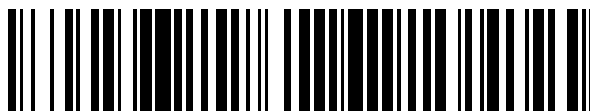


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 488**

51 Int. Cl.:

B01D 61/00	(2006.01) C02F 1/28	(2006.01)
C02F 9/00	(2006.01) C02F 1/52	(2006.01)
B01D 61/02	(2006.01)	
B01D 61/14	(2006.01)	
C02F 101/10	(2006.01)	
C02F 101/20	(2006.01)	
C02F 1/44	(2006.01)	
C02F 1/62	(2006.01)	
C02F 1/56	(2006.01)	
C02F 1/68	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/US2014/059353**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15069403**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14860335 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3068733**

54 Título: **Método de eliminación de selenio de corrientes de agua residual**

30 Prioridad:

11.11.2013 US 201314076488

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.06.2020

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563, US**

72 Inventor/es:

**MUSALE, DEEPAK A.;
SCHWARZ, DANIEL E.;
ZINN, PAUL J.;
KEISER, BRUCE A. y
SHAH, JITENDRA T.**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 764 488 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

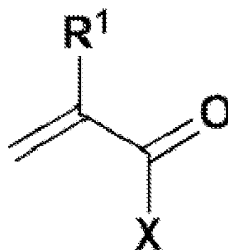
Método de eliminación de selenio de corrientes de agua residual

5 Antecedentes de la Invención

La invención se refiere a un método para eliminar selenio de un medio mediante el uso de un sistema de filtración. Debido a las estrictas regulaciones ambientales y/o la escasez de agua, las industrias deben eliminar los metales pesados de sus aguas residuales antes de su descarga o reutilización. La mayoría de las aguas residuales se tratan con productos químicos de ditiocarbamato (DTC) y/o tritiocarbonato (TTC) o compuestos de DTC poliméricos especiales y después los metales precipitados se separan en un clarificador. En los últimos años, las membranas de ultrafiltración (UF) o microfiltración (MF) se usan cada vez más para la separación sólido-líquido en lugar de clarificador, ya que los procesos con membranas UF/MF son muy compactos y producen agua con muy alta calidad (casi sin sólidos en suspensión y turbidez insignificante). El permeado de UF o MF puede reusarse con o sin tratamiento adicional, en dependencia del propósito de la reutilización. Más importante aún, la filtración por membrana permite una mayor eliminación de metal para cumplir con los límites estrictos de descarga de metal en el intervalo de concentración de ppb (partes por mil millones) o ppt (partes por billón). Como resultado existe una clara necesidad y utilidad en nuevas composiciones, métodos, y aparatos para eliminar el mercurio y otros metales pesados de las aguas residuales industriales mediante el uso de un sistema de filtración. Métodos similares se describen en los documentos núm. US 2011/245453 A1, WO 2011/127000 A2 y US 2013/131253 A1.

Breve resumen de la invención

Para satisfacer las necesidades largamente sentidas, pero no resueltas identificadas anteriormente, al menos una modalidad de la invención se orienta a un método para eliminar selenio de un medio que contiene selenio. Se proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1 que define las características esenciales de la invención. Las modalidades preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes 2-10. Dicho método comprende las etapas de: (a) tratar dicho medio que contiene selenio con una composición que comprende un copolímero derivado de al menos dos monómeros: acrílico-x y una alquilamina, y (b) hacer pasar el medio tratado a través de un filtro, y (c) recolectar dicho selenio; en donde dicho acrílico-x tiene la siguiente fórmula:



en donde X es OH y sales de este o NHR^2 y en donde R^1 y R^2 es H o un alquilo o un grupo, en donde el peso molecular de dicho polímero está entre 500 y 200.000, y en donde dicho polímero se modifica para contener un grupo funcional capaz de buscar y secuestrar metales de dicho medio que contiene uno o más metales.

El filtro puede seleccionarse del grupo que consiste en: un filtro de arena, papel, ultrafiltración, nanofiltración, microfiltración, filtración de flujo inverso, filtración por membrana sumergida, ósmosis inversa, y cualquier combinación de estos. El grupo funcional puede ser un grupo de sal de ditiocarbamato. El polímero puede tener entre 5 y 100 % en moles de dicho grupo de sal de ditiocarbamato.

El acrílico-x es ácido acrílico o sales de este y la alquilamina puede ser pentaetilenhexamina o tetraetilenpetamina o dietilentriamina o trietilentetraamina o etilendiamina. La relación molar entre acrílico-x y alquilamina puede ser de 0,85 a 1,5. El peso molecular del polímero puede ser de 1.500 a 8.000 Daltons. El polímero puede modificarse para contener más del 20 por ciento en moles de ácido ditiocarbámico o sales de este. El acrílico-x es acrilamida y la alquilamina puede ser pentaetilenhexamina o tetraetilenpetamina o dietilentriamina o trietilentetraamina o etilendiamina, y la relación molar entre acrílico-x y alquilamina puede ser de 0,85 a 1,5; y el peso molecular del polímero puede ser de 1.500 a 8.000; y el polímero puede modificarse para contener más del 20 por ciento en moles de ácido ditiocarbámico o sales de este.

El medio puede ser una corriente de proceso que contiene agua. El método puede comprender, además, un tratamiento adicional de la corriente de proceso con una cantidad acomplejante de un polímero de amoníaco de dicloruro de etileno soluble en agua que tiene un peso molecular de 500 a 100.000 que contiene 5 a 80 % en moles de grupos de sal de ditiocarbamato para formar un complejo de estos metales.

El tratamiento con polímero puede tener lugar a una temperatura igual o inferior a 300 °C. El copolímero puede comprender, además, un grupo fluorescente. El medio se trata con oxidante primero antes del tratamiento con el polímero

secuestrador. Se ajusta primero el pH del medio antes del tratamiento con el polímero secuestrador. El medio se trata con otro coagulante antes o después del tratamiento con el polímero secuestrador.

5 Características y ventajas adicionales se describen en la presente descripción, y serán evidentes a partir, de la siguiente Descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

10 Una descripción detallada de la invención se describe a continuación con referencia específica hecha a los dibujos en que:
La Figura 1 es una ilustración del tratamiento de aguas residuales de acuerdo con al menos una modalidad de la invención.
La Figura 2 es una ilustración del tratamiento de aguas residuales de acuerdo con al menos una modalidad de la invención.

15 A los fines de esta divulgación, los números de referencia similares en las figuras se referirán a características similares a menos que se indique de otra manera. Los dibujos son solamente una ejemplificación de los principios de la invención y no pretenden limitar la invención a las modalidades particulares ilustradas.

Descripción detallada de la invención

20 Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo deben interpretarse los términos usados en esta solicitud, y en particular cómo deben interpretarse, las reivindicaciones. La organización de las definiciones es solamente por conveniencia y no pretenden limitar ninguna de las definiciones a ninguna categoría en particular.

25 "ACXA" significa copolímero de acrílico-x-alkilamina

"DAF" significa unidad de flotación de aire disuelto.

"FGD" significa desulfuración de gases de combustión.

30 "PES" significa poliéter sulfona.

"PDTC" significa poli ditiocarbamato que incluye todas las formas de polímeros que tienen presentes grupos funcionales ditiocarbamato.

35 "DTC" significa ditiocarbamato.

"TTC" significa tritiocarbonato.

40 "PTTC" significa poli tritiocarbonato que incluye todas las formas de polímeros que tienen presentes grupos funcionales tritiocarbonato.

"Material de tiocarbamato" significa una composición de materia que contiene un grupo funcional DTC o TTC, que incluye pero no se limita a DTC, TTC, PTTC, PDTC, y cualquier combinación de estos.

45 "Que consiste esencialmente en" significa que los métodos y composiciones pueden incluir etapas, componentes, ingredientes o lo similar adicionales, pero solamente si las etapas, componentes y/o ingredientes adicionales no alteran materialmente las características básicas y novedosas de los métodos y composiciones reivindicados.

50 "Filtro" significa una estructura construida y dispuesta para eliminar materiales suspendidos dentro de un líquido que pasa a través de ella.

"Membrana" significa una estructura que tiene dimensiones laterales mucho más grandes que su grosor a través de la cual puede ocurrir una transferencia de masa, pueden usarse membranas para filtrar líquidos.

55 "Membrana sumergida" significa una membrana colocada completamente debajo de la capa superficial de un líquido y que efectúa la transferencia de masa de materiales suspendidos dentro del líquido en el que se sumerge.

60 "MF" significa microfiltración, un proceso de separación basado en membrana en el que las partículas y las macromoléculas disueltas mayores de 0.1 μm no pasan a través de la membrana, MF puede accionarse por presión.

"NF" significa nanofiltración, un proceso de separación basado en membrana en el que las partículas y las macromoléculas disueltas mayores de 1 nm no pasan a través de la membrana, el NF puede accionarse por presión.

65 "UF" significa ultrafiltración, un proceso de separación basado en membrana en el que las partículas y las macromoléculas disueltas menores de 0.1 μm y mayores de 2 nm no pasan a través de la membrana, UF puede accionarse por presión.

"RO" significa ósmosis inversa una tecnología de purificación de agua que usa una fuerza hidrostática (un parámetro termodinámico) para superar la presión osmótica (una propiedad coligativa) en el agua para eliminar uno o más elementos no deseados del agua, RO puede ser un proceso de separación basado en membrana, en donde la fuerza hidrostática supera la presión osmótica, puede accionarse por potencial químico, RO puede accionarse por presión, RO puede eliminar muchos tipos de moléculas e iones de las soluciones y se usa tanto en procesos industriales como en la producción de agua potable, en un proceso de RO presurizado el soluto se retiene en el lado presurizado de la membrana y se permite que el solvente puro pase al otro lado, para ser "selectivo," una membrana de RO puede dimensionarse para no permitir que grandes moléculas o iones atraviesen los poros (agujeros), y a menudo solamente permite que los componentes más pequeños de la solución (tal como el solvente) pasen libremente, en algunos casos las moléculas disueltas mayores de 0.5 nm no pasan a través de la membrana.

"Cantidad efectiva" significa una dosis de cualquier aditivo que permita un aumento en uno de los tres cuartiles en comparación con una muestra de control sin dosificar.

"Que consiste esencialmente en" significa que los métodos y composiciones pueden incluir etapas, componentes, ingredientes o lo similar adicionales, pero solamente si las etapas, componentes y/o ingredientes adicionales no alteran materialmente las características básicas y novedosas de los métodos y composiciones reivindicados.

"ppt" significa partes por billón

"Eliminadores quelantes" significa compuestos que son capaces de formar complejos con quelantes. Estos secuestradores son usualmente, pero no se limitan a, la forma de sal.

"Quelante polimérico" significa una molécula polimérica que reacciona y/o forma complejos con metales pesados.

"Polímero anfotérico" significa un polímero derivado tanto de monómeros catiónicos como de monómeros aniónicos, y, posiblemente, de otro(s) monómero(s) no iónico(s). Los polímeros anfotéricos pueden tener una carga neta positiva o negativa. El polímero anfotérico puede derivarse, además, de monómeros zwitteriónicos y monómeros catiónicos o aniónicos y posiblemente monómeros no iónicos. El polímero anfotérico es soluble en agua.

"Polímero catiónico" significa un polímero que tiene una carga positiva general. Los polímeros catiónicos de esta invención se preparan mediante la polimerización de uno o más monómeros catiónicos, mediante la copolimerización de uno o más monómeros no iónicos y uno o más monómeros catiónicos, mediante la condensación de epíclorohidrina y una diamina o poliamina o mediante la condensación de etilendicloruro y amoníaco o formaldehído y una sal de amina. El polímero catiónico es soluble en agua.

"Polímero zwitteriónico" significa un polímero compuesto de monómeros zwitteriónicos y, posiblemente, otro(s) monómero(s) no iónico(s). En los polímeros zwitteriónicos, todas las cadenas y segmentos de polímero dentro de esas cadenas son rigurosamente eléctricamente neutros. Por lo tanto, los polímeros zwitteriónicos representan un subconjunto de polímeros anfotéricos, que mantienen necesariamente la neutralidad de carga en todas las cadenas y segmentos de polímero porque tanto la carga aniónica como la carga catiónica se introducen dentro del mismo monómero zwitteriónico. El polímero zwitteriónico es soluble en agua. "Polímero aniónico" significa un polímero que tiene una carga negativa general. Los polímeros aniónicos de esta invención se preparan mediante la polimerización de uno o más monómeros aniónicos o mediante la copolimerización de uno o más monómeros no iónicos y uno o más monómeros aniónicos. El polímero aniónico es soluble en agua.

La invención se orienta a eliminar el selenio de una muestra de agua que comprende las etapas de tratar el agua con un polímero secuestrador y después pasar el agua a través de un filtro. Como se demostró en la sección de Ejemplos, la combinación del polímero secuestrador con el filtro da como resultado un efecto sinérgico inesperado que es mayor que la suma de sus partes.

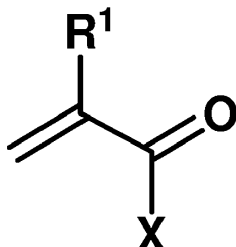
Sin limitarse por una teoría o diseño particular de la invención o del alcance proporcionado en la construcción de las reivindicaciones, se cree que cuando un polímero secuestrador interactúa con metales para formar complejos, el tamaño de las estructuras complejas aglomeradas resultantes puede tener una distribución de tamaño amplia. El uso del polímero solo dará como resultado la formación de algunas estructuras complejas que son tan pequeñas que no migrarían a una capa de fase fácil de eliminar y permanecerían en el agua si no fuera por el uso de un filtro. Sin embargo, el uso de un filtro sin el polímero sería en gran medida ineficaz ya que los metales disueltos pasarían libremente a través del filtro.

Sin embargo, al combinar el filtro con el tratamiento con polímeros pueden eliminarse tanto las partículas complejas de polímero-metal grandes como pequeñas que incluyen las partículas complejas pequeñas que de otra manera no serían eliminables. En al menos una modalidad el tiempo entre el contacto con el polímero y el paso a través de un filtro es tan corto que no se produce una separación de fase discreta.

Este tiempo puede ser uno o más de: 1-30, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6, 6-7, 7-8, 8-9, 9-10, 10-11, 11-12, 12-13, 13-14, 14-15, 15-16, 16-17, 17-18, 18-19, 19-20, 20-21, 21-22, 22-23, 23-24, 24-25, 25-26, 26-27, 27-28, 28-29, y/o 29-30 minutos, y cualquier combinación de estos. En al menos una modalidad las condiciones que gobiernan el contacto son tales que

sustancialmente (o esencialmente por completo) solamente se forman partículas complejas de tamaño fino y como un resultado estas solamente son eliminables porque el filtro se dimensiona para eliminar esas partículas complejas más pequeñas.

- 5 En al menos una modalidad el polímero secuestrador es uno de los descritos en una o más de la patente de los EE. UU. núm. 8,211,389 y solicitudes de patente publicadas en los EE. UU. núm. 2012/0178864, 2013/0131253y 2012/0177555. En al menos una modalidad el polímero secuestrador es un copolímero construido a partir de monómeros de acrílico-x y monómeros de alquilamina. El monómero de acrílico-x está de acuerdo con la fórmula:



- 20 en donde X = OR, OH y sales de este, o NHR₂, en donde R se selecciona independientemente de un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo alqueno; y en donde R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de H, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo alqueno; en donde el peso molecular de la cadena principal del polímero está entre 500 y 200.000 Daltons; en donde los enlaces químicos de la cadena principal del polímero se componen por una cantidad fluorescente de enlaces dobles conjugados; y en donde el polímero se funcionaliza mediante la unión a la cadena principal del polímero de un grupo funcional capaz de eliminar al menos un metal en un medio.

En al menos una modalidad la alquilamina tiene un intervalo de átomos de carbono de 2 a 14, y un intervalo de átomos de nitrógeno de 2 a 8.

- 30 En al menos una modalidad R tiene un intervalo de átomos de carbono de 1 a 24.

En al menos una modalidad R₁ tiene un intervalo de átomos de carbono de 1 a 24.

En al menos una modalidad R₂ tiene un intervalo de átomos de carbono de 1 a 24.

- 35 En al menos una modalidad los dobles enlaces conjugados comprenden al menos el 10 % de los enlaces químicos de la cadena principal del polímero. En otras modalidades, los dobles enlaces conjugados comprenden al menos el 20 % de los enlaces químicos de la cadena principal del polímero.

- 40 El peso molecular de la cadena principal del polímero puede variar según diversas consideraciones. Por ejemplo, pueden considerarse las aplicaciones y/o especies objetivo para los polímeros. Otra consideración puede ser la selección de monómeros. Si bien el peso molecular puede medirse y/o calcularse por diversos medios, las mediciones del peso molecular de esta descripción se realizaron por cromatografía de exclusión por tamaño.

- 45 Cuando se menciona el peso molecular en la solicitud, se refiere al peso molecular del polímero no modificado, también conocido como la cadena principal del polímero. Los grupos funcionales que se adicionan a la cadena principal del polímero no son parte del cálculo a menos que se indique expresamente. Así, el peso molecular del polímero que incluye grupos funcionales puede superar con creces cualquier intervalo de peso molecular mencionado.

- 50 En ciertas modalidades, el peso molecular de la cadena principal del polímero es de 1.000 a 16.000 Daltons, o mayor.

En ciertas modalidades, el peso molecular de la cadena principal del polímero es de 1.500 a 8.000 Daltons, o mayor.

- 55 En al menos una modalidad el grupo funcional unido a la cadena principal del polímero es capaz de unirse a uno o más metales, en donde el término "metales" incluye compuestos que comprenden metales. Adicionalmente, el término "un grupo funcional" se usa para indicar que uno o cualquier número de grupos funcionales pueden unirse a la cadena principal del polímero. Puede unirse más de un grupo funcional a la cadena principal del polímero, pero un solo grupo funcional estaría dentro del alcance de la divulgación.

- 60 En al menos una modalidad el grupo funcional comprende al menos un compuesto de sulfuro.

En al menos una modalidad el grupo funcional es un grupo de sal de ditiocarbamato.

- 65 En al menos una modalidad el polímero secuestrador de metal es parte de una composición. En ciertas modalidades, la composición puede comprender, además, agua.

- En al menos una modalidad la composición puede comprender, además, una cantidad del medio que comprende al menos un metal.
- 5 En al menos una modalidad la composición puede comprender, además, al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: cobre, níquel, zinc, plomo, mercurio, cadmio, plata, hierro, manganeso, paladio, platino, estroncio, selenio, arsénico, cobalto, oro, y cualquier combinación de estos.
- 10 En al menos una modalidad la composición puede comprender, además, un polímero de amoníaco de dicloruro de etileno soluble en agua que tiene una cadena principal del polímero con un peso molecular de 500 a 100.000 Daltons, que se funcionaliza de 5 a 80 por ciento en moles con grupos de sal de ditiocarbamato. El ditiocarbamato es el grupo funcional que resulta de la reacción del polímero no funcionalizado con disulfuro de carbono.
- 15 En al menos una modalidad los grupos funcionales del polímero secuestrador de metal son al menos uno de los siguientes: grupos de fosfato de alquileo, ácidos alquilen carboxílicos y sales de estos, grupos oxima, grupos amidooxima, ácidos ditiocarbámicos y sales de estos, ácidos hidroxámicos, y óxidos de nitrógeno.
- 20 La funcionalización, es decir, las cantidades molares del grupo funcional con respecto a las aminas totales de la cadena principal del polímero, también pueden variar. Por ejemplo, la reacción de 3 equivalentes molares de disulfuro de carbono a una relación molar 1:1 de ácido acrílico/copolímero de tetraetilenpentamina ("TEPA"), que comprende 4 equivalentes molares de aminas por unidad repetida después de la polimerización, dará como resultado un polímero que funcionalizado en un 75 por ciento, es decir, tiene un grupo de sal de ditiocarbamato unido a la cadena principal del polímero en un 75 por ciento del total de sitios de unión posibles. En otras palabras, el 75 por ciento de las aminas totales en la cadena principal del polímero se convierten en grupos de sal de ditiocarbamato.
- 25 En ciertas modalidades, el polímero secuestrador de metal se funcionaliza entre 5 y 100 por ciento con grupos de sal de ditiocarbamato. En otras modalidades, el polímero se funcionaliza entre un 25 y un 90 por ciento con grupos de sal de ditiocarbamato. Aun en otras modalidades, el polímero se funcionaliza entre 55 y 80 por ciento con grupos de sal de ditiocarbamato.
- 30 Como se discutió previamente, el polímero secuestrador de metal descrito la presente descripción contiene una cadena principal del polímero derivada de al menos dos monómeros: acrílico-x y una alquilamina. Las alquilaminas pueden variar en tipo.
- 35 En al menos una modalidad la alquilamina es al menos una de las siguientes: una etilenamina, una polietilenpoliamina, etilendiamina ("EDA"), dietilentriamina ("DETA"), trietilentetraamina ("TETA"), tetraetilenpentamina ("TEPA"), y pentaetilenhexamina ("PEHA").
- El grupo de monómero acrílico-x también puede variar.
- 40 En al menos una modalidad el acrílico-x es al menos uno de los siguientes: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, y metacrilato de etilo, acrilato de propilo, y metacrilato de propilo.
- 45 En al menos una modalidad el acrílico-x es al menos uno de los siguientes: ácido acrílico y sales de este, ácido metacrílico y sales de este, acrilamida, y metacrilamida.
- La relación molar entre los monómeros que componen el polímero secuestrador de metal fluorescente puede variar. Más específicamente, las cantidades relativas de acrílico-x y alquilamina pueden variar y pueden depender del producto polimérico resultante que se desee. La relación molar usada se define como los moles de acrílico-x divididos por los moles de alquilamina.
- 50 En al menos una modalidad la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 0,85 a 1,5.
- En al menos una modalidad la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 1,0 a 1,2.
- 55 En al menos una modalidad el acrílico-x es un éster acrílico y la alquilamina se selecciona del grupo que consiste en PEHA, TEPA, DETA, TETA, EDA, y cualquier combinación de estos. En al menos una modalidad la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 0,85 a 1,5. Aun en otras modalidades, el peso molecular de la cadena principal del polímero puede abarcar intervalos: de 500 a 200.000, de 1.000 a 16.000, o de 1.500 a 8.000. En al menos una modalidad el éster acrílico puede ser al menos uno de los siguientes: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, y metacrilato de etilo, acrilato de propilo, y metacrilato de propilo, que se combina con al menos una alquilamina, que puede incluir PEHA, TEPA, DETA, TETA, o EDA. En otras modalidades, el polímero resultante se funcionaliza para comprender los siguientes intervalos de grupos de sal de ditiocarbamato: de 5 a 100 por ciento de funcionalización, de 25 a 90 por ciento de funcionalización, de 55 a 80 por ciento de funcionalización.
- 60 En al menos una modalidad el acrílico-x es acrilamida y la alquilamina se selecciona del grupo que consiste en: TEPA, DETA, TETA, y EDA. En otras modalidades, la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 0,85 a 1,5. Aun en otras modalidades, el peso molecular del polímero secuestrador de metal fluorescente puede abarcar intervalos: de 500 a
- 65

200.000, de 1.000 a 16.000, o de 1.500 a 8.000 Daltons. Aun en otras modalidades, la amida acrílica puede ser al menos una de acrilamida y metacrilamida, que se combina con al menos una de las alquilaminas, que pueden incluir al menos uno de los siguientes: PEHA, TEPA, DETA, TETA, EDA. En otras modalidades, el polímero resultante se funcionaliza para comprender los siguientes intervalos de grupos de sal de ditiocarbamato: de 5 a 100 por ciento de funcionalización, de 25 a 90 por ciento de funcionalización, de 55 a 80 por ciento de funcionalización, o al menos 55 por ciento de funcionalización.

En al menos una modalidad el grupo funcional del polímero secuestrador de metal fluorescente es un grupo de sal de ditiocarbamato y el polímero se funcionaliza entre 5 y 100 por ciento con el grupo de sal de ditiocarbamato basado en la funcionalización total posible de la cadena principal del polímero.

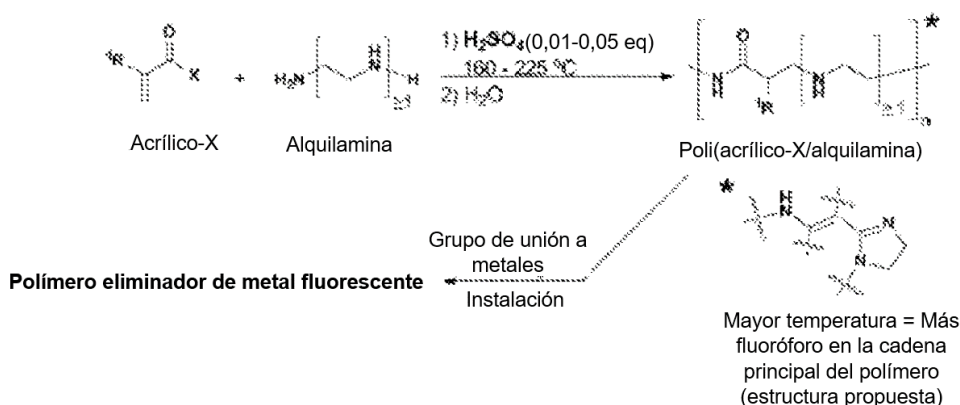
En al menos una modalidad el acrílico-x es un ácido acrílico o sales de este y la alquilamina se selecciona del grupo que consiste en: PEHA, TEPA, DETA, TETA, EDA, y cualquier combinación de estos. En otras modalidades, la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 0,85 a 1,5. Aun en otras modalidades, el peso molecular de la cadena principal del polímero puede abarcar intervalos: de 500 a 200.000, de 1.000 a 16.000, o de 1.500 a 8.000 Daltons. En otras modalidades, el ácido acrílico puede ser al menos uno de ácido acrílico o sales de este y ácido metacrílico o sales de este, que se combina con al menos una de las alquilaminas, que pueden incluir TEPA, DETA, TETA, o EDA. Aun en otras modalidades, el polímero resultante se funcionaliza para comprender los siguientes intervalos de grupos de sal de ditiocarbamato: de 5 a 100 por ciento de funcionalización, de 25 a 90 por ciento de funcionalización, de 55 a 80 por ciento de funcionalización, o al menos 55 por ciento de funcionalización.

En adición al acrílico-x y la alquilamina, pueden integrarse otros monómeros en la cadena principal del polímero. Puede utilizarse un esquema de reacción de polímero de condensación para preparar la cadena principal del polímero. Pueden utilizarse varios métodos de síntesis para funcionalizar el polímero con, por ejemplo, ditiocarbamato y/u otros grupos funcionales no secuestradores de metales.

Además, el polímero secuestrador de metal fluorescente de la presente descripción puede funcionalizarse con otros precipitantes de sulfuro de molécula pequeña tales como sulfuro de sodio, hidrosulfuro de sodio, TMT-15® (sales de sodio o calcio de trimercapto-S-triazina; Evonik Industries Corporation 17211 Camberwell Green Lane, Houston, TX 77070, EE. UU.), dimetilditiocarbamato y dietilditiocarbamato.

En ciertas modalidades, la cadena principal del polímero comprende poli(acrílico-x/alquilamina) fluorescente. Las modalidades de cadenas principales de polímeros de poli(acrílico-x/alquilamina) no fluorescentes y de menor fluorescencia se definen en las solicitudes principales (solicitud de patente de los EE. UU. núm. de serie 12/754,660, presentada el 6 de abril de 2010, y solicitud de patente de los EE. UU. núm. de serie 12/754,683, presentada el 6 de abril de 2010) Las cadenas principales de polímeros de la presente descripción pueden polimerizarse a temperaturas mayores que las descritas en las solicitudes principales, por ejemplo, por encima de 160 °C durante la polimerización/deshidratación, lo que crea cadenas principales de polímeros que fluorescen más intensamente. El polímero de la presente descripción se funcionaliza al unir químicamente al menos un grupo funcional secuestrador de metal a las cadenas principales del polímero.

Si bien no se desea estar sujeto a una teoría particular, se cree que las temperaturas elevadas empleadas durante la preparación de la cadena principal del polímero de la presente descripción activan una reacción secundaria de condensación/deshidratación de mayor energía durante la polimerización por condensación, lo que resulta en una mayor cantidad del fluoróforo que es responsable de las fuertes propiedades de absorción de luz y fluorescentes de los polímeros descritos en la presente descripción. A continuación se propone una posible secuencia de reacción química. Se cree que la mayor cantidad de fluoróforo en la cadena principal del polímero de la presente descripción es el resultado de una mayor formación de dobles enlaces conjugados a través de la reacción secundaria de condensación/deshidratación, de mayor energía. A continuación, se muestra un método para sintetizar un polímero secuestrador y el mecanismo y la estructura del fluoróforo propuestos:



El metal que se va a eliminar incluye pero no se limita a metales con cero valencia, monovalentes, y multivalentes. El al menos un metal puede o no ligarse por compuestos orgánicos o inorgánicos. Además, el al menos un metal puede ser radiactivo y no radiactivo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metales de transición y metales pesados. Los metales específicos pueden incluir, pero no se limitan a: cobre, níquel, zinc, plomo, mercurio, cadmio, plata, hierro, manganeso, paladio, platino, estroncio, selenio, arsénico, cobalto, oro, y combinaciones de estos.

El filtro puede ser cualquier estructura construida y dispuesta para eliminar el material suspendido de un medio portador líquido. Los ejemplos representativos incluyen pero no se limitan a filtros de arena, papel de filtro, filtros de membrana, RO, NF, UF, MF, filtros sumergidos, filtros de presión, centrífugas, ciclones, hidrociclones, precipitadores electrostáticos, separadores por gravedad, eliminadores de niebla, pantallas, trampas de vapor, absorbentes, adsorbentes, biofiltros, cristalizadores, deshumidificadores, columnas de destilación, secadores, evaporadores, extractores, humidificadores, columnas de intercambio iónico, decapantes, y cualquier combinación de estos. En al menos una modalidad el filtro incluye una o más de las técnicas de filtración descritas en el artículo Terminology for Membranes and Membrane Processes, por WJ Koros y otros, Journal of Membrane Science, vol. 120 pág. 149-159 (1996). En al menos una modalidad el filtro comprende uno o más de los procesos de separación química descritos en el sitio web: <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/SeparationsChemical/SeparationsChemical.html> (accedido el 17 de octubre de 2013) y/o cualquiera de los procesos mecánicos descritos en el sitio web: <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/SeparationsMechanical/SeparationsMechanical.html> (accedido el 17 de octubre de 2013). El filtro de membrana puede hacerse de materiales poliméricos, cerámicos, de acero o vidrio.

La Figura 1 y la Figura 2 ambas ilustran modalidades en las que el medio pasa a través de un filtro sumergido en algún punto después de tratarse por el copolímero. Se entiende que la ilustración divulga cualquier forma de técnica de filtración en la que en adición a o en lugar de este filtro sumergido puede emplearse uno o más métodos adicionales de filtración. Similarmente se entiende que mientras que la Figura 1 y la Figura 2 ilustran varias porciones de las etapas de tratamiento y filtración del polímero que se llevan a cabo en recipientes separados, cualquiera, algunas o todas estas porciones pueden realizarse dentro del mismo recipiente. En particular en al menos una modalidad el filtro es un filtro sumergido que se sumerge dentro del mismo recipiente dentro del cual el polímero secuestrador trata el medio líquido. En al menos una modalidad el tratamiento con polímero y la filtración (sumergida o de otra manera) se producen en el mismo recipiente al mismo tiempo. En al menos una modalidad, el polímero secuestrador puede adicionarse en línea en lugar de en el tanque de reacción, antes de la filtración. En al menos una modalidad, el agua que contiene selenio tratada con polímero(s) secuestrador(es) puede aclararse primero y el sobrenadante después filtrarse a través del filtro. En otra modalidad, el agua que contiene selenio tratada con polímero(s) secuestrador(es) puede filtrarse directamente.

En al menos una modalidad la composición que contiene polímero secuestrador puede comprender, además, otro material útil en la eliminación de metales y/o con otros polímeros que incluyen, pero no se limitan a: aquellos descritos en la patente de los EE. UU. núm. 5,164,095, un polímero de amoníaco de dicloruro de etileno soluble en agua que tiene un peso molecular de 500 a 100.000 que se funcionaliza de 5 a 50 por ciento con grupos de sal de ditiocarbamato. En ciertas modalidades, el peso molecular de la cadena principal del polímero del polímero de amoníaco de dicloruro de etileno soluble en agua es de 1.500 a 5.000 Daltons y se funcionaliza de 5 a 80 por ciento en moles con grupos de sal de ditiocarbamato. En otras modalidades, el peso molecular de la cadena principal del polímero del polímero de amoníaco de dicloruro de etileno soluble en agua es de 1.500 a 5.000 y se funcionaliza de 25 a 40 por ciento con grupos de sal de ditiocarbamato.

En al menos una modalidad la composición que contiene polímero secuestrador puede comprender, además, uno o más materiales y/o métodos útiles para mejorar la efectividad de uno o más tipos de filtros. Estos incluyen, pero no se limitan a los descritos en las patentes de los EE. UU. núm. 5,346,627, y 6,258,277 y las solicitudes de patente publicadas en los EE. UU. núm. 2008/0060999, 2008/0060997, y 2008/0197075.

En al menos una modalidad el polímero secuestrador se aplica al agua en el mismo recipiente en el que se encuentra un filtro sumergido.

Como se mostrará en los ejemplos a continuación, la combinación del polímero secuestrador con un filtro da como resultado una sinergia inesperada que excede el efecto de la suma de cualquiera de los dos solos.

EJEMPLOS

Lo precedente puede entenderse mejor por la referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con el propósito de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención. En particular los ejemplos demuestran ejemplos representativos de principios innatos a la invención y estos principios no se limitan estrictamente a la condición específica mencionada en estos ejemplos. Como resultado debe entenderse que la invención abarca diversos cambios y modificaciones a los ejemplos descritos en la presente descripción y que tales cambios y modificaciones pueden realizarse sin apartarse del alcance de la invención y sin disminuir sus ventajas previstas. Por lo tanto, se pretende que tales cambios y modificaciones se cubran por las reivindicaciones adjuntas.

Se realizaron varios experimentos con muestras de aguas residuales industriales simuladas y reales que implican el tratamiento con el copolímero acrílico-x-alquilamina seguido de membranas UF o MF. Los resultados demostraron que

esto producía una mayor eliminación de metal que por simplemente establecerlo después del tratamiento con copolímero de acrílico-x-alquilamina, debido a la eliminación del complejo de copolímero coloidal fino de metal-acrílico-x-alquilamina por la barrera de la membrana. En estos experimentos, el PDTC usado fue un polímero de amoníaco de dicloruro de etileno modificado con disulfuro de carbono y el ACXA usado fue un polímero de tetraetilenpentamina de ácido acrílico modificado con disulfuro de carbono.

La Tabla 1 y la Tabla 2 muestran el efecto de la dosificación del copolímero acrílico-x-alquilamina (ACXA) sobre la eliminación de Ni del efluente DAF de la instalación de procesamiento de granos, que no forma parte de la invención. Se usó un filtro de jeringa de 0,45 µm como representativo para la filtración. Se probó, además, una membrana de UF (umbral de peso molecular de 100 kDa) directamente en aguas residuales sin tratar, lo que mostró que el pretratamiento con copolímero de acrílico-x-alquilamina era crítico para la eliminación del metal y que la filtración sola no elimina metal significativamente. La Tabla 1 muestra, además, los resultados con el tratamiento con polímero de ditiocarbamato (PDTC) para comparación. Se observa (mediante la comparación de la Muestra núm. 4 con la núm. 5) que 30 ppm de copolímero acrílico-x-alquilamina (ACXA) fue igualmente efectivo o mejor que 400 ppm de polímero de ditiocarbamato para esta agua residual en particular. Todas las muestras excepto el control núm. 9 y núm. 14 también tenían 2 ppm de floculante de copolímero de ácido acrílico-acrilamida mezclado. La muestra 9 se dejó sedimentar durante la noche.

Tabla 1: Resultados de eliminación de Ni de las aguas residuales de las instalaciones de procesamiento de granos

Núm. de muestra	pH ajustado	Eliminador (ppm)	Min de mezcla	Filtración	Ni residual (ppb)	% de eliminación de Ni
Control	-	-	*	-	80	0
1	-	50 PDTC	30	Jeringa de 0,45 µm	45	44
2	-	100 PDTC	30	Jeringa de 0,45 µm	45	44
3	-	200 PDTC	30	Jeringa de 0,45 µm	40	50
4	-	400 PDTC	30	Jeringa de 0,45 µm	35	56
5	-	30 ACXA	30	Jeringa de 0,45 µm	30	63
6	-	60 ACXA	30	Jeringa de 0,45 µm	40	50
7	-	120 ACXA	30	Jeringa de 0,45 µm	40	50
8	-	240 ACXA	30	Jeringa de 0,45 µm	40	50
9	-	-	*	Jeringa de 0,45 µm	70	13
10	9	50 PDTC	30	Jeringa de 0,45 µm	45	44
11	9	200 PDTC	30	Jeringa de 0,45 µm	35	56
12	9	30 ACXA	30	Jeringa de 0,45 µm	45	44
13	9	120 ACXA	30	Jeringa de 0,45 µm	45	44
14	-	-	*	100 kDa PES UF	55	31

* La muestra no se mezcló. No se adicionó floculante. La muestra núm. 9 se dejó sedimentar durante la noche.

Tabla 2: La eliminación de Ni resulta del efluente DAF de las aguas residuales de una instalación de procesamiento de granos

Ejemplo #	Tratamiento	Concentración de Ni		% de eliminación
		No tratado	Tratados	
1	Efluente a pH 7,9 + ACXA 100 ppm +1 ppm floculante a través de membrana de PVDF de 0,1 µm	230	156	32
2	Efluente a pH ajustado de 7,9 a 8,9 + ACXA 100 ppm +1 ppm floculante + Membrana PVDF de 0,1 µm	230	149	35
3	Efluente a pH 7,6 + ACXA 30 ppm + Membrana PVDF de 0,45µm	80	30	63
4	Efluente a pH 7,6 + ACXA 60 ppm + Membrana PVDF de 0,45µm	80	40	50

La Tabla 3 muestra los resultados de la comparación del copolímero acrílico-x-alquilamina con el polímero de ditiocarbamato con y sin filtración para la eliminación del cobre del agua residual sintética, que no forma parte de la invención.

5 Tabla 3: Resultados de la eliminación de cobre de aguas residuales sintéticas

Número de la muestra	Programa de tratamiento	Cobre, ppm	
		Después de asentarse (Cu total)	Después de la filtración a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm (Cu soluble)
No tratado	Muestra no tratada	20	20,8
Programa núm, 1			
1	PDTC 300 ppm	1,87	0,047
2	PDTC 375 ppm	0,158	0,01
3	PDTC 450 ppm	1,06	0,01
Programa núm, 2			
4	ACXA 300 ppm	0,655	0,245
5	ACXA 375 ppm	0,415	0,01
6	ACXA 450 ppm	3,73	0,01

Se obtuvieron muestras de Cu total mediante la sedimentación de la jarra y la extracción de una alícuota de la parte superior. Se obtuvieron muestras solubles mediante la extracción de una alícuota y su paso a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm. De la Tabla 3 se desprende claramente que la filtración permite una eliminación de metal significativamente mayor que simplemente mediante la sedimentación después del tratamiento con polímero de ditiocarbamato o copolímero de acrílico-x-alquilamina.

La Tabla 4, que no forma parte de la invención, muestra resultados de la eliminación de mercurio de las aguas residuales de FGD de la central eléctrica con copolímero de acrílico-x-alquilamina y polímero de ditiocarbamato con y sin filtración. Además, los resultados se compararon con el rendimiento de otros materiales que incluyen:

1CP:	un primer copolímero catiónico de alto peso molecular comercialmente disponible de acrilamida y monómero catiónico
2CP:	un segundo copolímero catiónico de alto peso molecular comercialmente disponible de acrilamida y monómero catiónico
CA1:	un primer copolímero comercialmente disponible de ácido acrílico y acrilamida
CA2:	un segundo copolímero comercialmente disponible de ácido acrílico y acrilamida
CA3:	un tercer copolímero comercialmente disponible de ácido acrílico y acrilamida

Tabla 4: Resultados de la eliminación de mercurio de las aguas residuales de FGD de la central eléctrica

Número de la muestra	Programa de tratamiento	Mercurio (ppt)	
		Después de sedimentarse (Hg total)	Después de la filtración (Hg soluble)
No tratado	Muestra no tratada	136097	130735
1	2CP 5 ppm	117668	130922
2	1CP 5 ppm	124108	133774
3	CA1 5 ppm	127447	132889
4	CA2 5 ppm	131090	126352
Programa núm. 1			
5	PDTC 30 ppm	14224	766

6	PDTC 50 ppm	3941	211
7	PDTC 80 ppm	2037	143
Programa núm. 2			
8	ACXA 30 ppm	2925	623
9	ACXA 50 ppm	2611	125
10	ACXA 80 ppm	1187	88
Programa núm. 3			
11	pH 8,5, PDTC 30 ppm	1187	190
12	pH 8,5, PDTC 50 ppm	1200	152
13	pH 8,5, PDTC 80 ppm	700	139
Programa núm. 4			
14	pH 8,5, ACXA 30ppm	839	172
15	pH 8,5, ACXA 50ppm	942	121
16	pH 8,5, ACXA 80ppm	691	85

Se obtuvieron muestras de Hg total mediante la sedimentación de la jarra y la extracción de una alícuota de la parte superior. Se obtuvieron muestras solubles mediante la extracción de una alícuota y su paso a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm. De la Tabla 4 se desprende que solo el tratamiento con floculante (Muestras 1-4) eliminó muy poco mercurio, pero el polímero de ditiocarbamato o el copolímero acrílico-x-alquilamina eliminó mercurio significativo. La filtración permitió una mayor eliminación de metal más que simplemente mediante la sedimentación después del tratamiento con polímero de ditiocarbamato o copolímero de acrílico-x-alquilamina. Así, las Tablas 3 y 4 mostraron que se lograron niveles más bajos de Cu y mercurio mediante el uso de un filtro de jeringa de 0,45 µm junto con ditiocarbamato o copolímero acrílico-x-alquilamina, en lugar de solo la química sola. En algunos casos, la mejora fue de varios órdenes de magnitud.

Tabla 5: Eliminación de selenio de las aguas residuales de la refinería.

Núm, de muestra	Tipo de tratamiento	pH	Sulfato de hierro (ppm)	Oxidante (ppm)	Selenio sedimentado (ppm)	Selenio filtrado (ppm)
A	Aguas residuales según lo recibido	7,6	-	---	0,95	
AF	Aguas residuales según lo recibido filtradas	7,6	-	---		0,925
1	ACXA 25 ppm	7,6	12	500	0,755	0,87
2	ACXA 50 ppm	7,6	25	500	0,85	0,895
3	ACXA 100 ppm	7,6	50	500	0,82	0,86
4	ACXA 150 ppm	7,6	75	500	0,89	0,92
5	ACXA 200 ppm	7,6	100	500	0,915	0,95
6	ACXA 300 ppm	7,6	150	500	0,94	0,905
7	ACXA 25 ppm	5,5	12	250	0,275	0,165
8	ACXA 50 ppm	5,5	25	250	0,145	0,14
9	ACXA 100 ppm	5,5	50	250	0,11	0,065
10	ACXA 150 ppm	5,5	75	250	0,09	0,05
11	ACXA 200 ppm	5,5	100	250	0,07	0,04
12	ACXA 300 ppm	5,5	150	250	0,08	0,045

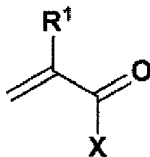
El agua de una refinería se trató mediante el proceso descrito en la patente de los EE. UU. núm. 8,282,835 B2 (excepto que se ajustó para usar ACXA, por ejemplo, de acuerdo con los ejemplos representativos anteriores) que describe métodos y/o composiciones adicionales útiles en al menos una modalidad de esta invención y en particular oxidantes representativos. El agua que contenía selenio se oxidó y se ajustó el pH antes de reaccionar con un coagulante de hierro

5 y ACXA. El agua tratada se dejó sedimentar y después se extrajeron dos muestras- sedimentadas (muestras marcadas como sedimentadas) y filtradas (muestras marcadas como filtradas). El filtrado se realizó a través de un filtro de 0,45 micras. La Tabla 5 muestra que la combinación de oxidación, ajuste de pH, polímero secuestrador de metal, coagulante y filtración permitió que la eliminación de selenio bajara hasta 0,045 ppm desde 0,95 ppm. Las muestras 6-12 también muestran que la filtración permitió una mayor eliminación de selenio que la sedimentación sola.

10 Todos los intervalos y parámetros descritos en la presente descripción se entienden como abarcadores de cualquiera y todos los subintervalos que se incluyen en la presente descripción, y cada número entre los puntos finales. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo establecido de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (e inclusive) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos comienzan con un valor mínimo de 1 o más (por ejemplo, de 1 a 6,1) y terminan con un valor máximo de 10 o menos (por ejemplo, de 2,3 a 9,4, de 3 a 8, de 4 a 7), y finalmente a cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y 10 contenidos dentro del intervalo. Todos los porcentajes, relaciones y proporciones en la presente descripción son en peso a menos que se especifique de otra manera.

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar el selenio de un medio que contiene selenio que comprende las etapas de:
 (a) tratar dicho medio que contiene selenio con una composición que comprende un copolímero derivado de al menos dos monómeros: acrílico-x y una alquilamina,
 (b) pasar el medio tratado a través de un filtro, y
 (c) recolectar dicho selenio;
 en donde dicho acrílico-x tiene la siguiente fórmula:



en donde X es OH y sales de este o NHR^2 y en donde R^1 y R^2 es H o un alquilo o un grupo, en donde el peso molecular de dicho polímero está entre 500 y 200.000, y en donde dicho polímero se modifica para contener un grupo funcional capaz de buscar y seleccionar metales de dicho medio que contiene selenio, en donde dicho medio tiene un pH ajustado y tratado con oxidante primero antes del tratamiento con polímero secuestrador, y en donde dicho medio se trata con otro coagulante antes, junto o después del tratamiento con polímero secuestrador.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el filtro se selecciona del grupo que consiste en: un filtro de arena, papel, y cualquier combinación de estos.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el filtro se selecciona del grupo que consiste en: ultrafiltración, nanofiltración, microfiltración, filtración de flujo inverso, filtración de membrana sumergida, ósmosis inversa, y cualquier combinación de estos.
4. El método de la reivindicación 1, en donde dicho grupo funcional es un grupo de sal de ditiocarbamato y en donde dicho polímero tiene entre 5 y 100 % en moles de dicho grupo de sal de ditiocarbamato.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el acrílico-x es ácido acrílico o sales de este y la alquilamina es pentaetilenhexamina o tetraetilenpetamina o dietilentriamina o trietilentetraamina o etilendiamina, y en donde la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 0,85 a 1,5; y en donde el peso molecular de dicho polímero es de 1.500 a 8.000; y en donde el polímero se modifica para contener más del 20 por ciento en moles de ácido ditiocarbámico o sales de este.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el acrílico-x es acrilamida y la alquilamina es pentaetilenhexamina o tetraetilenpetamina o dietilentriamina o trietilentetraamina o etilendiamina, y en donde la relación molar entre acrílico-x y alquilamina es de 0,85 a 1,5; y en donde el peso molecular de dicho polímero es de 1.500 a 8.000; y en donde el polímero se modifica para contener más del 20 por ciento en moles de ácido ditiocarbámico o sales de este.
7. El método de la reivindicación 1, en donde dicho medio es una corriente de proceso que contiene agua.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, un tratamiento adicional de dicha corriente de proceso con una cantidad acomplejante de un polímero de amoníaco de dicloruro de etileno soluble en agua que tiene un peso molecular de 500 a 100.000 que contiene de 5 a 80 % en moles de grupos de sal de ditiocarbamato para formar un complejo de selenio.
9. El método de la reivindicación 1 en donde dicho tratamiento con polímero se realiza a una temperatura igual o inferior a 300 °C.
10. El método de la reivindicación 1 en donde el copolímero comprende, además, un grupo fluorescente.

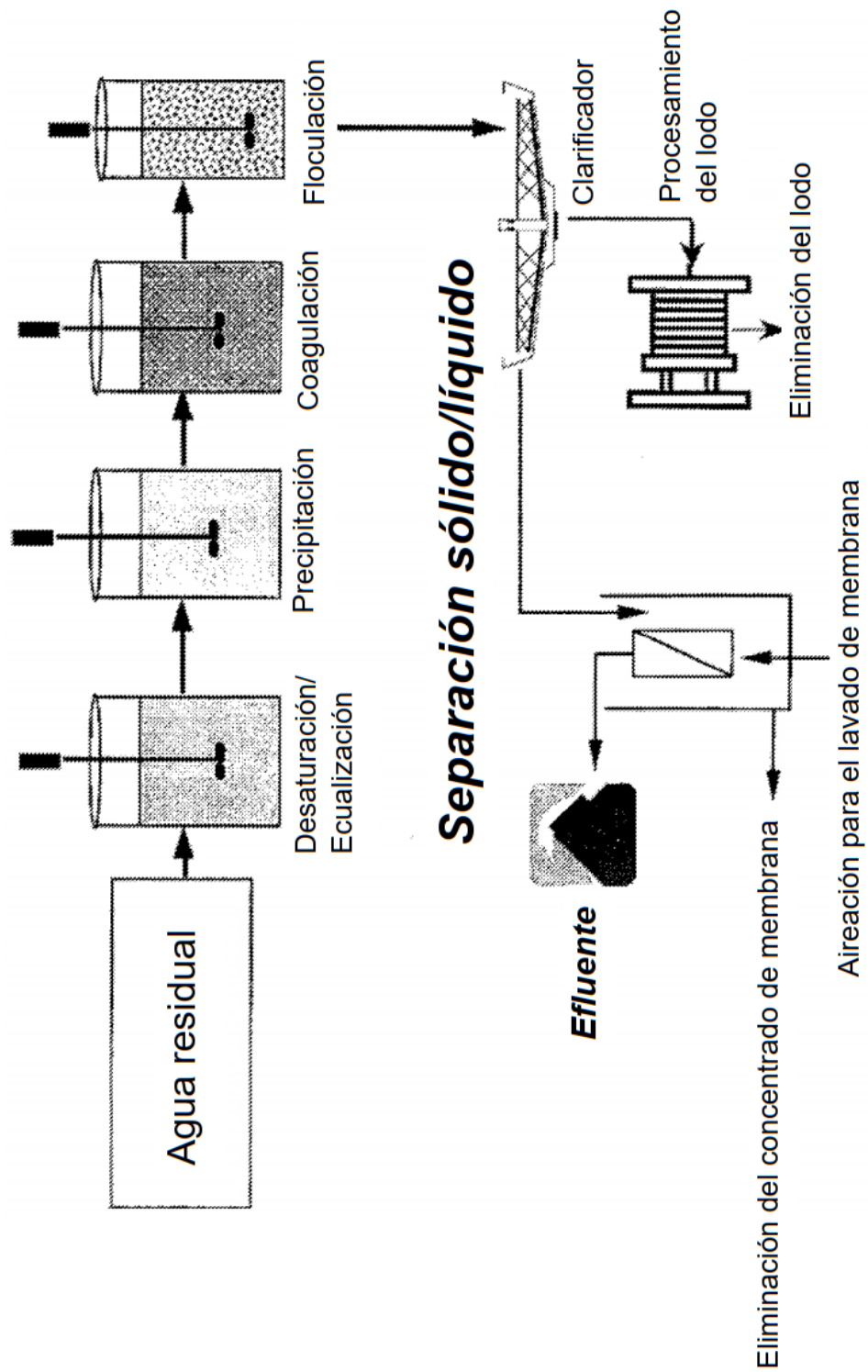


Figura 1

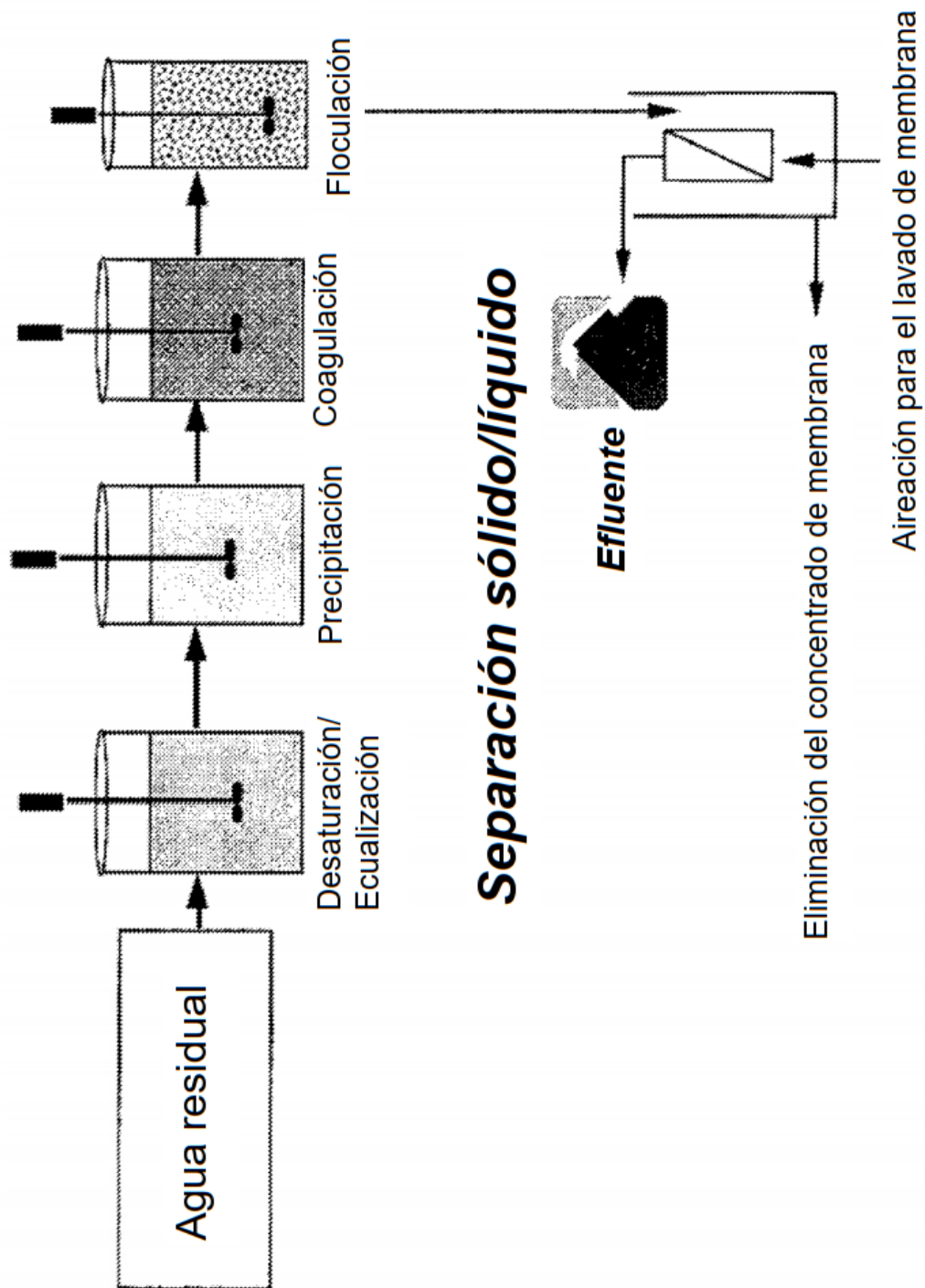


Figura 2