



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0807077-6 B1

(22) Data do Depósito: 04/01/2008

(45) Data de Concessão: 21/08/2018



* B R P I 0 8 0 7 0 7 7 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO PARA REDUZIR INCRUSTAÇÃO DE ALUMINOSILICATO EM UM PROCESSO INDUSTRIAL, E, MÉTODO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO CONTENDO ALUMINOSILICATO SOBRE EQUIPAMENTO USADO EM UM PROCESSO INDUSTRIAL

(51) Int.Cl.: C02F 5/10; C02F 5/12; C23F 14/02; C02F 103/28; C02F 101/10

(30) Prioridade Unionista: 05/02/2007 US 60/888106

(73) Titular(es): CYTEC TECHNOLOGY CORP.

(72) Inventor(es): HOWARD HEITNER

(85) Data do Início da Fase Nacional: 31/07/2009

“COMPOSIÇÃO PARA REDUZIR INCRUSTAÇÃO DE ALUMINOSILICATO EM UM PROCESSO INDUSTRIAL, E, MÉTODO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO CONTENDO ALUMINOSILICATO SOBRE EQUIPAMENTO USADO EM UM
5 PROCESSO INDUSTRIAL”

Sumário da invenção

A invenção descreve materiais e métodos para evitar ou inibir a formação de incrustação sobre, ou dentro de equipamento utilizado em processos industriais tendo correntes alcalinas de processo.

10

Fundamentos da invenção

O problema de incrustação em, e sobre equipamento de processo usado em processos industriais, e especialmente, naqueles processos que têm uma corrente de processo alcalina, é muito bem conhecido. A incrustação presente é um problema significativo e quando ela cresce sobre a
15 superfície do equipamento de processo provoca uma perda no coeficiente de transferência de calor. Assim sendo, poderá ser requerido mais calor a ser fornecido para o equipamento do evaporador nestes processos, resultando em um custo adicional.

20

Um exemplo de tal processo industrial tendo uma corrente de processo alcalina é o processo de recuperação de Kraft para a fabricação de papel que é conhecido há mais de 100 anos e é enfaticamente descrito em vários textos sobre o assunto (ver G.A. Smook "Handbook for Pulp and paper Technologists, 3rd Edition). Mais recentemente, o desenvolvimento de ciclos de circuito fechado em fábrica de papel kraft resultou em um aumento nos
25 problemas de incrustação do equipamento de processo devido à acumulação de alumínio e silício no sistema, conforme é descrito por P. N. Wannamaker and W. J. Frederick em "Application of solubility data to predicting the accumulation of aluminum and silicon in alkaline pulp mills", Minimum Effluent Mills Symposium, 1996, p. 303. Tem sido portanto uma necessidade

bem reconhecida apresentar-se um método e composições para inibir a formação de incrustações de aluminossilicato em fábricas de polpa kraft. A US 5409571 descreve o uso de terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico e ácido hipo-fosforoso como um inibidor de incrustação em fábricas de polpa kraft. Este tipo de polímero é mostrado como sendo efetivo contra incrustações de carbonato de cálcio mas não mostrou ser efetivo para incrustações de aluminossilicato.

As instalações de resíduos nucleares de alto nível (HLNW) processam resíduos sólidos e líquidos ricos em radioatividade para minimizarem o volume de resíduos e imobilizarem o material perigoso para estocagem a longo prazo. O tratamento dos HLNW é atualmente executado através de dois processos; um processo é executado sob condições aciduladas e um sob condições alcalinas. Nas condições de processamento alcalino, o crescimento de incrustação por aluminossilicato de sódio é um problema significativo durante o estágio de pré-tratamento, antes da vitrificação do resíduo.

Dentro da instalação de pré-tratamento, o resíduo é evaporado, filtrado, submetido a troca de íons e adicionalmente é evaporado. Durante a evaporação, as incrustações de aluminossilicato podem ser formadas sobre as superfícies das paredes do evaporador e superfícies de aquecimento. Além disso, as tubulações de transferência também podem tornar-se bloqueadas devido à acumulação desta incrustação e de precipitados, necessitando de parada para manutenção.

Os resíduo HLNW pré-tratados vão para as instalações de vitrificação. O resíduo HLNW vai para dentro de um vaso de preparação de fusão onde são adicionados sílica e outros materiais para a formação de vidro. A mistura é então aquecida e a mistura fundida é então colocada em recipientes grandes de aço inoxidável, resfriada e removida para estocagem temporária até ser escolhido um local permanente de estocagem.

Da operação unitária de vitrificação, uma porção dos materiais de formação de vidro que contém Si, é reciclada de volta para a unidade do evaporador (durante o pré-tratamento). O alumínio dissolvido, na forma de aluminato de sódio, e as espécies de silicato de sódio reagem lentamente em solução para formar espécies complexas de aluminossilicato de sódio hidratado. Entre estas espécies estão famílias de aluminossilicatos amorfos (hidrogel de aluminossilicato), zeolitos, sodalitos, e cancrinitos, coletivamente conhecidos como "aluminossilicato de sódio". Estas correntes de rejeito nuclear também contêm concentrações elevadas (até 2M para cada íon) de íons de nitrato e nitrito, e concentrações muito elevadas (até 16M em algumas seções do tanque) de íons OH⁻. Estes fatores aumentam bastante a velocidade de formação da incrustação de aluminossilicato. Como resultado, a incrustação de aluminossilicato de sódio formada tem uma baixa solubilidade no licor alcalino HLNW.

A incrustação de aluminossilicato de sódio também é considerada como sendo um produto HLNW indesejável, devido à incorporação de lantanídeos e actinídeos radioativos nas estruturas da incrustação de aluminossilicato e a co-precipitação de diuranato de sódio. (Peterson, R. A. and Pierce, R. A., (2000), Sodium Diuranate and sodium aluminosilicate precipitation testing results, WSRC-TR-2000-00156, Westinghouse Savannah River Company, Aiken, SC.). É portanto desejável que as instalações HLNW minimizem o volume de HLNWs incluindo aqueles resultantes de incrustações de aluminossilicato. Assim sendo, pode ser visto que, o crescimento da incrustação de aluminossilicato de sódio tem um impacto significativamente negativo, econômico e operacional, sobre o tratamento de resíduos nucleares.

Assim sendo, seria desejável obter-se uma solução para o problema de incrustação de aluminossilicato de sódio nos evaporadores de resíduos nucleares.

As tentativas para resolver os problemas mencionados anteriormente tiveram sucesso limitado, ver Wilmarth and coworkers (Wilmarth, W. R., Mills, J. T. and Dukes, V. H., (2005), Removal of silicon from high-level waste streams via ferric flocculation, Separation Sci. Technol., 40, 1-11. Estes autores examinaram o uso de nitrato férrico para a remoção de Si da solução na forma de um precipitado férrico, para reduzir ou eliminar a formação de incrustação de aluminossilicato. Apesar desta estratégia ter algum mérito, existe ainda a ser resolvido o problema do descarte do precipitado férrico de alto nível e é requerida uma operação unitária adicional de filtração. W. R. Wilmarth and J. T. Mills "Results of Aluminosilicate Inhibitor Testing", WSRC-TR-2001-00230 também propuseram a utilização de compostos com baixo peso molecular como inibidores para os HLNW, mas verificaram que nenhum era satisfatório.

Assim sendo, existe uma necessidade por um método econômico e efetivo para a redução da acumulação de incrustação de aluminossilicato sobre equipamento usado em processos industriais, onde tal acumulação é um problema, como por exemplo, no processo de fabricação de papel de polpa kraft e nas correntes de tratamento de rejeito nuclear.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção atual resolve os problemas mencionados anteriormente e outros, através das apresentação de materiais e de um método através do qual polímeros tendo pelo menos 0,5% em moles do grupo -- $\text{Si}(\text{OR})_3$ (onde R é H, um grupo alquila, Na, K, ou NH_4) como um grupo terminal ou pendente do mesmo, são utilizados para reduzir ou eliminar a formação de incrustação de aluminossilicato em um processo tendo uma corrente de processo alcalina, como em uma planta de polpa kraft ou uma corrente de tratamento de processo de evaporação de resíduo nuclear de alto nível. Quando os materiais da invenção atual são adicionados nestas correntes de processo industrial, eles reduzem e mesmo eliminam completamente a

formação de incrustação de aluminossilicato sobre as superfícies do equipamento. Além disso, os materiais atuais são efetivos em concentrações de tratamento que fazem com que os mesmos sejam economicamente práticos.

5 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção atual é direcionada para um método e materiais para a redução de incrustação contendo aluminossilicato em um processo industrial e tendo uma corrente de processo alcalina, como em correntes de processo de plantas de polpa kraft ou em uma corrente de tratamento de
10 rejeito nuclear de alto nível. A corrente de processo a ser tratada pode ser qualquer corrente de processo tendo uma condição alcalina na qual ocorre a incrustação, por exemplo, licores negro, verde e branco do processo kraft ou em uma corrente de processo de evaporação de resíduo nuclear de alto nível.

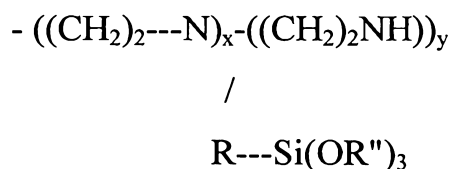
O método é constituído da etapa de adição na corrente de
15 processo de uma quantidade inibidora de incrustação contendo aluminossilicato de um polímero tendo pelo menos 5% em moles pendente no mesmo um grupo ou um grupo terminal que contém $--Si(OR'')_3$ onde $R'' = H$, alquila C_1-C_3 , arila, Na, K ou NH_4 . A quantidade de funcionalidade $--Si(OR'')_3$ presente no polímero será uma quantidade suficiente para se
20 conseguir os resultados desejados e pode variar tão pouco quanto 0,5% em moles do total de grupos de monômeros presentes no polímero a tanto quanto 100% em moles. No entanto, será mais econômico utilizar-se a menor quantidade necessária para produzir os resultados desejados. Os polímeros, de preferência, são preparados inicialmente como o polímero derivado de
25 sililéter $--Si(OCH_2CH_3)_3$ ou polímero $--Si(OCH_3)_3$. Os derivados de sililéter poderão ser adicionados diretamente na corrente de processo industrial ou eles poderão ser hidrolisados em derivados de silanol para formar polímeros com as seguintes estruturas genéricas, polímero $--Si(OH)_3$, polímero $--Si(ONa)_3$, polímero $--Si(OK)_3$, e polímero $--Si(ONH_4)_3$ antes da adição da corrente de

processo. Uma característica conveniente desta invenção é que qualquer destas formas poderá ser adicionada na corrente de processo. O peso molecular do polímero deve ser pelo menos de cerca de 500, mais de preferência, pelo menos cerca de 1000.

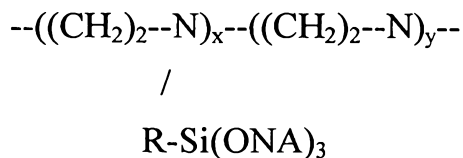
5 Em uma realização preferida, o grupo contendo $--Si(OR'')_3$, onde $R'' = H$, alquila C_1-C_3 , arila, Na, K ou NH_4 , é composto de um grupo de acordo com $--G--R--X--R'--Si(OR'')_3$, onde G = nenhum grupo, NH, NR'' ou O; R = nenhum grupo, C=O, alquila C_1-C_{10} , ou arila; X = nenhum grupo, NR, O, NH, amida, uretano, ou uréia; R' = nenhum grupo, O, alquila C_1-C_{10} , ou arila; e $R'' = H$, alquila C_1-C_3 , arila, Na, K ou NH_4 .

10 Em uma realização, o grupo é $--NH--R--X--R'--Si(OR'')_3$, onde R = nenhum grupo, O, alquila C_1-C_{10} , ou arila; X = O, NH, uma amida, uretano, uréia; R' = nenhum grupo, O, alquila C_1-C_{10} , ou arila; e $R'' = H$, alquila C_1-C_3 , arila, Na, K ou NH_4 .

15 Em outra realização, o polímero no qual o grupo é pendente pode ser composto pelo menos de um nitrogênio, no qual é ligado o grupo pendente. Polímeros de exemplo compostos pelo menos de um nitrogênio no qual é ligado o grupo pendente incluem, mas não são limitados a, um polímero de acordo com a seguinte fórmula:

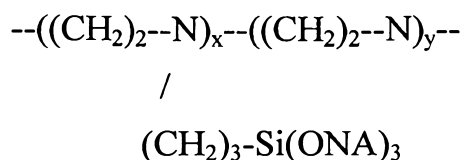


20 onde $x = 0,1 - 100\%$, $y = 99,9 - 0\%$; e R = nenhum grupo, alquila C_1-C_{10} , arila, ou $-COX-R'$, onde X = O ou NH e R' = nenhum grupo, alquila C_1-C_{10} ou arila; e $R'' = H$, alquila C_1-C_3 , arila, Na, K ou NH_4 ; onde os polímeros de acordo com a fórmula:



onde $x = 0,5 - 20\%$, $y = 99,5 - 80\%$ e R = C_2-C_6 são preferidos,

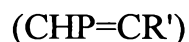
e onde os polímeros de acordo com a fórmula:



onde x = 0,5 - 20%, y = 99,5 - 80% são exemplos específicos.

Em outra realização, o polímero tendo pendente no mesmo um grupo ou um grupo terminal contendo $--Si(OR'')_3$ é derivado de um monômero polimerizável insaturado contendo o grupo $--Si(OR'')_3$ onde R'' = H, alquila C₁-C₁₀, arila, Na, K ou NH₄ opcionalmente é copolimerizado com um ou mais monômeros adicionais polimerizáveis. Exemplos de tais monômeros polimerizáveis adicionais incluem, mas não são limitados a, vinilpirrolidona, metacrilamida, acrilamidas N-substituídas, tais como N-alquil- acrilamidas ou ácido acrilamidometilpropanosulfônico, ácido metacrílico e sais ou ésteres do mesmo, maleimidas, acetato de vinila, acrilonitrila, e estireno. Os monômeros polimerizáveis insaturados especialmente preferidos contendo os grupos $--Si(OR'')_3$ são monômeros da fórmula V e VI.

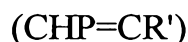
Fórmula V:



/



Fórmula VI:



/



onde P = H, alquila C₁-C₃, -CO₂R'', -CONHR

R = alquila C₁-C₁₀, arila,

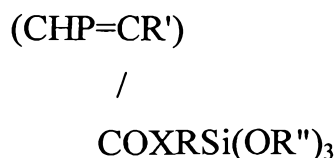
R' = H, alquila C₁-3, ou arila

X = O, NH, ou NR

R'' = H, alquila C₁-C₃, arila, Na, K ou NH₄.

Exemplos de tais polímeros incluem homo- e copolímeros de trialcóxivinilsilanos, tais como CH₂=CHSi(OCH₂CH₃)₃ e monômeros da fórmula VII:

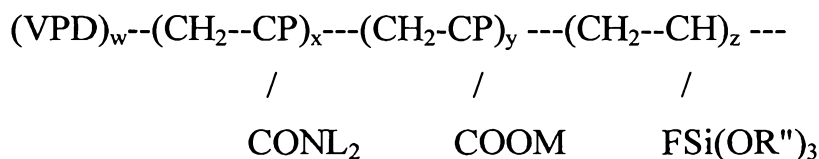
Formula VII:



Onde P = H, R = -CH₂CH₂CH₂-, R' = H, X = NH e R'' = H, alquila C₁-C₃, arila, Na, K ou NH₄.

Monômeros deste tipo poderão ser copolimerizados com quaisquer outros monômeros polimerizáveis, tais como aqueles descritos acima. Monômeros copolimerizáveis especialmente preferidos incluem vinilpirrolidona, metacrilamida, metacrilamida N-substituída, ácido metacrílico e seus sais ou ésteres e maleimidas. As acrilamidas N-substituídas que são especialmente preferidas contém 4 - 20 átomos de carbono, como N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida, N-butilacrilamida, N-amilacrilamida, N-hexilacrilamida, N-pentilacrilamida, N-octilacrilamida.

Em uma realização preferida, um polímero de acordo com a fórmula:



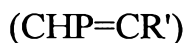
onde w = 0 - 99%, x = 1 - 99%, y = 1 - 99%, z = 0,5 - 20% e M = H, Na, K, ou NH₄; e R'' = H, alquila C₁-10, arila, Na, K ou NH₄; P = H ou CH₃, L = H, ou alquila C₁-C₁₀, arila ou aralquila,

F = --G--R--X--R'--Si(OR'')₃ onde G = nenhum grupo, NH, NR'' ou O;

R = nenhum grupo, C=O, O, alquila C₁-C₁₀, ou arila; X = nenhum grupo, NR, O, NH, amida, uretano, ou uréia; R' = nenhum grupo, O, alquila C₁-C₁₀, ou arila; e R'' = H, alquila C₁-C₃, arila, Na, K ou NH₄ e VPD é um radical derivado de monômeros de vinil pirrolidona substituído ou não substituído. Polímeros de exemplo são homo- ou copolímeros de um ou mais

comonômeros das fórmulas VII:

Fórmula VII:



/



onde P = H, R = -CH₂CH₂CH₂-, R' = H, X = NH e

R'' = H, alquila C₁-C₃, arila, Na, K ou NH₄ onde os polímeros

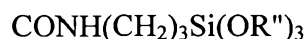
5 de acordo com a seguinte fórmula:



/

/

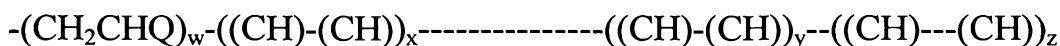
/



onde w = 0 - 90%, x = 0 - 50%, y = 0 - 90%, z = 2- 50% em

moles são exemplos específicos.

Em outra realização, um polímero de acordo com a fórmula:



/

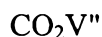
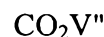
/

/

/

/

/



onde w = 1- 99,9%, x = 0,1 - 50%, y = 0 - 50%, z = 0 - 50%; e

10

Q = alquila C₁-C₁₀, arila, amida, acrilato, éter, COXR onde X

= O ou NH e R = H, Na, K, NH₄, alquila C₁-C₁₀ ou arila, ou qualquer outro substituinte; X = NH, NP onde P = alquila C₁-C₃ ou arila, ou O;

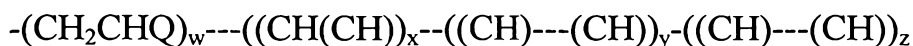
R' = alquila C₁-10, ou arila; V'' = H, alquila C₁-C₃, arila, Na, K

ou NH₄ ou formas de um anel de anidrido; R'' = H, alquila C₁-C₃, arila, Na, K ou

15

NH₄, e D = NR₁ ou OR₁ onde R₁ = H, alquila C₁-C₂₀, alquênica C₁-C₂₀ ou arila,

com a condição de que todos os grupos R, R'', V'' e R₁ não tenham que ser os mesmos, é utilizado, e onde os polímeros de acordo com as fórmulas:



/

/

/

/

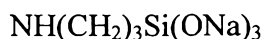
/

/



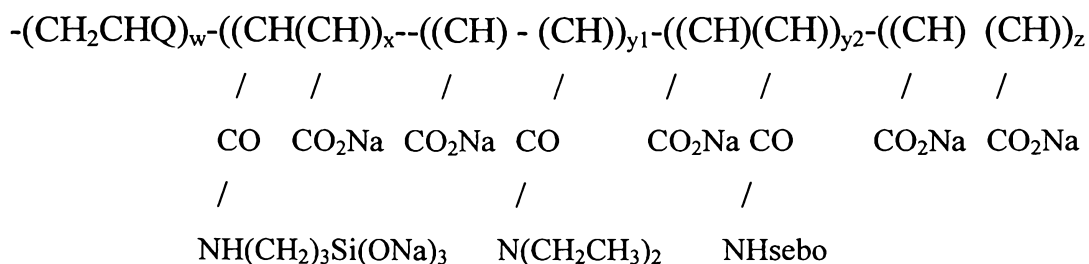
/

/



onde $w = 1 - 99,9\%$, $x = 0,1 - 50\%$, $y = 0 - 50\%$, $z = 0 - 50\%$; e

Q é fenila, e



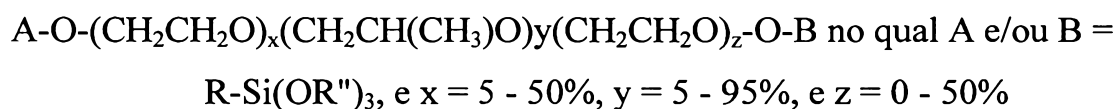
onde $w = 1 - 99,9\%$, $x = 0,1 - 50\%$, $y1 + y2 = 0 - 50\%$, e $Y1$ e $Y2 = 0 - 50\%$, $z = 0 - 50\%$;

5 e Q é fenila, são exemplos específicos.

Em outra realização, um polímero de acordo com a fórmula:



10 onde $x = 5 - 100\%$ (como % em moles), y e $z = 0 - 100\%$ e pelo menos uma unidade e A e/ou B é um grupo contendo o grupo --Si(OR'')_3 , onde $\text{R''} = \text{H}$, alquila $\text{C}_1\text{-C}_3$, arila, Na, K ou NH_4 , é utilizado. Exemplos de tais polímeros incluem:



15 i.e., um copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno substituído com grupos --Si(OR'')_3 , e

$\text{A-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{(CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O)}_y\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-O-B no qual A e/ou B = R-Si(OR'')}_3, x = 100\%, y = 0\% \text{ e } z = 0\%, \text{ i.e., um homopolímero de óxido de polietileno substituído com grupos R--Si(OR'')}_3 \text{ é utilizado.}$

20 Em outra realização, é utilizado um polímero preparado de um polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo. Qualquer polissacarídeo no qual os grupos pendentes --Si(OR'')_3 podem ser ligados poderão ser utilizados. De preferência, o polissacarídeo deve ser solúvel na corrente de processo industrial, como licor de corrente de processo de produção de polpa kraft ou

25 corrente de processo de rejeito nuclear de alto nível. Polissacarídeos úteis

nesta invenção incluem, mas não são limitados a celulose e seus derivados, tais como hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose, metilcelulose, hidroxibutilcelulose, carboximetilcelulose, amido e derivados de amido como amido catiônico, guar, dextrano, dextrinas, xantano, agar, carragenano e semelhantes. Especialmente preferidos são amido e derivados de celulose, onde o produto de reação de hidroxietilcelulose com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano é um exemplo específico.

Os polímeros usados na invenção podem ser feitos de várias formas. Por exemplo, eles podem ser feitos por polimerização de um monômero contendo o grupo $-\text{Si}(\text{OR}'')_3$, onde $\text{R}'' = \text{H}$, alquila $\text{C}_1\text{-C}_3$, arila, Na, K ou NH_4 , como por exemplo, um monômero silano, ou pela copolimerização de tal monômero com um ou mais comonômeros. Monômeros de silano adequados para uso na invenção atual incluem, mas não são limitados a, viniltriethoxissilano, viniltrimetoxissilano, aliltriethoxissilano, buteniltriethoxissilano, gama-N-acrilamidopropiltriethoxissilano, p-triethoxissililestireno, ácido 2-(metiltrimetoxissilil) acrílico, 2-(metiltrimetoxissilil)-1,4 butadieno, N-triethoxissililpropil-maleimida e outros produtos de reação de anidrido maleico e outros anidridos insaturados com compostos amino contendo o grupo $-\text{Si}(\text{OR}'')_3$. Estes monômeros podem ser hidrolisados por base aquosa, antes ou depois da polimerização. Comonômeros adequados para uso na invenção atual incluem, mas não são limitados a, acetato de vinila, acrilonitrila, estireno, ácido metacrílico e seus ésteres ou sais, metacrilamida e acrilamidas substituídas, como ácido acrilamidometilpropanosulfônico, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida, N-butilacrilamida, N-amilacrilamida, N-hexilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-octilacrilamida. Os copolímeros também podem ser copolímeros de enxerto, como ácido poliacrílico -g-poli(viniltriethoxissilano) e poli(acetato de vinila-co-ácido crotônico)-g-poli(viniltriethoxissilano). Estes polímeros podem ser feitos em vários

solventes. Solventes adequados para tal uso incluem, mas não são limitados a, acetona, tetraidrofurano, tolueno, xileno, etc. Em alguns casos, o polímero é solúvel no solvente de reação e é recuperado através de extração do solvente. Alternativamente, se o polímero não é solúvel no solvente da reação, o produto é recuperado por filtração. Iniciadores adequados para uso na invenção atual incluem, mas não são limitados a, 2,2' azobis (2,4-dimetilvaleronitrila) e 2,2-azobisisobutironitrila, peróxido de benzoíla, e hidroperóxido de cumeno.

Em outra realização da invenção atual, polímeros úteis na invenção podem ser feitos reagindo-se um composto contendo um grupo --Si(OR")₃ assim como um grupo reativo que reage com um grupo pendente ou um átomo da estrutura básica de um polímero existente. Por exemplo, poliaminas e os polissacarídeos podem reagir com vários compostos contendo grupos --Si(OR")₃ para produzir polímeros que podem ser usados para a invenção. Grupos reativos adequados incluem, mas não são limitados a, um grupo alquil halogeneto, como por exemplo, cloropropila, bromoetila, clorometila, e bromoundecila. O composto contendo --Si(OR")₃, pode conter uma funcionalidade epóxi, como glicidoxipropila, 1,2-epóxiânila, 1,2-epoxidecila ou 3,4-epoxiciclohexiletila. 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano é um composto especialmente preferido.

O grupo reativo também pode ser uma combinação de um grupo hidroxila e um halogeneto, como 3-cloro-2-hidroxipropila. O radical reativo também pode conter um grupo isocianato, como isocianato propila, ou isocianato de metila que reage para formar uma ligação de uréia. Além disso, os grupos de anidrido contendo silanos, tais como o anidrido trietoxissililpropilsuccínico são adequados para o uso na produção de polímeros para a invenção atual. As reações podem ser executadas puras ou em um solvente adequado. Além disso, outros grupos funcionais, tais como grupos alquila, podem ser adicionados através da reação de outros grupos

amino ou átomos de nitrogênio no polímero com halogenetos de alquila, epóxidos ou isocianatos. As poliaminas podem ser produzidas por vários métodos. Elas podem ser feitas através de uma polimerização de abertura de anel de aziridina ou compostos semelhantes. Elas também podem ser feitas

5 pelas reações de condensação de aminas, tais como amônia, metilamina, dimetilamina, etilenodiamina, etc com compostos reativos, tais como 1,2-tricloroetano, e epicloridrina, epibromidrina e compostos semelhantes.

Os polímeros contendo grupos anidrido podem ser reagidos com vários compostos contendo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ para produzir polímeros

10 adequados para uso na invenção atual. Polímeros adequados contendo anidrido incluem copolímeros de anidrido maleico com monômeros etilenicamente insaturados, tais como estireno, etileno, alfa olefinas, tais como octadeceno, metacrilamida, ácido metacrílico, acrilato ésteres, tais como metil metacrilato, etil metacrilato, butil acrilato e metilviniléter. O

15 polímero também pode ser um copolímero enxertado, como anidrido poli(1,4-butadieno)-g- maleico ou anidrido polietileno-g-maleico e semelhantes. Outros monômeros de anidrido adequados incluem, mas não são limitados a, anidridos itacônico e citracônico. Compostos de silano reativo adequados incluem, mas não são limitados a, γ -aminopropiltriethoxissilano, bis(gama-

20 triethoxissililpropil) amina, N-fenil-gama-amino- propiltriethoxissilano, p-aminofeniltriethoxissilano, 3-(m-aminofenoxy- propil)- trimethoxissilano, e gama-aminobutiltriethoxissilano. Outros grupos funcionais podem ser adicionados no polímero através da reação do mesmo com aminas, álcoois e outros compostos. Em um polímero preferido para uso na invenção atual, o anidrido

25 maleico é o anidrido e o comonômero é estireno. Um silano preferido é o gama-aminopropiltriethoxissilano. Também é vantajoso reagir-se parte dos grupos anidrido com outra amina, como dietilamina.

O mesmo tipo de composto amino contendo um grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ pode ser reagido com polímeros contendo um grupo pendente de

isocianato, como copolímeros, por exemplo, de isopropenildimetilbenzilisocianato e vinil isocianato, com comonômeros incluindo, mas não limitados a, acetato de vinila, estireno, ácido acrílico, e acrilamida. Estes polímeros também podem ser reagidos com outros compostos, como aminas, para melhorar o desempenho.

Compostos funcionais de isocianato com um grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ como gama-isocianatopropiltrimetoxisilano também podem ser reagidos com polímeros contendo grupos hidroxila, tais como acetato de polivinila hidrolisado e copolímeros de acetato de vinila com outros monômeros. Outros polímeros contendo hidroxila adequados para uso incluem, mas não são limitados a, polissacarídeos e polímeros contendo N-metilacrilamida.

No processo atual, a quantidade de polímero adicionado na corrente de processo pode depender da composição da corrente de processo industrial (por exemplo, um processo de fábrica de produção de polpa kraft ou licor de correntes de rejeito nuclear de alto nível envolvidos e geralmente tudo que é requerido em um aluminossilicato contendo uma quantidade de inibição de incrustação do mesmo. Em geral, o polímero, de preferência, é adicionado na corrente de processo em concentrações economicamente e praticamente favoráveis. Uma concentração preferida é uma que é maior do que cerca de 0 ppm a cerca de 300 ppm, mais de preferência, em uma concentração que é maior do que cerca de 0 ppm a cerca de 50 ppm e mais de preferência, o polímero é adicionado na corrente de processo em uma concentração que é maior do que cerca de 0 ppm a cerca de 10 ppm.

O polímero pode ser adicionado diretamente em qualquer corrente de processo industrial onde ocorre a incrustação, como por exemplo, nos evaporadores de licor negro do processo de produção de polpa kraft, e nas correntes de processo de licor verde e branco daquele processo. É preferível, no entanto, adicionar-se o polímero a uma corrente de carga ou uma corrente de reciclo ou licor que leva ao evaporador de licor negro. Embora o polímero

possa ser adicionado na corrente de processo industrial a qualquer tempo durante o processo, é preferível adicionar-se o mesmo em qualquer ponto conveniente no processo antes ou durante a aplicação de calor. Usualmente, o polímero é adicionado imediatamente antes do evaporador.

5 Exemplos

Rejeito nuclear de alto nível

Exemplo comparativo A

A preparação do produto da reação do copolímero de estireno/anidrido maleico com butilamina (polímero comparativo A) é como se segue: 10,0 g do copolímero de estireno seco/anidrido maleico (SMA), com uma relação molar entre estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em suspensão em 100 ml de tolueno. Uma solução de 1,72 g de butilamina em 10 ml de tolueno é adicionada na temperatura ambiente. A mistura é colocada em refluxo durante 3h. O produto sólido é filtrado, lavado e secado. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 24% em moles de N-butil semi-amida do anidrido maleico, e 23% em moles de anidrido maleico.

Exemplo comparativo B

A preparação do produto da reação de SMA com amina de sebo e dietilamina (polímero comparativo B) é como se segue: 100,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em suspensão em 941,7 g de tolueno. Uma solução de 25,2 g de amina de sebo e 27,5 g de dietilamina em 35,2 g de tolueno é adicionada na temperatura ambiente e a mistura é então colocada em refluxo durante 30 minutos. A suspensão resultante de tolueno é resfriada até a temperatura ambiente e então é adicionada com mistura a cerca de 700 ml de cáustico aquoso a 2%. A camada de tolueno é separada e o tolueno residual na fase aquosa é removido por destilação. A solução aquosa é adicionalmente purificada por ultrafiltração utilizando-se um filtro de

poliétersulfona hidrofílico de 0,2 μm e então é secada por congelamento para se obter o polímero seco. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 38% em moles de N-dietil semi-amida de anidrido maleico, e 9% em moles de N-sebo semi-amida de anidrido maleico.

5 Exemplo comparativo C

A preparação de um copolímero de N-terc-octilacrilamida e ácido acrílico (polímero comparativo C) é como se segue: 2,81 g de ácido acrílico, 2,52 g de N-terc-octilacrilamida, e 0,14 g de 2-mercaptoetanol são dissolvidas em 12,5 g de DMF e 13,87 g de dioxano e purgadas com nitrogênio. A mistura é aquecida a 75 ° C e são adicionadas 0,16 g de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) em 3 g de dioxano. Depois de 6h a 75 ° C, a mistura é resfriada, produzindo o polímero desejado em solução. Isto produz um polímero contendo 73,7% em moles de ácido acrílico e 26,3% em moles de N-terc-octilacrilamida.

15 Exemplo 1 - Polímero i

A preparação do produto da reação de SMA com butilamina e (3-aminopropil)triétoxisilano para produzir um polímero com 1% em moles de silano contendo unidades de monômero (polímero i) é como se segue: 10,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre estireno e anidrido maleico de cerca de 1,0 e um Mw de cerca de 16.000 é colocado em 100 ml de tolueno. Uma solução de 1,72 g de butilamina e 0,21 g de (3-aminopropil)triétoxisilano em 10 ml de tolueno é adicionada na temperatura ambiente. A mistura é colocada em refluxo durante 3h. O produto sólido é filtrado, lavado e secado. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 23,9% em moles de N-butil semi-amida de anidrido maleico, 1% em moles de N-(3-triétoxisilil) propil semi-amida de anidrido maleico, e 22,1% em moles de anidrido maleico.

Exemplo 2 - Polímero ii

A preparação do produto da reação de SMA com butilamina e

(3- aminopropil) trietoxisilano para produzir um polímero com 3,8% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero ii) é como se segue: 10,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em 100 ml de tolueno. Uma solução de 1,72 g de butilamina e 0,83 g de (3-aminopropil) trietoxisilano em 10 ml de tolueno é adicionada na temperatura ambiente. A mistura é colocada em refluxo durante 3h. O produto sólido é filtrado, lavado, e secado. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 23,9% em moles de N-butil semi-amida do anidrido maleico, 3,8% em moles de N-(3-trietoxisilil) propil semi-amida do anidrido maleico, e 19,3% em moles de anidrido maleico.

Exemplo 3 - Polímero iii

Preparação do produto da reação de SMA com butilamina e (3- aminopropil) trietoxisilano para produzir um polímero com 7,6% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero iii) é como se segue: 10,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em suspensão em 100 ml de tolueno. Uma solução de 1,72 g de butilamina e 1,66 g de (3-aminopropil) trietoxisilano em 10 ml de tolueno é adicionada na temperatura ambiente. A mistura é colocada em refluxo durante 3h. O produto sólido é filtrado, lavado e secado. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 23,9% em moles de N-butil semi-amida do anidrido maleico, 7,6% em moles de N(3-trietoxisilil) propil semi-amida do anidrido maleico e 15,5% em moles de anidrido maleico.

Exemplo 4 - Polímero iv

A preparação do produto da reação de SMA com amina de sebo, dietilamina, e (3-aminopropil) trietoxisilano para produzir um polímero com 3,8% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero iv) é como se segue: 100,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre

estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em 941,7 g de tolueno. Uma solução de 25,2 g de amina de sebo, 24,8 g de dietilamina, e 8,3 g de (3-aminopropil) trietoxisilano em 38,9 g de tolueno é adicionada na temperatura ambiente e a mistura é então colocada em refluxo durante 30 minutos. A suspensão resultante de tolueno é resfriada até a temperatura ambiente e então é adicionada com mistura a cerca de 700 ml de cáustico aquoso a 2%. A camada de tolueno é separada e o tolueno residual na fase aquosa é removido por destilação. A solução aquosa é adicionalmente purificada por ultrafiltração utilizando-se um filtro de poliétersulfona hidrofílico de 0,2 μm e então é secada por congelamento para obter-se o polímero seco. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 3,8% em moles de N-(3-trietoxisilil) propil semi-amida de anidrido maleico, 9,4% em moles de N-sebo semi-amida de anidrido maleico, e 33,8% em moles de N,N-dietil semi-amida de anidrido maleico.

Exemplo 5 - Polímero v

A preparação do produto da reação de SMA com amina de sebo, dietilamina, e (3-aminopropil) trietoxisilano para produzir um polímero com 7,5% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero v) é como se segue: 100,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em suspensão em 941,7 g de tolueno. Uma solução de 20,2 g de amina de sebo, 23,4 g de dietilamina, e 16,7 g de (3-aminopropil) trietoxisilano em 40,2 g de tolueno é adicionada na temperatura ambiente e a mistura é então colocada em refluxo durante 30 minutos. A suspensão resultante de tolueno é resfriada até a temperatura ambiente e então é adicionada com mistura a cerca de 700 ml de cáustico aquoso a 2%. A camada de tolueno é separada e o tolueno residual na fase aquosa é removido por destilação. A solução aquosa é adicionalmente purificada por ultrafiltração utilizando-se um filtro de poliétersulfona hidrofílico de 0,2 μm e então é secada por congelamento para

obter-se o polímero seco. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 7,5% em moles de N-(3-trietoxisilil) propil semi-amida de anidrido maleico, 7,5% em moles de N-sebo semi-amida do anidrido maleico, e 30% em moles de N,N-dietil semi-amida de anidrido maleico.

5 Exemplo 6 - Polímero vi

A preparação do produto da reação de SMA com amina de sebo, dietilamina, e (3-aminopropil) trietoxisilano para produzir um polímero com 3,8% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero vi) é como se segue: 100,0 g de SMA seco, com uma relação molar entre
10 estireno e anidrido maleico de cerca de 1,1 e um Mw de cerca de 16.000, é colocado em suspensão em 941,7 g de tolueno. Uma solução de 10,1 g de amina de sebo, 28,9 g de dietilamina, e 8,3 g de (3-aminopropil) trietoxisilano em 31,3 g de tolueno é adicionada na temperatura ambiente e a mistura é então colocada em refluxo durante 30 minutos. A suspensão resultante de
15 tolueno é resfriada até a temperatura ambiente e então é adicionada com mistura a cerca de 700 ml de cáustico aquoso a 2%. A camada de tolueno é separada e o tolueno residual na fase aquosa é removido por destilação. A solução aquosa é adicionalmente purificada por ultrafiltração utilizando-se um
20 filtro de polietersulfona hidrofílico de 0,2 μm e então é secada por congelamento para obter-se o polímero seco. Isto produz um polímero contendo 53% em moles de estireno, 3,8% em moles de N-(3-trietoxisilil) propil semi-amida de anidrido maleico, 3,8% em moles de N-sebo semi-amida do anidrido maleico, é 39,4% em moles de N,N-dietil semi-amida de anidrido maleico.

25 Exemplo 7

A preparação de N-(3-trietoxisilil) propilacrilamida (TESPA) é como se segue: 197,4 g de (3-aminopropil) trietoxisilano e 89,9 g de trietilamina são dissolvidas em 330 g de THF, purgadas com nitrogênio, e resfriadas a 0 ° C. 83,9 g de cloreto de acrilóila são adicionadas gota a gota

com mistura, e depois da adição a mistura é aquecida a 40 ° C durante 2h. A mistura é resfriada até a temperatura ambiente e o sal é filtrado. A solução resultante de TESPA (42% em THF) é usada como é sem purificação adicional.

5 Exemplo 8 - Polímero viii

A preparação do tetrapolímero de N-terc-octilacrilamida, ácido acrílico, 1-vinil-2-pirrolidinona, e TESPA para produzir um polímero contendo 5% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero vii) é como se segue: 1,89 g de 1-vinil-2- pirrolidinona, 0,66 g de ácido
10 acrílico, 2,21 g de N-terc-octilacrilamida, 1,30 g de TESPA (a 42% em THF), e 0,14 g de 2- mercaptoetanol são dissolvidas em 14 g de DMF e 11,64 g de dioxano e purgadas com nitrogênio. A mistura é aquecida a 75 ° C e são adicionadas 0,16 g de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) em 3 g de dioxano. Depois de 6h a 75 ° C, a mistura é resfriada, produzindo o polímero desejado
15 em solução. O polímero é adicionalmente purificado por precipitação com álcool isopropílico, lavado, e secado. Isto produz um polímero contendo 42,5% em moles de 1-vinil-2-pirrolidinona, 22,5% em moles de ácido acrílico, 5% em moles de TESPA, e 30% em moles de N-terc-octilacrilamida.

Exemplo 9 - Polímero ix

20 A preparação do copolímero de 1-vinil-2-pirrolidinona e TESPA para produzir um polímero contendo 5% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero viii) é como se segue: 4,69 g de 1-vinil-2-pirrolidinona, 1,44 g de TESPA (a 42% em THF), e 0,14 g de 2- mercaptoetanol são dissolvidas em 12,5 g de DMF e 13,07 g de dioxano e
25 purgadas com nitrogênio. A mistura é aquecida a 75 ° C e são adicionadas 0,16 g de 2,2'-azobis (2,4- dimetilvaleronitrila) em 3 g de dioxano. Depois de 6h a 75 ° C, a mistura é resfriada, produzindo o polímero desejado em solução com 15% de concentração. Isto produz um polímero contendo 95% em moles de 1-vinil-2-pirrolidinona e 5% em moles de TESPA.

Exemplo 10 - Polímero x

A preparação do terpolímero de N-terc-octilacrilamida, ácido acrílico e TESPA, para produzir um polímero contendo 5% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero x) é como se segue: 2,46 g de ácido acrílico, 2,21 g de N-terc-octilacrilamida, 1,56 g de TESPA (42% em THF), e 0,14 g de 2-mercaptoetanol são dissolvidas em 12,5 g de DMF e 12,97 g de dioxano e purgadas com nitrogênio. A mistura é aquecida a 75 ° C e são adicionadas 0,16 g de 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrila) em 3 g de dioxano. Depois de 6h a 75 ° C, a mistura é resfriada, produzindo o polímero desejado em solução com 15% de concentração. Isto produz um polímero contendo 70% em moles de ácido acrílico, 5% em moles de TESPA, e 25% em moles de N-terc-octilacrilamida.

Exemplo 11 - Polímero xi

A preparação do produto da reação de óxido de polietileno com 3- glicidoxipropiltrimetoxisilano para produzir um polímero contendo 2,2% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero xi) é como se segue: 20,0 g de óxido de polietileno (Mn de cerca de 2000) são dissolvidas em 10,0 g de DMSO e purgadas com nitrogênio. São adicionadas nesta mistura 2,63 g de 3-glicidoxi-propiltrimetoxisilano, seguido por 1,36 g de KOH a 45%. A mistura resultante é aquecida a 80 ° C durante 1 hora, produzindo o polímero desejado em solução com 65,8% de concentração. Isto produz um polímero contendo cerca de 97,8% em moles de óxido de etileno e 2,2% em moles de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

Exemplo 12 - Polímero xii

A preparação do produto da reação de poli (etileno glicol)-bloco- poli (propileno glicol)-bloco-poli (etileno glicol) com 3-glicidoxi-propiltrimetoxisilano para produzir um polímero contendo 3,1% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero xi) é como se segue: 30,0 g de poli (etileno glicol)-bloco-poli (propileno glicol)-bloco- poli (etileno

glicol) (com 50% em peso de óxido de etileno e um Mn de cerca de 1900) são misturadas com 4,52 g de 3- glicidoxipropiltrimetoxissilano sob atmosfera de nitrogênio. São adicionadas 2,34 g de KOH a 45% e a mistura resultante é aquecida a 80 ° C durante 1 hora, produzindo o polímero desejado com 92,6% de concentração. Isto produz um polímero contendo cerca de 55,1% em moles de óxido de etileno, 41,8% em moles de óxido de propileno, e 3,1% em moles de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano.

Exemplo 13 - Polímero xiii

A preparação do produto da reação de poli (etileno glicol)-bloco- poli (propileno glicol)-bloco-poli (etileno glicol) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano para produzir um polímero contendo 3,0% em moles de silano contendo unidades de monômero (polímero xiii) é como se segue: 30,0 g de poli (etileno glicol)-bloco- poli (propileno glicol)-bloco- poli (etileno glicol) (com óxido de etileno a 10% em peso e com um Mn de cerca de 2000) é misturado com 4,3 g de 3- glicidoxipropiltrimetoxissilano sob atmosfera de nitrogênio. São adicionadas 2,22 g de KOH a 45% e a mistura resultante é aquecida a 80 ° C durante 1 hora, produzindo o polímero desejado com uma concentração de 92,9%. Isto produz um polímero contendo cerca de 12,3% em moles de óxido de etileno, 84,7% em moles de óxido de propileno, e 3,0% em moles de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano.

Exemplo 14 - Polímero xiv

A preparação do produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano para produzir um polímero contendo 0,5% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero xiv) é como se segue: 25,4 g de polietilenoimina (Mw de cerca de 25.000) é misturado com 0,7 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e a mistura resultante é aquecida a 70 ° C durante 16h, produzindo o polímero desejado como um gel friável macio.

Exemplo 15 - Polímero xv

A preparação do produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano para produzir um polímero contendo 1,0% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero xv) é como se segue: 25,72 g de polietilenoimina (Mw de cerca de 25.000) é misturado com 1,43 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, e a mistura resultante é aquecida a 70 ° C durante 16h, produzindo o polímero desejado como um gel friável macio.

Exemplo 16 - Polímero xvi

A preparação do produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano para produzir um polímero contendo 2,0% em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero xvi) é como se segue: 11,39 g de polietilenoimina (Mw de cerca de 25.000) é misturado com 1,28 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, e a mistura resultante é aquecida a 70 ° C durante 16h, produzindo o polímero desejado como um gel friável macio.

Exemplo 17 - Polímero xvii

A preparação do produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano para produzir um polímero contendo 4,0 % em moles de silano contendo unidades de monômeros (polímero xvii) é como se segue: 10,0 g de polietilenoimina (Mw em torno de 25.000) são misturadas com 2,29 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, e a mistura resultante é aquecida a 70 ° C durante 16h, produzindo o polímero desejado como um gel friável macio.

Exemplo 18 - Polímero xviii

A preparação do produto da reação de hidroxietilcelulose com 3- glicidoxipropiltrimetoxisilano para produzir um polímero contendo um silano elevado (aproximadamente 30% em moles) contendo unidades de monômeros (polímero xviii) é como se segue: 8,0 g de hitroxietilcelulose seca (peso molecular 24.000 - 27.000) são misturadas com 2,0 g de 3-

glicidoxipropiltrimetoxisilano em 5 g de acetona. A acetona é removida por evaporação e a mistura resultante é aquecida a 100 ° C durante 16h, produzindo o polímero desejado.

Tabela 1 Resumo de polímeros usados no teste de inibição de incrustação

Exemplo	Polímero	Composição	% em moles de silano*
Comparativo A	Comparativo A	Produto da reação de SMA com butilamina	0
Comparativo B	Comparativo B	Produto da reação de SMA com amina de sebo e dietilamina	0
Comparativo C	Comparativo C	Polímero de N-terc-octilamida e ácido acrílico	0
	Comparativo D	Polietilenoimina (Mw $\approx$ 25.000) obtido da Aldrich	0
	Comparativo E	Polivinilpirrolidona (Mw $\approx$ 10.000) da Aldrich	0
1	i	Produto da reação de SMA com butilamina (3-aminopropil) trietoxisilano	1
2	ii	Produto da reação de SMA com butilamina (3-aminopropil) trietoxisilano	3,8
3	iii	Produto da reação de SMA com butilamina e (3-aminopropil) trietoxisilano	7,6
4	iv	Produto da reação de SMA com amina de sebo, dietilamina, e (3-aminopropil)-trietoxisilano	3,8
5	v	Produto da reação de SMA com amina de sebo, dietilamina, e (3-aminopropil) trietoxisilano	7,5
6	vi	Produto da reação de SMA com amina de sebo, dietilamina, e (3-aminopropil) trietoxisilano	3,8
8	viii	Tetrâmero de N-terc-octilacrilamida, ácido acrílico, 1-vinil-2-pirrolidinona, e TESP	5
9	ix	Copolímero de 1-vinil-2-pirrolidinona e TESP	5
10	x	Terpolímero de N-terc-octilacrilamida, ácido acrílico, e TESP	5
11	xi	Produto da reação de óxido de polietileno com 3-glicidoxipropil trimetoxisilano	2,2
12	xii	Produto da reação de poli (etileno glicol)-bloco-poli (propileno glicol)-bloco-poli (etileno glicol) com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano	3,1
13	xiii	Produto da reação de poli (etileno glicol)-bloco-poli (propileno glicol)-bloco-poli (etileno glicol) com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano	3,0
14	xiv	Produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropil trimetoxisilano	0,5
15	xv	Produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropil trimetoxisilano	1
16	xvi	Produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropil trimetoxisilano	2
17	xvii	Produto da reação de polietilenoimina com 3-glicidoxipropil trimetoxisilano	4
18	xviii	Produto da reação de hidroxietilcelulose com 3-glicidoxipropil trimetoxisilano	~30

*%em moles de unidades de monômeros no polímero que contém o grupo funcional de silano

Exemplo 19

Procedimento de teste

Um licor de resíduo nuclear de alto nível sintético é preparado pela adição de carbonato de sódio, sulfato de sódio, hidróxido de sódio, solução de aluminato de sódio (feita pela digestão de triidrato de alumina em cáustico), silicato de sódio, nitrato de sódio, e nitrito de sódio em água deionizada. A composição final do licor é mostrada na tabela 2.

Tabela 2

Espécies	Concentração (moles/litro)
NaOH	4,5
NaNO ₃	1,0
NaNO ₂	1,0
Na ₂ CO ₃	0,25
Na ₂ SO ₄	0,25
Triidrato de alumina	0,5
SiO ₂	0,01

Todas as amostras de polímeros são dissolvidas em NaOH aquoso a 2% antes da adição no licor de resíduo nuclear, hidrolisando quaisquer grupos de anidrido e de trialcoxissilano que não foram previamente reagidos, transformando os grupos trialcoxissilano em grupos silanol ou os sais de sódio. Em uma garrafa de polietileno de 125 ml, são colocados o aditivo de redução de incrustação (a ser utilizado) como uma solução a 0,5% em NaOH aquoso a 2% para as doses menores e para as doses maiores, é utilizada uma solução de até 3%. 120 ml da solução de resíduo nuclear de alto nível sintético de estoque acima são então adicionados nas garrafas com mistura. A garrafa selada é aquecida com agitação a 102 ° C durante 18 ± 2h. Até 24, tais testes (garrafas) são feitos de uma só vez. No final das 18h, as garrafas são abertas e a solução é filtrada (filtro de 0,45 µm). É observada uma incrustação considerável de aluminossilicato para formar aluminossilicato solto no licor (o qual poderá ter sido formada inicialmente sobre as superfícies de polietileno). Nos exemplos abaixo, o peso da incrustação formada no teste é expresso como uma percentagem do peso médio da incrustação que se formou

em dois testes comparativos em branco (i.e., não foi utilizado nenhum aditivo) que são parte do mesmo conjunto de testes.

Utilizando-se o procedimento de teste apresentado acima, uma série de polímeros do tipo SMA que reagiram com butilamina e continham quantidades variadas de silano são examinados em relação à atividade de inibição de incrustação de aluminossilicato e os resultados são relatados na tabela 3.

Tabela 3

Polímero	% moles de silano	Dosagem, mg/l	Incrustação total formada, % contra branco
Comparativo A	0	10	104,4
Comparativo A	0	50	103,9
i	1	10	69,4
i	1	50	72,6
ii	3,8	10	63,3
ii	3,8	50	37,1
iii	7,6	10	5,2
iii	7,6	50	1,0

Exemplo 20

Utilizando-se o procedimento de teste conforme apresentado no exemplo 19, uma série de polímeros SMA que reagiram com amina de sebo e dietilamina contendo quantidades variadas de silano são examinados em relação à atividade de inibição de incrustação e os resultados são relatados na tabela 4.

Tabela 4

Polímero	% moles de silano	Dosagem, mg/l	Incrustação total formada, % contra branco
Comparativo A	0	10	87,4
Comparativo A	0	50	95,8
iv	3,8	10	59,2
iv	3,8	50	54,9
v	7,5	10	2,8
v	7,5	50	0
vi	3,8	10	49,6
vi	3,8	50	66,8

Exemplo 21

Utilizando-se o procedimento de teste conforme apresentado

no exemplo 19, uma série de polímeros feitos com o monômero TESPA contendo silano são examinados em relação à atividade de inibição de incrustação e os resultados são relatados na tabela 5.

Tabela 5

Polímero	% moles de silano	Dosagem, mg/l	Incrustação total formada, % contra branco
Comparativo C	0	10	102,8
Comparativo C	0	50	104,2
Comparativo E	0	10	93,5
Comparativo E	0	50	101,2
viii	5	10	3,1
viii	5	50	2,9
ix	5	10	1,6
ix	5	50	2,7
x	5	10	2,7
x	5	50	1,1

5 Exemplo 22

Utilizando-se o procedimento de teste conforme apresentado no exemplo 19, uma série de polímeros do tipo poliéter contendo quantidades variadas de silano são examinados em relação à atividade de inibição de incrustação e os resultados são relatados na tabela 6.

10 Tabela 6

Polímero	% moles de silano	Dosagem, mg/l	Incrustação total formada, % contra branco
xi	2,2	10	68,0
xi	2,2	50	6,2
xi	2,2	300	2,2
xii	3,1	10	21,0
xii	3,1	50	1,0
xii	3,1	300	1,9
xiii	3,0	10	23,3
xiii	3,0	50	6,2
xiii	3,0	300	0,7

Exemplo 23

Utilizando-se o procedimento de teste conforme apresentado no exemplo 19, uma série de polímeros do tipo polietilenoimina contendo quantidades variadas de silano são examinados em relação à atividade de inibição de incrustação e os resultados são relatados na tabela 7.

15

Tabela 7

Polímero	% moles de silano	Dosagem, mg/l	Incrustação total formada, % contra branco
Comparativo D	0	10	102,0
Comparativo D	0	50	105,5
Comparativo D	0	300	112,8
xiv	0,5	10	43,3
xiv	0,5	50	1,6
xiv	0,5	300	0
xv	1	10	4,2
xv	1	50	0
xv	1	300	0,1
xvi	2	10	0
xvi	2	50	0
xvi	2	300	0
xvii	4	10	0
xvii	4	50	0
xvii	4	300	0

Exemplo 24

Utilizando-se o procedimento de teste conforme apresentado no exemplo 19, um derivado de hidroxietil celulose contendo silano é examinado em relação à atividade de inibição de incrustação e os resultados são relatados na tabela 8.

Tabela 8

Polímero	% moles de silano	Dosagem, mg/l	Incrustação total formada, % contra branco
xviii	≈30	10	17,5
xviii	≈30	50	3,0
xviii	≈30	300	16,9

Teste de inibição de incrustação em fábrica de polpa kraft

Exemplo 25

Para simular as condições encontradas em um licor negro de uma fábrica de polpa Kraft típica é preparado um licor de processo sintético simulando um licor negro típico da seguinte forma.

Uma solução básica de aluminato é preparada de acordo com a receita abaixo, adicionando-se o aluminato e a solução de NaOH na água e agitando-se durante a noite. A solução é então filtrada através de uma membrana de filtro de 3 µm (Pall Versapor - 3000 T w/wa, 47 mm):

$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$	100,0 g
50% NaOH	146,6 g
Água deionizada	<u>753,4 g</u>
Total	1000,0 g

5 Esta solução básica de aluminato é utilizada para a preparação de uma solução simulada de licor negro kraft de acordo com a receita e procedimento abaixo. O acetato de sódio é adicionado para se conseguir a concentração desejada de íons de sódio. As quantidades são em gramas e as percentagens são em peso/peso, a não ser que seja indicado de outra forma.

10	Carbonato de sódio	121,9
	Sulfato de sódio	32,7
	Tiossulfato de sódio	36,4
	Bissulfito de sódio, 60%	70,9
	Acetato de sódio	445,3
15	Hidróxido de sódio a 50%	290,7
	29,55% de SiO_2	14,0
	Solução básica de aluminato	25,1
	Água deionizada	<u>1.746</u>
	Total	2.783 g = 2,30 litros

20 Concentração calculada:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,5 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{SH}] = 0,33 \text{ M}$$

25 $[\text{Na}^+] = 5,7 \text{ M}$

$$[\text{OH}^-] = 1,6 \text{ M}$$

$$[\text{Si}] = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$$

A solução é preparada adicionando-se o carbonato de sódio,

sulfato de sódio, tiosulfato de sódio, bissulfeto de sódio, e acetato de sódio na água com agitação rápida. Depois de agitação durante 30 minutos, a solução é filtrada através de uma frita de vidro grosseira para a remoção de pequenas quantidades de material insolúvel. A solução de hidróxido de sódio, a solução de sílica, e finalmente a solução básica de aluminato são adicionadas, com agitação, após cada adição. A solução é utilizada imediatamente conforme descrito abaixo.

Para cada um dos exemplos 26 a 33, as soluções respectivas de polímero dos polímeros iii (exemplo 3), v (exemplo 5), viii (exemplo 8), ix (exemplo 9), xi (exemplo 11), xii (exemplo 12), xvii (exemplo 17) e xviii (exemplo 18) são diluídos previamente a 1% (peso/peso) de concentração ativa em solução de NaOH a 2% antes do uso.

A quantidade de 1,45 g de uma solução polimérica, (ou 1,45 g de água para o teste de controle), é adicionada a uma jarra de boca larga de HDPE de 4 oz. (118,3 cm³) marcada. Então, são adicionadas 145 g (120 ml) da solução de licor negro kraft simulado em cada jarra antes do fechamento e agitação. Cada jarra então continha uma "solução de teste". A dose de polímero é de 100 ppm.

As tampas sobre as jarras são então afrouxadas de forma a aliviar a pressão, e então as jarras são colocadas sobre o piso de um forno a 102 ° C para simular o aquecimento em um licor de processo kraft. Depois de 1,5 horas, as tampas são apertadas e as jarras são colocadas em uma grelha colocada dentro do forno. Depois de girar a grelha no forno durante a noite (16,5 horas), cada amostra é filtrada utilizando-se uma membrana de filtro de 3 µm previamente pesada (Pall Versapor-3000 T w/wa). Cada membrana mais qualquer sólido recolhido são lavados com cerca de 5 ml de água e são colocados sobre um vidro de relógio com diâmetro de 2,5 polegadas. Uma bandeja de aço contendo todos os vidros de relógio e membranas é colocada em um forno a 102 ° C durante 30 minutos para secar os sólidos filtrados.

Cada membrana mais os sólidos são pesados e o peso do sólido é calculado por diferença. A % de inibição de incrustação é então calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ inibição de incrustação} = 100 \times \frac{\text{peso da incrustação formada com o polímero presente}}{\text{peso da incrustação formada com o polímero ausente}}$$

5 Os resultados dos polímeros de teste nos exemplos 26 - 33 a 100 ppm são mostrados na tabela 9.

Tabela 9

Exemplo	Polímero	% redução da incrustação
26	iii	10,3
27	v	27,5
28	viii	98,0
29	ix	65,1
30	xi	96,1
31	xii	96,5
32	xvii	6,2
33	xviii	28,7

Exemplo 34

10 100,0 g de PEO a 99% (Aldrich, St. Louis, MO, peso molecular médio numérico 2000) são dissolvidas em 50 ml de água a 40 ° C. São adicionadas 12,55 g de glicidiloxipropiltrimetoxisilano seguido por 6,5 g de catalisador de hidróxido de potássio (KOH) a 45%. A mistura é aquecida a 60 ° C durante 2h para formar o éter de trimetoxisilano. Este produto é dissolvido em solução de NaOH antes do uso para formar o sal de sódio.

15 Os seguintes polímeros, exemplos 35 - 38, são produtos da reação de polímeros de epóxido capeado na extremidade (2,3-epoxipropil capeado na extremidade) óxido de polietileno e aminoalquiltrialcaxisilano e são preparados como se segue para produzirem copolímeros com as seguintes estruturas:

20 $A-\{\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}-(\text{B})\}a^-$
onde y e $z = 0$, A é $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, e B é $>\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Cada produto é então dissolvido em solução de hidróxido de sódio a 2,5% para produzir uma solução do sal de sódio ($A = -\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Na})_3$ e $B = >\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Na})_3$) antes do uso. As concentrações dos polímeros são mostradas abaixo.

5 Exemplo 35

20 g de DGE D-400 um diglicidil éter PEO (MW do PEO = 396, correspondendo a 9 unidades de óxido de etileno por molécula) da Raschig são reagidas com 7,8 g de aminopropiltriethoxisilano durante uma hora a 70 - 80 ° C para formar o éter de silano. O produto resultante tinha um
10 MW de cerca de 3000 correspondendo a seguinte estrutura:

$$A-\{\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}-(B)\}a^-$$

onde $x = 9$, y e $z = 0$ e a é em torno de 4, A é $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, e B é $>\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$.

Este produto é então dissolvido em solução de hidróxido de
15 sódio a 2,5% para produzir uma solução a 20,6% de sal de sódio na qual A é $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{ONa})_3$, e B é $>\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{ONa})_3$.

De forma semelhante, os exemplos 36, 37, 38 são preparados da mesma forma utilizando-se diglicidil éteres de óxido de polietileno (PEO) com peso molecular variado.

20 Exemplo 36

20,33 g de um diglicidil éter PEO Denacol 868 da Nagase Chemtex, Osaka, Japão (Mn do PEO = 988 (x é em torno de 22)) são reagidas a 80 ° C durante 1h com 8,0 g de aminopropiltriethoxisilano. O produto é dissolvido em NaOH a 2,3% para produzir uma solução a 30,9% do
25 sal de sódio antes do uso.

Exemplo 37

14,0 g de diglicidil éter PEO Denacol 821 da Nagase Chemtex, Osaka, Japão (Mn do PEO = 224 (x em torno de 5) com base na análise) são reagidas a 80 ° C durante 1h com 16,8 g de aminopropil- triethoxisilano para

formar o produto da reação de éter de trietoxisilano. O produto é então dissolvido em NaOH a 2,3% para produzir uma solução a 31,6% de sal de sódio antes do uso.

Exemplo 38

- 5 17,0 g de Denacol 832 (diglicidil éter PEO Mn do PEO = 390, com base na análise da Nagase Chemtex) são reagidas a 80 ° C durante 1h com 14,1 g de aminopropiltriethoxisilano. O produto é dissolvido em NaOH a 3,6% para produzir uma solução a 31,3% do sal de sódio.

Exemplo 39

- 10 Os seguintes testes de inibição de incrustação são conduzidos de acordo com o procedimento de teste estabelecido no exemplo 19 acima (utilizando-se um licor de rejeito nuclear de alto nível (HLNW). A composição do licor é descrita na tabela Ai. Os resultados da inibição da incrustação são mostrados na tabela Aii.

- 15 Tabela 10 - Composição do licor

Espécies	Concentração (Moles/litro)
NaOH	4,800
NaNO ₃	1,940
NaNO ₂	1,370
Na ₂ CO ₃	0,310
Na ₂ SO ₄	0,028
Triidrato de alumina	0,500
SiO ₂	0,0156
Oxalato	0,00345
F	0,0090
Cloreto	0,1000
Fosfato	0,0160

Tabela 11 - Resultados do teste de inibição de incrustação

Polímero	% incrustação branco	% inibição de incrustação
Exemplo 34 (Exemplo 11)	70	30
Exemplo 35	1	99
Exemplo 36	3	97
Exemplo 37	0	100
Exemplo 38	2	98

Tabela 11 - Condições de teste

Dose de polímero: 100 mg/l

Procedimento conforme descrito acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para reduzir incrustação de aluminossilicato em um processo industrial, caracterizada pelo fato de ser composta de um polímero de acordo com a fórmula:

5 $A-\{CH_2CHOHCH_2O-(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_y(CH_2CH_2O)_z-CH_2CHOHCH_2O-(B)\}_a^-$
 onde, $a = 1-100$, $x/x+y+z = 5-100\%$, $y/x+y+z$ e $z/x+y+z = 0-100\%$ e pelo menos uma unidade A ou B é $O-Ar-Si(OR'')_3$ ou $O-(CH_2)_{1-10}-Si(OR'')_3$;

em que Ar é grupo aralquila ou aromático;

10 onde R'' é escolhido do grupo consistindo de H, um grupo alquila, alquenila, arila, ou aralquila C_1-C_{20} opcionalmente substituído, um metal do grupo I ou II, e sais de amônio da fórmula $NR_1R_2R_3R_4^+$ onde R₁, R₂, R₃, R₄, são independentemente escolhidos de H, um grupo alquila, alquenila, arila, ou aralquila C_1-C_{20} opcionalmente substituído; e

15 em que o polímero compreende um produto de reação de:

(a) um polímero de óxido de polialquilenos selecionado dentre: polímeros de óxido de polietileno, polímeros de óxido de polipropileno, e copolímeros de óxido de polipropileno-polietileno; e

(b) um composto orgânico contendo uma funcionalidade glicidoxi e uma funcionalidade $-Si(OR'')_3$.

20

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de R'' ser escolhido de H, íons Na ou K, e sais de amônio da fórmula $NR_1R_2R_3R_4^+$.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
 25 pelo fato de que os compostos orgânicos contendo uma funcionalidade glicidoxi e uma funcionalidade $-Si(OR'')_3$ são selecionados a partir de glicidoxialquiltrialcoxissilanos e glicidoxiariltrialcoxissilanos.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada

pelo fato de que glicidoxialquiltrialcaxisilanos é glicidoxipropiltrimetoxisilano.

5 5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ são hidrolisados para formarem o sal de íons Na, ou K, ou íon de amônio $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que y e $z = 0\%$.

10 7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que $y = 1-50\%$.

8. Método para reduzir a formação de incrustação contendo aluminossilicato sobre equipamento usado em um processo industrial tendo uma corrente de processo alcalina, caracterizado pelo fato de constituir a etapa de adição na corrente de processo alcalina de uma quantidade inibidora de incrustação que contém aluminossilicato de um polímero como definido em qualquer das reivindicações 1 - 7.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de R'' ser escolhido de H, alquila, arila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, íons Na ou K, e NH_4 .

20 10. Composição de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que R'' é um alquila $\text{C}_1\text{-C}_3$.