

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 86 759

REQUERENTE: TETRA WERKE dr. rer. nat.U. Baensch GmbH, alemã, com sede em Herrenteich 78, 4520 Melle 1, República Federal da Alemanha.

EPÍGRAFE: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM AGENTE PARA ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS COM CLORO ACTIVO DA AGUA E DE TRATAMENTO DA ÁGUA COM O MESMO".

INVENTORES: Günter Ritter

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. República Federal da Alemanha, em 12 de Fevereiro de 1987, sob o nº P 37 04 295.

"Processo de preparação de um agente para eliminação de compostos com cloro activo da água e de tratamento da água com o mesmo"

para que

TETRA WERKE dr. rer. nat. U. Baensch GmbH, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de um agente para o tratamento de água, em particular, para eliminar da água compostos com cloro activo, compreendendo incorporar um hidroxissulfonato, que resulta da formação de um aducto de aniões hidrogenossulfoxilato com mono- ou dialdeídos, alifáticos, aromáticos ou heterocíclicos, de acordo com a seguinte equação:



onde Me^{n+} é um catião metálico mono-, di- ou trivalente, e que, quando n é 1 pode também ser um átomo de hidrogénio bem como um seu aducto com amoníaco, podendo incorporar-se os referidos aminoimino- ou nitrilo-sulfonatos correspondentes, sózinhos, e/ou uma sua mistura, e/ou em mistura com o aldeído correspondente.

O invento refere-se ainda ao tratamento de água potável, água doce ou água do mar, para a criação e manutenção de animais aquáticos em aquários, viveiros, cursos de água, sistemas de circulação ou contentores de transporte para a redução de compostos com cloro activo e/ou complexação do amoníaco e/ou de iões de metais pesados.



MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se ao processo de preparação de um agente para a rápida eliminação de compostos de cloro activo, e especialmente da cloroamina, para a simultânea ou também exclusiva ligação do amoníaco libertado ou do amoníaco presente, e para complexação de iões de metais pesados, bem como à sua utilização para o tratamento de água, especialmente água potável, água doce ou água salgada, para criação e manutenção de animais aquáticos em aquários, tanques, cursos de água, sistemas de circulação e contentores de transporte.

Nos países quentes do mundo, especialmente, para resolver os problemas causados por microrganismos em sistemas de abastecimento de água potável, tem-se usado cada vez mais, para a desinfectação de água potável, a cloroamina (H_2NCl) em vez de cloro, hipoclorito, dióxido de cloro e compostos de cloro activo similares. Assim, por exemplo, em alguns Estados dos Estados Unidos usam-se concentrações de cloroamina na gama de 0,2 a 2,5 mg/litro.

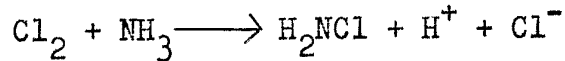
Estas concentrações, que para os seres humanos são perfeitamente aceitáveis, mostram ser de início tóxicas, e até altamente tóxicas, para peixes de aquário, como se pode observar por comparação com os dados de toxicidade média:

LC_0	=	0,1 - 0,15 mg./l.	H_2NCl
LC_{50}	=	0,3 - 0,35 mg./l.	H_2NCl
LC_{100}	\geq	0,8	mg./l. H_2NCl

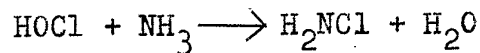
No caso do reenchimento de um aquário, ou mesmo no caso de uma substituição parcial da água ($\geq 10\%$ de água nova), se se usa água potável contendo cloroamina, tem de ser considerada uma quantidade de mortes de até 100% no caso dos peixes de aquário. A acção tóxica letal da cloroamina ocorre pois nos 5 a 30 minutos seguintes.

A situação decorrente da utilização de água doce, é dificultada pelo facto de as adições de cloroamina, que se usam em algumas redes de água, não serem de cloroamina pura, mas como

regra, de se adicionar à água uma solução de hipoclorito de sódio, ou cloro, conjuntamente com amoníaco. Forma-se assim a cloroamina de acordo com as equações seguintes:



ou



Usa-se aqui frequentemente um excesso de amoníaco por forma a que a água potável assim tratada contenha também, adicionalmente à cloroamina, amoníaco.

O presente invento compreende pois o processo de preparação de agentes que sejam adequados para o tratamento de água, especialmente de água potável, água doce ou água salgada, para a criação e manutenção de animais aquáticos em aquários, tanques, cursos de água, sistemas de circulação ou contentores de transporte, e que reduzam rapidamente a cloroamina, uma vez que os agentes de acção lenta não são eficazes e seguros, em virtude do rápido início da acção tóxica letal da cloroamina, ligando-se simultaneamente ao amoníaco libertado ou ao amoníaco já presente que é assim tornado não tóxico, e que sejam também capazes de complexar iões de metais pesados e que num único passo resolvam todas as tarefas subsidiárias.

Uma solução conhecida para este problema de remoção da cloroamina e do amoníaco, consiste em reduzir a cloroamina, com tiosulfato. Contudo, o amoníaco libertado pela redução de acordo com a equação seguinte:



não pode ser ligado pelo tiosulfato de sódio. Este aspecto da ligação ao amoníaco é também da maior importância para os aquaristas e para os criadores de peixes, uma vez que, como é conhecido, o amoníaco é um forte veneno para os peixes. Deste modo, é necessária subseqüentemente uma adsorção do amoníaco em materiais activos, por exemplo em zeólitos. Os metais pesados, por outro lado, podem ser complexados pelos iões tiosulfato dando origem a complexos de tiosulfato, sendo assim a sua toxicidade



reduzida.

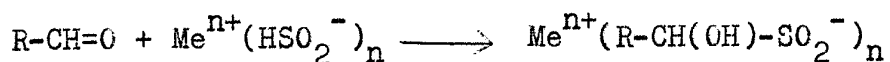
Outro agente conhecido para a redução da cloroamina e ligação ao amoníaco é o aducto de hidrogenossulfito do formaldeído, o hidroximetilssulfonato de sódio, $\text{Na}^+\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$.

Surpreendentemente, verificou-se que os compostos que formalmente podem ser olhados como sendo aductos de aniões hidrogenossulfoxilato com mono- e dialdeídos alifáticos, aromáticos e heterocíclicos, são invulgarmente adequados para a resolução destes problemas.

Além disso, verificou-se que as misturas destes compostos com os aldeídos correspondentes, aumentam adicionalmente a capacidade de ligação ao amoníaco e resultam numa estabilização inesperada das soluções de sulfinato.

Adicionalmente, os aductos resultantes no caso da reacção com o amoníaco, apresentam um potencial para complexação de aniões de metais pesados, muito elevado, tal que, sob este aspecto podem usar-se convenientemente os amino-, imino- e nitrilo-sulfinatos, cujas propriedades redox dos grupos sulfinato não são reduzidas em relação à cloroamina e a outros composto de cloro activo, sózinhos ou em mistura com os compostos anteriormente referidos.

Assim, o invento refere-se ao processo de preparação de um agente para o tratamento de água, em particular, para eliminação, de compostos de cloro activo, da água, compreendendo um hidroxissulfinato que resulta da formação de um aducto de aniões hidrogenossulfoxilato com mono- ou dialdeídos, alifáticos, aromáticos ou heterocíclicos, de acordo com a seguinte equação:



onde $\text{Me}^{\text{n}+}$ é um catião metálico que pode ser mono-, di- ou tri-valente, e que, quando n é 1 pode também ser um átomo de hidrogénio bem como um seu aducto com amoníaco, podendo o referido agente compreender os referidos amino-, imino- ou nitrilo-sulfinatos correspondentes, sózinhos, e/ou em mistura, e/ou em mistura com os aldeídos correspondentes.

Teoricamente, podem preparar-se os hidroximetilsulfinatos correspondentes, a partir de todos os aldeídos alifáticos, arc-



máticos ou heterocíclicos conhecidos, com uma reactividade gradualmente diferente, mas em princípio comparável, com a da cloroamina e do amoníaco, compostos estes que podem ser usados na preparação de um agente para o tratamento de água de acordo com o presente invento.

Preferem-se mono- ou dialdeídos, de cadeia linear ou ramificada, contendo até 5 átomos de carbono, furfurilaldeído, benzaldeído e salicilaldeído, e como catiões, preferem-se hidrogénio, sódio, potássio, magnésio, cálcio e alumínio.

Especialmente preferidos são, como aniões, o hidroximetilsulfinato, o aminometilsulfinato, o imino-di-(metilsulfinato) e o nitrilo-tri-(metilsulfinato), como catiões, o hidrogénio e o sódio, e como aldeído o formaldeído.

O presente invento refere-se também à utilização dos referidos compostos para o tratamento de água e especialmente, para o tratamento de água potável, água doce e água salgada para a criação e manutenção de animais aquáticos em aquários, tanques, cursos de água, sistemas de circulação e contentores de transporte.

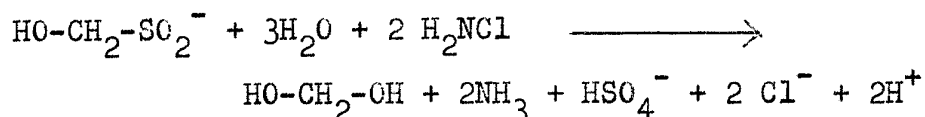
Todos os compostos puros e derivados e composições destes compostos anteriormente referidos, são capazes, após introdução na água de aquário contaminada ou em água doce, água potável e água de transporte (intermédia entre a água doce e a água salgada), de desintoxicar estas, uma vez que reduzem rápida (em 1 ou 2 minutos) e completamente, os compostos de cloro activo por exemplo, OCl^- , Cl_2 , HOCl , compostos orgânicos de N-cloro, dióxido de cloro e cloroamina, e paralelamente, se ligam ao amoníaco ou às aminas libertadas, pela redução a um grau preponderante (cerca de 50 a 90%) e, além disso, ligam-se a uma grande fracção do amoníaco já presente (cerca de 50 a 90%). Além disso, os N-organilsulfinatos, que se formam pela reacção com amoníaco são especialmente capazes de complexar os iões de metais pesados pela formação de quelatos com manutenção das suas propriedades redox, tal que estes podem também estar presentes nas composições de acordo com o presente invento para certas aplicações ou podem também ser usados sózinhos.

Todas as reacções que assim ocorrem são descritas seguida-



mente com base no composto original melhor conhecido e mais facilmente disponível, o ácido hidroximetilsulfínico e o seu sal de sódio, $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2)^-\text{Na}^+$, sob o nome de Rongalite, e formalmente descrito como sendo um aducto de hidrogenossulfoxilato do formaldeído. Contudo, podem em princípio ser também aplicadas a quaisquer outros hidroximetilsulfinatos, substituídos de qualquer forma desejada no grupo metilo. Assim estão também tecnicamente disponíveis, por exemplo, os aductos de sulfoxilato do acetaldeído, butiraldeído ou benzaldeído.

De acordo com as suas propriedades redox, o anião hidroximetilsulfinato reage com a cloroamina, numa proporção molar de 1:2, de acordo com a equação seguinte:

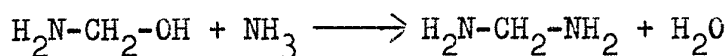


Esta redução da cloroamina progride muito rapidamente, em cerca de 1 a 2 minutos, até estar completa, com a produção de 2 moles de amoníaco e de cerca de 1 mole de formaldeído que, só-zinho, ou não reage ou reage apenas muito lentamente com mais cloroamina.

Uma parte do amoníaco liga-se reversivelmente ao formaldeído libertado, de acordo com a equação:



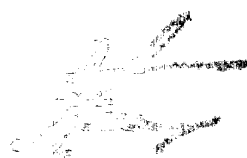
e depois ainda de acordo com a equação:



para dar aductos de amoníaco.

O anião hidroximetilsulfinato reage com o amoníaco, dependendo da proporção molar, com a formação de aminometilsulfinato $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$ para uma proporção molar de 1:1; imino-di-(metilsulfinato), $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{SO}_2^-)_2$ para uma proporção molar de 2:2; e nitrilo-tri-(metilsulfinato), $\text{N}(\text{CH}_2-\text{SO}_2^-)_3$ para uma proporção molar de 1:3.

No caso de se ter uma proporção molar de 1:1, esta reacção ocorre com uma conversão de aproximadamente 55 a 80%, no caso de uma proporção molar de 1:2 (um excesso de hidroximetilsulfi-



nato de 100%) com uma conversão de aproximadamente 72 a 92%, e no caso de uma proporção molar de 1:3, com uma conversão de aproximadamente 87 a 96%, em relação ao amoníaco utilizado. O grau da reacção depende do teor em electrólito da água e da concentração absoluta em amoníaco.

Os aductos do anião hidroximetilsulfinato com amoníaco, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2^-$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{-SO}_2)_2^{2-}$ e $\text{N}(\text{CH}_2\text{-SO}_2)_3^{3-}$, dão aniões com um carácter de ligando figurado de dois, três ou quatro. Estes ligandos quelantes podem formar complexos quelatos com metais pesados tóxicos, por exemplo com cobre, zinco, cádmio e etc., resultando deste modo uma redução da toxicidade provocada por estes metais pesados.

Uma vez que a formação do aducto a partir de amoníaco e de hidroxiorganilsulfinatos, anteriormente descrita, é reversível e que as propriedades redox do grupo sulfinato são por isso difficilmente afectadas, a reactividade dos aductos em relação à cloroamina é comparável à do hidroximetilsulfinato livre, e os aductos de amoníaco podem deste modo ser também usados para a redução da cloroamina e complexação do amoníaco, embora com uma capacidade de complexação do amoníaco e de complexação de metais pesados, algo reduzida.

A capacidade dos imino- e nitrilo-metilssulfinatos em complexar os metais pesados é independente do amoníaco já presente e deste modo, em comparação com os hidroximetilsulfinatos onde se têm de formar primeiro os aductos de amoníaco correspondentes, são mais favoráveis de classificar.

Estas propriedades dos compostos mencionados e das suas composições para a utilização de acordo com o presente invento para o tratamento de água, e especialmente em aquários, para a redução rápida e completa de compostos de cloro activo, especialmente da cloroamina, para a ligação covalente, simultânea ou independente, do amoníaco e para a complexação dos metais pesados pelos aductos de amoníaco, não poderiam ter sido deduzidas a partir da utilização anterior desta classe de compostos em cubas de tinturaria.

As reacções anteriormente descritas, que ocorrem no próprio



aquário no caso de muito pequenas concentrações inofensivas de cloroamina, de amoníaco ou de metais pesados, com grandes velocidades de conversão de até 100%, não poderiam ter sido previstas e são, deste modo, surpreendentes.

Além do tratamento trifuncional da água, descrito em pormenor, mas especialmente, de águas de aquário (água doce ou salgada), podem usar-se, nos sistemas ou tipos de água seguintes, não só, estas três funções de tratamento, mas também outras funções de tratamento seleccionadas:

todos os sistemas de manutenção de peixe, comestível ou para desporto, (tanques, cursos de água ou redes de circulação), com água doce e salgada, para resolver os problemas da cloroamina, amoníaco e metais pesados;

adição à água de transporte para organismos aquáticos para a desintoxicação do amoníaco que é excretado pelos organismos;

tanques de jardim e de cultura com uma densa população de peixes para melhorar os picos de concentração de amoníaco potenciais, no caso de uma nitrificação deficiente, e para a redução da cloroamina no caso de reenchimento e mudança da água;

tratamento de água da torneira, doce, que é usada para suplementar a água evaporada em aquários de água salgada,

tratamento de água doce para, e de água de manutenção em, contentores com água para tartarugas.

Para ilustrar a acção dos compostos mencionados, na Tabela I seguinte apresentam-se resultados experimentais obtidos para água doce e salgada e comparados com a reactividade do formaldeído reactivo.



Tabela I

Redução de amoníaco total em % da concentração inicial

proporção molar NH ₃ : A ou B	água desmi- neralizada		água da torneira		água do mar	
	A	B	A	B	A	B
1:1	57	56	55	44	80	77
1:2	77	76	72	72	92	94
1:3	89	89	87	83	96	96

A: hidroximetilsulfinato B: formaldeído

Em todas as determinações efectuadas, a concentração total de amoníaco/amónio foi de 180 a 200 μ mole/litro, correspondente a cerca de 3,1 a 3,5 mg/l de amoníaco e de iões amónio, e assim numa gama de concentrações que pode facilmente encontrar-se em águas usadas de aquários e de transporte de peixes, e que podem já resultar em efeitos prejudiciais para os peixes.

A utilização de Rongalite pura ou de hidroximetilsulfinato de sódio ocorre preferivelmente na forma sólida, por exemplo, como pó, pelotas, comprimidos, cápsulas ou saquetas, uma vez que é muito instável em solução.

O produto cristalino incolor, dissolve-se muito rapidamente na água do aquário e em solução reage imediatamente da forma anteriormente descrita.

As concentrações usadas dependem da existência ou da quantidade esperada de cloroamina e/ou de amoníaco, e variam de cerca de 0,1 a 500 mg, e preferivelmente de 1 a 10 mg de hidroximetilsulfinato por litro de água a tratar.

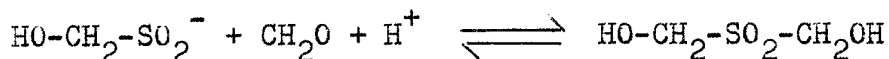
As concentrações típicas utilizadas são por exemplo, 3 mg de Rongalite/litro para 2,5 mg de cloroamina/litro ou cerca de 6 mg de Rongalite/litro para a complexação adicional e inclusiva do amoníaco libertado e/ou do amoníaco já presente.

Como anteriormente se mostrou na Tabela I, pelo menos os aldeídos reactivos, por exemplo o formaldeído, possuem também a propriedade de formar aductos com o amoníaco em soluções aquosas diluídas.

É pois lógico que, pela adição do aldeído original, por exemplo formaldeído ao $\text{Na}^+\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}^-$ se aumenta a capacidade de complexação do amoníaco, de no máximo 1:1 no hidroximetilsulfinato até 1:2 ou mais, e assim se iguala a capacidade de redução para a cloroamina, 1:2.

A adição dos dois componentes pode ocorrer separadamente, por exemplo pela adição de $\text{Na}^+\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$ cristalino e de formaldeído dissolvido em água. Este método de procedimento tem porém sérias desvantagens. Surpreendentemente, verificou-se que ambos os componentes, por exemplo hidroximetilsulfinato de sódio e formaldeído, combinados em solução aquosa, por exemplo numa proporção molar de 1:1 a 1:3, conduz a uma estabilização adicional da solução de hidroximetilsulfinato de sódio, normalmente instável. Adicionalmente, estas soluções provam ser suficientemente estáveis por períodos prolongados.

Presume-se que o efeito de estabilização da adição do aldeído depende de dois factores, nomeadamente por um lado, da supressão da hidrólise do hidroximetilsulfinato em aldeído e em sulfoxilato estável, e por outro lado, da formação de um aducto com o aldeído de acordo com a equação:



para dar bis-hidroximetilsulfona.

Esta classe de compostos reage também muito analogamente com a cloroamina e com o amoníaco.

A utilização e dosagem desta combinação são completamente análogas à utilização do hidroximetilsulfinato puro. A quantidade adicional de aldeído depende da relação molar seleccionada. Para a complexação do amoníaco tem também de se ter em conta a capacidade de complexação de amoníaco reduzido.

A combinação do hidroximetilsulfinato e do amoníaco prova também ser suficientemente estável em solução aquosa por períodos longos.

A utilização do agente descrito apresenta, em comparação com a já conhecida utilização do hidroximetilsulfonato de sódio, $\text{Na}^+\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$, um certo número de diferenças importantes.

Uma diferença importante no comportamento químico reside



na reactividade dos produtos resultantes da oxidação, no caso da reacção com cloroamina:

hidroximetilsulfonato de sódio: no caso da oxidação resultam formaldeído e sulfato que são inertes em relação à cloroamina, adicional

hidroximetilsulfinato de sódio: no caso da oxidação passa primeiro a hidroximetilsulfonato que não só reage com a cloroamina adicional, mas forma também um aducto com amoníaco.

Apesar da sua estrutura similar, em relação à qual a única diferença consiste somente no grupo oxienxofre, na prática, apesar disso, observam-se no comportamento reactivo, diferenças muito grandes e inesperadas, e por isso surpreendentes, dos agentes de acordo com o presente invento, descritos, usando por exemplo o hidroximetilsulfinato de sódio, apresentando, em comparação com o hidroximetilsulfonato, as seguintes vantagens.

A capacidade de redução em relação à cloroamina e a outros compostos de cloro activo é duas vezes superior e assim, para o tratamento da água de um aquário, é necessário aplicar uma dosagem que é apenas de metade. A velocidade da reacção de redução da cloroamina é substancialmente superior. Com aldeídos, podem resultar, em solução, aductos de bis-aldeído (bis-hidroxiorganil-sulfonas) que são estáveis por períodos prolongados, possibilitando assim a preparação, armazenamento e utilização na forma de uma solução de aplicação. Com amoníaco formam-se imino e nitrilometilsulfinatos com uma valência de 2 a 4, que como ligandos quelantes podem complexar os metais pesados e deste modo desintoxicar, estando assim presente uma complexação a metais pesados com aductos de amoníaco muito marcada em comparação com a muito baixa do sulfonato com apenas uma valência simples.

Os exemplos seguintes apresentam-se com o propósito de ilustrar o presente invento e de mostrar a eficácia das composições preparadas de acordo com o presente invento:

I. Reacção com cloroamina em águas de aquários:

Investigou-se a acção das composições de Rongalite seguintes, em água de aquário com um teor em cloroamina de 5 mg/litro.

1) Pó de Rongalite medido com uma colher-mediça, 785 mg pa-



ra 100 litros de água de aquário, 300 mg para 37,85 litros (10 galões U.S.), e 7,440 g para 946 litros (250 galões U.S.).

2) Cápsulas de gelatina dura com 300 mg para 37,85 litros (10 galões U.S.) de água de aquário, e 785 mg de Rongalite cristalina para 100 litros de água de aquário.

3) Saquetas de papel, alumínio, P.E., com 7440 mg de Rongalite cristalina para 946 litros (250 galões U.S.) de água.

4) Comprimidos (com adjuvantes de pastilhagem) com 300 mg de Rongalite cristalina para 37,85 litros (10 galões U.S.) de água de aquário.

5) Soluções aquosas de Rongalite e formaldeído numa proporção de 1:1 com

a) 102 mmole/litro (15,7 g/litro) de Rongalite e 102 mmole/litro (3,1 g/litro) de formaldeído com uma capacidade de 100ml por 200 litros de água,

b) 198 mmole/litro (30,5 g/litro) de Rongalite e 198 mmole/litro (5,9 g/litro) de formaldeído com uma capacidade de 100ml por 387,5 litros (100 galões U.S.) de água,

c) 965 mmole/litro (148 g/litro) de Rongalite e 965 mmole/litro (29,0 g/litro) de formaldeído com uma capacidade de 500 ml por 9688 litros (2500 galões U.S.) de água.

6) Soluções aquosas de Rongalite e amoníaco numa proporção de 1:1

a) 102 mmole/litro (15,7 g/litro) de Rongalite e 102 mmole/litro (1,7 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 100 ml por 200 litros de água,

b) 198 mmole/litro (30,5 g/litro) de Rongalite e 198 mmole/litro (3,4 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 100 ml por 387,5 litros (100 galões U.S.) de água,

c) 965 mmole/litro (148 g/litro) de Rongalite e 965 mmole/litro (16,4 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 500 ml por 9688 litros (2500 galões U.S.) de água.

7) Soluções aquosas de Rongalite e de amoníaco numa proporção de 2:1

a) 102 mmole/litro (15,7 g/litro) de Rongalite e 51 mmole/litro (0,87 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 100 ml por 200 ml de água,

b) 198 mmole/litro (30,5 g/litro) de Rongalite e 99 mmole/litro (1,7 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 100 ml por 387,5 litros (100 galões U.S.) de água,

c) 965 mmole/litro (148 g/litro) de Rongalite e 483 mmole/litro (8,2 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 500 ml por 9688 litros (2500 galões U.S.) de água.

8) Soluções aquosas de Rongalite e amoníaco numa proporção de 3:1

a) 102 mmole/litro (15,7 g/litro) de Rongalite e 34 mmole/litro (0,58 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 100 ml por 200 litros de água,

b) 198 mmole/litro (30,5 g/litro) de Rongalite e 66 mmole/litro (1,1 g/litro) de amoníaco, com uma capacidade de 100 ml por 387,5 litros (100 galões U.S.) de água,

c) 965 mmole/litro (148 g/litro) de Rongalite e 322 mmole/litro (5,5 g/litro) de amoníaco com uma capacidade de 500 ml por 9688 litros (2500 galões U.S.) de água.

9) Rongalite na forma sólida de acordo com as composições de 1 a 4 e adição simultânea de formaldeído ou de amoníaco em solução, em quantidades correspondentes às apresentadas nos exemplos 5 a 8.

Dissolveram-se as composições descritas em 1 a 9, para as quantidades de água de aquário indicadas (não apenas água doce mas também água salgada artificial) com um teor em cloroamina de 5 mg/litro e misturou-se rapidamente. As análises efectuadas um minuto depois para determinar a presença de cloroamina foram, em todos os casos, negativas.

II. Reacção com amoníaco em águas de aquário:

1. Investigou-se a acção da Rongalite em água de aquário (doce e salgada) com um determinado teor em amoníaco, a um pH de 6 a 9: para tal misturou-se água salgada e água doce com cerca de 190 a 200 μ mole/litro de amoníaco (= 3,24 a 3,41 mg/litro de amoníaco) e determinou-se analiticamente o teor residual em amoníaco não ligado, a um pH de 7,5 a 8,5, 90 minutos após a adição de Rongalite em várias proporções estequiométricas de :

- a) 195 $\mu\text{mole/litro}$ (30,1 mg/litro)
- b) 390 $\mu\text{mole/litro}$ (60,1 mg/litro)
- c) 780 $\mu\text{mole/litro}$ (120 mg/litro)

2. Investigou-se a acção de uma solução com quantidades equimolares de Rongalite e de formaldeído, no amoníaco, em água doce e salgada.

A partir de uma solução concentrada com um teor de 100 mmole/litro de Rongalite e 100 mmole/litro de formaldeído, mediram-se, para amostras de água doce e salgada com um teor em amoníaco de 166 $\mu\text{mole/litro}$ (2,83 mg/litro de amoníaco), volumes apropriados para as várias proporções molares reaccionais:

a) para uma proporção molar de amoníaco: (Rongalite + formaldeído) = 1:1, que significa que para 166 $\mu\text{mole/litro}$ de amoníaco se mediram 166 $\mu\text{mole/litro}$ da mistura de Rongalite - formaldeído, i.e., 166 $\mu\text{mole/litro}$ de Rongalite e 166 $\mu\text{mole/litro}$ de formaldeído

b) para uma proporção molar de 1:2, correspondente a 322 $\mu\text{mole/litro}$ (3,33 ml/litro) de Rongalite-formaldeído

c) para uma proporção molar de 1:3, correspondente a 664 $\mu\text{mole/litro}$ (6,65 ml/litro) de Rongalite-formaldeído

d) para uma proporção molar de 1:8, correspondente a 1328 $\mu\text{mole/litro}$ (13,3 ml/litro) de Rongalite-formaldeído.

Na Tabela II seguinte resumem-se os resultados experimentais obtidos nas séries experimentais 1 e 2, para água doce e salgada:

Tabela II

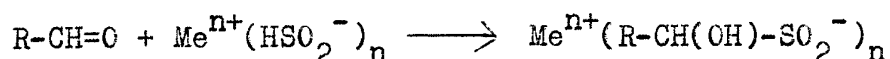
experiência	proporção molar de amoníaco: Rongalite/formaldeído	amoníaco ligado em % da concentração inicial	
		água doce	água salgada
1a	1:1	55%	80%
1b	1:2	72%	92%
1c	1:4	87%	96%
2a	1:1	67,1%	77%
2b	1:2	75,5%	90,2%
2c	1:4	89,9%	97,9%
2d	1:8	95,1%	100%

Tal como se pode observar na Tabela II, dependendo da proporção molar e do meio reaccional, com Rongalite pura e com a mistura Rongalite/formaldeído, entre 55 e 100% do amoníaco é ligado.



- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª. - Processo de preparação de um agente para o tratamento de água, caracterizado por se incorporar um hidroxissulfinato, que resulta da formação de um aducto de aniões hidrogenossulfoxilato com mono- ou dialdeídos, alifáticos, aromáticos ou heterocíclicos de acordo com a seguinte equação:



onde Me^{n+} é um catião metálico mono-, di- ou trivalente, e que quando n é 1 pode também ser um átomo de hidrogénio bem como um seu aducto com amoníaco, podendo incorporar-se os referidos amino-, imino- ou nitrilo-sulfínatos correspondentes, sózinhos, e/ou uma sua mistura e/ou em mistura com o aldeído correspondente.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incorporarem aniões hidrogenossulfoxilato de mono- ou dialdeídos de cadeia alifática, linear ou ramificada, com até 5 átomos de carbono, furfurilaldeído, benzaldeído ou salicilaldeído e, como catiões, hidrogénio, sódico, potássio, magnésio, cálcio ou alumínico, sózinhos ou em mistura com os aldeídos correspondentes.

3ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por se incorporar um ou mais aniões do grupo consistindo em hidroximetilsulfinato, aminometilsulfinato, imino-di-(metilsulfinato) e/ou nitrilo-tri-(metilsulfinato) e, como catião, hidrogénio e/ou sódico, sózinhos ou conjuntamente com formaldeído.

4ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por se incorporar hidroximetilsulfinato de sódico.

5ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por se associar hidroximetilsulfinato de sódico e formaldeído em solução aquosa, numa proporção molar de 1 : 1 a 1 : 3.

6ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por se associar hidroximetilsulfinato de sódio e amoníaco em solução aquosa numa proporção molar de 1 : 1 a 3 : 1.

7ª. - processo de tratamento de água potável, água doce ou água do mar, para a criação e manutenção de animais aquáticos em aquários, viveiros, cursos de água, sistemas de circulação ou contentores de transporte para a redução de compostos com cloro activo e/ou complexação do amoníaco e/ou de iões de metais pesados, caracterizado por se adicionarem à água quantidades de 0,1 a 500 mg de agente por litro de água.

Lisboa,

12. FEV. 1988

Pela TETRA WERKE dr. rer. nat. U. Baensch GmbH

- O AGENTE OFICIAL -

