

**COMPOSICIONES DE POLIACRILAMIDAS CATIÓNICAS, AGREGADOS POLÍMERO-
TENSIOACTIVO CATIÓNICOS Y TENSIOACTIVOS A BASE DE GLICEROL Y MÉTODOS PARA
SU USO EN FLOCULACIÓN**

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al campo de la química de polímeros y tensioactivos y, en particular, al uso de polímeros y tensioactivos para mejorar la floculación.

ANTECEDENTES

10 Los floculantes a base de poliacrilamida se utilizan comúnmente para la agregación de sólidos suspendidos en aplicaciones de tratamiento de agua. El mecanismo de acción de estas moléculas consiste en “puentear” pequeñas partículas en solución, facilitando su agregación en partículas más grandes. La formación de partículas más grandes mejora la separación sólido-líquido en métodos de sedimentación convencionales, como la separación, flotación y filtración. El

15 método de unión de la poliacrilamida a las partículas puede deberse a interacciones electrostáticas, interacciones de Van der Waals o enlaces de hidrógeno.

BREVE DESCRIPCIÓN

20 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición que comprende: a) un copolímero de bloque catiónico; y b) una poliacrilamida catiónica, teniendo la poliacrilamida catiónica una densidad de carga en un rango de 2 % a 100 %.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición que comprende: a) SMA_{Quat}; y b) una poliacrilamida catiónica, teniendo la poliacrilamida catiónica una densidad de carga en un rango de 2 % a 100 %.

25 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición que comprende: a) un agregado polímero-tensioactivo catiónico que comprende un copolímero de bloque catiónico y al menos uno de: i) un tensioactivo no iónico; ii) un tensioactivo catiónico y iii) un tensioactivo zwitteriónico; y b) una poliacrilamida catiónica, teniendo la poliacrilamida catiónica una densidad de carga en un rango de 2 % a 100 %.

30 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición que comprende: a) un agregado polímero-tensioactivo catiónico que comprende SMA_{Quat} y al menos uno de: i) un tensioactivo no iónico; ii) un tensioactivo catiónico; y iii) un tensioactivo zwitteriónico; y b) una poliacrilamida catiónica, teniendo la poliacrilamida catiónica una densidad de carga en un rango de 2 % a 100 %.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico forma parte de un agregado polímero-tensioactivo catiónico y el agregado polímero-tensioactivo comprende además un tensioactivo estabilizante y un tensioactivo modificador de tamaño.

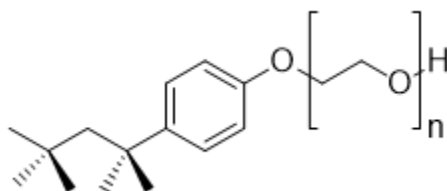
En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el tensioactivo estabilizante y el tensioactivo modificador de tamaño se seleccionan cada uno independientemente de al menos uno de los siguientes: i) un tensioactivo no iónico; ii) un tensioactivo catiónico; y iii) un tensioactivo zwitteriónico.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un agregado polímero-tensioactivo catiónico y una poliacrilamida catiónica, teniendo la poliacrilamida catiónica una densidad de carga en un rango de 2 % a 100 %.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el agregado polímero-tensioactivo catiónico comprende un copolímero de bloque catiónico, un tensioactivo estabilizante y un tensioactivo modificador de tamaño.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico se selecciona del grupo que consiste en: copolímeros de bloque de estireno-carbamato, copolímeros de bloque de limoneno-carbamato, copolímeros de bloque de limoneno-maleimida y copolímeros de bloque de estireno-maleimida, y combinaciones de los mismos.

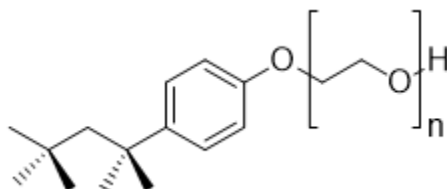
En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el tensioactivo estabilizante comprende al menos uno de una amina etoxilada, una sal de amonio cuaternario, TweenTM 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno (20)), o 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) que tiene la fórmula química:



en donde $n = 4-5, 9, 10$, o 30, o mezclas de los mismos.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el tensioactivo estabilizante comprende al menos uno de una amina etoxilada, una sal de amonio cuaternario, TweenTM 20 (monolaurato de

sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 40 (monopalmitato de sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 60 (monoestearato de sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 80 (monooleato de sorbitán polioxietileno (20)), TergitolTM 15-S-20, TergitolTM 15-S-40, o 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) que tiene la fórmula química:



en donde $n = 4-5$, $n = 9$, $n = 10$, $n = 30$, o mezclas de los mismos.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el tensioactivo estabilizante comprende al menos uno de TweenTM 40 (monopalmitato de sorbitán polioxietileno (20)), Tween^(TM) 60 (monoestearato de sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 80 (monooleato de sorbitán polioxietileno (20)), TergitolTM 15-S-20, TergitolTM 15-S-40, o mezclas de los mismos.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el tensioactivo modificador de tamaño es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: un alquilpoliglucósido, lípido, aceite, 3-caprilato de poliglicerol, tensioactivos no iónicos, tensioactivos derivados de azúcar, tensioactivos derivados de glicidilo, tensioactivos derivados de alcohol graso, tensioactivos no iónicos, tensioactivos combinados de polietilenoóxido de sacárido, tensioactivos de ésteres de sacáridos, tensioactivos a base de azúcar sulfonado, tensioactivos a base de aldonamida, tensioactivos a base de azúcar de amida, tensioactivos de aminoalcoholes, tensioactivos a base de aminoácidos, tensioactivos de polioles, tensioactivos de 1,2 glicoles, tensioactivos zwitteriónicos y mezclas de los mismos.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliácridamida catiónica tiene una densidad de carga del 10 % al 100 %.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliácridamida catiónica tiene una densidad de carga de 2 % a 19%, 20 a 40 %, 60 a 79%, 80 a 100 %, y combinaciones de los mismos.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el rango de densidad de carga es de 30 %.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica tiene una densidad de carga de 40 %.

5 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el rango de densidad de carga es de 50 %.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica tiene una densidad de carga de 80 %.

10 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el rango de densidad de carga es de 90 %.

15 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 5,000 Da.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 7,000 Da.

20 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 27,000 Da.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 100,000 Da.

25 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico comprende una relación de grupos hidrófobos:hidrófilos de alrededor de 3:1.

30 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico comprende una relación de grupos hidrófobos:hidrófilos de alrededor de 2:1.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico comprende una relación de grupos hidrófobos:hidrófilos de alrededor de 1:1.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el copolímero de bloque catiónico es un polímero anfipático.

5 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde la poliacrilamida catiónica tiene un peso molecular en un rango de $(2)10^6$ Da a $(12)10^6$ Da.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde la poliacrilamida catiónica tiene un peso molecular en un rango de $(5)10^6$ Da a $(12)10^6$ Da.

10 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde la poliacrilamida catiónica tiene un peso molecular en un rango de $(5)10^6$ Da a $(8)10^6$ Da.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica tiene una densidad de carga de 2 a 19 %, 20 a 40 %, 60 a 79 %, 80 a 100 %, y combinaciones de los mismos.

20 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica se selecciona del grupo que consiste en CPAM 835, CPAM 853, CPAM 611, CPAM 911, CPAM 911H, y combinaciones de los mismos.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica se selecciona del grupo que consiste en CPAM 835, CPAM 853, CPAM 611, CPAM 911, CPAM 911H, CPAM 4808SSH, y combinaciones de los mismos.

25 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica se selecciona del grupo que consiste en CPAM 835, CPAM 853, CPAM 911, CPAM 911H, CPAM 4808SSH, y combinaciones de los mismos.

30 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica se selecciona del grupo que consiste en CPAM 835, CPAM 853, CPAM 911, CPAM 911H, y combinaciones de los mismos.

35 En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona una composición descrita en el presente documento en donde el polímero de poliacrilamida catiónica es CPAM 4808SSH.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método para eliminar sólidos de una mezcla sólido-líquido, el método que comprende: a) mezclar un polímero de poliacrilamida catiónica con un agregado polímero-tensioactivo catiónico, formando así un floculante acondicionado; b) agitar el floculante acondicionado con la mezcla sólido-líquido, formando así una mezcla agitada; y c) eliminar los sólidos de la mezcla agitada.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método descrito en el presente documento que comprende además mezclar un tensioactivo estabilizante con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método descrito en el presente documento en donde la mezcla del tensioactivo estabilizante con el agregado polímero-tensioactivo catiónico ocurre antes de mezclar el polímero de poliacrilamida catiónica con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método descrito en el presente documento en donde la mezcla del tensioactivo estabilizante con el agregado polímero-tensioactivo catiónico y la mezcla del polímero de poliacrilamida catiónica con el agregado polímero-tensioactivo catiónico ocurren simultáneamente.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método descrito en el presente documento que comprende además mezclar un tensioactivo modificador de tamaño con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método para eliminar sólidos de una mezcla sólido-líquido, el método que comprende: a) añadir una composición descrita en el presente documento a la mezcla sólido-líquido; b) agitar la mezcla sólido-líquido junto con la composición, formando así una mezcla agitada; y c) eliminar los sólidos de la mezcla agitada.

En modalidades ilustrativas de la presente invención, se proporciona un método descrito en el presente documento en donde la eliminación de sólidos comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: filtración, centrifugación, separación por gravedad, flotación, espumado y atracción electromagnética.

Otros aspectos y características de la presente invención resultarán evidentes para los técnicos en la materia tras la revisión de la siguiente descripción de modalidades específicas de la invención junto con las figuras adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En los dibujos que ilustran las modalidades de la invención,

Las Figuras 1A-1C ilustran el crecimiento del diámetro de los agregados de partículas de [SMA_{Quat} 725]:[TX305] [5]:[2.5]% con varios tensioactivos de caprilato de poliglicerol a diferentes concentraciones. La Figura 1A muestra la distribución de tamaño de partícula de la solución [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[0-5]%. La Figura 1B muestra la distribución de tamaño de partícula de la solución [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG6-C] [5]:[2.5]:[0-5]%. La Figura 1C muestra la distribución de tamaño de partícula de la solución [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG10-C] [5]:[2.5]:[0-5]%. Todas las soluciones se diluyeron al 0.1 % en peso antes de medir el tamaño de partícula. [0 % PG-C] (gris muy claro); [1 % PG-C] (gris claro); [2 % PG-C] (gris); [3 % PG-C] (gris oscuro); [5 % PG-C] (negro).

La Figura 2 ilustra la turbidez de caolín al 0.3 % coagulado por [SMA_{Quat} 725]:[TX305] [5]:[2.5]% y varias concentraciones de tensioactivo PG3-C: [0 % PG3-C] (negro); [1 % PG3-C] (gris oscuro); [2 % PG3-C] (gris); [3 % PG3-C] (gris claro); [5 % PG3-C] (gris muy claro).

La Figura 3 ilustra la mejora de la actividad de floculación de una poli(acrilamida) catiónica de carga media en una suspensión de caolín al 0.3 % mediante la adición de NanoNetTM. Se preparó PraestolTM 835BS (CPAM 835) a una concentración del 2 % en peso y se añadió la cantidad deseada de NanoNetTM que contenía [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]% (NN_A) para formar la formulación floculante final CPAM 835:NN_A. CPAM 835 es una poli(acrilamida) catiónica de densidad de carga media y alto peso molecular (línea continua, círculo negro); relación CPAM 835:NN_A de 1:0.25 (línea discontinua, triángulo gris claro).

La Figura 4 ilustra el efecto de la adición de NanoNetTM en las propiedades reológicas de una solución de poli(acrilamida). Se preparó CPAM HyperdrillTM CP911H (CPAM 911H) a una concentración del 2 % en peso y se añadió la cantidad deseada de NanoNetTM que contenía [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]% para crear una solución mixta de NanoNetTM y poli(acrilamida) (CPAM911H:NN_A). CPAM 911H:NN_A (relación de peso 1:0.2) (línea continua, círculo negro); CPAM:NN_A (relación 1:0.3) (línea discontinua, triángulo gris claro); CPAM:NN_A (relación 1:0.4) (línea discontinua, cuadrado gris); CPAM 911H:NN_A (relación 1:0.6) (línea discontinua, triángulo gris oscuro); CPAM 911H:NN_A (relación 1:1) (línea discontinua, círculo gris claro).

Las Figuras 5A-5C ilustran la estabilidad del flóculo de CPAM:NN_A con el cizallamiento a lo largo del tiempo a una [CPAM] constante de 18 ppm en una matriz acuosa A de relaves finos maduros diluidos. La Figura 5A muestra que CPAM 835 es una poli(acrilamida) catiónica de densidad de carga media y alto peso molecular. La Figura 5B muestra que PraestolTM 853BC (CPAM 853) es una poli(acrilamida) catiónica de densidad de carga muy alta y alto peso molecular. La Figura 5C muestra que PraestolTM 859BS (CPAM 859) es una poli(acrilamida) catiónica de densidad de carga extremadamente alta y alto peso molecular. CPAM se prepara a

una concentración del 2 % en peso y se añade la cantidad deseada de NanoNet™ que contiene [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]%. Cizallamiento realizado a 200 rpm. CPAM sola (línea continua, círculo negro); CPAM:NN (relación 1:0.25 p/p poliacrilamida:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris claro); CPAM:NN (relación 1:0.6 p/p poliacrilamida:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, cuadrado gris); CPAM:NN (relación 1:1 p/p poliacrilamida:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris oscuro).

Las Figuras 6A-6C ilustran el efecto de la concentración de poliacrilamida en la eficacia de floculación de NanoNet™ y mezclas de poliacrilamida en relaves finos maduros diluidos [Matriz acuosa A]. La Figura 6A muestra que CPAM Hyperdrill™ CP911 se preparó al 3 % p/v antes de añadir cantidades variables de NanoNet™ A ([SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] 5:2.5:2 %) para hacer varias formulaciones floculantes (CPAM911H:NN_A). Se midió la actividad de floculación de CPAM sola (línea continua, círculo negro); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.25 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris claro); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.4 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, cuadrado gris); CPAM911H:NN_A (relación 1:1 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris oscuro) en relaves finos maduros diluidos. La Figura 6B muestra, igual que en la Figura 6A, CPAM Hyperdrill™ CP911 preparado al 5 % antes de la adición de NanoNet™ A. La Figura 6C muestra, igual que en la Figura 6A, CPAM Hyperdrill™ CP911 preparado al 6 % antes de la adición de NanoNet™ A.

Las Figuras 7A-7B ilustran el efecto de NanoNet™ en la eficacia de floculación de poliacrilamida catiónica de alta carga (CPAM Hyperdrill™ CP911H) en una matriz acuosa D de lodos aceitosos (dilución 1:1 en agua destilada). La Figura 7A muestra dosis de CPAM911H necesaria para una floculación completa con y sin NN_A (CPAM 911H solo (negro); CPAM911H:NN_A (gris). La Figura 7B muestra la turbidez del filtrado después de la deshidratación de la Matriz D floculada. La turbidez del filtrado se midió a 269 ppm para CPAM911H y 141 ppm para CPAM911H:NN_A (relación 1:0.25 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725), que mostraron proporcionar tasas de sedimentación equivalentes en la Figura 7A.

Las Figuras 8A-8B ilustran el efecto de NanoNet™ en CPAM 911H durante la floculación de la matriz C de agua de relaves finos maduros concentrados. CPAM 911H se preparó al 3 % y se añadió la cantidad deseada de NanoNet™ A. La Figura 8A muestra la dosis óptima para lograr la floculación completa CPAM (negro); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.25 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; gris oscuro), CPAM911H:NN_A (relación 1:0.4 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; gris); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.6 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; gris claro). La Figura 8B muestra la tasa de drenaje de los flóculos sobre el volumen total en 60 segundos; CPAM (línea continua, círculo negro); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.25 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris claro); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.4 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725;

línea discontinua, cuadrado gris); CPAM911H:NN_A (relación 1:0.6 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris oscuro).

Las Figuras 9A-9B ilustran el análisis de estabilidad de CPAM Hyperdrill™ CP911 y CPAM911H:NN_A en caolín al 0.3 %. CPAM Hyperdrill™ CP911 se preparó al 5 % de CPAM y se añadió la cantidad deseada de NanoNet™ que contenía [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]% para alcanzar una relación 1:0.25 p/p final CPAM911H:SMA_{Quat} 725. La Figura 9A muestra la eficacia de las muestras en la floculación de caolín al 0.3 % a lo largo del tiempo en comparación con la muestra fresca a los 0 días; la Figura 9B muestra los cambios de viscosidad a lo largo del tiempo a 30 rpm. CPAM (negro); CPAM911H:NN_A (gris).

La Figura 10 ilustra el crecimiento del tamaño de partícula del sistema [SMA_{Quat} 725]:[Tween™ 20] [5]:[2]% con varias relaciones de [APG]. [1 % APG] (gris muy claro); [2 % APG] (gris claro); [2 % APG] (gris); [2.5 % APG] (gris oscuro); [3 % PG3-C] (negro).

La Figura 11 ilustra la tasa de sedimentación relativa de CPAM853 solo o acondicionado con NanoNet™ B (SMA_{Quat} 725:Tween™ 20:APG 5:2:2.5 % en p/v). Se indican las tasas de sedimentación relativas para CPAM835 dosificado solo (línea continua, círculo negro) o después del acondicionamiento con NanoNet™ (relación 1:0.5 p/p CPAM835:SMA_{Quat} 725; línea discontinua, triángulo gris claro).

La Figura 12 ilustra los requerimientos de CPAM911H para la floculación completa de la matriz acuosa D cuando se dosifica solo o cuando se acondiciona con dos relaciones diferentes de NanoNet™_B en la matriz acuosa D diluida (50 % en agua destilada). CPAM (negro); CPAM911H:NN_B (relación 1:0.25 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; gris); CPAM911H:NN_B (relación 1:0.5 p/p CPAM911H:SMA_{Quat} 725; gris claro).

La Figura 13 ilustra espectros FTIR de SMA-I y SMA-I cuaternizado (SMA_{Quat} 725).

La Figura 14 ilustra espectros de RMN de ¹H de SMA-I y SMA_{Quat} 725. Análisis realizado en DMSO-d₆, 400 MHz. La estrella indica disolvente residual.

La Figura 15 ilustra espectros de RMN de ¹³C de SMA-I y SMA_{Quat} 725. Análisis realizado en DMSO-d₆, 400 MHz. La estrella indica disolvente. Se observan DMF residual a 35.7 y 30.7 ppm.

La Figura 16 ilustra espectros FTIR de [SMA_{Quat} 725]I.

La Figura 17 ilustra espectros de RMN de ¹H de SMA_{Quat} 725 I. Análisis realizado en DMSO-d₆.

La Figura 18 ilustra espectros de RMN de ¹³C de SMA_{Quat} 725 I. Análisis realizado en DMSO-d₆.

La Figura 19 ilustra espectros FTIR de SMA_{Quat} 725 Cl.

La Figura 20 ilustra espectros de RMN de ^1H de SMA_{Quat} 725 Cl. Análisis realizado en DMSO- d_6 .

La Figura 21 ilustra espectros de RMN de ^{13}C de SMA_{Quat} 725 Cl. Análisis realizado en DMSO- d_6 .

5 La Figura 22 ilustra espectros FTIR de SMA-I terminado en cumeno.

La Figura 23 ilustra espectros FTIR de SMA_{Quat} terminado en cumeno.

La Figura 24 ilustra el efecto de NN_A que contiene polímero catiónico con dos grupos terminales diferentes (SMA_{Quat} 725 no terminado en cumeno y SMA_{Quat} 725 terminado en cumeno, respectivamente) en la eficacia de floculación de una solución de poliacrilamida catiónica.

10 CPAM 4808SSH se preparó a una concentración del 3 % en p/v y se añadió la cantidad deseada de NanoNetTM que contenía [SMA_{Quat} 725 terminado en cumeno o no terminado en cumeno]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]% (NN_A) en una relación de CPAM: NN_A 1:0.25 para crear una solución mixta de NanoNetTM y poliacrilamida catiónica (CPAM: NN_A). CPAM (3 % p/v, control) (línea continua, círculo negro); CPAM: NN_A (relación 1:0.25 p/p de poliacrilamida: SMA_{Quat} 725 no terminado en cumeno) (línea discontinua, triángulo gris claro); CPAM: NN_A (relación 1:0.25 p/p de poliacrilamida: SMA_{Quat} 725 terminado en cumeno) (línea discontinua, cuadrado gris).

La Figura 25 ilustra el efecto de la adición de NanoNetTM que contiene diferentes polímeros SMA_{Quat} con diferentes relaciones hidrófobos:hidrófilos en la eficacia de floculación de la solución de poliacrilamida catiónica. Se preparó CPAM CP911H a una concentración del 3 % en p/v y se añadió la cantidad deseada de NanoNetTM que contenía [SMA_{Quat}]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]% (NN_A) para crear una solución mixta de NanoNetTM y poliacrilamida catiónica (CPAM: NN_A). CPAM: NN_A (relación 1:0.25 p/p de poliacrilamida: SMA_{Quat} 725) (línea continua, círculo negro); CPAM: NN_A (relación 1:0.25 p/p de poliacrilamida: NN_A que contiene SMA_{Quat} 130 con una relación 2:1 hidrófobo:hidrófilo) (línea discontinua, triángulo gris claro); CPAM: NN_A (relación 1:0.25 p/p de poliacrilamida: NN_A que contiene SMA_{Quat} 150 con una relación 1:1 hidrófobo:hidrófilo) (línea discontinua, cuadrado gris); CPAM: NN_A (relación 1:0.25 p/p de poliacrilamida: NN_A que contiene SMA_{Quat} 230 con una relación 2:1 hidrófobo:hidrófilo) (línea discontinua, triángulo gris oscuro).

30 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Bio-softTM N1-7 (CAS#34398-01-1); BS7; etoxilato de alcohol; undecan-1-ol, etoxilado; y poli(oxi-1.2-etanodiol), alfa-undecil-omega-hidroxi.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Bio-soft™ N1-9 (CAS#34398-01-1); etoxilato de alcohol; y etoxilato de alcohol lineal (C₁₁).

5 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Bio-soft™ N25-9 (CAS#68131-39-5); y alcoholes, C₁₂₋₁₅, etoxilados.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Bio-soft™ N91-8 (CAS#68439-46-3); BS N91-8; BS8; y alcoholes C9-11, etoxilados.

10 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: tensioactivos Bio-soft™, y etoxilato de alcohol lineal.

15 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Brij™ 35 (CAS#9002-92-0); 2-(dodecilo)etan-1-ol; polímero de etilenglicol y alcohol 1-dodecílico con >20 mol de óxido de etileno; polioxietilenglicol dodecil éter; y polioxietileno (23) lauril éter.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Brij™ O10 (CAS#9004-98-2); polioxietileno (10) oleil éter; Brij™ 97; 2-[(9Z)-9-Octadecen-1-iloxi]etanol.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: tensioactivos Brij™; etoxilato de alcohol; alcoholes, alcoholes grasos etoxilados; compuestos de laureth; y alcohol graso natural etoxilado, éter de óxido de polietileno.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: CPAM Hyperdrill™ 911; y CPAM 911; poliacrilamida catiónica con densidad de carga del 80 % y peso molecular medio.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: CPAM Hyperdrill™ 911H; y CPAM 911H; poliacrilamida catiónica con densidad de carga del 80 % y peso molecular medio.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: CPAM Praestol™ 835 BS (CAS #372543); y CPAM 835; poliacrilamida catiónica con densidad de carga media y alto peso molecular.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: CPAM Praestol™ 853 BC (CAS #790265); y CPAM 853; poliacrilamida catiónica con densidad de carga muy alta y alto peso molecular.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: CPAM Praestol™ 859 BS (CAS #380868); y CPAM 859; poliacrilamida catiónica con densidad de carga extremadamente alta y alto peso molecular.

10 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: serie Eco Brij™ a base de Lauril-Oleil-Estearil-Cetil-Cetearil; y alcoholes grasos etoxilados.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: tensioactivos de la serie Eco Tween™; tensioactivos de la serie Tween™; y polisorbato.

15 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Eco Tween™ 20 (CAS#9005-64-5); Tween™ 20; éster de sorbitán etoxilado (20) basado en un ácido graso natural (ácido láurico); monolaurato de sorbitán polioxietilenado (20); monolaurato de sorbitán polietilenglicol; monolaurato de sorbitán polioxietilenosorbitán; monolaurato de sorbitán polietilenglicol; y polisorbato 20.

20

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Eco Tween™ 40 (CAS#9005-66-7); Tween™ 40; monopalmitato de sorbitán polioxietilenado (20); monopalmitato de sorbitán polioxietilenado; y polisorbato 40.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Eco Tween™ 60 (CAS#9005-67-8); Tween™ 60; monoestearato de sorbitán polioxietilenado (20); monoestearato de sorbitán polietilenglicol; monoestearato de sorbitán polioxietilenado; y polisorbato 60.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Eco Tween™ 80 (CAS#9005-65-6); Tween™ 80; éster de sorbitán etoxilado basado en un ácido graso natural (ácido palmítico); monooleato de sorbitán polioxietilenado (20); monooleato de sorbitán polietilenglicol; monooleato de sorbitán polioxietilenado, y polisorbato 80.

35

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Eco Tween™ 85 (CAS#9005-70-3); Tween™ 85; trioleato de sorbitán polioxietileno; y polisorbato 85.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: FLOPAM™ FO 4808SSH; y CPAM 4808SSH.

10 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Genapol™ X80 (CAS#9043-30-5); GP80; éter monoalquílico de polietilenglicol; éter monoalquílico de oligoetilenglicol; y éter poliglicólico de alcohol isotridecílico (8EO).

15 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Myrj™ 52 (CAS# 9004-99-3); octadecenoato de 2-hidroxietilo; estearato de 2-hidroxietilo; estearato de glicol; octadecenoato de 2-hidroxietilo; y estearato de polioxietileno (40).

20 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: serie de tensioactivos Myrj™; ácido graso etoxilado, no iónico, estearato de polioxietileno.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Praestol™ 611BC; y CPAM 611.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: éster de sacarosa S-1670 ácido graso esteárico (CAS#25168-73-4); [(2S,3S,4S,5R)-3,4-dihidroxi-5-(hidroximetil)-2-[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihidroxi-6-(hidroximetil)oxan-2-il]oxioxolan-2-il]metil octadecanoato; α-D-glucopiranosido β-D-fructofuranosil mono octadecanoato; monoestearato de sacarosa; y monoéster de ácido esteárico con sacarosa.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Tergitol™ 15-S-20 (CAS#84133-50-6); TG 15-S-20; etoxilatos de alcohol secundario; y alcoholes, C₁₂₋₁₄-secundarios, etoxilados.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Tergitol™ 15-S-40 (CAS# 84133-50-6); TG 15-S-40; etoxilato de alcohol secundario 41EO, y alcoholes C₁₂₋₁₄-secundarios etoxilados.

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Tergitol™ 15-S-9 (CAS#84133-50-6); etoxilato de alcohol secundario; sec-alcoxi-poli(etilenglicol), unidad de repetición=9, peso molecular de 607 g/mol.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Tergitol™ NP-10 (CAS#127087-87-0); 2-{2-[2-(4-nonilfenoxi)etoxi]etoxi}etan-1-ol; etoxilato de nonilfenol; etoxilato de alquilfenol (APE); éter mono(p-nonilfenil); y éter mono(p-nonilfenil ramificado) de polietilenglicol; peso molecular de 682 g/mol.

10 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Tergitol™ NP-9 (CAS#127087-87-0); mono(p-nonilfenil)éter; nonoxinol-9; éter mono(p-nonilfenil ramificado) de polietilenglicol; peso molecular de 616 g/mol.

15 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: tensioactivos Tergitol™; etoxilato de alcohol; tensioactivo no iónico, y etoxilato de alcohol secundario.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: tensioactivos de la serie Triton™; 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ con $n = 30, n = 9, n = 10$, y/o $n = 4-5$; y poli(etilenglicol).

Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Triton™ CG-110 (CAS# 68515-73-1); y alquilpoliglucósido (APG).

25 Tal como se utiliza en el presente documento, los siguientes términos se utilizan generalmente de forma indistinta, a menos que el contexto indique claramente lo contrario: Triton™ X-305 (CAS#9002-93-1); TX305; éter mono(4-terc-octilfenil) de polietilenglicol; éter p-octilfenol de polietilenglicol; y 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ con $n=30$).

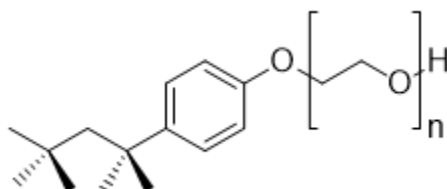
30 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "SMA_{Quat}" se refiere a un copolímero de bloque catiónico formado a partir de unidades de estireno maleimida. Algunos ejemplos del copolímero de bloque catiónico incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de bloque de estireno-carbamato, copolímeros de bloque de limoneno-carbamato, copolímeros de bloque de limoneno-maleimida y combinaciones de los mismos.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "agregado polímero-tensioactivo" se refiere a una partícula que se forma por una asociación entre un polímero y un

agregado de tensioactivo. El agregado polímero-tensioactivo se autoensambla en un medio acuoso, es estable en solución acuosa y está compuesto por i) un polímero y ii) un agregado de tensioactivo. Los agregados polímero-tensioactivo permanecen asociados a concentraciones más bajas en relación con los agregados de tensioactivo en ausencia del polímero. La estabilidad en solución de los agregados polímero-tensioactivo puede alterarse mediante la adición de un material desestabilizador adecuado. A menudo, los agregados polímero-tensioactivo son partículas coloidales que comprenden copolímeros de bloque anfipáticos y tensioactivos y, opcionalmente, un tensioactivo modificador y/o un tensioactivo modificador de tamaño. Los copolímeros de bloque anfipáticos a menudo comprenden un grupo funcional hidrófilo y un grupo funcional hidrófobo. Los ejemplos del grupo funcional hidrófilo incluyen, pero no se limitan a, un grupo etanol unido por amida o imida, una amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria unida por amida o imida, un grupo tiol unido por amida o imida. El polímero también puede contener grupos zwitteriónicos unidos por amida o imida, como aminas cuaternarias carboxiladas. Ejemplos del grupo funcional hidrófobo incluyen, pero no se limitan a, una cadena alquílica lineal o ramificada, saturada, monoinsaturada o poliinsaturada, cíclica alifática, policíclica, cíclica aromática que tiene al menos un anillo aromático, un estireno, di-isobutilo, cadenas alquílicas saturadas e insaturadas, limoneno y pineno. En algunas modalidades, el cíclico aromático está alquilado. Generalmente, la unidad monomérica hidrófoba tiene tan solo 3 y hasta 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos de agregados polímero-tensioactivo se describen en la Solicitud de Patente Internacional PCT número de publicación WO2020/113330, publicada el 11 de junio de 2020. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "agregado polímero-tensioactivo catiónico" se refiere a un agregado polímero-tensioactivo que tiene una carga positiva general donde los tensioactivos y el polímero interactúan mediante la asociación de sus grupos funcionales hidrófobos. A menudo, un agregado polímero-tensioactivo catiónico se forma a partir de un copolímero de bloque catiónico (como poli(estireno-co-maleimida con grupos amina colgantes y derivados de los mismos), un tensioactivo estabilizante (como los tensioactivos de la serie TritonTM, como TritonTM X-305 o los tensioactivos de la serie TweenTM, como TweenTM 20), y un tensioactivo modificador de tamaño (como el 3-caprilato de poliglicerol o el decil glucósido). A menudo, las composiciones NanoNetTM son agregados polímero-tensioactivo. En algunas modalidades, los agregados polímero-tensioactivo adecuados para su uso en la presente invención son no iónicos. En otras modalidades, los agregados polímero-tensioactivo adecuados para su uso en la presente invención son iónicos, pero no deben tener una carga aniónica general.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "tensioactivo estabilizante" se refiere a un tensioactivo con equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) >14, y a menudo no porta carga en su grupo de cabeza hidrófila. En algunas modalidades preferidas, el tensioactivo

consiste en un grupo de cabeza hidrófila de etoxilato de repetición, sorbato u otros grupos no iónicos solubles en agua. En algunas otras modalidades preferidas, el tensioactivo estabilizante puede portar un grupo de cabeza hidrófila catiónica. La porción hidrófoba del tensioactivo puede consistir en cadenas alquílicas saturadas o insaturadas o grupos aromáticos. Ejemplos no limitativos de tensioactivos estabilizantes adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, una amina etoxilada, un éster de sorbitán etoxilado de ácido graso, una sal de amonio cuaternario, TweenTM 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 40 (monopalmitato de sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 60 (monoestearato de sorbitán polioxietileno (20)), TweenTM 80 (monooleato de sorbitán polioxietileno (20)), o 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) que tiene la fórmula química:



en donde $n = 4-5$, $n = 9$, $n = 10$, o $n = 30$, serie Eco TweenTM (Eco TweenTM 20 & Eco TweenTM 80) (100 % biodegradable), TergitolTM 15-S-40 (HLB 18), BrijTM 35 (HLB 16.9), TergitolTM 15-S-20 (HLB 15), éster de sacarosa S-1670 ácido graso esteárico (HLB 16), MyrjTM 52 (monoestearato de polioxietileno) (HLB 16.9), serie Eco BrijTM a base de Lauril-Oleil-Estearil-Cetil-Cetearil (HLB 11-18.8 y en algunos casos actúa como tensioactivo modificador de tamaño y/o estabilizante dependiendo del grado de etoxilación y HLB), y/o mezclas de los mismos. En algunas modalidades, los tensioactivos estabilizantes adecuados para su uso en la presente invención son no iónicos. En otras modalidades, los tensioactivos estabilizantes adecuados para su uso en la presente invención son iónicos.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "tensioactivo modificador de tamaño" se refiere a un tensioactivo con un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) entre 10 y 14. El tensioactivo modificador de tamaño puede ser no iónico, zwitteriónico o catiónico, pero no debe portar una carga aniónica global. Algunos ejemplos de tensioactivos modificadores del tamaño adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos TergitolTM (tensioactivo no iónico, etoxilado de alcohol secundario), tensioactivos Bio-softTM (etoxilado de alcohol lineal), tensioactivos a base de arginato, éster de sacarosa de ácido graso, tensioactivos BrijTM (alcohol graso natural etoxilado, éter de óxido de polietileno) y la serie de tensioactivos MyrjTM (ácido graso, no iónico, etoxilado, estearato de polioxietileno) y tensioactivos reengrasantes. Los agentes reengrasantes a menudo son a base de poliglicerol y algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, diestearato de glicol, oleato de glicerol, cocoato de glicerilo

y/o combinaciones de los mismos. En algunas modalidades preferidas, el tensioactivo modificador de tamaño tiene un HLB bajo. Algunos ejemplos no limitantes de tensioactivos modificadores de tamaño con HLB bajo incluyen Bio-soft™ N1-9 (HLB=13.9), Bio-soft™ N25-9 (HLB=13.3), Tergitol™ NP-9 (HLB=12.9), Tergitol™ 15-S-9 (HLB=13.3), Tergitol™ NP-10 (HLB=13.3), BS7 (Bio-soft™ N1-7) (HLB=12.9), GP80 (Genapol™ X80) (HLB=12), BS8 (Bio-soft™ N91-8) (HLB=13.9), etil lauroil arginato HCl catiónico (HLB=10.5), Brij™ O10 (HLB=12.4), serie Eco Brij™ a base de Lauril-Oleil-Estearil-Cetil-Cetearil (HLB 11-18.8 y en algunos casos actúa como tensioactivo modificador del tamaño y/o estabilizante dependiendo del grado de etoxilación y el HLB) y/o combinaciones de los mismos.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "poliacrilamida" se refiere a un polímero formado a partir de subunidades de acrilamida no iónica y un monómero adicional adecuado para la polimerización radical. La elección de monómeros adicionales puede ser de naturaleza catiónica, como el cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), cloruro de dimetildialamonio (DADMAC), cloruro de metacrililoioxietil trimetil amonio (DMC), cloruro de 2-(metacrililoiloxi)etil trimetilamonio (MAETAC), cloruro de metiacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). Una poliacrilamida catiónica (CPAM) es una poliacrilamida que tiene una carga positiva general. CPAM se pueden clasificar según su densidad de carga. CPAM de densidad de carga media tienen una densidad de carga en el rango de: 20 % a 40 %. CPAM de densidad de carga alta tienen una densidad de carga en el rango de: 40 % a 60 %. CPAM de densidad de carga muy alta tienen una densidad de carga en el rango de: 60 % a 79 %. CPAM de densidad de carga extremadamente alta tienen una densidad de carga en el rango de: 80 % a 100 %. Las poliacrilamidas pueden tener una estructura de cadena lineal o una estructura reticulada. Las poliacrilamidas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen poliacrilamidas que son de naturaleza catiónica, y el porcentaje molar de monómero catiónico incorporado en el polímero final es del 2 % al 100 %. Las poliacrilamidas que no son adecuadas para su uso en la presente invención incluyen polímeros que tienen una carga aniónica en solución acuosa. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "subunidad de acrilamida" se refiere a una fracción que tiene una fórmula química de $-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-$.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "alrededor de" significa que no es absolutamente necesario o esencial atenerse al valor numérico exacto que sigue al término "alrededor de" y que es permisible una pequeña desviación del valor exacto. En muchas circunstancias, una desviación de ± 10 % es aceptable. En circunstancias preferidas, es aceptable una desviación de ± 5 %. En otras circunstancias aún más preferidas, una desviación de ± 1 % es aceptable. En otras circunstancias aún más preferidas, es aceptable una desviación de ± 0.1 %.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "fracción" se refiere al radical de una molécula que está unido a otra fracción.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "alquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente, significa, a menos que se indique claramente lo contrario, una
 5 cadena lineal o ramificada, o un radical hidrocarbonado cíclico, o una combinación de los mismos, que puede estar totalmente saturado, mono- o poliinsaturado y puede incluir radicales di- y multivalentes, que tienen el número de átomos de carbono designado (por ejemplo, C₁-C₁₀ o de 1 a 10 miembros significa de uno a diez carbonos). Ejemplos de radicales hidrocarbonados saturados incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo,
 10 isobutilo, sec-butilo, ciclohexilo, (ciclohexilo)metilo, ciclopropilmetilo, homólogos e isómeros de, por ejemplo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, y similares. Un grupo alquilo insaturado es aquel que tiene uno o más dobles enlaces o triples enlaces. Los ejemplos de grupos alquilo insaturados incluyen, pero no se limitan a, vinilo, 2-propenilo, crotilo, 2-isopentenilo, 2-(butadienilo), 2,4-pentadienilo, 3-(1,4-pentadienilo), etileno, 1- y 3-propinilo, 3-butileno, y los homólogos e isómeros
 15 superiores. El término "alquilo" incluye tanto las formas sustituidas como las no sustituidas del radical indicado, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A continuación, se proporcionan los sustituyentes preferidos.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "densidad de carga" se refiere al porcentaje molar de monómeros que contienen grupos funcionales cargados dentro del
 20 polímero. En algunas modalidades, esto puede relacionarse con una propiedad de una fracción que puede describirse mediante la fórmula densidad de carga=carga/volumen. La densidad de carga de las poli(acrilamidas) se describe en Smith-Palmer, T; Wentzell, B. R, *Definition of the charge density of acrylamide/acrylate copolymers by tensammetry*. (Definición de la densidad de carga de copolímeros de acrilamida/acrilato por tensametría) Can. J. Chem. 68, 26 (1990).

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "peso molecular" significa la masa molecular de una molécula dada medida en daltons (Da). El peso molecular es una media ponderada y, en particular, el peso de las macromoléculas se denomina peso molecular y suele expresarse en kDa, aunque el valor numérico suele ser aproximado y representativo de un peso medio por molécula. Como ocurre a menudo con los polímeros, la composición de polímero a
 30 granel comprende polímeros individuales que tienen diferentes pesos moleculares y a menudo se obtienen y/o se venden como un peso molecular medio, lo que significa que algunos de los polímeros individuales dentro del polímero a granel pueden tener un peso molecular superior o inferior medio y muchos de los polímeros individuales tendrán el peso molecular medio. Es aceptable en las modalidades de la presente invención que se utilicen polímeros a granel que
 35 tengan polímeros individuales con pesos moleculares diferentes entre sí. También es aceptable en

las modalidades de la presente invención que se utilicen polímeros a granel que tengan solo polímeros individuales con el mismo peso molecular entre sí. Un técnico en la materia de los polímeros estará familiarizado con este enfoque de los pesos moleculares medios de los polímeros y podrá identificar fácilmente los polímeros, tanto los polímeros a granel como los polímeros individuales, que son adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención basándose en esta demostración.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "mezcla sólido-líquido" se refiere a una mezcla que contiene partículas sólidas suspendidas. A menudo, las mezclas sólido-líquido son mezclas acuosas.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "agitar" se refiere a mezclar, remover o de otra manera fomentar que los componentes en una mezcla líquida o sólido-líquido se muevan y entren en contacto entre sí. Un técnico en la materia estará familiarizado con una gran variedad de técnicas de agitación y dichas técnicas pueden ser utilizadas en las modalidades de la presente invención.

En modalidades ilustrativas se proporciona una composición que comprende un agregado polímero-tensioactivo catiónico y una poliacrilamida catiónica (CPAM). CPAM tiene una densidad de carga en un rango del 2 % al 100 %. En algunas modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga en un rango del 10 % al 100 %. En algunas otras modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga baja (es decir, en un rango del 2 % al 19 %). En algunas otras modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga media (es decir, en el rango de: 20 % a 40 %). En algunas otras modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga alta (es decir, en el rango de: 40 % a 60 %). En algunas otras modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga muy alta (es decir, en el rango de: 60 % a 79 %). En algunas otras modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga extremadamente alta (es decir, en el rango de: 80 % a 100 %). En algunas modalidades preferidas, la poliacrilamida tiene una densidad de carga del 30 %. En algunas otras modalidades preferidas, la poliacrilamida tiene una densidad de carga del 40 %. En algunas otras modalidades preferidas, la poliacrilamida tiene una densidad de carga del 50 %. En algunas otras modalidades preferidas, la poliacrilamida tiene una densidad de carga del 80 %. En algunas otras modalidades preferidas, CPAM tiene una densidad de carga del 90 %.

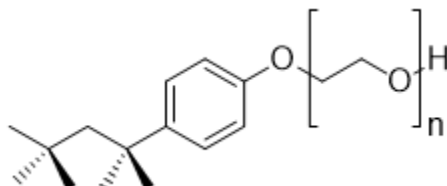
En algunas modalidades ilustrativas, la poliacrilamida catiónica tiene un peso molecular en un rango de $(2)10^6$ a $(30)10^6$. En algunas modalidades preferidas, la poliacrilamida catiónica tiene un peso molecular en un rango de $(5)10^6$ a $(12)10^6$. En otras modalidades preferidas, la poliacrilamida catiónica tiene un peso molecular en un rango de $(5)10^6$ a $(8)10^6$. El poli(2-propenamida) o polímero de poliacrilamida catiónica "CPAM" se selecciona del grupo que consiste en CPAM Praestol™ 835BS (CPAM 835), Praestol™ 853BC (CPAM 853), Praestol™

611BC (CPAM 611), CPAM Hyperdrill™ 911 (CPAM 911), CPAM Hyperdrill™ 911H (CPAM 911H), y combinaciones de los mismos. En algunas otras modalidades preferidas, el polímero de poliacrilamida catiónica se selecciona del grupo que consiste en CPAM Praestol™ 835BS (CPAM 835), Praestol™ 853BC (CPAM 853), CPAM Hyperdrill™ 911 (CPAM 911), CPAM Hyperdrill™ 911H (CPAM 911H), y combinaciones de los mismos.

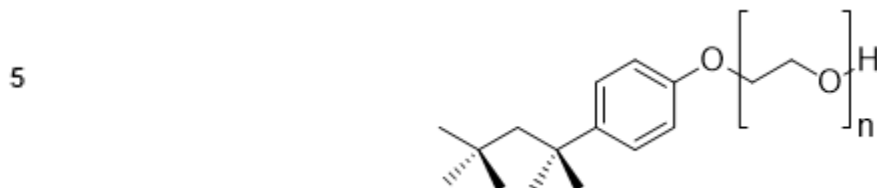
En algunas modalidades ilustrativas, el agregado polímero-tensioactivo catiónico comprende un copolímero de bloque catiónico, un tensioactivo estabilizante y un tensioactivo modificador de tamaño. En algunas de estas modalidades, se prefiere que el copolímero de bloque catiónico sea copolímeros de bloque de estireno-maleimida, o combinaciones de los mismos.

En algunas modalidades ilustrativas, el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 5,000 Da. En algunas otras modalidades preferidas, el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 7,000 Da. En algunas otras modalidades preferidas, el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 27,000 Da. En algunas otras modalidades preferidas, el copolímero de bloque catiónico tiene un peso molecular de al menos 100,000 Da. En algunas modalidades ilustrativas, el copolímero de bloque catiónico comprende una relación de grupos hidrófobos:hidrófilos de alrededor de 3:1. En algunas otras modalidades ilustrativas, el copolímero de bloque catiónico comprende una relación de grupos hidrófobos:hidrófilos de alrededor de 2:1. En algunas modalidades ilustrativas preferidas, el copolímero de bloque catiónico comprende una relación de grupos hidrófobos:hidrófilos de alrededor de 1:1. En algunas modalidades ilustrativas preferidas, el copolímero de bloque catiónico es un polímero anfipático.

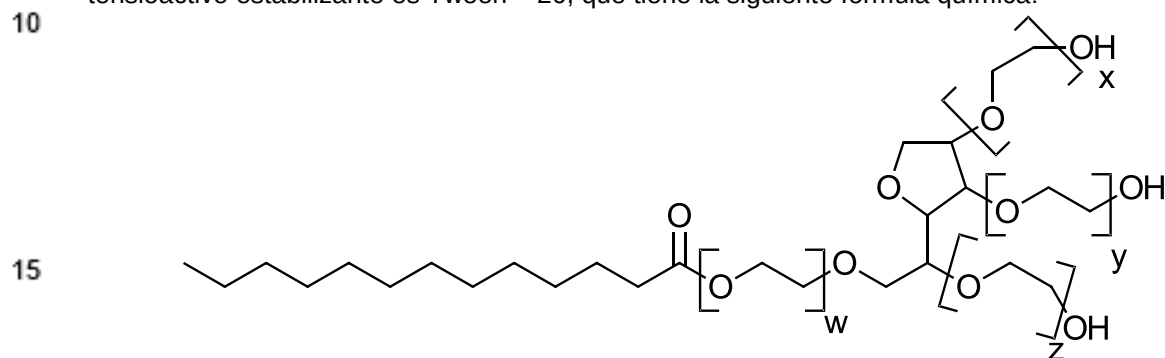
En algunas modalidades ilustrativas, el tensioactivo estabilizante puede ser un tensioactivo Tween™, una amina etoxilada, un éster de sorbitán etoxilado de ácido graso, una sal de amonio cuaternario, serie Eco Tween™ (Eco Tween™ 20 y Eco Tween™ 80), Tergitol™ 15-S-40 (HLB 18), Brij™ 35 (HLB 16.9), Tergitol™ 15-S-20 (HLB 15), éster de sacarosa S-1670 ácido graso esteárico (HLB 16), Myrj™ 52 (monoestearato de polioxietileno) (HLB 16.9), serie Eco Brij™ a base de Lauril-Oleil-Estearil-Cetil-Cetearil (HLB 11-18.8 y en algunos casos actúa como tensioactivo modificador de tamaño y/o estabilizante dependiendo del grado de etoxilación y HLB), 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) que tiene la fórmula química:



en donde $n = 4-5$, $n = 9$, $n = 10$, y/o $n = 30$, o cualquier combinación y/o mezcla de una amina etoxilada, una sal de amonio cuaternario, y/o 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) que tiene la fórmula química:



en donde $n = 4-5$, $n = 9$, $n = 10$, y/o $n = 30$. En algunas modalidades preferidas, el tensioactivo estabilizante es TweenTM 20, que tiene la siguiente fórmula química:



donde $w+x+y+z = 20$.

En algunas modalidades ilustrativas, el tensioactivo modificador de tamaño puede ser un alquilpoliglucósido, un lípido, un aceite, un tensioactivo de 3-caprilato de poliglicerol, un tensioactivo de 6-caprilato de poliglicerol, un tensioactivo de 10-caprilato de poliglicerol, un tensioactivo derivado de azúcar, un tensioactivo derivado de glicidilo, un tensioactivo derivado de alcohol graso, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo de combinación de polietilenoóxido de sacárido, un tensioactivo de éster de sacárido, un tensioactivo a base de azúcar sulfonado, un tensioactivo a base de aldonamida, un tensioactivo a base de amida de azúcar, un tensioactivo de aminoalcohol, un tensioactivo a base de aminoácido, un tensioactivo de polioliol, un tensioactivo de 1,2 glicol, un tensioactivo zwitteriónico, y/o cualquier mezcla y/o combinación de los mismos. En algunas otras modalidades preferidas, los tensioactivos modificadores de tamaño adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos TergitolTM (tensioactivo no iónico, etoxilado de alcohol secundario), tensioactivos Bio-softTM (etoxilado de alcohol lineal), tensioactivos a base de arginato, éster de sacarosa de ácido graso, tensioactivos BrijTM (alcohol graso natural etoxilado, éter de óxido de polietileno) y serie de tensioactivos MyrjTM (ácido graso no iónico, etoxilado, estearato de polioxietileno) y tensioactivos reengrasantes. Los agentes reengrasantes a menudo son a base de poliglicerol y algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, diestearato de glicol, oleato de glicerol, cocoato de glicerilo y/o combinaciones de los mismos.

En algunas modalidades preferidas, el tensioactivo modificador de tamaño tiene un HLB bajo. Algunos ejemplos no limitantes de tensioactivos modificadores de tamaño con HLB bajo son Bio-soft™ N1-9 (HLB=13.9), Bio-soft™ N25-9 (HLB=13.3), Tergitol™ NP-9 (HLB=12.9), Tergitol™ 15-S-9 (HLB=13.3), Tergitol™ NP-10 (HLB=13.3), BS7 (Bio-soft™ N1-7) (HLB=12.9), GP80 (Genapol™ X80) (HLB=12), BS8 (Bio-soft™ N91-8) (HLB=13.9), etil lauroil arginato HCl catiónico (HLB=10.5), Brij™ O10 (HLB=12.4), serie Eco Brij™ a base de Lauril-Oleil-Estearil-Cetil-Cetearil (HLB 11-18.8 y en algunos casos actúa como tensioactivo modificador del tamaño y/o estabilizante dependiendo del grado de etoxilación y el HLB) y/o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de la presente invención pueden utilizarse para eliminar sólidos de una mezcla sólido-líquido. Los métodos para eliminar sólidos de una mezcla sólido-líquido pueden comprender añadir una composición de la presente invención a una mezcla sólido-líquido, agitar la composición de la presente invención con la mezcla sólido-líquido y, a continuación, eliminar los sólidos de la mezcla agitada.

En algunas modalidades de la presente invención, el método para eliminar sólidos de una mezcla sólido-líquido puede comprender:

a) mezclar un polímero de poliacrilamida catiónica con un agregado polímero-tensioactivo catiónico, formando así un floculante acondicionado;

b) agitar el floculante acondicionado con la mezcla sólido-líquido, formando así una mezcla agitada; y

c) eliminar los sólidos de la mezcla agitada.

En algunas modalidades preferidas, el método comprende además mezclar un tensioactivo estabilizante con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En algunas otras modalidades preferidas, el método comprende además mezclar un tensioactivo modificador de tamaño con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En algunas modalidades preferidas, el método comprende además mezclar un tensioactivo estabilizante y un tensioactivo modificador de tamaño con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En algunas modalidades ilustrativas de los métodos de la presente invención, el tensioactivo estabilizante se mezcla con el agregado polímero-tensioactivo catiónico antes de mezclar el polímero de poliacrilamida catiónica con el agregado polímero-tensioactivo catiónico. En algunas otras modalidades preferidas, el tensioactivo estabilizante y el polímero de poliacrilamida catiónica se mezclan simultáneamente con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

En algunas modalidades ilustrativas de los métodos de la presente invención, el tensioactivo modificador de tamaño se mezcla con el agregado polímero-tensioactivo catiónico antes de mezclar el polímero de poliacrilamida catiónica con el agregado polímero-tensioactivo

catiónico. En algunas otras modalidades preferidas, el tensioactivo modificador de tamaño y el polímero de poliacrilamida catiónica se mezclan simultáneamente con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

5 En algunas modalidades ilustrativas de métodos de la presente invención, el tensioactivo estabilizante y el tensioactivo modificador de tamaño se mezclan con el agregado polímero-tensioactivo catiónico antes de mezclar el polímero de poliacrilamida catiónica con el agregado polímero-tensioactivo catiónico. En algunas otras modalidades preferidas, el tensioactivo estabilizante y el tensioactivo modificador de tamaño y el polímero de poliacrilamida catiónica se mezclan simultáneamente con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

10 Las poliacrilamidas adecuadas para su uso en la presente invención pueden mezclarse con agregados polímero-tensioactivo catiónicos utilizando cualquier método de preparación conocido por un técnico en la materia, como la polimerización en emulsión inversa, la dispersión en salmuera o como poliacrilamida seca.

15 En algunas modalidades ilustrativas de métodos de acuerdo con la presente invención, eliminar sólidos comprende filtración, centrifugación, separación por gravedad, flotación, espumado, atracción electromagnética y/o cualquier combinación de los mismos.

EJEMPLOS

20 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de algunas de las modalidades de la invención descritas en el presente documento. Estos ejemplos no limitan en modo alguno el espíritu o el alcance de la invención.

Métodos y materiales

Triton™ X-305 (CAS#9002-93-1, TX305) y Triton™ CG-110 (CAS# 68515-73-1) un alquilpoliglucósido (APG) se compraron a Sigma Aldrich. CPAM Hyperdrill™ CP911 y CPAM Hyperdrill™ CP911H (polímero desalado) se compraron a SNF con una densidad de carga del 80 % y un peso molecular medio. CPAM Praestol™ 835 BS (CAS #372543) con densidad de carga media y peso molecular alto, CPAM Praestol™ 853 BC CAS (#790265) con densidad de carga muy alta y peso molecular alto, CPAM Praestol™ 859BS (CAS #380868) con densidad de carga extremadamente alta y peso molecular alto se compraron a Solenis. Los tensioactivos de poliglicerol con 3-10 unidades de glicerol de repetición y una longitud de cadena alquilo-carbonilo de 6-18 se compraron a Jinan Dowin chemical technology Co. Ltd. Las mezclas de tensioactivos de poliglicerol tienen los siguientes valores de equilibrio hidrófobo-lipófilo (HLB): PG3-C/PG10-S con valores HLB de 10/12, respectivamente, PG6-C/PG10-C/PG10-L tienen valores HLB de 14/15/16, respectivamente. El cloruro de metilo (CAS#74-87-3) se compró a Linde. El yodometano (CAS# 74-88-4), la ciclohexanona (CAS#108-94-1) y la 3-(dimetilamino)-1-propilamina (CAS#109-55-7) se

35

compraron a Sigma Aldrich. La solución de Tergitol™ 15-S-20 (TG 15-S-20, CAS#84133-50-6, TG 15-S-20), Tween™ 20 (CAS#9005-64-5) y APG (Triton™ CG-110, CAS# 68515-73-1) se compraron a Sigma Aldrich. Bio-soft™ N91-8 (BS N91-8, CAS#68439-46-3) se recibió de Stepan. Tergitol™ 15-S-40 (TG 15-S-40, CAS# 84133-50-6) se recibió de DOW. FLOPAM™ FO 4808SSH con una densidad de carga del 80 % y un peso molecular muy alto se compró de SNF.

Polímero catiónico: Síntesis general para [SMA_{Quat} 725]I o [SMA_{Quat} 725]Cl

Se combinaron a temperatura ambiente estireno-anhídrido maleico (copolímero 3:1, 420 g, contenido de comonomero de anhídrido maleico de 23.9 %), 3-(dimetilamino)-1-propilamina (128 mL, 104.6 g, 1 eq) y 1 L de ciclohexanona. La mezcla se calentó a alrededor de 160 °C y se sometió a reflujo durante 3-6 h adicionales después de que todo el polímero se disolvió. Se obtuvo un jarabe espeso de color amarillo/naranja y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se creó una solución de SMA-I al 20 % combinando volúmenes iguales de SMA-I al 40 % y acetona. Se transfirió una alícuota a un mezclador de alta viscosidad y se combinó con yoduro de metilo (1.0 eq) o cloruro de metilo (1.0 eq), respectivamente. La mezcla a 100 rpm durante 10 minutos generó un polímero de color blanco o blanquecino enredado. Alrededor del 50 % del disolvente pudo decantarse del recipiente. El polímero puede secarse sin lavar o puede lavarse con acetona.

Polímero catiónico: Síntesis general para [SMA_{Quat-terminado en cumeno} 725]I o [SMA_{Quat-terminado en cumeno} 725]Cl

Se añadió un copolímero SMA 3:1 terminado en cumeno (SMA-725C), 50.0 g, 23.9 % de contenido de comonomero anhídrido maleico (MA), 12.0 g, 0.12 mol) a ciclohexanona (300 mL, PA=156 °C) para crear una solución con una concentración de alrededor del 16 %. Esta mezcla se sometió a reflujo hasta obtener una solución de color amarillo claro. La reacción se enfrió a temperatura ambiente antes de añadir gota a gota 3-(dimetilamino)-1-propilamina (1 eq con respecto a MA, 12.5 g, 15.2 mL), lo que provocó que la solución se volviera de color amarillo oscuro o naranja. La mezcla se sometió a reflujo utilizando un condensador refrigerado por agua y un manto calefactor durante un mínimo de 3 horas, o hasta que se observó la conversión completa mediante espectroscopia FT-IR, antes de enfriar a temperatura ambiente. Se retiró una alícuota (alrededor de 5 mL) y se secó en un horno de vacío a 60 °C durante toda la noche o hasta peso constante. El análisis por espectroscopia IR fue consistente con las variantes no terminadas en cumeno, y se observó la conversión completa al producto maleimida de anillo cerrado. No se aisló el producto antes de convertirse en el producto cuaternario deseado, como se describe a continuación.

IR (ATR, cm^{-1}): 3058, 3025, 2917, 2911, 1715, 1687, 1491, 1448, 1396, 1340, 1221, 1215, 1146, 1027, 956, 908, 755, 697 (ver la Figura 22).

La síntesis de SMA-Quat terminado en cumeno se realizó utilizando el SMA-I terminado en cumeno solvatado [SMA_{Quat}-terminado en cumeno 725]I, descrito anteriormente. Se diluyó una solución de [SMA_{Quat}-terminado en cumeno 725]I (alrededor de 21 % en ciclohexanona, 100 mL) a una concentración de alrededor de 10 % con acetona (100 mL). La mezcla se homogeneizó a 100 rpm en un mezclador de alta viscosidad calentado a 40 °C utilizando un baño de agua circulante externo. Se selló el recipiente y se dosificó cloruro de metilo en el mezclador. Después de un breve tiempo de mezcla, se detuvo el agitador y se dejó que la reacción continuara durante unos minutos. El recipiente de cloruro de metilo se cerró antes de que se liberara la presión. Se abrió el recipiente y se decantó el líquido amarillo. El sólido blanco se lavó con acetona (3x25 mL, con agitación). El sólido se secó al vacío en un mezclador de alta viscosidad a 40 °C antes de secarse durante la noche en un horno de vacío a 70 °C. El sólido blanco es soluble en agua en condiciones ácidas, neutras y básicas.

IR (ATR, cm^{-1}): 3056, 3021, 2922, 2851, 1765, 1687, 1599, 1491, 1448, 1398, 1344, 1310, 1213, 1178, 1141, 1060, 1027, 956, 906, 751, 697 (ver la Figura 23).

Mediciones del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de NanoNet™ estabilizado se midió utilizando un instrumento Malvern Zetasizer Nano Series. Las muestras se diluyeron hasta el 0.1 % (con base en la concentración de SMA_{Quat} 725) y se midieron utilizando una cubeta de poliestireno. En el presente documento se presenta la media de tres mediciones repetidas.

Mediciones de viscosidad

La viscosidad de los polímeros se midió utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II + Pro con un husillo de paletas S07 a 30 o 60 rotaciones por minuto (rpm) a temperatura ambiente. Para informar la viscosidad, las muestras se cizallaron hasta que la medición de la viscosidad alcanzó un estado estacionario. Transcurridos 2 minutos, se registró y notificó la medición de la viscosidad.

Preparación de soluciones de poliacrilamida catiónica (CPAM)

Se prepararon mezclas secas de CPAM (835, 853, 859, Hyperdrill™ CP911, Hyperdrill™ CP911H) al 2 %, 3 % o 5 % p/v de CPAM en agua destilada (DI) utilizando un mezclador Jiffy y un mezclador superior. Por ejemplo, en una solución madre al 2 %, se pesaron 2 g de PAM respectivo y se añadieron lentamente a 98 mL de agua desionizada (DI) bajo agitación constante de alta tasa a 800-900 rpm para dispersar la poliacrilamida catiónica (CPAM) en toda la solución. Después de 5 minutos de agitación, la tasa se redujo a 400 rpm y la solución se agitó durante 2 horas para permitir la incorporación completa de la poliacrilamida catiónica en la

solución. Para dosis en pruebas de jarras, las soluciones de poliacrilamida catiónica se diluyeron al 0.2 % de CPAM en agua DI y se agitaron en vórtex hasta obtener una mezcla homogénea.

Preparación de la solución de agregado polímero-tensioactivo catiónico

5 Para preparar el agregado polímero-tensioactivo catiónico, denominado solución "NanoNet™", se disolvieron en agua DI SMA_{Quat} 725 así como diferentes polímeros de SMA_{Quat} (como los terminados en cumeno, no terminados en cumeno, 130, 150, 230, 725) y se sometieron a reflujo a 90 °C durante 3 horas para obtener una solución al 2 % en peso o al 5 % en peso, respectivamente. Los tensioactivos TC CAB 35 (solución madre al 30 % en agua) o Triton™ X-305 (concentración al 70 % en agua) se añadieron a la solución de SMA_{Quat} 725 para obtener la
10 concentración final deseada de 1 % en peso o 2.5 % en peso, respectivamente, y se mezclaron durante 2 minutos. Se añadieron tensioactivos de poliglicerilo (caprilato, laurato, estearato), se agitaron en vórtex y se calentaron a 60 °C durante 10 minutos y después se enfriaron a temperatura ambiente.

Preparación de soluciones CPAM:NanoNet™

15 Las muestras se prepararon mezclando a fondo la cantidad adecuada de NanoNet™ (NN) con soluciones CPAM catiónico (preparadas a una concentración del 2 %, 3 % y 5 %) a una relación final de 1:0.25, 1:0.4, 1:0.6 y 1:1 % de CPAM:NN. A continuación, se agitó en vórtex la mezcla y se dejó equilibrar durante la noche. Todas las muestras eran homogéneas antes de la prueba. Estas muestras se utilizaron para las mediciones de viscosidad.

20 Las muestras se diluyeron a una concentración constante de CPAM para la prueba jarras para floculación. Las muestras madre de CPAM al 2 % se diluyeron a una concentración final de CPAM del 0.2 %; las muestras de CPAM:NN preparadas con muestras madre de CPAM al 3 % se diluyeron a una concentración final de CPAM del 0.3 %; y las muestras de CPAM:NN preparadas con muestras madre de CPAM al 5 % se diluyeron a una concentración final de CPAM
25 del 0.5 %. A menos que se indique claramente lo contrario, NanoNet™ A consiste en [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2] % p/v (NN_A) y NanoNet™ B consiste en [SMA_{Quat} 725]:[Tween™ 20]:[APG] [5]:[2]:[2.5] % p/v, (NN_B).

Preparación de la matriz acuosa de caolín

30 Se añadió una mezcla de caolín que consistía en 0.3 % de caolín (Ward's Science, CAS# 1332-58-7, 42g) a 14L de agua de la llave a 20 °C y se mezcló a 200-300 rpm hasta que se distribuyó.

Prueba de coagulación en agua con 0.3 % de caolín

35 Se realizaron pruebas de coagulación para determinar la capacidad de formación de flóculos del NN. Se dosificaron varias dosis de NN en 6 vasos de precipitados en una configuración de prueba de jarras, cada uno de los cuales contenía 400 mL de caolín al 0.3 %. Las

mezclas se agitaron durante 2 minutos a 200 rpm seguidos de otro minuto a 30 rpm. Mayor tiempo de mezcla permite una mejor coagulación de las partículas de caolín suspendidas en el proceso de coagulación. Después de 5 minutos de sedimentación, se midió la turbidez del sobrenadante utilizando un turbidímetro TB400 de EXTECH instruments.

5 Prueba de jarras y prueba de eficacia

Se realizaron pruebas de jarras utilizando 400 mL de caolín al 0.3 % o matriz acuosa diluida A, B, C (dilución 1/60 con agua de la llave) en vasos de precipitados de 600 mL utilizando un probador de floculación VELS Scientifica JLT6. Las soluciones CPAM o CPAM:NN diluidas se añadieron a la matriz acuosa A, B, o C, respectivamente, mediante una jeringa de vidrio Hamilton o una jeringa de plástico de 1mL. A continuación, las jarras se mezclan a 200 rpm durante 1 minuto. Luego detuvo la mezcla y se dejó sedimentar durante 45 segundos. El último minuto de este proceso se grabó y analizó mediante análisis de vídeo para determinar la tasa de sedimentación relativa de cada jarra respectiva, que luego se representó gráficamente frente a la dosis de CPAM.

15 La floculación de la matriz acuosa concentrada A, B o C (5mL de matriz acuosa mezclada en 45mL de agua de la llave con un volumen total de 50 mL) se probó añadiendo la cantidad deseada de CPAM o CPAM:NN diluido e invirtiendo el vial de muestra después de cada adición hasta que apareciera la formación de flóculos. La dosis óptima de flóculos se informó cuando se observaron flóculos visibles y separación de fases de la matriz acuosa.

20 En el caso del sistema de lodos aceitosos (matriz acuosa D), la matriz acuosa se diluyó con agua en una relación 1:1 y se agitó continuamente. A continuación, se transfirieron 10 mL de matriz acuosa diluida a tubos de centrifuga de 15 mL y se añadió CPAM o CPAM:NN diluido para determinar la dosis óptima para flocular completamente el lodo. Para facilitar la agitación y la floculación, los tubos Falcon se invirtieron suavemente 20 veces después de la adición del floculante. La tasa de drenaje del lodo se registró a lo largo del tiempo utilizando un tamiz con un tamaño de poro de 100 micras. El volumen de agua drenada en una probeta graduada se registró en diferentes rangos de tiempo de 10 segundos a 60 minutos. La turbidez del agua drenada se midió utilizando un turbidímetro TB400 de EXTECH instruments.

Propiedades reológicas de las soluciones NanoNet™

30 Para las mediciones reométricas, se aplicó un reómetro Thermo HAAKE Rheoscope 1 con una geometría de husillo de 20 mm de diámetro y un ángulo de cono de 1° (C20/1). Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente con una amplitud de deformación de 0.001-10 y una frecuencia de 1 Hz.

Composición del agua

El contenido sólido de diferentes matrices acuosas se midió elaborando un balance de masas de acuerdo con lo siguiente: (peso neto de la muestra seca/peso original de la muestra)*100 (Hamilton, D., & Zhang, H. (2011). Solids content of wastewater and manure. (Contenido sólido de aguas residuales y estiércol). Oklahoma Cooperative Extension Service).

5 Matriz acuosa A.

La matriz acuosa A es un agua de relaves finos maduros comprada a la Alianza de Innovación de Arenas Petrolíferas de Canadá con un contenido sólidos puro del 34.7 %.

10

Tabla 1. Iones catiónicos disueltos en la matriz acuosa A.

Componente	Composición (mg/L)
Na	737.3-815.4
Al	34.7-43.3
Si	104.1-173.5
Fe	34.7-60.7
Mg	17.3
Ca	52.0-60.7

15

Matriz acuosa B.

La matriz acuosa B es un agua de relaves finos maduros comprada a la Alianza de Innovación de Arenas Petrolíferas de Canadá con un contenido sólido puro del 38.2 %.

20

Tabla 2. Iones catiónicos disueltos en la matriz acuosa B.

Componente	Composición (mg/L)
Na	754.4-783.1
Al	105.0
Si	114.6-124.1
Fe	57.3-66.8
Mg	19.1
Ca	38.2-66.85

25

Matriz acuosa C.

La matriz acuosa C es un agua de relaves finos maduros comprada a la Alianza de Innovación de Arenas Petrolíferas de Canadá con un contenido sólido puro del 34.4%.

Tabla 3. Iones catiónicos disueltos en la matriz acuosa C.

Componente	Composición (mg/L)
Al	266.6± 60.2
Si	782.6± 172
Fe	77.4± 17.2
Mg	8.6-17.2
Ca	43-51.6

30

Matriz acuosa D.

35

La matriz acuosa D es un lodo aceitoso compuesto de residuos de cortes de perforación de Alberta, Canadá, con un contenido sólido puro del 17.9 %.

Tabla 4. Iones catiónicos disueltos en la matriz acuosa D.

Componente	Composición (mg/L)
Na	2331.4
Mg	26.8
Fe	71.6
Ca	187.9

Agua sintética

Se utiliza un agua sintética de caolín para evaluar el rendimiento de la floculación en una configuración de prueba de jarras. Se preparó una mezcla de caolín que consistía en 0.3 % de caolín (Ward's Science, CAS# 1332-58-7) en agua de la llave.

Análisis ICP

El análisis de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) de muestras de agua se realizó en un espectrómetro Agilent 5110. Las muestras se digirieron tratando 0.5 mL de matriz acuosa en 1 mL de ácido nítrico al 70 % y se calentaron en el baño de agua a 60 °C durante 45 minutos. Después de la digestión, las muestras se diluyeron en 3.5 mL de ácido nítrico 1 M y se analizaron en el instrumento. El ICP se configuró a un modo de visualización radial a 8 mm y a una lectura inteligente estándar. Se detectó y se notificó la composición química de las muestras en mg/L. Las aguas de muestra A-D se diluyeron hasta alcanzar una concentración final de sólidos del 0.04%.

Descripción del análisis de imágenes

Se utilizó un software de análisis de imágenes para cuantificar la tasa de sedimentación relativa aparente de los sólidos floculados en un aparato de prueba de jarras estándar. Los experimentos de prueba de jarras se utilizan a menudo durante las pruebas a escala de laboratorio para comparar cualitativamente la eficacia de separación de sólidos de dos o más floculantes. Esta rutina de análisis de imágenes proporciona un método robusto y sencillo para comparar cuantitativamente la eficacia de diferentes floculantes a través de sus tasas de sedimentación relativas medidas en una curva de dosis completa. Se utilizó una cámara (Angetube 920U) para capturar los vídeos de sedimentación después de la adición del floculante y la mezcla de la muestra con todos los ajustes de la cámara (por ejemplo, la exposición) configurados manualmente. Los parámetros de la cámara se configuraron para maximizar el contraste entre la muestra de agua cruda turbia y el fondo detrás de los vasos de precipitados. Para medir la tasa de sedimentación relativa, se rastrea en el tiempo una región de interés (ROI) que abarca el ancho del vaso de precipitados y se posiciona entre la parte superior del fluido y la parte superior de la pala

del impulsor. A partir de esta ROI, se mide la intensidad media de píxeles en escala de grises en cada punto temporal. La intensidad media de píxeles en escala de grises es una medida de brillo y proporciona un indicador de la claridad del agua. Los valores medios de intensidad de píxeles en escala de grises a lo largo del tiempo (claridad efectiva del agua versus tiempo) se ajustan a una función sigmoidea para determinar el coeficiente del parámetro de pendiente, que es un indicador de la tasa de sedimentación relativa. El software no se calibró para estimar el tamaño de los flóculos, aunque en general puede deducirse que, en los sistemas analizados, los flóculos más grandes dan como resultado una tasa de sedimentación relativa más rápida.

Análisis de estabilidad y vida útil

La vida útil acelerada lleva las condiciones climáticas a niveles más extremos para comprimir el tiempo de prueba requerido. Esto se realiza aplicando la ecuación de Arrhenius para determinar la tasa de aceleración del tiempo en función del aumento de las temperaturas. El proceso de envejecimiento acelerado se basa en la relación entre la temperatura y la tasa de reacción, donde un aumento de la temperatura incrementa la tasa de reacción. Según la norma ASTM-F1980, utilizando $Q_{10}=2.0$, 5.3 semanas de almacenamiento a 55 °C equivalen a 1 año de almacenamiento del producto a 22 °C (Bandara, P. C., *et al.* (2019). Impact of water chemistry, shelf-life, and regeneration in the removal of different chemical and biological contaminants in water by a model Polymeric Graphene Oxide Nanocomposite Membrane Coating. (Impacto de la química del agua, la vida útil y la regeneración en la eliminación de diferentes contaminantes químicos y biológicos en el agua mediante un modelo de revestimiento de membrana de nanocompuesto de óxido de grafeno polimérico). Journal of Water Process Engineering, 32, 100967). Las muestras se sellaron herméticamente en un vial de vidrio y se almacenaron a 55 °C para simular hasta 6 meses de almacenamiento y se midió la viscosidad/eficacia de las muestras en caolín al 0.3 % en comparación con la muestra fresca.

Ejemplo 1: El aumento del diámetro del agregado polímero-tensioactivo catiónico mediante la adición de tensioactivos de poliglicerol a copolímeros anfipáticos catiónicos favorece la eficacia de la coagulación.

Tabla 5: Diámetro del agregado polímero-tensioactivo catiónicos y eliminación de turbidez de caolín al 0.3 % con 5 ppm de [SMA_{Quat} 725]:[tensioactivo estabilizante]:[tensioactivo modificador de tamaño]. El diámetro del agregado de partículas se determinó utilizando un Malvern ZetaSizer. La eliminación de turbidez se determinó mediante pruebas de jarras con respecto a la turbidez del caolín (1100-1200 NTU).

[polímero]:[tensioactivo estabilizante]:[tensioactivo modificador de tamaño], relación (%)	Diámetro del agregado de partículas (nm)	Eliminación de turbidez del caolín (%)
--	--	--

	[polímero]:[tensoactivo estabilizante]:[tensoactivo modificador de tamaño], relación (%)		Diámetro del agregado de partículas (nm)	Eliminación de turbidez del caolín (%)
5	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C]	2:1:0.4	36.92±0.27	98.2
	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C]	2:1:0.4	30.11±0.28	98.2
	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]:[PG6-C]	2:1:0.4	28.16±0.05	97.3
	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]:[PG10-C]	2:1:0.4	28.82±0.31	98.1
	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]:[PG10-L]	2:1:0.4	29.29±0.08	97.8
	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]:[PG10-S]	2:1:0.4	34.04±0.43	98.0
	[SMA _{Quat} 725]:[TX305]	2:1	30.11±0.28	97.9
10	[TX305]	1	2.4±0.01	3
	[SMA _{Quat} 725]	2	30.08±0.05	31
	[SMA _{Quat} 725] terminado en cumeno	2	33.8±0.7	35.4
	[SMA _{Quat} 725 terminado en cumeno]:[TX305]:[PG3-C]	2:1:0.4	38.55±0.5	97.8

Los resultados del Ejemplo 1 se presentan en las Figuras 1A-1C y la Figura 2, así como en la Tabla 5, y describen el efecto de los tensoactivos de caprilato de poliglicerol en el diámetro del agregado polímero-tensoactivo catiónico de NanoNet™ catiónico [SMA_{Quat} 725]:[Tensoactivo estabilizante] (con TX305 como tensoactivo estabilizante). La Tabla 5 ilustra que los tensoactivos modificadores de tamaño con valores HLB inferiores a 14 en el sistema Triton™ X305 (TX305) provocan un hinchamiento significativo de las partículas, ya que la adición de PG3-C y PG10-S provoca mayores diámetros de agregado polímero-tensoactivo. A medida que el agregado polímero-tensoactivo comienza a hincharse, el rendimiento de la coagulación se maximiza, como se observa en el mayor rendimiento en la eliminación de la turbidez del caolín. Parece que el mayor diámetro del agregado polímero-tensoactivo catiónico conduce a una mejor sedimentación de las partículas.

Se midieron los diámetros de los agregados de partículas de NanoNet™ catiónico que consiste en SMA_{Quat} 725 y TX305 en una relación de [5]:[2.5]%, respectivamente, tras la adición de varios tensoactivos de poliglicerol modificadores de tamaño a diferentes concentraciones. La adición del tensoactivo PG3-C aumenta de forma más significativa el diámetro del agregado de partículas. Las concentraciones de tensoactivo PG3-C superiores al 5 % pueden provocar la posible formación de agregados. La concentración óptima de tensoactivo PG3-C determinada, basándose en este ejemplo, es del 2 %. La adición de tensoactivos PG6-C y PG10-C hasta una concentración de tensoactivo del 3 % indica un escaso aumento del diámetro del agregado de partículas.

La eficacia de coagulación de [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] se ensayó a distintas concentraciones de tensoactivo PG3-C. La Figura 2 ilustra la eliminación de turbidez de [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[0-5]% en caolín al 0.3 % en una configuración de prueba de jarras con varias dosificaciones de NanoNet™ catiónico. La composición con 2 % de PG3-C alcanzó la

mayor eficacia de coagulación y presenta los valores de turbidez más bajos. Una concentración de 7.5 ppm de coagulante dosificado en agua de caolín muestra el valor de turbidez más bajo a 4.8-5 NTU. Se observó que la mejora en la eficacia de la coagulación ocurrió con formulaciones que primero demostraron un crecimiento del tamaño de partícula; [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]%.
5

Ejemplo 2: Aumento del rendimiento de la poliacrilamida catiónica con diferentes densidades de carga tras la adición del agregado polímero-tensioactivo catiónico.

Los resultados del Ejemplo 2 se presentan en las Tablas 6A a 6D y en la Figura 3. Tablas 6A a 6D: Mejora de CPAM con diferentes densidades de carga tras la adición de NanoNetTM en la matriz acuosa diluida A (dilución 1 en 60). CPAM 835 es una poliacrilamida catiónica de densidad de carga media y alto peso molecular. CPAM 853 es una poliacrilamida catiónica de densidad de carga muy alta y alto peso molecular. CPAM 859 es una poliacrilamida catiónica de densidad de carga extremadamente alta y alto peso molecular. CPAM HyperdrillTM CP911 y CPAM HyperdrillTM CP911H (el polímero desalado), ambos con densidad de carga de 80 % y peso molecular medio son polímeros de poliacrilamida catiónica. Todos los CPAM se preparan a una concentración madre de 2 % en peso y se añadió NanoNetTM para obtener la relación deseada de CPAM:NN. NanoNetTM contiene [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] [5]:[2.5]:[2]%.
10
15

Tabla 6A

	CPAM 835:NN			
	1:0.25	1:0.4	1:0.6	1:1
Mejora (%)	43.7	44.0	55.5	61.1

Tabla 6B

	CPAM 853:NN			
	1:0.25	1:0.4	1:0.6	1:1
Mejora (%)	26.9	28	38.5	42.3

Tabla 6C

	CPAM 859:NN			
	1:0.25	1:0.4	1:0.6	1:1
Mejora (%)	18.2	19.0	36.0	40.9

Tabla 6D

	CPAM Hyperdrill TM CP911:NN				CPAM Hyperdrill TM CP911H:NN			
	1:0.25	1:0.4	1:0.6	1:1	1:0.25	1:0.4	1:0.6	1:1
Mejora (%)	32.0	33.3	35.0	40	33.3	42.2	46.7	48.0

Las Tablas 6A a 6D tabulan el efecto de la relación de NanoNetTM en la eficacia de floculación de diferentes CPAM con respecto a la densidad de carga de CPAM. El % de mejora se basa en la diferencia de tasa de sedimentación relativa de CPAM solo versus CPAM:NN despues
35

de la floculación de la matriz acuosa diluida A. Los resultados indican que el rendimiento del floculante aumenta con el incremento de la concentración de NN_A hasta que el sistema se satura, momento en el que la adición adicional de NN_A no incrementa el rendimiento de la floculación. Además, la adición de NanoNet™ A al CPAM 835 de menor densidad de carga parece mostrar la mayor mejora (43-61 %, Tabla 6A).

La Figura 3 ilustra la tasa de sedimentación relativa de CPAM 835 de carga media y su aumento con la adición de una relación 1:0.25 de NanoNet™ dosificado en caolín. Los resultados sugieren una mejora del 50 % en el rendimiento de CPAM:NN en comparación con CPAM solo para lograr la misma tasa de sedimentación relativa (calculada con base en las tasas de sedimentación relativa de ppm en diferentes dosificaciones de CPAM).

Ejemplo 3: Cambios reológicos de poliacrilamida catiónica combinada con el agregado polímero-tensioactivo catiónico.

Los resultados del Ejemplo 3 se muestran en la Figura 4. La Figura 4 ilustra las propiedades reológicas de CPAM Hyperdrill™ CP911H con diferentes proporciones de NanoNet™, determinadas por el módulo de Young y módulo de pérdida. La pendiente de la gráfica de G'/G'' indica los cambios microestructurales aparentes, donde el material $G' > G''$ muestra una matriz altamente estructurada (Li, C. *et al.* 2017. SiC-fixed organophilic montmorillonite hybrids for poly (phenylene sulfide) composites with enhanced oxidation resistance (Híbridos de montmorillonita organofílica fijados con SiC para compuestos de poli(sulfuro de fenileno) con mayor resistencia a la oxidación). RSC advances, 7(74), 46678-46689). Los resultados muestran que el aumento de la concentración de la solución de NanoNet™ en el gel de CPAM produce un comportamiento menos sólido en la red. La viscosidad también valida esto por una disminución en el valor de la viscosidad, donde la viscosidad del CPAM al 2% (3100 cP) disminuye a 2500 cP al añadir CPAM:NN 1:0.3 %. La viscosidad se mide a 60 rpm. La disminución de la viscosidad es ventajosa para la dosis y la manipulación del material al aplicar la formulación del floculante a través de bombas dosificadoras.

Ejemplo 4: Estabilidad del flóculo de poliacrilamida catiónica combinada con el agregado polímero-tensioactivo catiónico con cizallamiento con el transcurso del tiempo.

Los resultados del Ejemplo 4 se presentan en las Figuras 5A-5C y las Figuras 6A-C, así como en la Tabla 7. En general, se muestra que un sistema que contiene el agregado polímero-tensioactivo catiónico "NanoNet™ A" ilustra mejoras en la resistencia del flóculo.

Tabla 7: Estabilidad del flóculo de CPAM859:NN_A y CPAM859:NN_A por cizallamiento en el transcurso del tiempo medido por la turbidez del sobrenadante de la matriz acuosa A tras la sedimentación del flóculo. Los flóculos se forman inicialmente y se midió la turbidez inmediatamente después de la sedimentación; a continuación, los flóculos se cizaron durante 5 minutos y se dejaron sedimentar para medir la turbidez. En el último paso, los flóculos se

someten a cizallamiento durante otros 5 minutos y se dejaron sedimentar para medir la turbidez. En este experimento, el cizallamiento ocurrió a 200 rpm. CPAM 835 es una poliacrilamida catiónica de densidad de carga media y alto peso molecular. CPAM 853 es una poliacrilamida catiónica de densidad de carga muy alta y alto peso molecular. Todos los CPAM se prepararon a una concentración madre del 2 % en peso y se añadió NN_A para obtener la relación deseada de CPAM: NN_A . NN_A contiene [SMA_{Quat} 725:TX305:PG3-C] [5:2.5:2]%.
 5

	CPAM835: NN_A				CPAM859: NN_A			
	1:0	1:0.25	1:0.6	1:1	1:0	1:0.25	1:0.6	1:1
10 Turbidez inmediatamente después de la sedimentación	46.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0
Turbidez después de 5 min de cizallamiento	55.1	0.0	0.0	0.1	3.2	0.0	0.4	0.1
Turbidez después de 10 min de cizallamiento	72.3	0.0	0.1	0.9	7.3	0.0	0.5	0.5

La Tabla 7 y las Figuras 5A-5C ilustran la resistencia del flóculo versus al tiempo de cizallamiento en la matriz acuosa diluida A. Los flóculos se forman inicialmente después de la adición de CPAM o CPAM: NN_A y se dejan sedimentar, se cizallan durante 5 minutos y se dejan sedimentar y, a continuación, se cizallan durante otros 5 minutos y se dejan sedimentar. Los resultados de turbidez y tasa de sedimentación relativa se presentan en estas tres etapas. Se observan cambios mínimos en la turbidez con muestras CPAM: NN_A después de 10 min de cizallamiento. Sin embargo, los flóculos formados por CPAM solo se rompieron y aumentaron la turbidez con el tiempo. La adición de NanoNetTM a CPAM también ayuda a mantener la alta tasa de sedimentación relativa en comparación con el sistema CPAM (ver Figuras 5A-5C). Los flóculos formados por las tres diferentes proporciones CPAM: NN_A parecen ser menos propensos a romperse con el cizallamiento con el transcurso del tiempo.
 15
 20

Ejemplo 5: La adición del agregado polímero-tensioactivo catiónico "NanoNetTM" proporciona un aumento similar en el rendimiento de la poliacrilamida catiónica con diferentes concentraciones.
 25

Los resultados del Ejemplo 5 se ilustran en las Figuras 6A-6C. Las Figuras 6A-6C ilustran el efecto de la concentración de CPAM con diferentes proporciones de NanoNetTM en la tasa de sedimentación relativa de la matriz acuosa diluida A. La adición de NanoNetTM aumenta consistentemente la tasa de sedimentación relativa a concentraciones más bajas de CPAM, independientemente de las concentraciones de CPAM (3-6 %).
 30

Ejemplo 6: Mejora de la dosis requerida de poliacrilamida catiónica combinada con el agregado polímero-tensioactivo catiónico en la floculación de residuos finos maduros concentrados y lodos aceitosos.
 35

Los resultados del Ejemplo 6 se muestran en las Figuras 7A-7B y las Figuras 8A-8B. Las Figuras 7A-7B ilustran la floculación de la matriz acuosa D a la dosis óptima. La adición de NN_A disminuye el consumo de CPAM 911H en un 47.5 % y la turbidez del filtrado después del drenaje/deshidratación del lodo también indica valores más bajos cuando se añade NN_A . Las Figuras 8A-8B ilustran la dosis óptima necesaria para flocular completamente la matriz acuosa C concentrada (dilución 1:1). Los resultados muestran que cuanto mayor es la concentración de NanoNetTM A en el sistema, menor es el consumo de CPAM 911H (la dosis óptima pasa de 297 ppm a 162 ppm). Los experimentos de drenaje o deshidratación (Figura 8B) también revelan que la adición de NanoNetTM A mejora el drenaje del agua, que es un parámetro importante en las aplicaciones de deshidratación de lodos. La mezcla con mejor rendimiento parece ser la relación CPAM911H: NN_A (1:0.25).

Ejemplo 7: Estabilidad y vida útil de la poliacrilamida catiónica combinada con el agregado polímero-tensioactivo catiónico "NanoNetTM"

Los resultados del Ejemplo 7 se ilustran en las Figuras 9A-9B. Las Figuras 9A-9B evalúan la vida útil y la estabilidad de CPAM911H: NN_A en el entorno de envejecimiento acelerado (1 día a 55 °C = 10 días a temperatura ambiente). La estabilidad de las muestras se prueba con caolín al 0.3 %. La adición de NanoNetTM A a CPAM 911H forma productos estables con cambios mínimos en la eficacia y la viscosidad hasta por 5 meses, mientras que la de CPAM solo empieza a mostrar signos de degradación sustancial después 50 días.

Ejemplo 8: Formulación del agregado polímero-tensioactivo catiónico con tensioactivos sostenibles.

Los resultados del Ejemplo 8 se exponen en la Figura 10 y en la Tabla 8.

La Tabla 8 presenta la selección de tensioactivos sostenibles para formar NanoNetTM verde. Diámetro del agregado de partículas y eliminación de turbidez de caolín al 0.3 % después de 5 minutos de sedimentación con 5 ppm de $[\text{SMA}_{\text{Quat}} 725]:[\text{tensioactivo}]$. Diámetro del agregado de partículas determinado por ZetaSizer y eliminación de turbidez determinada por pruebas de jarras con respecto a la turbidez del caolín solo (1100-1200 NTU).

Tabla 8

[polímero]:[Tensioactivo sostenible]		Diámetro del agregado de partículas, nm	Eliminación de turbidez del caolín, %.
[SMA _{Quat} 725]:[Span20]*	5:1	170.30	98.4
	5:1.5	654.66	98.1
	5:2	730.93	98.3
	5:2.5	441.06	98.1
	5:3	394.6	99.0
[SMA _{Quat} 725]:[Tween TM 20]	5:1	20.81	98.3

[polímero]:[Tensoactivo sostenible]		Diámetro del agregado de partículas, nm	Eliminación de turbidez del caolín, %.
5		5:1.5	24.77
		5:2	28.18
		5:2.5	25.89
		5:3	24.96
10	[SMA _{Quat} 725]:[Tween TM 40]	5:1	23.69
		5:1.5	22.24
		5:2	22.27
		5:2.5	22.50
		5:3	22.50
15	[SMA _{Quat} 725]:[Tween TM 60]	5:1	29.99
		5:1.5	29.80
		5:2	30.72
		5:2.5	32.69
		5:3	34.71
20	[SMA _{Quat} 725]:[Tween TM 80]	5:1	22.29
		5:1.5	25.83
		5:2	41.40
		5:2.5	47.92
		5:3	54.00
25	[SMA _{Quat} 725]:[Tween TM 85]**	5:1	79.08
		5:1.5	93.07
		5:2	116.9
		5:2.5	80.95
		5:3	91.80
30	[SMA _{Quat} 725]:[APG]	5:1	106.3
		5:1.5	106.0
		5:2	198.8
		5:2.5	165.9
		5:3	102.62

*Muestras agregadas. Las mediciones del tamaño de partícula no son exactas.

** Muestras agregadas. Las mediciones del tamaño de partícula no son exactas.

La Tabla 8 proporciona evidencias de la interacción de 5 % de SMA_{Quat} 725 con diferentes tensioactivos verdes para formar NanoNetTM verde. La eliminación de turbidez se probó en caolín al 0.3 % y se observó una reducción de la turbidez después de la sedimentación. El valor HLB de SPAN 20 es de 8.6, de Tween^(TM) 20 es de 17, de TweenTM 40 es de 15-16, de TweenTM 60 es de 14.9, de TweenTM 80 es de 15, de TweenTM 85 es de 11 y de APG es de 12-13 (Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P. J., Blanco, M., Tang, Y., & Goddard, W. A. (2004, abril). Alkyl polyglycoside surfactants for improved oil recovery (Surfactantes de poliglicósidos de alquilo para mejorar la recuperación de petróleo). Simposio SPE/DOE sobre recuperación mejorada de petróleo. OnePetro). Como era de esperar, el tensioactivo con HLB alto TweenTM 20 proporcionó el diámetro

de agregado de partículas más estable y pequeño (alrededor de 20 nm, Tabla 8). El tamaño de partícula aumentó con el valor de HLB efectivo (SPAN 20>Tween™ 85>APG>Tween™ 60> Tween™ 80> Tween™ 40> Tween™ 20). Se observó que los tensioactivos con valores de HLB inferiores a 12 acababan agregándose, mientras que los tensioactivos con HLB entre 12 y 15 comenzaron a gelificarse a concentraciones más altas (cercanas al 3 %); lo que confirma que estos tensioactivos no eran tensioactivos estabilizantes eficaces. Para formar un NanoNet™ equilibrado, se seleccionó APG (Triton™ CG-110) como tensioactivo modificador de tamaño debido a su valor de HLB bajo, alta eliminación de turbidez y gran diámetro de agregado de partículas en los experimentos presentados en la Tabla 8. Se seleccionó Tween™ 20 como tensioactivo estabilizante debido a su fuerte efecto estabilizante y al pequeño tamaño de partícula. Por lo tanto, en la sección siguiente se formó y optimizó un sistema que contenía SMA_{Quat} 725, Tween™ 20 y APG (como tensioactivo estabilizante y tensioactivo modificador de tamaño, respectivamente). En general, los resultados mostrados anteriormente indican que los tensioactivos con HLB> 14-15 son aplicables como tensioactivos estabilizantes. Los tensioactivos con HLB< 14-15 se utilizan como tensioactivos modificadores de tamaño.

La Figura 10 ilustra que la adición de una mayor cantidad de APG en el sistema [SMA_{Quat} 725]:[Tween™ 20] 5:2 % da lugar a tamaños de partícula más grandes de NanoNet™. Sin embargo, las muestras se solidifican con APG>2.5 %, lo que indica que el equilibrio de tensioactivos en NanoNet™ es importante para la estabilidad y la actividad.

Ejemplo 9: Mejora del rendimiento de la poliacrilamida catiónica mezclada con el agregado polímero-tensioactivo catiónico verde (NanoNet™ B).

Los resultados del Ejemplo 9 se presentan en las Figuras 11 a 20, así como en la Tabla 9. Tabla 9: CPAM Hyperdrill™ CP911H:NN (relación 1:0.25 %) con [SMA_{Quat} 725]:[Tween™ 20] 5:2 % y diversas proporciones de [APG] de 1-3 % a 18 ppm en matriz acuosa diluida A (dilución 1 en 60).

Tabla 9

	[APG]				
	1 %	1.5 %	2 %	2.5 %	3 %
Mejora (%)	46.0	46.4	48.4	64.2	43.7

La Tabla 9 muestra que la adición de APG hasta el 2.5 % en el sistema [SMA_{Quat} 725]:[Tween™ 20] [5]:[2]% mejora la tasa de sedimentación relativa a una concentración constante de CPAM 853. La mejora disminuye con [APG] al 3 % debido a la agregación de la muestra, lo que destaca la importancia de la estabilidad de NanoNet™ durante el proceso de formulación.

La Figura 11 ilustra la ventaja de la adición de NanoNet™ a CPAM 853 en la matriz acuosa B. Los resultados indican un aumento del 50 % en el rendimiento para conseguir una tasa de sedimentación relativa constante. La Figura 12 muestra la dosis necesaria para flocular completamente la matriz acuosa D (750 ppm en el caso de CPAM 853, 575 ppm en el caso de CPAM 853:NN_B (relación 1:0.25), 400 ppm en el caso de CPAM 853:NN (relación 1:0.5)). El consumo de CPAM disminuyó un 46.7 % a medida que aumentó la relación de NanoNet™ B en la formulación. La Figura 13 ilustra un espectro de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de SMA-I y SMA-I cuaternizado (SMA_{Quat} 725). La Figura 14 son espectros de RMN de ¹H de los productos SMA-I y SMA_{Quat} 725. Análisis realizado en DMSO-d₆, 400 MHz. La estrella indica el disolvente residual. Figura 15. Espectros de RMN de ¹³C de los productos SMA-I y SMA_{Quat} 725. Análisis realizado en DMSO-d₆, 400 MHz. La estrella indica el disolvente. Se observa dimetilformamida residual a 35.7 y 30.7 ppm. La Figura 16 es un FTIR de [SMA_{Quat} 725] FTIR (cm⁻¹): 3381, 3027, 2937, 2857, 1769, 1690, 1490, 1452, 1400, 1349, 1180, 1141, 1027, 962, 919, 759, 699. La Figura 17 son espectros de NMR de ¹H de SMA_{Quat} 725 I. Análisis realizado en DMSO-d₆. NMR de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): 7.11, 7.09, 6.63, 5.36, 5.35, 5.34, 3.91, 3.35, 3.10, 3.07, 3.07, 3.06, 2.99, 2.96, 2.73, 2.27, 2.25, 2.23, 1.97, 1.96, 1.86, 1.85, 1.80, 1.77, 1.77, 1.75, 1.74, 1.74, 1.64, 1.54. La Figura 18 son espectros de RMN de ¹³C de SMA_{Quat} 725 I. Análisis realizado en DMSO-d₆. RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): 210.8, 210.3, 136.1, 128.1, 122.4, 70.6, 62.7, 57.6, 52.2, 43.0, 41.6, 41.3, 34.5, 31.4, 27.8, 27.1, 26.6, 26.4, 24.7, 24.3, 24.3, 22.4, 22.0, 21.3. La Figura 19 son espectros FT-IR de SMA_{Quat} 725 Cl. FTIR (cm⁻¹): 3440, 3362, 3324, 3302, 3273, 3025, 2926, 2855, 1769, 1694, 1493, 1452, 1402, 1351, 1180, 1141, 1027, 964, 919, 755, 699. La Figura 20 son espectros de RMN de ¹H de SMA_{Quat} 725 Cl. Análisis realizado en DMSO-d₆. NMR de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): 7.10, 6.62, 5.34, 3.91, 3.34, 3.13, 3.09, 3.06, 3.00, 2.27, 2.25, 2.23, 1.96, 1.86, 1.85, 1.77, 1.77, 1.75, 1.74, 1.72, 1.65, 1.64, 1.54, 1.53. La Figura 21 son espectros de RMN de ¹³C de SMA_{Quat} 725 Cl. Análisis realizado en DMSO-d₆. RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): 210.8, 210.3, 136.1, 122.5, 57.7, 52.1, 41.6, 41.3, 31.4, 27.1, 26.7, 26.4, 24.7, 24.3, 24.3, 22.4, 22.0, 20.9.

Ejemplo 10: La adición de agregado polímero-tensioactivo catiónico con polímero con diferentes grupos terminales proporciona una mejora en el rendimiento de la poliacrilamida catiónica.

Los resultados del Ejemplo 10 se muestran en la Figura 24. La Figura 24 ilustra la tasa de sedimentación relativa de CPAM 4808SSH de alta carga y NN_A en relación 1:0.25 de NanoNet™ dosificado en matriz acuosa diluida A. En este ejemplo, NN_A contiene una formulación similar de [SMA_{Quat} 725]:[TX305]:[PG3-C] 5:2.5:2 con diferentes grupos terminales de polímero catiónico, a saber, SMA_{Quat} 725 no terminado en cumeno y SMA_{Quat} 725 terminado en cumeno,

respectivamente. Los resultados sugieren una mejora del 37.5 % en el rendimiento de CPAM:NN_A preparado con SMA_{Quat} 725 terminado en cumeno y una mejora del 32.8 % en el rendimiento de CPAM:NN_A preparado con SMA_{Quat} 725 no terminado en cumeno. La mejora del rendimiento se compara con CPAM solo para conseguir la misma tasa de sedimentación relativa (calculada a partir de las tasas de sedimentación relativa en ppm con diferentes dosificaciones de CPAM).

Ejemplo 11: Rendimiento de floculación mejorado de poliacrilamida catiónica con alta densidad de carga tras la adición de NanoNet™ que contiene polímeros catiónicos con diferentes proporciones hidrófobas:hidrófilas con un agregado de tensioactivo similar.

La Figura 25 ilustra la tasa de sedimentación relativa de CPAM CP911H de alta carga y NN_A en relación 1:0.25 de CPAM:NanoNet™ dosificado en matriz acuosa diluida A. Aquí se investiga el efecto de diferentes proporciones hidrófobas:hidrófilas en el polímero SMA_{Quat} formulado en NN_A, donde SMA_{Quat} 725 tiene una relación de 3:1 y un peso molecular de al menos 100,000 Da, SMA_{Quat} 130 tiene una relación de 2:1 y un peso molecular de al menos 7,500 Da, SMA_{Quat} 150 tiene una relación de 1:1 y un peso molecular de al menos 5,500 Da, SMA_{Quat} 230 tiene una relación de 2:1 y un peso molecular de al menos 27,000 Da. NN_A contiene una formulación similar de [SMA_{Quat} X]:[TX305]:[PG3-C] (con SMA_{Quat} X, siendo X 725, 230, 130, 150) (siendo 5:2.5:2. Comparando la tasa de sedimentación versus la dosis de CPAM con las mezclas CPAM:NN_A, NN_A que contiene SMA_{Quat} 725 muestra una mejora del rendimiento del 44 % tras la adición, una mejora del rendimiento del 41.6 % tras la adición de NN_A que contiene SMA_{Quat} 230, una mejora del rendimiento del 39.2 % tras la adición de NN_A que contiene SMA_{Quat} 130 y una mejora del rendimiento del 27.2 % tras la adición de NN_A que contiene SMA_{Quat} 150, respectivamente.

Ejemplo 12: Formulación de agregado polímero-tensioactivo catiónico con tensioactivo sostenible.

Tabla 10

[polímero]:[Tensioactivo sostenible]		Tamaño de Partícula, nm	Eliminación de turbidez del caolín, %.
[SMA _{Quat} 725]:[TG 15-S-20]	5:0.5	33.18	96.0
	5:1	35.53	96.5
	5:1.5	44.33	97.0
	5:2	26.25	97.3
	5:2.5	25.29	96.8
[SMA _{Quat} 725]:[TG 15-S-40]	5:0.5	34.83	96.7
	5:1	31.97	97.1
	5:1.5	30.96	96.1
	5:2	28.89	96.0
	5:2.5	28.46	95.9
[SMA _{Quat} 725]:[BS N91-8]	5:0.5	42.60	97.5

	5:1	44.34	97.7
	5:1.5	46.73	97.8
	5:2*	110.52	97.4
	5:2.5*	120.73	97.2

*Agregado

5

10

15

La Tabla 10 proporciona evidencia de la interacción del 5 % de SMA_{Quat} 725 con diferentes tensioactivos biodegradables para formar NanoNetTM verde. La eliminación de turbidez se prueba en caolín al 0.3 % y se informa la reducción de la turbidez después de la sedimentación. El valor HLB de TG 15-S-20 es de 15.6 y el TG 15-S-40 es de 18 (Gala Marti, V., Coenen, A., & Schörken, U. (2021). Synthesis of linoleic acid 13-hydroperoxides from safflower oil utilizing lipoxygenase in a coupled enzyme system with in-situ oxygen generation. (Síntesis de 13-hidroperóxidos de ácido linoleico a partir de aceite de cártamo utilizando lipoxigenasa en un sistema enzimático acoplado con generación de oxígeno in situ) *Catalysts*, 11(9), 1119), y el BS N91-8 es 13.9. Los tensioactivos de HLB alto TG 15-S-40 y TG 15-S-20 proporcionaron diámetros de partícula estables y pequeños (alrededor de 25 nm y 28 nm, respectivamente, Tabla 10). Se observó que el sistema NanoNetTM que contenía el tensioactivo BS N91-8 mostró signos de gelificación en proporciones superiores a [SMA_{Quat} 725]:[BS N91-8] 5:2.

20

En general, los resultados mostrados en la Tabla 10 confirman que los tensioactivos con HLB>15 son aplicables como tensioactivos estabilizantes. Los tensioactivos con HLB<15 no son un tensioactivo estabilizante eficaz.

Ejemplo 13: Formulación de NanoNetTM catiónico sostenible con tensioactivo estabilizante y tensioactivo modificador de tamaño.

Tabla 11

25

30

[Polímero]:[Tensioactivo estabilizante]:[Tensioactivo modificador de tamaño]		Tamaño de Partícula, nm	Eliminación de turbidez del caolín, %.
[SMA _{Quat} 725]:[TG 15-S-40]:[PG3-C]	5:0.5:2	59.82	98.5
	5:1:2	47.93	98.6
	5:1.5:2	42.90	98.1
	5:2:2	34.18	98.2
	5:2.5:2	33.70	97.0
[SMA _{Quat} 725]:[TG 15-S-40]:[APG]	5:0.5:2.5	50.73	95.5
	5:1:2.5	48.37	95.2
	5:1.5:2.5	44.38	94.1
	5:2:2.5	44.25	93.8
	5:2.5:2.5	45.53	93.5

Para formar NanoNetsTM sostenibles y equilibrados, se seleccionaron APG (TritonTM CG-110) y PG3-C como tensioactivos modificadores de tamaño, cada uno al 2.5 %,

35

debido a su sostenibilidad y biodegradabilidad, valor de HLB bajo, alta eliminación de turbidez y gran diámetro de agregado de partículas en los experimentos presentados en la Tabla 8. Se seleccionó el tensioactivo TG 15-S-40 debido a su naturaleza ecológica y biodegradabilidad, valor HLB alto, fuerte efecto estabilizador y pequeño tamaño de partícula como tensioactivo estabilizante. El valor HLB de TG 15-S-40 es 18. Se espera que el valor de HLB muy alto de este tensioactivo facilite la generación de NanoNet™ estable. Por lo tanto, se formaron sistemas que contenían SMA_{Quat} 725, TG 15-S-40 y APG (como tensioactivo estabilizante y tensioactivo modificador de tamaño, respectivamente) y SMA_{Quat} 725, TG 15-S-40 y PG3-C (como tensioactivo estabilizante y tensioactivo modificador de tamaño, respectivamente), Tabla 11. La eliminación de turbidez se prueba en caolín al 0.3 % y se informó la reducción de la turbidez después de la sedimentación.

En general, los resultados mostrados en la Tabla 11 indican que se forman NanoNets™ verdes con varios tensioactivos sostenibles si el valor HLB del tensioactivo estabilizante es >15 y el tensioactivo modificador de tamaño es <14.

Aunque en el presente documento se describen varias modalidades de la invención, se pueden realizar muchas adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la invención de acuerdo con el conocimiento general común de los técnicos en la materia. Dichas modificaciones incluyen la sustitución de equivalentes conocidos para cualquier aspecto de la invención con el fin de lograr el mismo resultado de manera sustancialmente igual. Los rangos numéricos incluyen los números que definen el rango. Además, se proporcionan rangos numéricos de modo que el rango de valores se enuncia además de los valores individuales dentro del rango enunciado que se enuncian específicamente en ausencia del rango. La palabra "que comprende" se utiliza en el presente documento como un término abierto, sustancialmente equivalente a la frase "que incluye, pero no se limita a", y la palabra "comprende" tiene un significado correspondiente. Tal como se utiliza en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "una cosa" incluye más de una cosa de ese tipo. La cita de referencias en el presente documento no significa que dichas referencias sean técnica anterior a la presente invención. Además, el material que aparece en la sección de antecedentes de la descripción no es una admisión de que dicho material sea anterior a la invención. Cualquier documento(s) prioritario(s) se incorpora(n) al presente documento por referencia como si cada documento de prioridad se indicara específica e individualmente como incorporado por referencia en el presente documento y como si estuviera completamente divulgado en el presente documento. La invención incluye todas las modalidades y variaciones sustancialmente como se describieron anteriormente y con referencia a los ejemplos y dibujos.

5

10

15

20

25

30

35