

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 571**

51 Int. Cl.:
B01J 20/04 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
C02F 103/28 (2006.01)
C02F 103/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07005854 .0**
96 Fecha de presentación: **21.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1974806**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **PROCESO PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.02.2012

73 Titular/es:
OMYA DEVELOPMENT AG
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH

72 Inventor/es:
Gane, Patrick A. C.;
Schölkopf, Joachim y
Gantenbein, Daniel

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 373 571 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la purificación de agua

5 La presente invención se refiere a un proceso para la purificación de agua y al uso de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en un proceso del tipo mencionado.

10 Existe una amplia variedad de técnicas de purificación de agua que pueden utilizarse para eliminar sólidos finos, microorganismos y materiales inorgánicos y orgánicos disueltos. La elección del método dependerá de la calidad del agua que se está tratando, del coste del proceso de tratamiento y de los patrones de calidad esperados del agua procesada.

15 La floculación se utiliza ampliamente en la purificación de agua tal como aguas residuales industriales o agua potable. Floculación se refiere a un proceso en el que compuestos disueltos y/o partículas coloidales se eliminan de la solución en forma de flóculos o "copos". El término también se utiliza para hacer referencia al proceso mediante el cual se hace que particulados finos se aglomeren en flóculos. A continuación, los flóculos pueden flotar hasta la parte superior del líquido, asentarse en el fondo del líquido, o pueden filtrarse fácilmente con respecto al líquido.

20 Los floculantes o coagulantes comunes utilizados son sulfato de aluminio o poli cloruro de aluminio (PAC). El sulfato de aluminio reacciona con agua para formar flóculos de hidróxido de aluminio. La coagulación con compuestos de aluminio puede dejar un residuo de aluminio en el agua terminada. El aluminio puede ser tóxico para los humanos en concentraciones elevadas. En soluciones de poli cloruro de aluminio (PAC), los iones de aluminio se han constituido en polímeros que constan de agrupaciones de iones puenteados por átomos de oxígeno. El PAC se utiliza, por ejemplo, para el tratamiento del agua potable marrón que comprende materiales orgánicos tales como hojas y/o materiales inorgánicos tales como compuestos de hierro y manganeso los cuales provocan la decoloración marrón. Sin embargo, el PAC generalmente no es suficiente para eliminar toda la decoloración marrón del agua.

30 El cloruro de hierro (III) es otro coagulante común. Los coagulantes de hierro (III) funcionan sobre un intervalo de pH mayor que el sulfato de aluminio, aunque no son eficaces con muchas aguas corrientes. La coagulación con compuestos de hierro típicamente deja un residuo de hierro en el agua terminada. Esto puede comunicar un ligero sabor al agua, y puede provocar manchas amarronadas en accesorios de porcelana. Además, el cloruro de hierro (III) presenta riesgos de corrosión en el sistema de tratamiento del agua.

35 Otros adsorbentes bien conocidos para el tratamiento del agua basados en un área superficial específica elevada, tales como bentonita o carbón activado presentan el inconveniente general de que son muy difíciles de separar después de la adsorción de la sustancia a eliminar del medio debido a su estado finamente dividido.

40 Por lo tanto, considerando los inconvenientes de los agentes conocidos para la purificación del agua mencionados anteriormente, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un proceso de purificación de agua mejorado que proporcione una eliminación eficaz de impurezas del agua.

45 El objetivo expuesto anteriormente en líneas generales se ha logrado mediante un proceso para la purificación de agua, en donde, al agua que se va a purificar, se le adiciona carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción o una suspensión acuosa que comprende carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y que tiene un pH mayor que 6,0, medido a 20°C, siendo el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción el producto de reacción de un carbonato de calcio natural con dióxido de carbono y uno o más ácidos.

50 El término "purificación" debe interpretarse ampliamente y significa cualquier eliminación de compuestos nocivos y/u otros compuestos no tolerados en el agua.

55 El agua preferentemente tratada mediante el proceso de la presente invención incluye aguas residuales industriales, agua potable, aguas residuales urbanas, aguas residuales de fábricas de cerveza o de otras industrias de bebidas o agua en la industria papelera, ya sean aguas blancas o residuales, así como agua de residuos agrícolas.

El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, según lo definido anteriormente y de forma adicional posteriormente, adsorbe eficazmente impurezas orgánicas así como inorgánicas en su superficie.

60 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción que se va a utilizar en el proceso de la presente invención se obtiene haciendo reaccionar un carbonato de calcio natural con un ácido y con dióxido de carbono.

Preferentemente, el carbonato de calcio natural se selecciona del grupo que comprende mármol, creta, calcita, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el carbonato de calcio natural se tritura con

anterioridad al tratamiento con un ácido y dióxido de carbono. La etapa de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional tal como un molino de trituración conocido por los expertos.

5 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción que se va a utilizar en el proceso de purificación de agua de la presente invención se prepara como una suspensión acuosa que tiene un pH, medido a 20°C, mayor que 6,0, preferentemente mayor que 6,5, más preferentemente mayor que 7,0, incluso más preferentemente mayor que 7,5. Tal como se describirá más adelante, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción puede ponerse en contacto con el agua que se va a purificar adicionando dicha suspensión acuosa al agua. También es posible modificar el pH de la suspensión acuosa con anterioridad a su adición al agua que se va a purificar, por ejemplo, mediante dilución con agua adicional. Alternativamente, la suspensión acuosa puede secarse y el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción que se pone en contacto con el agua está en forma de polvo o en forma de gránulos. En otras palabras, el aumento del pH hasta un valor mayor que 6,0 tras el tratamiento con un ácido y dióxido de carbono es necesario para proporcionar el carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción que tiene las propiedades de adsorción beneficiosas descritas en la presente invención.

15 En un proceso preferido para la preparación de la suspensión acuosa, el carbonato de calcio natural, ya sea finamente dividido, por ejemplo por trituración, o no, se suspende en agua. Preferentemente, la suspensión tiene un contenido de carbonato de calcio natural dentro del intervalo de 1 % en peso a 80 % en peso, más preferentemente 3 % en peso a 60% en peso, e incluso más preferentemente 5 % en peso a 40% en peso, sobre la base del peso de la suspensión.

20 En una etapa sucesiva, se adiciona un ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato de calcio natural. Preferentemente, el ácido tiene un pK_a a 25°C de 2,5 ó menor. Si el pK_a a 25°C es 0 ó menor, el ácido se selecciona preferentemente de entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 25°C está entre 0 y 2,5, el ácido se selecciona preferentemente de entre H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos. El ácido o ácidos se pueden adicionar a la suspensión como una solución concentrada o una solución más diluida. Preferentemente, la relación molar del ácido con respecto al carbonato de calcio natural está entre 0,05 y 4, más preferentemente entre 0,1 y 2.

25 Como alternativa, es también posible adicionar el ácido al agua antes de que se suspenda el carbonato de calcio natural.

30 En una etapa sucesiva, el carbonato de calcio natural se trata con dióxido de carbono. Si se utiliza un ácido fuerte, tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, para el tratamiento con ácido del carbonato de calcio natural, el dióxido de carbono se forma automáticamente. Alternativa o adicionalmente, el dióxido de carbono se puede suministrar desde una fuente externa.

35 El tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono pueden llevarse a cabo de forma simultánea, lo cual se cumple cuando se utiliza un ácido fuerte. También es posible llevar a cabo el tratamiento con ácido en primer lugar, por ejemplo, con un ácido moderadamente fuerte que tenga un pK_a en el intervalo de 0 a 2,5, seguido por el tratamiento con dióxido de carbono suministrado desde una fuente externa.

40 Preferentemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es, en términos de volumen, tal que la relación (volumen de suspensión):(volumen de CO_2 gaseoso) es de 1:0,05 a 1:20, aún más preferentemente de 1:0,05 a 1:5.

45 En una realización preferida, la etapa de tratamiento con ácido y/o la etapa de tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferentemente varias veces.

50 Después del tratamiento con ácido y del tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20°C, alcanza naturalmente un valor mayor que 6,0, preferentemente mayor que 6,5, más preferentemente mayor que 7,0, aun más preferentemente mayor que 7,5, preparándose de este modo el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, como una suspensión acuosa que tiene un pH mayor que 6,0, preferentemente mayor que 6,5, más preferentemente mayor que 7,0, incluso más preferentemente mayor que 7,5. Si se deja que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH es mayor que 7. Un pH mayor que 6,0 puede ajustarse sin la adición de una base cuando se continúa con la agitación de la suspensión acuosa durante un período de tiempo suficiente, preferentemente de 1 hora a 10 horas, más preferentemente de 1 a 5 horas.

55 Alternativamente, con anterioridad a alcanzar el equilibrio, lo cual se produce a un pH mayor que 7, el pH de la suspensión acuosa puede aumentarse hasta un valor mayor que 6 adicionando una base con posterioridad al tratamiento con dióxido de carbono. Puede utilizarse cualquier base convencional tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

60 Con las etapas del proceso descritas anteriormente, es decir, tratamiento con ácido, tratamiento con dióxido de carbono y ajuste del pH, se obtiene un carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción que presenta

buenas propiedades de adsorción para impurezas orgánicas así como inorgánicas que pudieran estar presentes en aguas residuales.

5 Otros detalles sobre la preparación del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se dan a conocer en los documentos WO 00/39222 y US 2004/0020410 A1, en donde el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se describe como una sustancia de carga para la fabricación de papel, incluyéndose el contenido de estas referencias en la presente solicitud.

10 En una realización preferida de la preparación del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, el carbonato de calcio natural se hace reaccionar con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato alcalinotérreo tal como aluminato de sodio o potasio, óxido de magnesio o mezclas de los mismos. Preferentemente, el por lo menos un silicato se selecciona de entre un silicato de aluminio, un silicato de calcio, o un silicato de metal alcalinotérreo. Estos componentes se pueden adicionar a una suspensión acuosa que comprende el carbonato de calcio natural antes de
15 adicionar el ácido y/o el dióxido de carbono.

Alternativamente, el(los) componente(s) de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo y/u óxido de magnesio pueden adicionarse a la suspensión acuosa de carbonato de calcio natural aunque ya se haya iniciado la reacción del carbonato de calcio natural con un ácido y dióxido de carbono. Otros detalles sobre la
20 preparación del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en presencia de por lo menos un componente(s) de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo se dan a conocer en el documento WO 2004/083316, incluyéndose en la presente solicitud el contenido de esta referencia.

25 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción puede mantenerse en suspensión, opcionalmente estabilizado de manera adicional mediante un dispersante. Pueden utilizarse dispersantes convencionales conocidos por los expertos. El dispersante puede ser aniónico o catiónico. Un dispersante preferido es el ácido poliacrílico.

30 Alternativamente, la suspensión acuosa descrita anteriormente puede secarse, obteniéndose de este modo el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en forma de gránulos o un polvo.

35 En una realización preferida, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene un área superficial específica de entre $5 \text{ m}^2/\text{g}$ y $200 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ y $80 \text{ m}^2/\text{g}$ e incluso más preferentemente entre $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y $60 \text{ m}^2/\text{g}$, medida utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la ISO 9277.

40 Adicionalmente, se prefiere que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tenga un diámetro de grano medio de entre $0,1$ y $50 \mu\text{m}$, más preferentemente entre $0,5$ y $25 \mu\text{m}$, aún más preferentemente entre 1 y $10 \mu\text{m}$, medido de acuerdo con el método de sedimentación. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un SedigraphTM 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por los expertos y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño del grano de sustancias de carga y de pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al $0,1\%$ en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador de alta velocidad y supersónico.

45 En una realización preferida, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene un área superficial específica dentro del intervalo de 15 a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de grano medio dentro del intervalo de $0,1$ a $50 \mu\text{m}$. Más preferentemente, el área superficial específica está dentro del intervalo de 20 a $80 \text{ m}^2/\text{g}$ y el diámetro de grano medio está dentro del intervalo de $0,5$ a $25 \mu\text{m}$. Aún más preferentemente, el área superficial específica está dentro del intervalo de 30 a $60 \text{ m}^2/\text{g}$ y el diámetro del grano medio está dentro del intervalo de $0,7$ a $7 \mu\text{m}$.

50 En el proceso de la presente invención, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se pone en contacto con el agua que se va a purificar, por ejemplo, aguas residuales industriales, agua potable, agua residuales urbanas, aguas residuales de fábricas de cervezas o de otras industrias de bebidas o agua en la industria papelera, ya sea aguas blancas o residuales, así como agua de residuos agrícolas, a través de cualquier medio convencional conocido por los expertos.

60 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción puede adicionarse como una suspensión acuosa, por ejemplo, la suspensión descrita con anterioridad. Alternativamente, puede adicionarse en forma sólida, por ejemplo, en forma de gránulos o un polvo o en forma de una torta. Dentro del contexto de la presente invención, también es posible proporcionar una fase inmóvil que comprende el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, corriendo el agua que se va a purificar a través de dicha fase inmóvil, por ejemplo, en forma de una torta o capa, que comprende el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, corriendo el agua que se va a purificar a través de dicha fase inmóvil. Esto se describirá con mayor detalle posteriormente.

En una realización preferida, el pH del agua que se va a tratar se ajusta hasta un valor mayor que 6,0, más preferentemente mayor que 6,5, e incluso más preferentemente mayor que 7,0 con anterioridad a la adición del carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción.

5 Preferentemente, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se suspende en el agua, por ejemplo, a través de medios de agitación. La cantidad de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción depende del tipo de agua que se va a tratar así como del tipo y la cantidad de impurezas. Preferentemente, se
10 adiciona una cantidad de 10 ppm – 1% en peso, preferentemente 100 ppm – 0,5% en peso, más preferentemente 400 ppm – 2.000 ppm. de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, sobre la base del peso del agua que se va a tratar.

15 El agua puede contener impurezas orgánicas, por ejemplo como resultado de residuos humanos, materiales orgánicos, tierra, surfactantes así como impurezas inorgánicas, en particular impurezas de metales pesados tales como compuestos que contienen hierro o manganeso. Los componentes nocivos que pueden eliminarse del agua con el proceso de purificación de la presente invención también incluyen microorganismos tales como bacterias, hongos, arqueas, o protistas.

20 Otras sustancias nocivas tales como compuestos policíclicos, colesterol o compuestos disruptores endocrinos (EDCs), tales como, por ejemplo, hormonas endógenas tales como 17 β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona o dihidrotestosterona; fito y micohormonas tales como β -sitosterol, genisteína, daidzeína o zeraleon; fármacos tales como 17 α -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES), y productos químicos industriales tales como 4-nonil fenol (NP), 4-ter-octil fenol (OP), bisfenol A (BPA), tributilestaño (TBT), metilmercurio, ftalatos, PAK o PCB.

25 Además, mediante el proceso de la presente invención pueden eliminarse agentes de contraste yodados para análisis por rayos X, por ejemplo, ioxitalamato, fluoroquinolonas tales como ciprofoxacina y antibióticos tales como macrólidos y sulfonamidas.

30 También se ha descubierto que el carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción adsorbe muy eficazmente polvo de carbón activado solo así como también polvo de carbón activado que ya ha adsorbido sustancias. Según lo expuesto anteriormente en líneas generales, el carbón activado es un potente adsorbente bien conocido, que sin embargo, presenta el inconveniente de que la adsorción, con mucha frecuencia, no es muy rápida y que su eliminación del medio que se va a tratar es muy difícil debido a su fina división en el medio.

35 Sin embargo, los compuestos resultantes, que comprenden carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción, carbón activado, y, opcionalmente, otras sustancias tales como impurezas adsorbidas en la superficie del carbón, pueden separarse fácilmente del agua que se va a purificar.

40 El uso de carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción junto con carbón activado, por un lado proporciona una adsorción muy eficaz de impurezas, tales como las sustancias mencionadas anteriormente, mediante las propiedades de adsorción excelentes de ambos adsorbentes, y por otro lado mejora adicionalmente la capacidad de eliminación de carbón activado formando compuestos con el mismo, también si ya tiene sustancias, por ejemplo las sustancias mencionadas anteriormente como impurezas, adsorbidas en sus superficies, dando como resultado una eliminación mejorada adicional de impurezas debido a la interacción sinérgica entre el carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción y el carbón activado, siendo los compuestos resultantes fácilmente separables del
45 medio acuoso.

50 En relación con esto, se prefiere en especial que el carbón activado se adicione al medio acuoso con anterioridad a la adición del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción. En esta realización, las sustancias se adsorben esencialmente en primer lugar en el carbón activado y el compuesto resultante esencialmente es adsorbido de forma posterior por el carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción proporcionando una capacidad de eliminación mejorada del carbón activado, y de las impurezas unidas al mismo, respectivamente.

55 Cualquier carbón activado conocido en la técnica puede utilizarse en el proceso de la presente invención. Los ejemplos de carbonos activados útiles en la presente invención están, por ejemplo, disponibles en Fluka, tal como el artículo n.º 05112 (p.a. para gc; tamaño de grano 0,3 a 0,5 mm; densidad aparente 410 kg/m³), en Aldrich tal como el artículo número 484156 (polvo esférico vítreo, tamaño de grano 10 – 40 μ m), en Sigma-Aldrich tal como el artículo n.º 242276 (Darco® G-60, polvo, tamaño de partícula malla -100); en Riedel-de Haen (artículo n.º 18002, purum, granulado), o Lurgi Hydrafin CC 8 x 30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Alemania) o carbón activado disponible en Fluka (artículo n.º 05112).
60

Por ejemplo, las partículas de carbón activado pueden tener un tamaño de grano de 0,1 μ m a 5mm, preferentemente de 10 μ m a 2 mm, de 0,1 mm a 0,5 mm, por ejemplo 0,3 mm.

Preferentemente, la relación de pesos del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción con respecto al carbón activado es de 1:1 a 100:1, más preferentemente de 5:1 a 80:1, especialmente de 10:1 a 70:1 ó de 20:1 a 50:1, por ejemplo 30:1 ó 40:1.

5 Opcionalmente, a la muestra de agua que se va a tratar se le pueden añadir aditivos. Estos podrían incluir agentes de ajuste de pH y floculantes convencionales tales como poli cloruro de aluminio, cloruro de hierro o sulfato de aluminio.

En una realización preferida, se adiciona también un carbonato de calcio natural cuya superficie no se ha sometido a reacción según lo descrito anteriormente.

10

Después de completarse la adsorción, el compuesto resultante puede separarse de la muestra de agua por medios de separación convencionales conocidos por los expertos, tales como sedimentación y filtración.

15

En un planteamiento alternativo, el líquido que se va a purificar se hace pasar, preferentemente, a través de un filtro permeable que comprende el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y que es capaz de retener, por medio de exclusión por tamaño, las impurezas en la superficie del filtro a medida que el líquido se hace pasar a través del mismo por gravedad y/o bajo vacío y/o bajo presión. Este proceso se denomina "filtración en superficie".

20

En otra técnica preferida conocida como filtración en profundidad, un medio auxiliar de filtrado compuesto por una serie de conductos tortuosos de diámetro y configuración variables retiene las impurezas mediante fuerzas moleculares y/o eléctricas que adsorben las impurezas en el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción el cual está presente dentro de dichos conductos, y/o por exclusión por tamaño, reteniendo las partículas de las impurezas en caso de que sean demasiado grandes para pasar a través del espesor completo de la capa del filtro.

25

Las técnicas de filtración en profundidad y filtración en superficie pueden combinarse adicionalmente ubicando la capa de filtración en profundidad sobre el filtro de superficie; esta configuración presenta la ventaja de que aquellas partículas que de otro modo podrían bloquear los poros del filtro de superficie quedan retenidas en la capa de filtración en profundidad.

30

Una opción para introducir una capa de filtración en profundidad sobre el filtro de superficie consiste en suspender un medio auxiliar floculante en el líquido que se va a filtrar, permitiendo que este medio auxiliar posteriormente se decante de modo que flocule todas o parte de las impurezas a medida que se depositan sobre un filtro de superficie, formando de esa manera la capa de filtración en profundidad. Esto es conocido como sistema de filtración por aluvión.

35

Opcionalmente, una capa inicial del material de filtración en profundidad se puede aplicar previamente como recubrimiento sobre el filtro de superficie con anterioridad al comienzo de la filtración por aluvión.

Las siguientes figuras, ejemplos y ensayos ilustrarán la presente invención, aunque no tienen el propósito de limitar la invención de manera alguna.

40

Descripción de las figuras:

La Figura 1 muestra el comportamiento de adsorción de 17 α -etinilestradiol sobre SRCC para diferentes tiempos de equilibrio.

45

La Figura 2 muestra las isotermas de adsorción para la adsorción de 17 α -etinilestradiol sobre SRCC, carbón activado y dióxido de manganeso en términos de la cantidad adsorbida por cantidad de adsorbente.

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción para la adsorción de 17 α -etinilestradiol sobre SRCC, carbón activado y dióxido de manganeso en términos de la cantidad adsorbida por área superficial de adsorbente.

La Figura 4 muestra la reducción de la turbidez mediante la adsorción de carbón activado por SRCC.

50

La Figura 5 muestra una imagen SEM de carbón activado.

Ejemplos:

El tipo y la cantidad de impurezas que están presentes en las muestras de agua antes y después del tratamiento de acuerdo con el proceso de la presente invención se determinaron utilizando instrumentación Óptima 3200 XL ICP-OES de Perkin-Elmer. Las muestras se analizaron directamente después del tratamiento con SRCC.

55

Ejemplo 1

En el ejemplo 1, se determina la capacidad de adsorción del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción con respecto a diferentes metales pesados.

60

500 g de una solución de metales pesados, que contenía 5 ppm cada uno de cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel y plomo se agitó durante 15 minutos con 3% (% p/p) de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción. La solución se dejó durante 24 horas a pH 11,5 y se analizó la fase líquida superior con cromatografía iónica (Dionex DX 120 Ion-Chromatograph).

El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se preparó de la siguiente manera:

Un carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Omev, Francia, se suspendió para lograr una suspensión de aproximadamente el 16% en peso de materia seca. La suspensión formada de ese modo se trata a continuación mediante adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para proporcionar un producto que presenta un área superficial específica BET de 35 m²/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un diámetro promedio en número aproximado de 10 micrómetros estimado a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido LEO 435 VPe.

Tabla 1: Tratamiento de solución de iones de metales pesados con carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción

	Cantidad de cadmio (ppm)	Cantidad de cromo (ppm)	Cantidad de cobre (ppm)	Cantidad de mercurio (ppm)	Cantidad de níquel (ppm)	Cantidad de plomo (ppm)
Solución no tratada	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Solución después del tratamiento	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	< 0,1
Sedimento obtenido después del tratamiento	2,6	2,5	3,2	2,1	3,7	2,6

Resulta evidente que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción fue capaz de reducir el cadmio, cromo, cobre, mercurio, y plomo muy eficazmente. De las 5 ppm originalmente disueltas, se recuperó menos de 0,1 ppm en la muestra tratada. Para el níquel, se adsorbió el 90% de la cantidad de partida de 5 ppm y por lo tanto la misma se eliminó de la solución.

Ejemplo 2

En el Ejemplo 2, se determina la capacidad de adsorción del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción con respecto a microorganismos.

Se utilizó una suspensión de levadura de cerveza (*barm*) de 100 ppm con un recuento de gérmenes de 6×10^5 cfu/cm³. En un primer experimento, la suspensión de levadura de cerveza se filtró a través de un filtro de papel de banda azul. En un segundo experimento, la suspensión se filtró a través de una capa realizada con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, presentando la capa un diámetro de 90 mm y un espesor de 30 mm.

El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se preparó de la siguiente manera:

Se analizaron dos muestras que proporcionaron los mismos resultados dentro del 0,5%.

Primer carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción:

Se suspendió un carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Omev, Francia, para lograr una suspensión de aproximadamente el 16% en peso de materia seca. La suspensión formada de ese modo se trata a continuación mediante adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para proporcionar un producto que presenta un área superficial específica BET de 35 m²/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un diámetro promedio en número aproximado de 10 micrómetros estimado a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido LEO 435 VPe.

Segundo carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción:

Se suspendió un carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Molde, Noruega, para lograr una suspensión de aproximadamente el 16% en peso de materia seca. A continuación, la suspensión formada de ese modo se trata mediante la adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para proporcionar un producto que presenta un área superficial específica BET de 50 m²/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un diámetro promedio en número aproximado de 20 micrómetros estimado a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido LEO 435 VPe.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Filtración de suspensión de levadura de cerveza a través de diferentes materiales de filtro

	Recuento de gérmenes de suspensión (cfu/ml)
Suspensión no tratada	$6 * 10^5$
Suspensión después de filtración a través de filtro de papel	$6 * 10^5$
Suspensión después de filtración a través de capa de filtro realizada con carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción	$7 * 10^3$

Los resultados indican que el uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción redujo el recuento de gérmenes en un factor de 100.

5

Ejemplo 3

En el Ejemplo 3, se sometió agua de río al método de purificación de la presente invención. Se suspendieron 100 ppm de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y 4 ppm de poli cloruro de aluminio en una muestra de agua de río. Después de dos minutos, los sólidos floculados se separaron por filtración y el filtrado se analizó para determinar su contenido de hierro y manganeso.

10

El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción utilizado en el Ejemplo 3 se preparó de la siguiente manera:

15

Un carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Vermont, EE.UU., que contenía 800 ppm de óxido de magnesio y 2.500 ppm de dispersante de poliácido aniónico por gramo seco equivalente de carbonato de calcio, se suspendió para lograr una suspensión de aproximadamente el 16% en peso de carbonato de calcio seco. La suspensión formada de ese modo se trata a continuación mediante la adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para proporcionar un producto que presenta un área superficial específica BET de 68 m²/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un d₅₀ de 10 micrómetros medido por medio del Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

20

Los resultados se resumen en la Tabla 3.

25

Tabla 3: Tratamiento de agua de río con carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción

	Cantidad de hierro (mg/l)	Cantidad de manganeso (mg/l)
Muestra de agua de río antes del tratamiento	2,03	0,88
Muestra de agua de río después del tratamiento	0,023	0,104

Los resultados indican claramente que el tratamiento con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción reduce significativamente las cantidades de iones de metales pesados tales como hierro y manganeso.

30

Ejemplo 4

Se preparó una suspensión de aproximadamente el 25% en peso sobre la base del peso seco de carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Omev, Francia. A continuación, la suspensión formada de ese modo se trató mediante adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C.

35

La suspensión resultante presentaba un área superficial específica BET de 60 m²/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un d₅₀ de aproximadamente 7 µm medido por medio del Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

1. Adsorción de 17α-etinilestradiol

40

Se utilizó 17α-etinilestradiol (EE2) (> 98% puro), el cual es suministrado por Sigma Aldrich (Bornem, Bélgica) (artículo n.º E4876).

a) Preparación de la mezcla de ensayo

45

Se realizó un experimento convencional utilizando el siguiente procedimiento:

Se adicionó 0,4 g de suspensión de SRCC con un contenido de sólidos de 25% en peso de Ge a 7 ml de solución de 17α-etinilestradiol con diferentes concentraciones de 50, 100, 200, 500 y 1.000 µg/l y la misma se agitó durante 30 min., 1 h, 2 h y 24 h a 25°C.

50

b) Determinación de la concentración de equilibrio en la adsorción de 17α-etinilestradiol sobre la superficie de carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción

5 Para la determinación de la concentración de equilibrio de 17 α -etinilestradiol con respecto a la adsorción sobre la superficie de SRCC, se midió la concentración inicial y final después de la adición de SRCC a ciertas concentraciones y tiempos de tratamiento (agitación). Puede verse, a partir de la figura 1, que la adsorción de 17 α -etinilestradiol sobre la superficie de SRCC fue muy rápida y no se observó cambio alguno después de 30 minutos para ninguna concentración, lo cual indica que se alcanzó el equilibrio de adsorción después de 30 minutos, independientemente de la concentración.

10 La concentración se determinó mediante el método bien conocido de HPLC (Columna: Gemini 5 μ m C18 / ODS C18; Eluyente A: Agua (45%); Eluyente B: Acetonitrilo 55 %; Tipo de Eluyente: Isocrático; Flujo 1ml/min; Temp. 25°C; Detección: UV-Vis Absorción @ 205 nm)

c) Determinación de isotermas de adsorción de 17 α -etinilestradiol para diversos adsorbentes

15 Para determinar la eficacia de la adsorción de 17 α -etinilestradiol se determinaron las isotermas de adsorción.

20 Después del tiempo de equilibrio, el SRCC se separa de la fase líquida por sedimentación, filtración o centrifugado. La concentración en la fase líquida superior se determina mediante el método de HPLC descrito anteriormente, dando como resultado la concentración de equilibrio. La fase sólida inferior se aísla mediante decantación de la fase de sobrenadante. El SRCC se disuelve en una cierta cantidad de ácido clorhídrico y la concentración se mide con el método mencionado anteriormente, dando como resultado la cantidad adsorbida por cantidad de SRCC.

25 Sobre la base de los hallazgos antes mencionados, se utilizó un tiempo de equilibrio de 1 h para la determinación de la isoterma de adsorción de 17 α -etinilestradiol con respecto al SRCC.

30 Adicionalmente, se determinó la isoterma de adsorción para el carbón activado que actúa como adsorbente. Los datos para el carbón activado se midieron después de 16 horas. El carbón activado utilizado fue el disponible en el mercado como Lurgi Hydradin CC 8 x 30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Alemania). El mismo tiene un tamaño de grano de 0,5 a 2,5 mm y una densidad de 480 \pm 50 kg/m³.

A partir de la figura 2, puede verse que en términos de la cantidad adsorbida de 17 α -etinilestradiol por cantidad de adsorbente en ng/g, el carbón activado es superior en la adsorción del 17 α -etinilestradiol.

35 Sin embargo, en términos de cantidad adsorbida de 17 α -etinilestradiol por área de superficie de adsorbente según se muestra en la figura 3, puede observarse que el SRCC presente el mismo nivel de eficacia en la adsorción de 17 α -etinilestradiol, la cual es marcadamente superior que la del carbón activado.

40 Estos hallazgos muestran que podría necesitarse menos carbón activado en términos de cantidad de peso para adsorber 17 α -etinilestradiol, pero que el SRCC es más eficaz en términos de su área superficial, es decir, si bien tiene un área superficial específica inferior, se adsorbe más estrógeno por área superficial.

Además, se descubrió que el uso de SRCC junto con carbón activado presenta una sinergia inesperada.

45 2. Adsorción de carbón activado

Según lo mencionado en la descripción, el carbón activado no se puede separar fácilmente del agua. Sin embargo, el carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción es capaz de aclarar una suspensión de carbón activado bastante bien, simplificando la separación del carbón activado.

50 El carbón activado, el cual está disponible comercialmente en Fluka (artículo n.º 05112 (p.a. para gc; tamaño de grano de 0,3 a 0,5 mm; densidad aparente 410 kg/m³) y el SRCC se sometieron al siguiente tratamiento:

55 Se adicionó 0,02 g de carbón activado a 30 g de agua. A continuación, se adicionó 0,2 g de SRCC, y la mezcla resultante se agitó durante 2 min. La mezcla se dejó asentar. Posteriormente, se separó la fase superior por decantación.

60 A partir de la Figura 4, puede concluirse que la turbidez de la fase líquida superior podría reducirse significativamente. La turbidez del carbón activado puro estuvo constantemente por encima de 1.000 NTU el cual es el valor máximo que puede medirse con este dispositivo (un turbidímetro Hach 2100P Iso)

Los compuestos resultantes pueden separarse fácilmente, por ejemplo mediante filtración.

La Figura 5 muestra una imagen SEM del carbón activado y el SRCC respectivamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la purificación de agua, en donde carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción o una suspensión acuosa que comprende carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y que tiene un pH mayor que 6,0, medido a 20°C, se adiciona al agua que se va a purificar, en donde el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción es el producto de reacción de un carbonato de calcio natural con dióxido de carbono y uno o más ácidos.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se prepara como una suspensión acuosa que tiene un pH mayor que 6,5, preferentemente mayor que 7,0 y de la forma más preferente 7,5, medido a 20°C.
- 15 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural se selecciona del grupo que comprende mármol, calcita, creta, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos.
- 20 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido tiene un pK_a a 25°C de 2,5 ó menor.
- 25 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los ácidos se seleccionan del grupo que comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, hidrosulfato, ácido fosfórico, ácido oxálico y mezclas de los mismos.
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural se hace reaccionar con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de por lo menos un silicato y/o sílice, hidróxido de aluminio, aluminato de metales alcalinotérreos, óxido de magnesio, o mezclas de los mismos.
- 35 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el por lo menos un silicato se selecciona de entre un silicato de aluminio, un silicato de calcio o un silicato de metal alcalino.
- 40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene un área superficial específica de entre 5 m²/g y 200 m²/g, preferentemente entre 20 m²/g y 80 m²/g, medida utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la ISO 9277.
- 45 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene un diámetro de grano medio d_{50} de entre 0,1 y 50 μm , preferentemente entre 1 y 10 μm , medido de acuerdo con el método de sedimentación.
- 50 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la suspensión acuosa que comprende carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se estabiliza con uno o más dispersantes.
- 55 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se utiliza en forma de polvo y/o en forma de gránulos.
- 60 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se adiciona en una cantidad de 10 ppm – 1% en peso, preferentemente 100 ppm – 0,5% en peso, más preferentemente 400 ppm – 2.000 ppm, sobre la base del peso del agua que se va a tratar.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el pH del agua que se va a purificar se ajusta a un valor de > 6,5, preferentemente > 6,5, más preferentemente > 7 con anterioridad a ponerla en contacto con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción.

- 5
14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua que se va a purificar se selecciona del grupo que comprende aguas residuales industriales, agua potable, aguas residuales urbanas, aguas residuales de fábricas de cerveza u otras industrias de bebidas, agua en la industria papelera y aguas residuales agrícolas.
- 10
15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua que se va a purificar contiene impurezas de metales pesados.
- 15
16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua que se va a purificar contiene microorganismos como impurezas.
- 15
17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua que se va a purificar contiene impurezas de EDC que se seleccionan del grupo que comprende hormonas endógenas tales como 17 β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona o dihidrotestosterona; fito y mico hormonas tales como β -sitosterol, genisteína, daidzeína o zeraleon; fármacos tales como 17 α -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES), y productos químicos industriales tales como 4-nonil fenol (NP), 4-ter-octil fenol (OP), bisfenol A (BPA), tributilestaño (TBT), metilmercurio, ftalatos, PAK o PCB.
- 20
18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua que se va a purificar contiene impurezas de carbón activado.
- 25
19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** las impurezas de carbón activado tienen impurezas adicionales adsorbidas en su superficie.
- 30
20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua que se va a purificar se pone en contacto con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción mediante filtración en superficie, filtración en profundidad y/o filtración por aluvión.
- 35
21. Uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción según lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 20 para la purificación de agua.
- 35
22. Compuesto, obtenido mediante el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 y las impurezas eliminadas del agua y que se seleccionan de entre impurezas de metales pesados, microorganismos, compuestos policíclicos, colesterol y compuestos disruptores endocrinos.

Figura 1

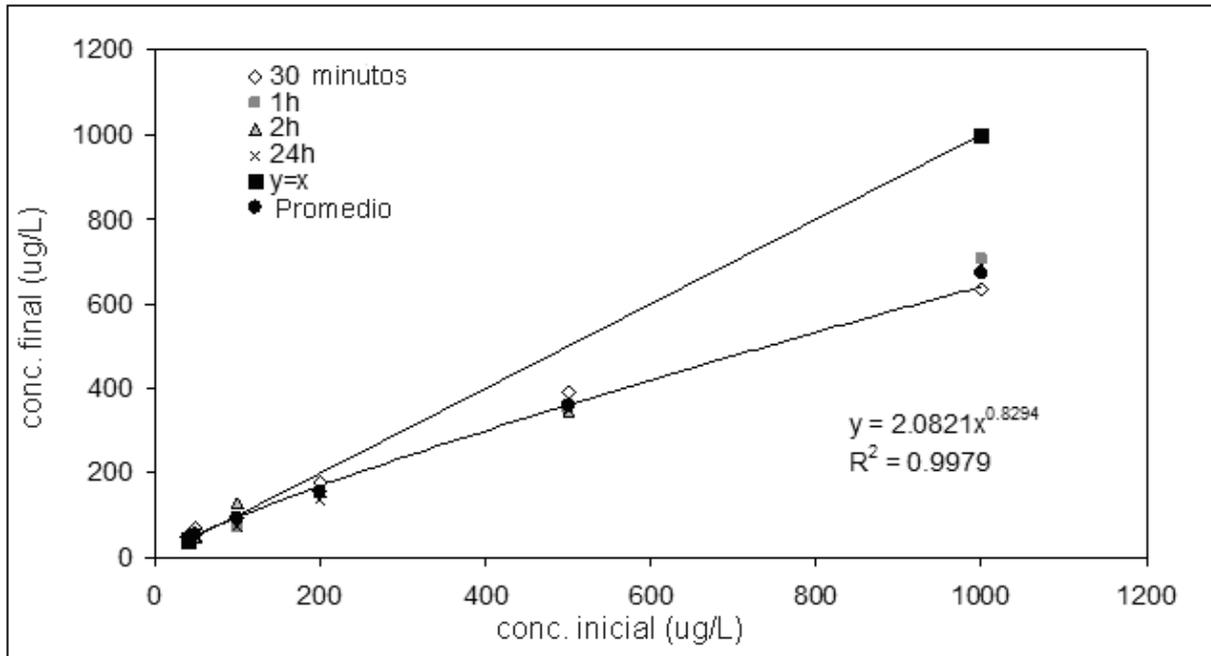
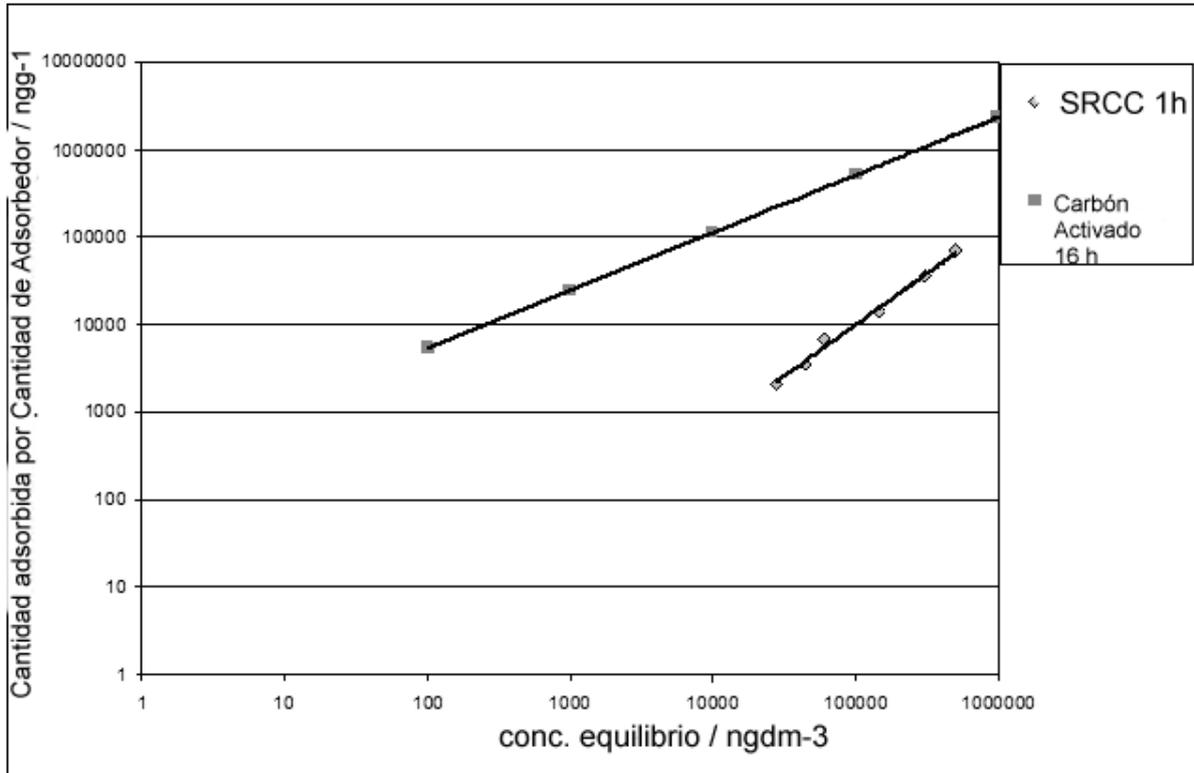
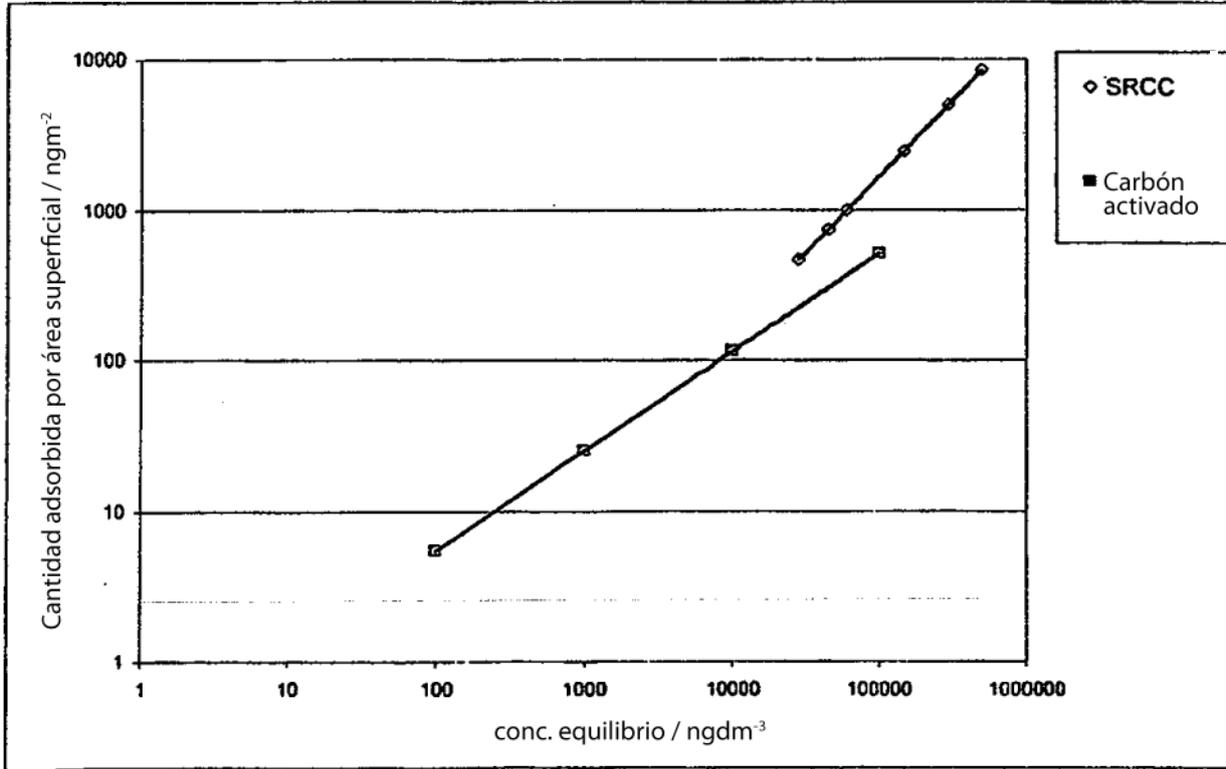


Figura 2



5

Figura 3



5

Figura 4

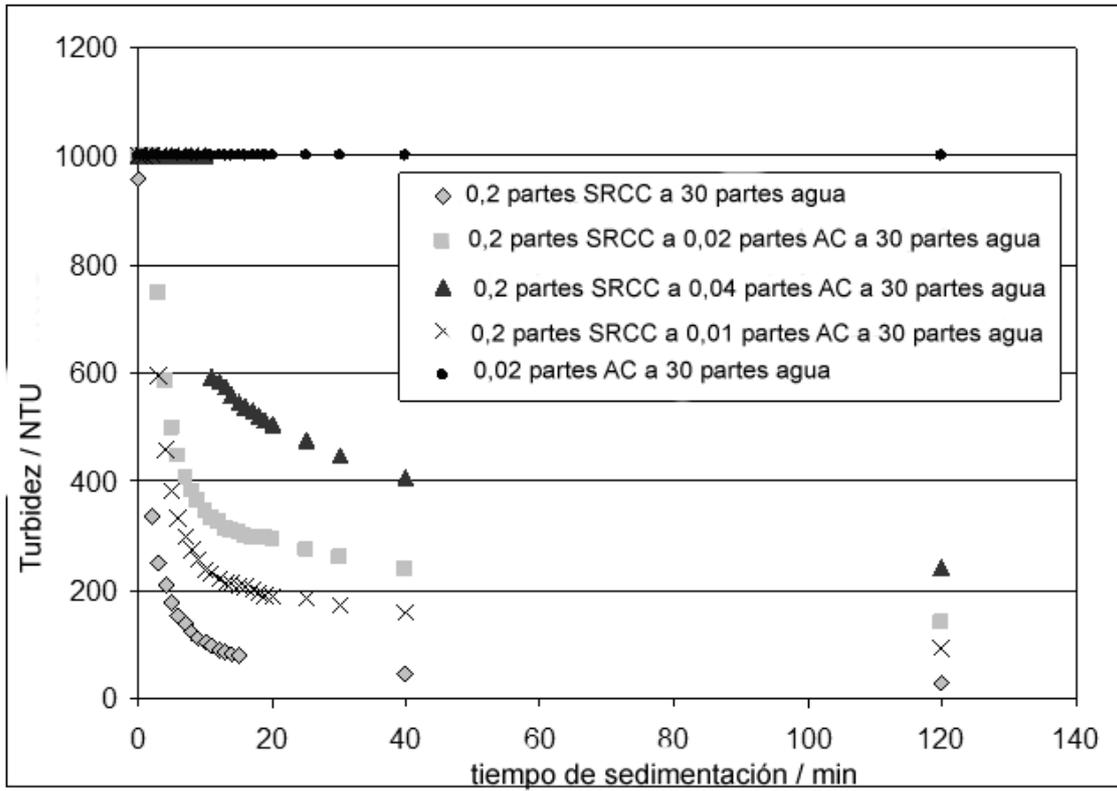


Figura 5

5

