

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 849**

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: **07005856 .5**  
96 Fecha de presentación: **21.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1982759**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2008**

54 Título: **CARBONATO DE CALCIO CON SUPERFICIE SOMETIDA A REACCIÓN Y SU USO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.03.2012**

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

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

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 375 849 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

Carbonato de calcio con superficie sometida a reacción y su uso en el tratamiento de aguas residuales

5 La presente invención se refiere a un proceso para la purificación de agua usando un carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, y a un material compuesto floculado que presenta una compacidad mejorada.

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 agentes de floculación, son productos químicos que se usan para promover la floculación. Los floculantes se usan en procesos de tratamiento del agua para mejorar la sedimentación o filtrabilidad de partículas pequeñas. Muchos floculantes son cationes multivalentes tales como aluminio, hierro, calcio o magnesio. Estas moléculas cargadas positivamente interactúan con partículas y moléculas cargadas negativamente para reducir las barreras para la agregación. Además, muchos de estos productos químicos, bajo un pH apropiado y otras condiciones, reaccionan con agua para formar hidróxidos insolubles, los cuales, al precipitarse, se unen entre sí para formar cadenas o mallas largas, atrapando físicamente partículas pequeñas dentro de un flóculo más grande.

25 Un floculante o coagulante común utilizado es el sulfato de aluminio el cual 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 final. El aluminio puede ser tóxico para los humanos en concentraciones elevadas.

30 Otro coagulante basado en aluminio es el poli cloruro de aluminio (PAC). 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 de manera eficaz la decoloración marrón del agua.

35 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 final. Esto puede comunicar un ligero sabor al agua, y puede provocar manchas amarillentas en accesorios de porcelana. Además, el cloruro de hierro (III) presenta riesgos de corrosión en el sistema de tratamiento del agua.

40 Pueden usarse también polímeros como floculantes. A los mismos se les denomina con frecuencia medios auxiliares de coagulación usados conjuntamente con otros coagulantes inorgánicos. Sin embargo, cuando se usan en combinación con uno de los coagulantes inorgánicos anteriormente mencionados tales como cloruro de hierro (III), es necesario que el polímero sea catiónico, es decir, es necesario que tenga una carga total positiva, para actuar eficazmente como medio auxiliar de floculación. Las cadenas largas de polímeros cargados positivamente pueden ayudar a reforzar el flóculo haciéndolo más grande, de sedimentación más rápida y más fácil de filtrar. Debido a la restricción a polímeros catiónicos, se reduce la flexibilidad del proceso.

45 Un floculante polimérico conocido es la poli acrilamida. Mediante el uso de comonomeros específicos, se puede proporcionar poli acrilamida aniónica, así como catiónica. Sin embargo, tal como ya se ha indicado anteriormente, cuando se usan en combinación con coagulantes inorgánicos, tales como cloruro de hierro (III), solamente es eficaz la poli acrilamida catiónica.

50 Después del proceso de purificación del agua, es necesario que el material floculado sea extraído del agua, por ejemplo, por filtración, y que el mismo sea eliminado. Sin embargo, cuanto más elevado sea el volumen del material precipitado, por ejemplo, en forma de una torta de filtro, más elevados serán los costes de eliminación.

55 Otra característica del proceso que es necesario tener en cuenta es la velocidad de floculación y sedimentación, respectivamente. Naturalmente, para acelerar el proceso de purificación, es deseable una velocidad elevada de floculación. Sin embargo, no debería lograrse cualquier mejora de la velocidad de floculación a expensas de la eficacia

de purificación. Además, la velocidad de floculación mejorada no debería tener un impacto perjudicial sobre el volumen del material precipitado.

5 En referencia al dominio del tratamiento de aguas residuales, los expertos conocen el documento GB1518357, que se refiere a un proceso para purificar aguas residuales industriales y/o agrícolas altamente contaminadas con sustancias orgánicas, que comprende mezclar el agua residual con suficiente agente alcalinizante que contiene calcio para elevar el pH por encima de 9, saturar a continuación el agua con dióxido de carbono, coagular el precipitado resultante mediante mezcla del agua tratada con un agente coagulante y separar el precipitado coagulado del agua.

10 Los expertos conocen también el documento EP0410877, que se refiere a una composición para la purificación química y biológica de aguas contaminadas, estando destinada dicha composición a esparcirse en el agua que debe ser purificada y caracterizándose porque comprende por lo menos dos de los materiales siguientes en forma granular: - un carbonato de calcio poroso rico en oligoelementos, - un hidrato de silicato de alúmina que contiene metales alcalino  
15 de materiales orgánicos que contienen una cadena de carbonos.

Asimismo en este dominio, el resumen del documento JP63229111 da a conocer un polvo de micropartículas de carbonato de calcio o carbón vegetal triturado con un tamaño de grano de entre 0,05 y 0,001 mm usado como floculante para la purificación de agua.

20 El documento FR2666080 da a conocer una composición inorgánica basada en sal de aluminio para un tratamiento de purificación de agua, caracterizada porque está en forma de un polvo que consiste en una mezcla de sal de aluminio y de carbonato de calcio.

25 El resumen del documento JP4131198 da a conocer un proceso de purificación de aguas residuales en el cual el agua residual se expone a un aire dispersado en forma de partículas con un tamaño de entre 0,5 y 10 micras. El aire dispersado en forma de partículas agita el agua residual suficientemente para promover la floculación. Un líquido que contiene minerales extraídos de granitos erosionados y similares, se inyecta en un lado de pH ácido para obtener entre 100 y 3.000 ppm de un agua de tratamiento primario. Un agua de tratamiento secundario, neutralizada, se hace flotar  
30 bajo presión y se agita para eliminar un lodo y un agua de tratamiento terciario se filtra con medios de filtración que comprenden un granulado de minerales tales como carbonato de calcio y un carbón activo granular.

El resumen del documento JP9038414 da a conocer un precipitante de floculación que contiene partículas gruesas de carbonato de calcio que tienen un diámetro de partícula medio de entre 50 y 500 micras y partículas finas de carbonato  
35 de calcio que tienen un diámetro de partícula medio de entre 1 y 30 micras.

El documento WO 95/26932 da a conocer un método para tratar agua contaminada con algas, sólidos suspendidos o compuestos de metales pesados tóxicos, comprendiendo dicho método las etapas de: (a) adicionar al agua un floculante de sal metálica soluble en una cantidad de entre 5 y 100 miligramos por litro del agua; (b) adicionar al agua  
40 entre 50 y 2.000 miligramos de carbonato de calcio coccolítico por litro de agua; y (c) formar un flóculo que incluye dichas algas, sólidos suspendidos o compuestos de metales pesados tóxicos en dicha agua, con un pH de por lo menos aproximadamente 7,0.

El documento GB410739 da a conocer un proceso para la purificación y decoloración de agua, donde el agua se hace pasar sucesiva o simultáneamente en contacto con un agente neutralizador de ácido suave, sustancialmente insoluble, tal como, entre otros, carbonato de calcio, y un agente adsorbente definido.

Los expertos conocen también documentos relacionados con la eliminación específica de fluoruros de aguas residuales.

50 En este contexto, se conoce el documento GB786647, que se refiere a un método para la eliminación de fluoruros disueltos en agua, donde dicho método comprende someter el agua a tratamiento a una temperatura de 50°C o mayor, con orto-fosfato de tri-calcio, y carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio.

55 En este contexto, se conoce también el documento US5580458, que se refiere a un método para el tratamiento de aguas residuales, que comprende las etapas de: (a) introducir agua residual que contiene flúor en un primer tanque cargado con un mineral de carbonato de calcio; (b) agitar dicha agua residual que contiene flúor en el primer tanque a través de aireación por difusión de aire para hacer reaccionar el flúor en el agua residual con el mineral de carbonato de calcio con el fin de formar flóculos de fluoruro de calcio, siendo aireado también dicho mineral de carbonato de calcio por difusión de aire; (c) introducir el agua residual del primer tanque en un segundo tanque cargado con un mineral de carbonato de calcio; (d) agitar el agua residual en el segundo tanque a través de aireación mediante difusión de aire para hacer que el flúor en el agua residual reaccione con el mineral de carbonato de calcio con el fin de formar flóculos de fluoruro de calcio, siendo también aireado dicho mineral de carbonato de calcio por difusión de aire, siendo dicha  
60 aireación suficiente para hacer que los microorganismos transportados por el aire acumulen dicho flúor en dicha agua residual in vivo; y (e) separar los flóculos del agua residual.

Finalmente, los expertos conocen el documento US 2002/100718, que se refiere a un método de tratamiento de aguas residuales para tratar un agua residual portadora de flúor que contiene materia orgánica, nitrógeno, fósforo y peróxido de hidrógeno, mediante la introducción del agua residual en un tanque anaerobio y un tanque aerobio, que comprende: un mineral de carbonato de calcio colocado en el tanque anaerobio; un agua tratada biológicamente de otro sistema introducida en el tanque aerobio; y un mineral de carbonato de calcio colocado en el tanque aerobio.

Considerando los inconvenientes de los floculantes conocidos mencionados anteriormente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de purificación de agua, con una rentabilidad mejorada, en combinación con una flexibilidad de funcionamiento mejorada, aunque dando como resultado al mismo tiempo una eliminación eficaz de impurezas del agua. En particular, la presente invención pretende reducir el volumen del material floculado y ampliar el alcance de los floculantes poliméricos a polímeros aniónicos, manteniendo al mismo tiempo el grado de purificación del agua a un nivel elevado.

El objetivo expuesto anteriormente se ha logrado mediante un proceso para la purificación de agua, en donde un carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se hace entrar en contacto con el agua que debe ser purificada, siendo el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción el producto de reacción de un carbonato de calcio natural con un ácido y dióxido de carbono, el cual se forma in situ mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra externamente, y preparándose el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción en forma de una suspensión acuosa que tiene un pH mayor que 6,0, medido a 20°C.

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

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 residual en la industria papelera.

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. Además, la flexibilidad del proceso mejora, debido a que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción permite el uso de floculantes poliméricos catiónicos así como aniónicos. Sorprendentemente, el uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, de la presente invención, da como resultado un material floculado de compacidad mejorada.

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, en donde el dióxido de carbono se forma in situ mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra desde una fuente externa.

Preferentemente, el carbonato de calcio natural se selecciona de entre un mármol, una creta, una calcita, una dolomita, una piedra caliza, o 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.

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 hecho entrar 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.

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.

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  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 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.

5

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

10

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.

15

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  $\text{pK}_a$  en el intervalo de 0 a 2,5, seguido por el tratamiento con dióxido de carbono suministrado desde una fuente externa.

20

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  $\text{CO}_2$  gaseoso) es de 1:0,05 a 1:20, incluso más preferentemente de 1:0,05 a 1:5.

25

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.

30

Después del tratamiento con ácido y del tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a  $20^\circ\text{C}$ , alcanza naturalmente un valor mayor que 6,0, preferentemente mayor que 6,5, más preferentemente mayor que 7,0, incluso 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. Se puede ajustar un pH mayor que 6,0 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.

35

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.

40

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. Además, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se puede usar en combinación con floculantes catiónicos así como aniónicos tal como se describirá posteriormente de forma más detallada.

45

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, incluyéndose el contenido de estas referencias en la presente solicitud. Según estos documentos, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se describe como sustancia de carga para la fabricación de papel,

50

55

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 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 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.

60

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.

5

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.

10

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.

15

Además, 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  $50 \text{ }\mu\text{m}$ , más preferentemente entre  $0,5$  y  $25 \text{ }\mu\text{m}$ , incluso más preferentemente entre  $0,7$  y  $7 \text{ }\mu\text{m}$ , medido de acuerdo con el método de sedimentación. La medición del diámetro medio del grano se realizó en un instrumento Sedigraph 5100<sup>TM</sup>, según se describe más detalladamente en la posterior sección de experimentos.

20

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  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . 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  $25 \text{ }\mu\text{m}$ . Incluso 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  $7 \text{ }\mu\text{m}$ .

25

Preferiblemente, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene una porosidad intrapartícula dentro del intervalo de entre un  $20 \%$  en volumen y un  $40 \%$  en volumen, medida por porosimetría de mercurio. Posteriormente en la sección de experimentos se proporcionan detalles acerca del método de medición.

30

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 agua en la industria papelera, a través de cualesquiera medios convencionales conocidos por los expertos.

35

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, se puede adicionar al agua a purificar en cualquier forma sólida apropiada, 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, 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.

40

El agua puede contener impurezas orgánicas, por ejemplo, resultantes 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.

45

En una realización preferida, el agua a purificar contiene compuestos policíclicos, colesterol, y/o compuestos disruptores endocrinos (EDCs), tales como, por ejemplo, hormonas endógenas tales como  $17\beta$ -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona o dihidrotestosterona; fito y micohormonas tales como  $\beta$ -sitosterol, genisteína, daidzeína o zeraleon; fármacos tales como  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES), y productos químicos industriales tales como 4-nonil fenol (NP), 4-tert-octil fenol (OP), bisfenol A (BPA), tributilestaño (TBT), metilmercurio, ftalatos, PAK o PCB.

50

55

En caso de que el agua a purificar contenga uno o más compuestos policíclicos, colesterol, y/o compuestos disruptores endocrinos, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se usa preferiblemente en combinación con carbón activado.

60

Los EDCs que se pueden eliminar del agua mediante el proceso de la presente invención se seleccionan del grupo que comprende, por ejemplo, hormonas endógenas tales como  $17\beta$ -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona o dihidrotestosterona; fito y micohormonas tales como  $\beta$ -sitosterol, genisteína, daidzeína o zeraleon; fármacos tales como  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES), y productos químicos industriales tales como 4-nonil fenol (NP), 4-tert-octil fenol (OP), bisfenol A (BPA), tributilestaño (TBT), metilmercurio, ftalatos, PAK o PCB.

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.

5 Además, se ha descubierto que la eliminación de compuestos policíclicos, colesterol, y/o EDCs de un medio acuoso resulta especialmente eficaz cuando el carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción se usa en combinación con carbón activado.

10 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 de que su eliminación del medio que se va a tratar es muy difícil debido a su fina división en el medio.

15 Por lo tanto, una realización especialmente preferida de la presente invención consiste en que al medio acuoso que contiene EDCs se le añada adicionalmente carbón activado.

El carbonato activado puede adicionarse simultáneamente con, antes o después de la adición del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción.

20 El uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, junto con carbón activado, por un lado proporciona una adsorción muy eficaz de sustancias, tales como EDCs, por 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 adsorbidas en sus superficies, dando como resultado una eliminación mejorada adicional de EDCs debido a la interacción sinérgica entre el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y el carbón activado, siendo los compuestos resultantes fácilmente separables del medio acuoso.

25 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, los EDCs 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 los EDCs unidos al mismo, respectivamente.

30 Se ha observado también que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción puede adsorber eficazmente el carbón activado, independientemente del tipo de especie adsorbida en el carbón activado. Por lo tanto, dentro del contexto de la presente invención, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en combinación con el carbón activado, pueden usarse en la purificación de agua que contiene impurezas orgánicas diferentes de los EDCs mencionados anteriormente.

35 En el proceso de la presente invención puede utilizarse cualquier carbón activado conocido en la técnica. 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/m<sup>3</sup>), en Aldrich tal como el artículo número 484156 (polvo esférico vítreo, tamaño de grano 10 – 40 µm), 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).

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

50 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 1:5 a 1:80, especialmente de 1:10 a 1:70 ó de 1:20 a 1:50, por ejemplo 1:30 ó 1:40.

55 Preferiblemente, 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 a tratar así como del tipo y cantidad de impurezas. Preferiblemente, se adiciona una cantidad de 10 ppm a 1 % en peso, más preferiblemente de 100 ppm a 0,2 % en peso de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, basándose en el peso del agua a tratar.

60 En una realización preferida, el pH del agua a tratar se ajusta a un valor de más de 6,0, más preferiblemente más de 6,5, e incluso más preferiblemente más de 7,0.

En una realización preferida de la presente invención, al agua a purificar se le adiciona un floculante polimérico tras la adición del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción. Preferiblemente, el floculante

- 5 polimérico se adiciona cuando la adsorción de impurezas sobre el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción ha alcanzado su punto máximo, es decir, no se produce ninguna reducción adicional de impurezas dentro del agua. Sin embargo también es posible adicionar el floculante polimérico en una etapa previa, por ejemplo cuando se ha alcanzado por lo menos un 75%, por lo menos un 85% ó por lo menos un 95% de adsorción máxima de impurezas en el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción.
- 10 En el proceso de la presente invención puede usarse cualquier floculante polimérico conocido en la técnica. Ejemplos de floculantes poliméricos preferidos incluyen poli(acrilamidas o polielectrolitos basados en poli(acrilatos, polietileniminas, o mezclas de los mismos, y polímeros naturales tales como almidón, o polímeros modificados naturales tales como carbohidratos modificados. Otros floculantes preferidos que pueden mencionarse son clara de huevo y gelatina.
- El floculante polimérico puede ser iónico o no iónico.
- 15 Preferiblemente, el floculante polimérico tiene un peso molecular medio en peso de por lo menos 100.000 g/mol. En una realización preferida, el floculante polimérico tiene un peso molecular medio en peso dentro del intervalo de 100.000 a 10.000.000 g/mol.
- 20 Tal como ya se ha descrito, el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción puede usarse en combinación con un floculante polimérico catiónico, así como con un floculante polimérico aniónico, mejorando de esta manera la flexibilidad del proceso en el tratamiento del agua. Por lo tanto, en una realización preferida el floculante polimérico que se adiciona al agua tras la adición del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción es catiónico, mientras que en otra realización preferida el floculante polimérico es aniónico.
- 25 En el contexto de la presente invención, el término "catiónico" se refiere a cualquier polímero que tiene una carga total positiva. Por lo tanto, la presencia de algunas unidades monoméricas aniónicas no queda excluida, siempre que siga habiendo suficientes unidades monoméricas catiónicas que proporcionen una carga total positiva y que permitan su uso como floculante. Además, el término "floculante polimérico catiónico" comprende también aquellos polímeros que tienen unidades monoméricas con grupos funcionales que se convierten en catiónicos al adicionarlos al agua a tratar, por ejemplo, grupos amina que se convierten en grupos amonio en agua ácida.
- 30 El término "aniónico" se refiere a cualquier polímero que tiene una carga total negativa. Por lo tanto, no se excluye la presencia de algunas unidades monoméricas catiónicas, siempre que siga habiendo suficientes unidades monoméricas aniónicas que proporcionen una carga total negativa y que permitan su uso como floculante. Además, el término "floculante polimérico aniónico" comprende también aquellos polímeros que tienen unidades monoméricas con grupos funcionales que se convierten en aniónicos al adicionarlos al agua a tratar, por ejemplo, grupos ácidos tales como grupos de ácido sulfónico.
- 35 Un floculante polimérico preferido de la presente invención es la poli(acrilamida. Mediante modificaciones apropiadas que son conocidas por los expertos, la poli(acrilamida puede usarse como floculante catiónico así como también como floculante aniónico.
- 40 Preferiblemente, la poli(acrilamida contiene por lo menos un 50 % molar, más preferiblemente por lo menos un 60 % molar, incluso más preferiblemente por lo menos un 75 % molar de unidades monoméricas derivadas de acrilamida.
- 45 Puede obtenerse una poli(acrilamida aniónica, es decir, una poli(acrilamida que tiene una carga total negativa, mediante introducción de unidades comonoméricas apropiadas, por ejemplo, derivadas de ácido (met)acrilico.
- Puede obtenerse una poli(acrilamida catiónica, es decir, una poli(acrilamida que tiene una carga total positiva, mediante introducción de unidades comonoméricas apropiadas, por ejemplo, derivadas de (met)acrilatos de aminoalquilo tales como (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminometilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo o (met)acrilato de dietilaminopropilo que pueden estar cuaternizados por haluros de alquilo.
- 50 En una realización preferida, la poli(acrilamida tiene un peso molecular medio en peso dentro del intervalo de 100.000 g/mol a 10.000.000 g/mol.
- 55 Opcionalmente, a la muestra de agua que se va a tratar se le pueden adicionar otros aditivos. Los mismos podrían incluir agentes de ajuste de pH y floculantes convencionales tales como poli cloruro de aluminio, cloruro de hierro o sulfato de aluminio. Sin embargo, en una realización preferida, el proceso de purificación del agua de la presente invención no usa ningún floculante inorgánico convencional adicional, tal como poli cloruro de aluminio, cloruro de hierro o sulfato de aluminio.
- 60 En una realización preferida, se adiciona también un carbonato de calcio natural cuya superficie no se ha sometido a reacción según lo descrito anteriormente.

Después de completarse la etapa de floculación, el material floculado puede separarse de la muestra de agua por medios de separación convencionales conocidos por los expertos, tales como sedimentación y filtración.

5 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".

10 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 mediante 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.

15 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.

20 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.  
25 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.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto que comprende el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción según se ha definido anteriormente y por lo menos una de las impurezas según se ha dado a conocer anteriormente, en particular impurezas inorgánicas tales como iones de metales pesados, impurezas orgánicas que incluyen compuestos disruptores endocrinos, y/o microorganismos.

30 Preferiblemente, el material compuesto comprende además un floculante polimérico tal como el definido anteriormente y/o carbón activado tal como se definió anteriormente.

40 Cuando el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se usa en combinación con un floculante polimérico tal como el definido anteriormente, en particular con un floculante de poliácridamida tal como el definido anteriormente, se ha hallado sorprendentemente que se obtiene un material floculado de compacidad mejorada, al mismo tiempo que la eficacia de floculación se sigue manteniendo a un nivel alto.

Si el material floculado se separa del agua por filtración, el material compuesto puede estar presente en forma de una torta de filtro.

45 La invención se describe a continuación de forma más detallada mediante los ejemplos siguientes, los cuales no son limitativos del alcance de la presente invención.

## Ejemplos

### 50 Métodos de medición

#### Díámetro medio de los granos (d50)

55 Se determinan el diámetro medio de los granos y la distribución de los diámetros de grano a través del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph™ 5100 de Microtronics. 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.

#### 60 Área superficial específica

El área superficial específica se mide a través del método BET de acuerdo con la ISO 9277 usando nitrógeno.

**Deshidratación de acuerdo con el “Método de Ensayo por Tamización”**

Una muestra de lodo acuoso, por ejemplo, de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales, se trata con el(los) floculante(s) que se va(n) a someter a ensayo. Después del tratamiento de floculación, la muestra de lodo se filtra y se deshidrata sobre un tamiz metálico que presenta un tamaño de malla de 200  $\mu\text{m}$ . Se determinan el tiempo necesario para deshidratar una cantidad determinada de filtrado y la claridad del agua que pasa a través del filtro. Los valores correspondientes a la claridad se proporcionan en una escala de 0 a 46, en donde 46 indica el nivel de claridad más alto.

**10 Tipo y cantidad de impurezas**

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 Optima 3200 XL ICP-OES de Perkin-Elmer. Las muestras se analizaron directamente después del tratamiento con SRCC.

**15 Turbidez**

Se midió la turbidez de las muestras de agua usando un turbidímetro Hach 2100P Iso.

**20 pH de la suspensión**

El pH de la suspensión acuosa se mide usando un medidor de pH convencional.

**25 Porosidad intra-partícula por porosimetría de mercurio**

Se realizaron tabletas a partir de suspensiones del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción. Las tabletas se forman aplicando una presión constante a la suspensión/mezcla acuosa (slurry) durante varias horas, de tal manera que se libera agua mediante filtración a través de una membrana filtrante fina de 0,025  $\mu\text{m}$  dando como resultado una tableta compactada del pigmento. Las tabletas se retiran del aparato y se secan en un horno a 80  $^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas.

Una vez que se han secado, porciones individuales de cada uno de los bloques de las tabletas se caracterizaron mediante porosimetría de mercurio en relación tanto con la porosidad como con la distribución del tamaño de los poros usando un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV. La presión aplicada máxima de mercurio fue 414 MPa, equivalente a un diámetro de garganta según Laplace de 0,004  $\mu\text{m}$  (es decir,  $\sim \text{nm}$ ). Las mediciones de intrusión de mercurio se corrigieron en relación con la compresión de mercurio, la expansión del penetrómetro y la compresibilidad de la fase sólida de la muestra. En *Transport in Porous Media* (2006) 63: 239-259 se describen otros detalles del método de medición.

**40 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.

45 500 g de una solución de metales pesados, que contenía 5 ppm de cada uno de cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel y plomo se agitó durante 15 minutos con un 3% (% p/p) de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción. La solución se dejó durante 24 horas con un pH 11,5 y se analizó la fase líquida superior con cromatografía iónica (Dionex DX 120 Ion-Chromatograph).

50 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 Omey, Francia, se suspendió para lograr una suspensión de aproximadamente un 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 $^{\circ}\text{C}$ , suficiente para proporcionar un producto que presenta un área superficial específica BET de 35  $\text{m}^2/\text{g}$  de acuerdo con la norma ISO 92777, y un diámetro promedio en número aproximado de 10 micras estimado a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido LEO 435 VPe.

60 Los resultados se resumen en la Tabla 1.

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) |
|---|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| <b>Solución no tratada</b>                        | 5,0                      | 5,0                     | 5,0                     | 5,0                        | 5,0                      | 5,0                     |
| <b>Solución después del tratamiento</b>           | < 0,1                    | < 0,1                   | < 0,1                   | < 0,1                      | 0,5                      | < 0,1                   |
| <b>Sedimento obtenido después del tratamiento</b> | 2,6                      | 2,5                     | 3,2                     | 2,1                        | 3,7                      | 2,6                     |

5 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.

### 10 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.

15 Se utilizó una suspensión de levadura de cerveza (*barm*) de 100 ppm con un recuento de gérmenes de  $6 * 10^5$  cfu/cm<sup>3</sup>. 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.

20 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:

25 Se suspendió un carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Omev, Francia, para lograr una suspensión de aproximadamente un 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 m<sup>2</sup>/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un diámetro promedio en número aproximado de 10 micras 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:

35 Se suspendió un carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Molde, Noruega, para lograr una suspensión de aproximadamente un 16% en peso de materia seca. A continuación, la suspensión formada de ese modo se trata 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 50 m<sup>2</sup>/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un diámetro promedio en número aproximado de 20 micras estimado a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido LEO 435 VPe.

40 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) |
|--|---|
| <b>Suspensión no tratada</b>   | $6 * 10^5$                                  |
| <b>Suspensión después de filtración a través de filtro de papel</b>  | $6 * 10^5$                                  |
| <b>Suspensión después de filtración a través de capa de filtro realizada con carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción</b> | $7 * 10^3$                                  |

45 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.

**Ejemplo 3**

5 En el Ejemplo 3, se sometió agua de río al método de purificación de la presente invención. 100 ppm de carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y 4 ppm de poli cloruro de aluminio se suspendieron 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 poliacrilato aniónico por gramo seco equivalente de carbonato de calcio, se suspendió para lograr una suspensión de aproximadamente un 16% en peso de carbonato de calcio seco. 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 68 m<sup>2</sup>/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.

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                        |

25 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.

**Ejemplo 4**

30 El ejemplo se refiere al proceso de tratamiento de agua proveniente de muestras de lodo que fueron proporcionadas por una planta municipal de tratamiento de aguas residuales. A estas muestras se les adicionaron en cantidades variables las composiciones siguientes:

- 35 (a) una poliacrilamida catiónica que tenía unidades monoméricas catiónicas de ácido acrílico, comercializándose la poliacrilamida bajo la denominación comercial Praesto™ 857 BS,  
 (b) la poliacrilamida mencionada en el punto (a) en combinación con cloruro de hierro (III). Se proporcionó FeCl<sub>3</sub> como solución acuosa al 10 % en volumen,  
 (c) la poliacrilamida mencionada en el punto (a) en combinación con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción

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

40 Se suspendió 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 poliacrilato aniónico, por gramo seco equivalente de carbonato de calcio, para lograr una suspensión de aproximadamente un 16 % en peso de carbonato de calcio seco. La suspensión así formada se trató a continuación mediante adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para proporcionar un producto que presentaba un área superficial específica BET de 68 m<sup>2</sup>/g de acuerdo con la norma ISO 92777, y un d50 de 10 micras medido por medio del Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

45 El producto se secó por pulverización usando un secador por atomización Mobil Minor de Niro A/S.

Cada muestra fue sometida al Método de Ensayo de Tamización descrito anteriormente y se determinaron el tiempo de deshidratación del filtrado así como la claridad del agua que pasaba a través del filtro.

50 Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Deshidratación de acuerdo con el Método de Ensayo de Tamización

|  | Tiempo de deshidratación [s]                               | Claridad |
|--|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|
|  | con cantidad adicionada de PAA de 4.5 kg/t de materia seca |          | con cantidad adicionada de PAA de 4.8 kg/t de materia seca |          | con cantidad adicionada de PAA de 5,2 kg/t de materia seca |          | con cantidad adicionada de PAA de 5.5 kg/t de materia seca |          |
| Poliacrilamida, sin pretratamiento   | 83   | 6        | 38   | 10       | 25   | 19       | 17   | 34       |
| PAA con 1 kg de FeCl <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> de lodo                    | 16   | 46       | 12   | 46       | 11   | 46       | 10   | 46       |
| PAA con 1 kg de CC con superficie sometida a reacción/m <sup>3</sup> de lodo | 26   | 5        | 22   | 16       | 18   | 26       | 17   | 46       |
| PAA con 2 kg de FeCl <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> de lodo                    | 18   | 46       | 14   | 46       | 12   | 46       | 9  | 46       |
| PAA con 2 kg de CC con superficie sometida a reacción/m <sup>3</sup> de lodo | 22   | 46       | 18   | 46       | 17   | 46       | 14   | 46       |

5 Los resultados indican que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en combinación con un floculante polimérico, tal como poliacrilamida es un sistema de floculación eficaz, comparable con sistemas de floculación usados comúnmente tales como cloruro de hierro (III) en combinación con poliacrilamida.

#### Ejemplo 5

10 El ejemplo se refiere al proceso de tratamiento de agua proveniente de muestras de lodo, las cuales fueron obtenidas de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales. A estas muestras se les adicionaron las siguientes composiciones en cantidades variables:

- 15
- (a) una poliacrilamida catiónica que tiene unidades monoméricas catiónicas de ácido acrílico, comercializándose la poliacrilamida con la denominación comercial Praestol™ 853 BC,
  - (b) la poliacrilamida mencionada en el punto (a) en combinación con cloruro de hierro (III). El FeCl<sub>3</sub> se proporcionó como una solución acuosa al 10 % en vol,
  - (c) la poliacrilamida mencionada en el punto (a) en combinación con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción.

20 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se preparó tal como se indicó anteriormente en el Ejemplo 4.

Cada muestra se sometió al Método de Ensayo de Tamización descrito anteriormente y se determinaron el tiempo de deshidratación del filtrado así como la claridad del agua que pasaba a través del filtro.

25 Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Deshidratación de acuerdo con el Método de Ensayo de Tamización

|   | Tiempo de deshidratación [s]                               | Claridad | Tiempo de deshidratación [s]                               | Claridad | Tiempo de deshidratación [s]                               | Claridad |
|---|--|----------|--|----------|--|----------|
|   | con cantidad adicionada de PAA de 4,8 kg/t de materia seca |          | con cantidad adicionada de PAA de 5,2 kg/t de materia seca |          | con cantidad adicionada de PAA de 5,5 kg/t de materia seca |          |
| Poliacrilamida, sin pretratamiento  | 40   | 16       | 25   | 21       | 17   | 26       |
| PAA con 0,5 kg de $\text{FeCl}_3/\text{m}^3$ de lodo                          | 31   | 20       | 18   | 27       | 16   | 32       |
| PAA con 0.5 kg de CC con superficie sometida a reacción/ $\text{m}^3$ de lodo | 32   | 18       | 23   | 22       | 20   | 26       |
| PAA con 2 kg de $\text{FeCl}_3/\text{m}^3$ de lodo                            | 10   | 46       | 9  | 46       | 8  | 46       |
| PAA con 2 kg de CC con superficie sometida a reacción/ $\text{m}^3$ de lodo   | 24   | 28       | 19   | 33       | 14   | 46       |

5 Los resultados indican que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en combinación con un floculante polimérico tal como poliacrilamida es un sistema de floculación eficaz, comparable con sistemas de floculación usados comúnmente, tales como cloruro de hierro (III), en combinación con poliacrilamida.

### Ejemplo 6

10 El ejemplo se refiere al proceso para tratar agua proveniente de suspensiones de arcilla. Estas muestras de suspensiones de arcilla se trataron con un floculante de cloruro de hierro (III), un carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción que se ha preparado en presencia de un silicato y está estabilizado mediante un dispersante catiónico (abreviado como CC1), y un carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción, sin dispersante (abreviado como CC2), respectivamente. En algunos experimentos, se usó adicionalmente un floculante de poliacrilamida, o bien PAA1 o bien PAA2.

15 Para cada muestra, se midieron las propiedades siguientes:

- (i) turbidez de la solución después de la sedimentación,
- (ii) el tiempo necesario para lograr el valor de turbidez final,
- (iii) masa, volumen, y densidad de la torta de filtro.

20 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción CC1 se preparó de la manera siguiente: Una suspensión, con alto contenido de sólidos, de carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Vermont, EE.UU., se diluye para obtener una suspensión de aproximadamente un 20 % en peso de materia seca. La suspensión así formada se trata a continuación mediante adición simultánea lenta de ácido fosfórico y silicato de sodio a una temperatura de aproximadamente 55 °C. Se obtiene una suspensión de un 19% en peso de materia seca de un producto que presentaba un área superficial específica BET de 55  $\text{m}^2/\text{g}$ , un  $d_{50}$  de 1,5  $\mu\text{m}$  medido con un Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

25 La suspensión se deshidrata a continuación a un 32% en peso de materia seca y posteriormente se dispersa usando un dispersante catiónico.

30 El carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción CC2 se preparó de la manera siguiente:

35 Se suspende carbonato de calcio natural finamente dividido originario de Omev, Francia, para lograr una suspensión de aproximadamente un 20 % en peso de materia seca. La suspensión así formada se trata a continuación mediante adición lenta de ácido fosfórico a una temperatura de aproximadamente 55°C. Se obtiene una suspensión de producto que presenta un área superficial específica BET de 41  $\text{m}^2/\text{g}$  de acuerdo con la norma ISO 92777, y un  $d_{50}$  de 1,5  $\mu\text{m}$  medido con el Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

40 La poliacrilamida PAA1 es un floculante catiónico, introduciéndose la carga positiva mediante unidades derivadas de acrilamida catiónica. La PAA1 está disponible con su denominación comercial PRAESTOL<sup>R</sup> 611.

La poliacrilamida PAA2 es un medio floculante aniónico, disponible con su denominación comercial PRAESTOL<sup>R</sup> 2540.

45 Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: tratamiento de suspensiones de arcilla

|    | Aditivos Primarios + Secundarios | CC1 (kg/t seco) | CC2 (kg/t seco) | FeCl3 (kg/t seco) | PAA1 (kg/t seco) | PAA2 (ml) | Turbidez |      |      |      | Relación de aditivo primario a secund. | Tiempo (min:s) |       |                               | masa vol (g) | masa vol (ml) | densidad |      |      |
|----|----------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------|----------|------|------|------|--|----------------|-------|-------------------------------|--------------|---------------|----------|------|------|
|    |                                  |                 |                 |                   |                  |           | 1        | 2    | 3    | 4    |  | 150ml          | 100ml | 50ml                          |              |               |          |      |      |
| 1  |                                  |                 |                 |                   |                  | 0         | 437      | 431  | 419  | 413  |  |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 2  | CC1                              | 67              |                 |                   |                  |           | 24       | 22,2 | 22,2 | 21,7 |  |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 3  | CC1 + PAA1                       | 67              |                 |                   | 0,008            |           | 13,3     | 12,2 | 12,2 | 11,4 | 8000                                   |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 4  | CC1 + PAA1                       | 67              |                 |                   | 0,042            |           | 7,5      | 8,71 | 7,74 | 7,81 | 1600                                   |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 5  | PAA1                             |                 |                 |                   | 0,042            |           | 157      | 157  | 154  | 150  |  |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 6  | CC1 + PAA1                       | 67              |                 |                   | 0,042            |           | 26,6     | 23,5 | 24,2 | 20,2 | 1600                                   |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 7  | CC1                              | 67              |                 |                   |                  | 0,5       | 12,7     | 14,9 | 14,1 | 13,2 | 1600                                   |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 8  | FeCl3                            |                 |                 | 33                |                  |           | 93,3     | 92,1 | 91,1 | 94,4 |  |                |       |                               | 58           | 56            | 1,04     |      |      |
| 9  | FeCl3                            |                 |                 | 67                |                  |           |          |      |      |      |  |                |       |                               |              |               |          |      |      |
| 10 | CC2 + PAA2                       |                 | 67              |                   |                  | 0,5       | 148      | 146  | 144  | 151  | 1600                                   |                |       | 0:52                          | 1:45         | 40            | 43       | 0,93 |      |
| 11 | CC2                              |                 | 67              |                   |                  |           | 350      | 344  | 353  | 347  |  |                |       | 3:24                          | 6:47         | 58            | 58       | 1,00 |      |
| 12 | CC2 + PAA1                       |                 | 67              |                   | 0,042            |           | 170      | 163  | 165  | 158  | 1600                                   |                |       | 0:55                          | 2:13         | 11:10         | 50       | 47   | 1,06 |
| 13 | CC1                              | 67              |                 |                   |                  |           | 14,7     | 12,7 | 11,8 | 11,6 |  |                |       | 0:49                          | 2:30         | 65            | 62       | 1,05 |      |
| 14 | CC1 + PAA2                       | 67              |                 |                   |                  | 0,5       | 16       | 15,4 | 14,8 | 14,4 | 1600                                   |                |       | 0:20                          | 3:00         | 49            | 46       | 1,06 |      |
| 15 | CC1 + PAA1                       | 33              |                 |                   | 0,042            |           | 28,7     | 28,4 | 28,3 | 27,9 | 800                                    |                |       | 0:50                          | 2:01         | 49            | 48       | 1,03 |      |
| 16 | CC1 + PAA2                       | 33              |                 |                   |                  | 0,5       | 29,8     | 28,2 | 28,5 | 28,4 | 800                                    |                |       | 0:13                          | 0:36         | 4:00          | 48       | 45   | 1,07 |
| 17 | FeCl3 + PAA1                     |                 |                 | 33                | 0,042            |           | 44       | 42,7 | 44,1 | 42   | 800                                    |                |       | 0:34                          | 1:36         | 62            | 59       | 1,04 |      |
| 18 | FeCl3 + PAA2                     |                 |                 | 33                |                  | 0,5       | 60,9     | 61,3 | 59,3 | 59,4 | 800                                    |                |       | 1:15                          | 2:30         | 62            | 60       | 1,03 |      |
| 19 | FeCl3 + PAA1                     |                 |                 | 67                | 0,042            |           |          |      |      |      | 1600                                   |                |       | Demasiado turbio para medirlo |              |               |          |      |      |
| 20 | FeCl3 + PAA2                     |                 |                 | 67                |                  | 0,5       |          |      |      |      | 1600                                   |                |       | Demasiado turbio para medirlo |              |               |          |      |      |

CC1: Carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción que se preparó en presencia de un silicato y se dispersó con un dispersante catiónico.

CC2: Carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, sin dispersante.

5 Se adicionó aditivo primario (SRCC de FeCl<sub>3</sub>) en forma de kg por m<sup>3</sup> de suspensión (g/L de suspensión)

El sólido de arcilla de partida fue de un 3%.

Densidad de la solución tomada como ~ 1 g/ml.

10 Los resultados de la Tabla 6 indican que el uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, opcionalmente en combinación con un floculante de poliacrilamida, reduce significativamente la turbidez a una velocidad alta de floculación (es decir, logrando rápidamente un valor de turbidez final). Además, puede obtenerse una torta de filtro de volumen bajo (es decir, compacidad mejorada), lo cual reduce significativamente los costes de eliminación.

15

### Ejemplo 7

El ejemplo se refiere al proceso de tratamiento de agua proveniente de estiércol de vaca. Las muestras de estiércol de vaca se trataron con un floculante de cloruro de hierro (III), un carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción que había sido preparado en presencia de un silicato y estabilizado con un dispersante catiónico (abreviado como CC1), y un carbonato de calcio cuya superficie se ha sometido a reacción, sin dispersante (abreviado como CC2), respectivamente. En algunos experimentos, se usó adicionalmente un floculante de poliacrilamida, o bien PAA1 o bien PAA2.

20

25

Para cada muestra, se midieron las propiedades siguientes:

(i) contenido de sólidos,

(ii) el tiempo necesario para la sedimentación de los sólidos precipitados,

(iii) masa y volumen de la torta de filtro.

30

Los carbonatos de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción CC1 y CC2 se prepararon tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 6. Los floculantes de poliacrilamida se corresponden con los que se usaron en el Ejemplo 6.

35

Los resultados se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7: Tratamiento de estiércol

|    | Estiércol (g) | Tipo de Aditivo Prim. | Floc. Sec. | FeCl3 (kg/t seco) | CC1 (kg/t seco) | CC2 (kg/t seco) | PAA1 (kg/t) | PAA2 (kg/t) | Relación Aditivo Prim/Sec | Sólidos | Volumen de la Torta (ml) | Masa de la Torta (g) | Tiempos   |
|----|---------------|-----------------------|------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|---------------------------|---------|--------------------------|----------------------|---|
| 1  | 200           | ninguno               | n/a        |                   |                 |                 |             |             |                           |         | 200                      |                      | ningún sedimento a simple vista   |
| 2  | 200           | FeCl3                 | n/a        | 56                |                 |                 |             |             |                           | 0,51%   | 150                      |                      | 50 ml sedimentados en 13 minutos, 100 en 50 minutos                     |
| 3  | 200           | n/a                   | Catiónico  |                   |                 |                 | 5           |             |                           | 0,51%   | 40,5                     | 40,3                 | Sediment. completa 4,5-5 minutos  |
| 4  | 200           | CC1                   | n/a        |                   | 111             |                 |             |             |                           | 0,69%   | 34                       | 33,9                 | Sediment. completa 4,5-5 minutos  |
| 5  | 200           | CC1                   | Catiónico  |                   | 111             |                 | 5           |             | 22                        | 0,46%   | 44                       | 43,9                 | Sed. casi completa en 25 s.   |
| 6  | 200           | CC1                   | Aniónico   |                   | 111             |                 | 5           |             | 22                        | 0,53%   | 37                       | 36,7                 | Sed. casi completa en 2 minutos   |
| 7  | 200           | FeCl3                 | n/a        | 111               |                 |                 |             |             |                           | 0,60%   | 162                      | 163,4                | En 15 minutos solo se sedimentaron aproximadamente entre 20 y 30 ml     |
| 8  | 200           | FeCl3                 | Catiónico  | 111               |                 |                 | 5           |             | 22                        | 0,68%   | 103                      | 103,2                | 50 ml sedimentados en 5,5 minutos, 100 en 15 minutos                    |
| 9  | 200           | FeCl3                 | Catiónico  | 56                |                 |                 | 5           |             | 11                        | 0,38%   | 106                      | 107                  | ~100ml sedimentados entre 1 y 2 min pero ya no hubo variaciones después |
| 10 | 200           | FeCl3                 | Catiónico  | 28                |                 |                 | 5           |             | 6                         | 0,34%   | 78                       | 77,7                 | Sedim. hasta valor final en aprox. 1 minuto                             |
| 11 | 200           | CC1                   | Catiónico  |                   | 111             |                 | 5           |             | 22                        | 0,38%   | 54                       | 53,4                 | Sedim. hasta casi el valor total en 2 min.                              |
| 12 | 200           | CC2                   | Catiónico  |                   |                 | 111             | 5           |             | 22                        | 0,41%   | 53                       | 54,6                 | Sedim. hasta casi el valor total en 2 min.                              |
| 13 | 200           | CC1                   | Catiónico  |                   | 56              |                 | 5           |             | 11                        | 0,49%   | 55                       | 56,4                 | Sedim. hasta casi el valor total en 1 min.                              |
| 14 | 200           | CC2                   | Catiónico  |                   |                 | 56              | 5           |             | 11                        | 0,47%   | 40                       | 39,3                 | Sedim. hasta casi el valor total en 20 s                                |

## ES 2 375 849 T3

El sólido de partida del estiércol fue de un 1,79 %.

Se adicionaron 3,6 g de dispersante 0,5% cada vez de los 200 g de material sólido al 1,79% 0,01  
 $= 3,6 \cdot 0,005 / (200 \cdot 0,0179) = 0,0050 \text{ g/g} = 5 \text{ kg/t}$

- 5 Los resultados indican que el uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción da como resultado una floculación eficaz con una velocidad elevada de sedimentación. Además, el volumen de la torta de filtro puede reducirse significativamente.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Proceso para la purificación de agua, en el que un carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se hace entrar en contacto con el agua a purificar, de manera que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción es el producto de reacción de un carbonato de calcio natural con un ácido y dióxido de carbono, el cual se forma in situ mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra externamente, y el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se prepara en forma de una suspensión acuosa que tiene un pH mayor que 6,0, medido a 20°C, y se adiciona un floculante polimérico al agua a purificar después de la adición del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que 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 la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que el carbonato de calcio natural se selecciona de un mármol, una calcita, una creta, una dolomita, una piedra caliza, o mezclas de los mismos.
- 20 4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido tiene un pK<sub>a</sub> a 25°C, de 2,5 ó menor.
- 25 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el ácido tiene un pK<sub>a</sub> a 25°C, de 0 ó menor.
- 30 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el ácido es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, o mezclas de los mismos.
- 35 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el ácido tiene un pK<sub>a</sub> a 25°C, de entre 0 y 2,5.
- 40 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el ácido es H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ácido oxálico, o mezclas de los mismos.
- 45 9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que 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 consistente en silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato de metal alcalino térreo, óxido de magnesio, o mezclas de los mismos.
- 50 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el por lo menos un silicato se selecciona de un silicato de aluminio, un silicato de calcio o un silicato de metal alcalino térreo.
- 55 11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene un área superficial específica de entre 5 m<sup>2</sup>/g y 200 m<sup>2</sup>/g, medida usando nitrógeno y el método BET según la ISO 9277.
- 60 12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene un diámetro medio del grano de entre 0,1 y 50 µm, medido de acuerdo con el método de sedimentación.
13. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción tiene una porosidad intra-partícula dentro del intervalo de entre un 20% en volumen y un 40% en volumen, medida mediante porosimetría de mercurio.
14. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se adiciona al agua a purificar en forma de una suspensión acuosa, opcionalmente estabilizado con un dispersante.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se estabiliza con un dispersante catiónico, y en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se ha preparado a partir de mármol en presencia de por lo menos un silicato.
16. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se suspende en el agua a purificar en forma de polvo y/o en forma de gránulos.

## ES 2 375 849 T3

17. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el agua que se va a purificar se hace entrar 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.
- 5 18. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el floculante polimérico es aniónico.
19. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el floculante polimérico es catiónico.
- 10 20. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el floculante polimérico es poliacrilamida.
21. Proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la poliacrilamida tiene un peso molecular medio en peso  $M_w$  en el intervalo de entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol.
- 15 22. Proceso de acuerdo con la reivindicación 20 ó 21, en el que la poliacrilamida tiene una carga total negativa y comprende unidades comonoméricas derivadas de ácido (met)acrílico.
23. Proceso de acuerdo con la reivindicación 20 ó 21, en el que la poliacrilamida tiene una carga total positiva y comprende unidades comonoméricas derivadas de (met)acrilatos de aminoalquilo.
- 20 24. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH del agua a purificar se ajusta a un valor mayor que 6,5 antes de hacerla entrar en contacto con el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción.
- 25 25. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua que se va a purificar se selecciona de aguas residuales industriales, agua potable, aguas residuales urbanas, aguas residuales de fábricas de cerveza u otras industrias de bebidas, o agua en la industria papelera.
- 30 26. Proceso de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el agua que se va a purificar contiene impurezas de metales pesados y/o impurezas orgánicas.
27. Proceso de acuerdo con la reivindicación 25 ó 26, en el que el agua que se va a purificar contiene microorganismos.
- 35 28. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 25 a 27, en el que el agua que se va a purificar contiene por lo menos un compuesto seleccionado de compuestos policíclicos, colesterol, y/o compuestos disruptores endocrinos.
- 40 29. Proceso de acuerdo con la reivindicación 28, en el que el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción se usa en combinación con carbón activado.
30. Uso del carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción, en combinación con un floculante polimérico según se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 23, para la purificación de agua.
- 45 31. Material compuesto obtenido mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, que comprende el carbonato de calcio natural cuya superficie se ha sometido a reacción y un floculante polimérico según lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 23 y por lo menos una de las impurezas seleccionadas de impurezas de metales pesados, microorganismos, compuestos policíclicos, colesterol y compuestos disruptores endocrinos.
- 50 32. Material compuesto, de acuerdo con la reivindicación 31, que comprende además carbón activado.