpa de celulosa sulfítica de pino, blanqueada y con un contenido de materia seca de 31,5 %, y se prosigue la agitación durante 30 minutos. Luego se instilan 16,6 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 100 cc de acetona, en el curso de 15 minutos, y se mantiene el pH a 9 durante 2 horas más por medio de una solución 5 N de hidróxido sódico. Se separa por filtración el producto y se le lava a fondo con 4 litros de agua. Se obtienen 213,6 g de un material de adsorción de color amarillo claro y con un contenido de materia seca de 20,5 %.

Ejemplo 23

- Se tratan con 20 g del material de celulosa preparado según el Ejemplo 1 que previamente se ha suspendido en agua 20 litros de aguas residuales de una tinción de algodón por recuperificación que contienen 45 ppm de Cu^{++} y vestigios de un colorante violado. Después de un período de contacto de 10 minutos en agitación, el filtrado que se obtiene después de la separación de las fases presenta tan sólo 1 ppm de Cu^{++} .

Ejemplo 24

Se deposita en un reactor agitador 1 litro de una solución de cobre que está ajustada a pH 3 y que contiene 50 mg de metal en forma disuelta. Se trata este líquido cada vez con 4 g de los materiales de celulosa modificados preparados según los ejemplos y en cada ensayo se toma, después de un tiempo de adsorción de 60 minutos, una muestra que se filtra en un filtro de pliegues, para averiguar la concentración de metal en los filtrados, la cual está indicada en la Tabla 1.

Tabla 1

	Adsorbente preparado según el Ejemplo.....	Concentraciones de cobre residual, en mg/litro, al cabo de 60 minutos
15.	1	1,5
	2	0,25
	3	16
	4	15
20.	5	11
	8	8,3
	9	24
	12	22
	16	21
25.	17	24
	19	0,2
	20	0,3
	21	0,3
	22	0,2

Ejemplo 25

Se deposita en un reactor agitador 1 litro de una solución de mercurio que está ajustada a pH 3 y que contiene 50 mg de mercurio en forma disuelta. Se trata este líquido con 5 g cada vez de los materiales de celulosa modificados preparados según los ejemplos y en cada ensayo se toma, después de un período de adsorción de 60 minutos, una muestra que se filtra en un filtro de pliegues, para averiguar la concentración de metal en los filtrados, la cual está indicada en la Tabla 2.

Tabla 2

Absorbente preparado según el Ejemplo.....	Concentración de mercurio residual, en mg/litro, al cabo de 60 minutos
15. 1	0,1
2	0,1
3	6
4	3,5
5	0,9
6	1,3
20. 7	1,2
8	0,7
11	0,7
12	3
13	1
14	20
25. 16	9
17	12
18	0,8
19	0,3
20	0,5
21	0,2
22	0,5

Ejemplo 26

Se deposita en un reactor agitador 1 litro de solución de plata que está ajustada a pH 3 y que contiene 50 mg de plata en forma disuelta. Se trata este líquido con 5 g cada vez de los materiales de celulosa modificados preparados según los ejemplos y en cada ensayo se toma, después de un período de adsorción de 60 minutos, una muestra que se filtra en un filtro de pliegues, para averiguar la concentración de plata en los filtrados, la cual está indicada en la Tabla 3.

Tabla 3

15.	Adsorbente preparado según el Ejemplo.....	Concentración de plata residual, en mg/litro, al cabo de 60 minutos
	1	6,9
	2	16,0
	3	0,1
	4	0,1
20.	5	0,1
	6	4,9
	7	0,4
	11	0,5
	12	0,1
25.	18	0,3
	19	0,1
	20	0,1
	21	23
	22	0,3

Ejemplo 27

Se trata con 3 g del material adsorbente de celulosa preparado según el Ejemplo 2, que previamente han sido suspendidos en agua, 1 litro de aguas residuales de una producción de ácido 2-hidroxiantracén-3-carboxílico que contiene 310 ppm de Zn^{++} en forma de complejo amoniacal y que presenta un pH de 9,4. Después de un período de contacto de 60 minutos, en agitación, el filtrado que se obtiene después de la separación de las fases presenta tan sólo 6 ppm de Zn^{++} .

Ejemplo 28

Se trata con 34 g del material adsorbente de celulosa preparado según el Ejemplo 2, que previamente han sido suspendidos en agua, 1 litro de aguas residuales de una producción de ácido 2-hidroxiantracén-3-carboxílico que contiene 1700 ppm de Zn^{++} en forma de complejo amoniacal y que presenta pH 6. Tras un período de contacto de 60 minutos, en agitación, el filtrado que se obtiene después de la separación de las fases presenta tan sólo 16 ppm de Zn^{++} .

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes luxemburguesas núms. 75.329 del 8-7-76 y 76.120 del 3.11.76.

REIVINDICACIONES

1.-Procedimiento para la preparación de un material de adsorción que contiene polisacáridos apto para eliminar de las aguas residuales los iones de metales pesados, caracterizado porque comprende combinar entre sí

- 5. 1) un material polisacaridado,
- 2) un polimerizado nitrogenado acilable, básico,
- 3) un compuesto reticulante que presenta a los menos dos substituyentes reactivos y que es distinto del componente 4)

10. y eventualmente

- 4) un ácido carboxílico alifático o aralifático que contiene substituyentes móviles o un enlace múltiple adicionable,

en cuya realización se hacen reaccionar entre sí los cuatro

- 15. componentes, u opcionalmente tres de ellos y homogeneizarse físicamente el producto de reacción formado con el cuarto componente, conduciéndose la reacción en cualquier orden de sucesión, cuyo tratamiento se lleva a cabo a temperaturas entre 0° y 80°C, en presencia de medios neutralizantes del ácido mineral hasta un valor de pH de 3 a 8.
- 20.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de su realización se hacen reaccionar entre sí los componentes 2) y 4), seleccionado el componente 2) entre los polímeros nitrogenados acilables, básicos, y siendo el componente 4) como se ha definido en la reivindicación 1, y el producto de la reacción se mezcla con el componente 1) para reticular la composición formada por reacción consecutiva con el componente reticulante 3).

- 25.
- 30. 3.-Procedimiento según la reivindicación 1,

5. caracterizado porque en una variante de su realización, se hace reaccionar con el componente 3) el condensado previamente obtenido por reacción entre los componentes 2) y 4), y después se procede a la condensación ulterior de este producto de reacción con el material polisacaridado 1).


10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en otra variante de su realización se hace reaccionar el componente 3) con el material polisacaridado 1) y el producto formado se hace reaccionar finalmente con el que resulta de la reacción a su vez entre los componentes 2) y 4).


15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por seleccionarse para su realización como material polisacaridado 1) material de celulosa.

15. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por seleccionarse para su realización como polimerizado básico acilable 2), un compuesto polimérico que presenta grupos amínicos primarios o secundarios.

20. 7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por seleccionarse, así mismo, como polimerizado básico acilable 2) una polialquilénimina de peso molecular medio 5.000 a 200.000, más preferentemente una polietilénimina de peso molecular medio 10.000 a 100.000.

25. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que también se selecciona para su realización como polimerizado básico acilable 2) una poliamidopoliamina a base de una poliamina y un ácido policarboxílico que presenta de 2 a 10 átomos de carbono, o un ácido graso polimérico.



9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en su realización porque también el polímero básico acilable 2) es una resina poliamínica formada previamente por reacción de epihalohidrina con una aminopoliamida hecha de polialquilenuaminas y ácidos dicarboxílicos alifáticos de 2 a 10 átomos de carbono.
5. 10. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en su realización por seleccionarse como componente 4) ácido haloacético, que eventualmente está substituído en posición α por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxi-alquilo inferior, alcoxilo inferior-alquilo inferior, alquilitio inferior-alquilo inferior, carboxialquilo inferior, fenilo o bencilo, y más especialmente, 4) es ácido cloroacético.
15. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en su realización porque se elige como componente 3) un haluro cíclico de imida de ácido carbónico.
20. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado en su realización porque también se elige como componente 3) un compuesto de halo-ditriacina o halo-triacina que contiene a lo menos dos substituyentes móviles, preferentemente un compuesto de s-triacina con dos átomos de halógeno, a lo menos, ligados a átomos de carbono, y especialmente el cloruro de triclanógeno.
25. 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque un caso preferente de realización se hacen reaccionar materiales de celulosa con un producto de condensación a base de una polietilenimina de
- 

5. peso molecular medio 10.000 a 100.000 y un ácido haloacético, eventualmente substituído en posición α por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxil-alquilo inferior, alcoxilo inferior-alquilo inferior, alquiltio inferior-alquilo inferior, carboxialquilo inferior, fenilo o bencilo, y ulteriormente se condensa el producto resultante con un compuesto de halodi- o halotriacina que contiene a lo menos dos substituyentes móviles.

10. 14. Procedimiento para la preparación de un material de adsorción que contiene polisacáricos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 Julio 1977

p.a.

P.P. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

