

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 483**

51 Int. Cl.:

D21C 9/08 (2006.01)

D21H 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2012 E 12733156 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2732092**

54 Título: **Partículas de carbonato de calcio hidrofobizadas**

30 Prioridad:

11.07.2011 EP 11173471

18.07.2011 US 201161508730 P

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

06.09.2016

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)

Baslerstrasse 42

4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

GANTENBEIN, DANIEL;
SCHOELKOPF, JOACHIM y
GANE, PATRICK A. C.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 581 483 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

Partículas de carbonato de calcio hidrofobizadas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción de pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o fabricación de papel, al uso de un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio precipitado hidrofobizado para reducir la cantidad de pez en un medio acuoso así como a un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y a un material compuesto que comprende el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y pez.

10 En las industrias de fabricación de papel, se obtienen fibras de diversas fuentes y calidades mediante el procesamiento y la refinación, por ejemplo por medio de combinaciones de molienda, tratamiento térmico y químico, de madera para la obtención de fibras. Durante este proceso de formación de pulpa, la resina natural contenida dentro de la madera se libera al circuito de agua de la producción en forma de gotas microscópicas. Esta resina de madera a menudo se denomina "pez", y puede depositarse sobre la superficie del equipo de fabricación de papel, lo que puede provocar limpiezas que requieren mucho tiempo del equipo, y da como resultado costosos tiempos de inactividad de las máquinas. Además, dichos depósitos aparecen ocasionalmente como puntos visibles en el producto de papel final, que varían de un color amarillo a negro; o pueden conducir a una rotura del rollo de papel implicando una pérdida de rendimiento y una reducción en la calidad del papel.

15 Puede describirse conceptualmente que la formación de pez se desarrolla por medio de tres mecanismos principales. La primera ruta mecanística es la formación de una película orgánica de material, que puede ser transparente o translúcida. Su grosor varía según su concentración, y la película necesita un núcleo para formar una coalescencia inicial. Este tipo de pez, tal como sugiere su mecanismo de formación, se denomina "de tipo película". El segundo tipo de pez es uno que puede coagularse y formar glóbulos de 0,1 - 1,0 μm de diámetro y en consecuencia se denomina pez globular. La tercera forma comúnmente desarrollada de pez es un tipo de bola de pez o aglomerada, y se observa con frecuencia en sistemas que tienen los mayores problemas con la deposición de pez. Las bolas formadas son de 1 - 120 μm de diámetro. En el estado de tipo película o globular, la pez generalmente no causa problemas, pero una vez que se aglomera entonces comienza a producirse la deposición de pez. Dicha deposición de pez también puede ser un problema en procesos de fibra reciclada o secundaria, donde contaminantes tales como adhesivos, tintas, masas fundidas calientes, látex y ceras se aglomeran y forman depósitos sobre el equipo de fabricación de papel.

20 En la técnica se han hecho varios intentos para controlar la deposición de pez en procesos de fabricación de papel. En este sentido, una estrategia implica la introducción de materiales adsorbentes en forma de diversos minerales como talco, bentonita o sílice de diatomeas en el proceso de fabricación de papel, que absorberán la pez en forma de pequeñas gotas.

25 Por ejemplo, el documento JP 2004292998 A se refiere a talco que se utiliza como adsorbente de pez. El documento WO 03/085199 A2 se refiere a un sistema de control de la deposición que consiste en un coagulante inorgánico u orgánico y un material microparticulado tal como arcilla bentonita, polímero reticulado, sílice coloidal, polisilicato para pulpa que contiene pez blanca/adhesiones. El documento US 2003/0096143 A1 describe un método de tratamiento de partículas de talco que mejora la capacidad de humectación del talco o la afinidad del talco por fibras celulósicas. El documento JP 6065892 A se refiere a un adsorbente de pez compuesto por mineral de arcilla esmectita modificada con magnesio producido mediante la modificación de la capa superficial de un mineral de arcilla esmectita con magnesio. El documento FR 2 900 410 y el documento FR 2 900 411 se refieren al tratamiento de minerales y/o talco con polímeros anfóteros que van a usarse en el control de la pez. El documento CA 2.205.277 se refiere a un método para la minimización de depósitos de partículas de pez, tinta y adhesiones en el proceso de fabricación de papel, provocando la retención de dichas partículas sobre la fibra, que comprende las etapas de la adición de una cantidad de talco eficaz en el control de pez, tinta y adhesiones a una suspensión de fibra en contacto con la máquina de papel y partes asociadas, y la adición de una cantidad de bentonita eficaz en el control de pez, tinta y adhesiones a la suspensión. El documento US 2008/087396 se refiere a un método de preparación cargas modificadas para su uso en un proceso de fabricación de papel, en el que la carga modificada comprende Pcc y una composición de ácido graso/almidón.

30 Esta estrategia posee la ventaja de que la pez se elimina con el producto final y, en consecuencia, no puede concentrarse adicionalmente en el circuito de agua de la máquina de papel. En particular, el talco es ampliamente aceptado como un agente de control muy eficaz para depósitos de pez. Sin embargo, la acción del talco en el control de la pez no está exactamente establecida. Se asume que el talco reduce la pegajosidad de materiales de tipo pez o adherencias, de modo que tienen menos tendencia a formar aglomerados o depósitos sobre el equipo de fabricación de papel o a crear puntos en el producto de papel final. Además, la función del talco es reducir la pegajosidad de materiales que ya se han depositado, de manera que la acumulación adicional de materiales pegajosos sobre dichas superficies se ralentiza. Es importante agregar suficiente talco de modo que se reduzca la pegajosidad global de las superficies en el sistema.

Sin embargo, un problema del talco es que si no se usa suficiente talco, éste tiende a incorporarse meramente en depósitos y aglomerados de materiales pegajosos. Además, se sabe que el talco pierde una parte de su afinidad por sustancias coloidales en procesos de fabricación de papel neutros y alcalinos.

5 Otra estrategia implica la estabilización coloidal de la pez mediante el uso de dispersantes o tensioactivos. La aplicación de esta estrategia conduce a una concentración de las gotas de pez en el circuito de agua de la máquina de papel. Por ejemplo, el documento EP 0 740 014 se refiere a un agente de control de la pez que puede comprender una arcilla kandita (grupo de serpentina) cuyas partículas están revestidas con un homo o copolímero que comprende melamina-formaldehído. El documento US 5.626.720 A describe un método para el control de la pez en un sistema acuoso utilizado en la fabricación de pulpa o papel, que comprende la adición al sistema, o a la maquinaria de fabricación de papel o de fabricación de pulpa, de un polímero soluble en agua derivado de (a): una epihalohidrina, un diepóxido o un precursor de una epihalohidrina o un diepóxido; (b) una alquilamina que tiene una funcionalidad con respecto a una epihalohidrina de 2; y (c) una amina que tiene una funcionalidad con respecto a una epihalohidrina superior a 2 y que no posee ningún grupo carbonilo. El documento JP 11043895 A se refiere a una supresión de pez mediante el uso de un compuesto catiónico que se prepara mediante la reacción de una alquilendiamina con una epihalohidrina. El documento WO 98/05819 A1 se refiere a una composición líquida para el control de la deposición de pez en la fabricación de pulpa y papel, que comprende una disolución acuosa de (1) un polímero de guar catiónico y (2) copolímero de isobutileno/anhídrido maleico. El documento EP 0 586 755 A1 describe un procedimiento para el control de la deposición de pez en un proceso de fabricación de pulpa o papel, en el que se incorpora, en la composición que comprende fibras para la fabricación de papel, hasta un 1,0% en peso, basándose en el peso de las fibras secas en la composición, de un polielectrólito catiónico que es una poli(sal de dialildihidrógeno o alquilo inferior)amonio), que tiene un peso molecular promedio en número superior a 500.000. El documento US 2011/0094695 A1 describe un método para el control de la deposición de contaminantes orgánicos de los sistemas de fabricación de papel y pulpa utilizando copolímeros de éter de aminoplastos solubles en agua. El documento EP 1 950 342 A1 se refiere a emulsiones acuosas que comprenden dialquilamidas y tensioactivos no iónicos. El documento US 2004/0231816 A1 describe un método para el control de pez y adhesiones que comprende las etapas de adición de hidroxietilcelulosa hidrófobamente modificada (HMHEC) y polímeros catiónicos a una suspensión de fibra celulósica (pulpa) o a un proceso de papel, o a un sistema de fabricación de papel, y que da como resultado un mayor grado de inhibición de la deposición orgánica y retención de pez sobre la fibra de papel, en comparación con la inhibición de los componentes individuales. El documento US 6.153.049 se refiere a un compuesto(s) de etilnamina o sus mezclas, que se usan en cantidades eficaces para reducir o inhibir el depósito de pez blanca sobre el equipo de fabricación de papel durante el procesamiento para el reciclado de papel revestido. El documento US 6.051.160 A se refiere a una composición líquida para el control de la deposición de pez en la fabricación de pulpa y papel, que comprende una disolución acuosa de (1) un guar catiónico derivado; y (2) copolímero de estireno-anhídrido maleico.

35 El documento JP 2002212897 A se refiere a un inhibidor del problema de la pez para la fabricación de papel que comprende una sal de polidialildimetilamonio que tiene un peso molecular de 20.000-200.000 y un compuesto de aluminio inorgánico como componentes activos.

40 Sin embargo, esta estrategia con frecuencia causa problemas, debido a que los cambios en la temperatura, el pH o las concentraciones de electrolitos pueden dar como resultado aglomeración con el consecuente depósito de gotas de pez sobre la superficie del equipo de la máquina y/o la aparición de puntos en el producto de papel final.

Por tanto, existe una continua necesidad de buscar materiales alternativos que proporcionen un mejor desempeño que los materiales adsorbentes existentes y reduzcan eficazmente la pez en medios acuosos generados en procesos de formación de pulpa o fabricación de papel.

45 Estos y otros objetivos se solucionan por la materia de la presente invención tal como se define mediante las presentes reivindicaciones 1 y 17 actuales. Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la reducción de pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o fabricación de papel, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un medio acuoso que comprende pez generado en un proceso de formación de pulpa o fabricación de papel;
- 50 b) proporcionar un carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado;
- c) proporcionar un agente hidrofobizante seleccionado de un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono;
- d) poner en contacto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) con el agente hidrofobizante de la etapa c) para obtener un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio precipitado hidrofobizado; y
- 55

e) poner en contacto el medio acuoso proporcionado en la etapa a) con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d).

Los inventores hallaron, sorprendentemente, que el procedimiento mencionado anteriormente según la presente invención conduce a un medio acuoso que contiene una cantidad de pez que es menor que la cantidad de pez contenida en un medio acuoso correspondiente obtenido por el mismo procedimiento, aunque sin ponerlo en contacto con un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio precipitado hidrofobizado (etapa e)). Más precisamente, los inventores hallaron que la cantidad de pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel puede reducirse poniendo en contacto el medio acuoso con un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado definido.

Debe entenderse que, para los propósitos de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

“Pez” en el sentido de la presente invención se refiere a los materiales pegajosos que forman depósitos insolubles en procesos de fabricación de papel y formación de pulpa. Estos materiales pegajosos pueden originarse a partir de la madera de la cual se hace el papel. Los componentes de la pez comprenden sustancias disueltas y coloidales (DCS), y se caracterizan por cuatro clases de componentes lipófilos tales como: i) grasas y ácidos grasos; ii) esteroides y ésteres esterilicos; iii) terpenoides y iv) ceras compuestas por alcoholes grasos y ésteres. La composición química de la pez depende de la fuente de fibra, tal como la variedad de árbol, y del crecimiento estacional del cual se produce la muestra. Estos componentes de pez lipófilos pueden estabilizarse por la presencia de lignosulfonatos y polisacáridos. Si se utiliza papel reciclado en procesos de fabricación de papel, el término se usa con frecuencia como un término más general, que incluye todos los materiales pegajosos que son solubles en disolventes orgánicos pero insolubles en agua e incluyen, por ejemplo, tinta o material adhesivo presente en papel reciclado. El material de deposición que se origina a partir de fibra reciclada también se ha denominado “adherencias”. Sin embargo, para los propósitos de esta invención, el término “pez” incluirá no solo las partículas de pez que se producen de manera natural derivadas de la pulpa de papel, sino también cualquier material pegajoso sintético o natural derivado de fibras recicladas y que forma depósitos insolubles en procesos de fabricación de papel.

El término “carbonato de calcio molido” (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, como caliza, mármol o creta o dolomía, y procesado a través de un tratamiento tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento por medio de un proceso en húmedo o en seco, por ejemplo, mediante un ciclón o clasificador.

Un “carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante la precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso, o mediante la precipitación de una fuente de ion carbonato y calcio en agua.

Un “medio acuoso” en el significado de la presente invención es un medio líquido que comprende agua, sólidos insolubles tales como fibras y componentes de pez.

El término “ácido carboxílico alifático” en el significado de la presente invención se refiere a compuestos orgánicos de cadena recta, cadena ramificada, saturados, insaturados o alicíclicos compuestos por carbono e hidrógeno. Dicho compuesto orgánico comprende además un grupo carboxilo colocado en el extremo del esqueleto de carbono.

El término carbonato de calcio molido “hidrofobizado” o carbonato de calcio precipitado “hidrofobizado” en el significado de la presente invención se refiere a un carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado que se ha procesado a través de una etapa de tratamiento adicional con el fin de hacer que la superficie de las partículas de carbonato de calcio sea más hidrófoba.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio precipitado hidrofobizado en el que entre el 10% y el 19% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado está cubierta por un revestimiento que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono y sus productos de reacción. Se prefiere que entre el 10% y el 19% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado esté cubierta por un revestimiento que consiste en ácido esteárico y sus productos de reacción. Se prefiere adicionalmente que entre el 13% y el 17% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado esté cubierta por un revestimiento que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono y sus productos de reacción, preferiblemente por un revestimiento que consiste en ácido esteárico y sus productos de reacción. Se prefiere también que la fuente de carbonato de calcio molido (GCC) se seleccione de mármol, creta, calcita, dolomía, caliza y sus mezclas, y/o que el carbonato de calcio precipitado (PCC) se seleccione de una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica. Se prefiere adicionalmente que las partículas del carbonato de calcio molido y/o las partículas del

- 5 carbonato de calcio precipitado tengan un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de desde 0,1 hasta 50 μm , preferiblemente desde 0,1 hasta 25 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 15 μm y lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 μm , medido según el método de sedimentación. También se prefiere que las partículas del carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tengan un área de superficie específica de desde 0,5 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 1 m^2/g a 11 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método BET. Se prefiere adicionalmente que el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado estén en forma de polvo, en forma de gránulos o en forma de suspensión.
- 10 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado para la reducción de la cantidad de pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel. Un aspecto todavía adicional de la presente invención se refiere a un material compuesto que comprende el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y pez.
- 15 Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, la fuente del carbonato de calcio molido (GCC) se selecciona de mármol, creta, calcita, dolomía, caliza y sus mezclas, y/o el carbonato de calcio precipitado (PCC) se selecciona de una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica.
- Según otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado están en forma de un polvo o en forma de suspensión.
- 20 Según aún otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de desde 0,1 hasta 50 μm , preferiblemente desde 0,1 hasta 25 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 15 μm y los más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 μm , medido según el método de sedimentación.
- 25 Según una realización preferida, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica de desde 0,5 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 1 m^2/g a 11 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método BET.
- 30 Según otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y sus mezclas; preferiblemente, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y sus mezclas; y lo más preferiblemente, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y sus mezclas.
- 35 Según aún otra realización preferida, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, con la condición de que un ácido carboxílico alifático sea ácido esteárico.
- 40 Según otra realización preferida, el ácido carboxílico alifático es ácido esteárico y el otro ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.
- Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, la etapa d) se lleva a cabo por medio de la mezcla del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante.
- 45 Según otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, la etapa d) se caracteriza porque tanto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) como el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporcionan en estado seco o en un disolvente.
- Según aún otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, la etapa d) se caracteriza porque o bien el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b), o bien el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporcionan en un disolvente.
- 50 Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, la puesta en contacto del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante de la etapa d) se lleva a cabo a

elevada temperatura, de modo que el agente hidrofobizante está en estado líquido o fundido. Preferiblemente, la puesta en contacto de la etapa d) se lleva a cabo a una temperatura de por lo menos 50°C, preferiblemente de por lo menos 75°C, más preferiblemente de entre 50°C y 120°C y lo más preferiblemente de entre 70°C y 100°C.

5 Según otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, menos del 20% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o del carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d) está cubierta por un revestimiento que consiste en el agente hidrofobizante y sus productos de reacción.

10 Según aún otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, entre el 10% y el 19% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o del carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d) está cubierta por un revestimiento que consiste en el agente hidrofobizante y sus productos de reacción; preferiblemente, entre el 13% y el 17% del área de superficie específica.

15 Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, el medio acuoso que va a tratarse se pone en contacto con del 0,05 al 20% en peso, preferiblemente con del 0,5 al 10% en peso y lo más preferiblemente con del 0,1 al 5% en peso del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, basándose en el peso total del medio acuoso.

Según otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d) se usa en forma de polvo y/o en forma de gránulos o en forma de suspensión.

20 Según aún otra realización preferida del procedimiento según la presente invención, el pH del medio acuoso que contiene pez se ajusta a un valor de > 6, más preferiblemente > 6,5 e incluso más preferiblemente > 7 antes de la adición del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado.

25 Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención, el medio acuoso que contiene pez se selecciona del grupo que comprende pulpa mecánica, por ejemplo, madera molida, TMP [pulpa termomecánica] o pulpa quimiatermomecánica [CTMP], al igual que pulpa química, por ejemplo pulpa kraft o pulpa de sulfato, o pulpa reciclada utilizada en el proceso de fabricación de papel.

30 Tal como se expuso anteriormente, el procedimiento de la invención para la reducción de la pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel comprende las etapas a), b), c), d) y e). A continuación, se hace referencia a detalles adicionales de la presente invención y especialmente a las etapas anteriores del procedimiento de la invención para la reducción de la pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel.

Etapa a): Proporcionar un medio acuoso que comprende pez

Según la etapa a) del procedimiento de la presente invención, se proporciona un medio acuoso que comprende pez generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel.

35 Se entiende que un medio acuoso que contiene pez es pulpa mecánica, por ejemplo pulpa molida, TMP (pulpa termomecánica) o pulpa quimiatermomecánica (CTMP), al igual que pulpa química, por ejemplo pulpa kraft o pulpa de sulfato, o pulpa reciclada utilizada en el proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel.

40 La "pulpa mecánica" en el significado de la presente invención se prepara triturando troncos y astillas de madera de pulpa para formar los respectivos componentes de fibra utilizando energía mecánica. La pulpa que contiene pez que puede someterse al procedimiento de la presente invención, en particular, procede de pulpa de madera, que es el material más común utilizado para la fabricación de materiales de papel. La "pulpa de madera molida", tal como se usa en el presente documento, procede generalmente de árboles de madera blanda, tales como píceas, pino, abeto, alerce y umbelíferas, aunque también algunas maderas duras tales como eucalipto, y se produce mediante la molienda de la madera para la obtención de fibras relativamente cortas con molienda con rocas.

45 La "pulpa termomecánica", tal como se usa en el presente documento, se produce en un proceso termomecánico en el que las astillas de madera o el serrín se ablandan por medio de vapor de agua, antes de entrar en una refinadora presurizada.

La "pulpa quimiatermomecánica", tal como se usa en el presente documento, se produce mediante el tratamiento de astillas de madera con agentes químicos tales como sulfito de sodio y vapor de agua, y el posterior tratamiento mecánico.

50 La "pulpa química", tal como se usa en el presente documento, se produce mediante el tratamiento de astillas de

madera o serrín con agentes químicos para liberar las fibras de celulosa mediante la eliminación de agentes aglutinantes tales como resinas de lignina y gomas. Los procesos de formación de pulpa de sulfato o Kraft son dos tipos de formación de pulpa química, donde el Kraft es el proceso de formación de pulpa predominante en la producción de pulpa química.

- 5 La “pulpa reciclada”, tal como se usa en el presente documento, se deriva de papel y cartón reciclados, o de papel de desecho.

10 La pez que puede reducirse según la presente invención puede describirse como sustancias disueltas y coloidales (DCS), y comprende especies tales como grasas y ácidos grasos, esteroides y ésteres esterilicos, terpenoides y ceras compuestas por alcoholes grasos y ésteres. La composición química depende de la fuente de fibra, tal como la variedad de árbol, y del crecimiento estacional del cual se produce la muestra.

15 Con respecto a la pulpa reciclada, debe indicarse que el término pez se usa también para describir materiales orgánicos dúctiles, pegajosos, hidrófobos y/o cargados en superficie hallados en sistemas de papel reciclado. Estos materiales orgánicos comprenden una variedad de diferentes materiales tales como adhesivos, aglutinantes de estireno-butadieno, látex en general, caucho, acrilatos de vinilo, poliisopreno, polibutadieno, masas fundidas calientes, etc.

Opcionalmente, pueden agregarse aditivos a la muestra de medio acuoso que contiene pez que va a tratarse. Estos aditivos pueden incluir agentes para el ajuste del pH, etc.

Etapas b): Proporcionar un carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado

20 Según la etapa b) del procedimiento de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado.

25 Se entiende que el carbonato de calcio molido (GCC) (o natural) es una forma que se produce de manera natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como caliza o creta, o de rocas de mármol metamórficas. Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera la forma cristalina más estable de carbonato de calcio. La menos común es aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica de aguja separada o agrupada. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio menos frecuente, y es generalmente inestable. El carbonato de calcio molido es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa la forma más estable de los polimorfos de carbonato de calcio.

30 Preferiblemente, la fuente del carbonato de calcio molido se selecciona del grupo que comprende mármol, creta, calcita, dolomía, caliza y sus mezclas. En una realización preferida, la fuente del carbonato de calcio molido es calcita.

35 El término “fuente” del carbonato de calcio, en el significado de la presente solicitud, se refiere al material mineral que se produce de manera natural del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender componentes que se producen de manera natural adicionales tales como carbonato de magnesio, aluminosilicato, etc.

40 Adicional o alternativamente, se proporciona un carbonato de calcio precipitado (PCC). Los polimorfos del carbonato de calcio del tipo PCC a menudo incluyen, además de las calcitas, polimorfos menos estables del tipo aragonítico, que tienen una forma cristalina ortorrómbica, acicular, y del tipo vaterítico hexagonal, que tienen una estabilidad incluso inferior a la aragonita. Las diferentes formas de PCC pueden identificarse según sus picos característicos de difracción de polvo de rayos x (XRD). La síntesis de PCC se produce lo más comúnmente mediante una reacción de precipitación sintética que incluye una etapa de puesta en contacto de dióxido de carbono con una disolución de hidróxido de calcio, proporcionándose esta última lo más frecuentemente al formarse una suspensión acuosa de óxido de calcio, también conocida como cal quemada, y cuya suspensión se conoce comúnmente como lechada de cal. Dependiendo de las condiciones de reacción, este PCC puede aparecer en diversas formas, incluyendo polimorfos tanto estables como inestables. De hecho, el PCC con frecuencia representa un material de carbonato de calcio termodinámicamente inestable. Cuando se menciona en el contexto de la presente invención, se entenderá que el PCC significa productos de carbonato de calcio sintéticos obtenidos mediante la carbonatación de una suspensión de hidróxido de calcio, comúnmente denominada en la técnica suspensión de cal o lechada de cal, cuando se deriva de partículas de óxido de calcio finamente divididas en agua.

50 El carbonato de calcio sintético preferido es carbonato de calcio precipitado que comprende formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas, o sus mezclas.

En una realización preferida, se proporciona un carbonato de calcio molido.

En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado proporcionados en la etapa b) del presente procedimiento no son un carbonato de calcio molido reaccionado en superficie y/o un carbonato de calcio precipitado reaccionado en superficie. En particular, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado proporcionados en la etapa b), en el significado de la presente invención, no se han tratado con un ácido y con dióxido de carbono antes de la etapa d) del presente procedimiento. Además, se prefiere que el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado tengan un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de desde 0,1 hasta 50 μm , preferiblemente desde 0,1 hasta 25 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 15 μm y lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 μm , medido según el método de sedimentación. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de 1,5 μm .

Las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado preferiblemente tienen un área de superficie específica de desde 0,5 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 1 m^2/g a 11 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método BET. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica de desde 3,5 m^2/g hasta 4 m^2/g . Alternativamente, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica de 1,0 m^2/g a 1,5 m^2/g . Alternativamente, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica de 10 m^2/g a 10,5 m^2/g .

En una realización preferida, las partículas de carbonato de calcio natural molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de 0,5 m^2/g a 25 m^2/g y un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} dentro del intervalo de 0,1 a 50 μm . Más preferiblemente, el área de superficie específica se encuentra dentro del intervalo de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y el valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 25 μm . Incluso más preferiblemente, el área de superficie específica se encuentra dentro del intervalo de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y el valor de mediana en peso de diámetro de partícula se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 15 μm . Lo más preferiblemente, el área de superficie específica se encuentra dentro del intervalo de 1 m^2/g a 11 m^2/g y el valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} se encuentra dentro del intervalo de 0,5 a 5 μm . Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de 3,5 m^2/g a 4 m^2/g y un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de 1,5 μm . Alternativamente, las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de 10 m^2/g a 10,5 m^2/g y un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de 0,6 μm .

En una realización especialmente preferida, se proporcionan partículas de carbonato de calcio molido que tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de 3,5 m^2/g a 4 m^2/g y un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de 1,5 μm . En otra realización especialmente preferida, se proporcionan partículas de carbonato de calcio molido que tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de 10 m^2/g a 10,5 m^2/g y un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de 0,6 μm .

En una realización preferida, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se proporcionan en la forma de un polvo.

El término "polvo", tal como se usa en el presente documento, abarca polvos minerales sólidos de por lo menos el 90% en peso de materia mineral inorgánica, basándose en el peso total del polvo, donde las partículas de polvo tienen un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de 50 μm o inferior, preferiblemente inferior a 25 μm y más preferiblemente inferior a 15 μm , lo más preferiblemente entre 0,5 μm y 5,0 μm , medido según el método de sedimentación.

Alternativa o adicionalmente, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se proporcionan en forma de suspensión.

Una "suspensión", en el significado de la presente invención, es una suspensión que comprende sólidos insolubles y agua y opcionalmente otros aditivos. Las suspensiones contienen habitualmente grandes cantidades de sólido y son más viscosas y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forman. Se acepta en la técnica que el término general "dispersión" cubre, entre otros, "suspensiones", como un tipo específico de dispersión.

Con el fin de obtener partículas de carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de las respectivas dimensiones, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado pueden someterse a un proceso de molienda antes del tratamiento con un agente hidrofobizante según la etapa d) del procedimiento de la presente invención. La etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier aparato de molienda convencional tal como un molino de molienda conocido por el experto en la técnica.

Dicha etapa de molienda puede requerir un secado del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, obteniendo de ese modo el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado en forma de un polvo.

- 5 Se entiende que el término "secado" hace referencia a partículas de carbonato de calcio molido y/o a partículas de carbonato de calcio precipitado que tienen un contenido total de humedad de superficie de menos del 0,5% en peso, preferiblemente inferior al 0,2% en peso y más preferiblemente inferior al 0,1% en peso, basándose en el peso total de las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado.

Etapa c): Proporcionar un agente hidrofobizante

- 10 Según la etapa c) del procedimiento de la presente invención, se proporciona un agente hidrofobizante seleccionado de un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono.

El ácido carboxílico alifático, en el significado de la presente invención, puede seleccionarse de uno o más ácidos carboxílicos de cadena recta, de cadena ramificada, saturados, insaturados y/o alicíclicos. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico; es decir, el ácido carboxílico alifático se caracteriza porque está presente un único grupo carboxilo. Dicho grupo carboxilo se coloca en el extremo del esqueleto de carbono.

- 15 En una realización preferida, el agente hidrofobizante se selecciona de ácidos carboxílicos no ramificados saturados; es decir, el agente hidrofobizante se selecciona, preferiblemente, del grupo de ácidos carboxílicos que consisten en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y sus mezclas.
- 20

En una realización preferida adicional, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y sus mezclas. Preferiblemente, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y sus mezclas.

- 25 En una realización especialmente preferida, el agente hidrofobizante es ácido esteárico.

En una realización preferida, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de por lo menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono. Preferiblemente, se proporciona una mezcla de dos ácidos carboxílicos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, con la condición de que un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

- 30 En una realización incluso más preferida, el ácido carboxílico alifático es de ácido, y el otro se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

- 35 Si el agente hidrofobizante según la presente invención comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, la razón molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de desde 99:1 hasta 1:99, más preferiblemente desde 50:1 hasta 1:50, incluso más preferiblemente de 25:1 a 1:25 y lo más preferiblemente desde 10:1 hasta 1:10. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la razón molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de desde 90:1 hasta 1:1, más preferiblemente desde 90:1 hasta 10:1 y lo más preferiblemente desde 90:1 hasta 50:1. En otra realización preferida, la razón molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es 1:1.

- 40 Si el agente hidrofobizante según la presente invención comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, el agente hidrofobizante comprende preferiblemente una mezcla de ácido esteárico y ácido mirístico. En una realización preferida adicional, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido palmítico. Aún en otra realización preferida, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido araquídico. Todavía en otra realización preferida, el agente hidrofobizante
- 45 comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido behénico. En una realización preferida adicional, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido lignocérico. Aún en otra realización preferida, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido octanoico.

- 50 El agente hidrofobizante se proporciona, preferiblemente, en forma de escamas del respectivo ácido carboxílico alifático. Adicional o alternativamente, el agente hidrofobizante se proporciona en un disolvente; es decir, el agente hidrofobizante se presenta en un estado disuelto. Un "estado disuelto", en el significado de la presente invención, se define como el estado en el que el agente hidrofobizante y el disolvente forman una fase homogénea.

Preferiblemente, el disolvente se selecciona de los grupos de alcohol, cetonas, ésteres de carboxilo, éteres, alcanos o compuestos de arilo. Los disolventes tienen un punto de fusión, preferiblemente, entre -90°C y 0°C. Por ejemplo, pueden elegirse etanol, acetona o tolueno.

5 En una realización preferida, el agente hidrofobizante se proporciona en estado líquido o fundido del respectivo ácido carboxílico alifático; es decir, si el ácido carboxílico alifático es un sólido a temperatura ambiente, el agente hidrofobizante se calienta hasta una temperatura tal que se obtiene la forma líquida del ácido carboxílico alifático. Preferiblemente, el agente hidrofobizante se calienta hasta una temperatura de por lo menos 50°C, preferiblemente de por lo menos 75°C, más preferiblemente de entre 50°C y 120°C y lo más preferiblemente de entre 70°C y 100°C. Por ejemplo, el agente hidrofobizante se calienta hasta una temperatura de 80°C.

10 Etapa d): Poner en contacto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante

Según la etapa d) del procedimiento de la presente invención, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se ponen en contacto con el agente hidrofobizante de la etapa c) para la obtención de un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio molido hidrofobizado.

15 En el procedimiento de la presente invención, la puesta en contacto del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante, preferiblemente, se lleva a cabo mediante el mezclado del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante. El "mezclado", en el sentido de la presente invención, puede efectuarse por cualquier proceso de mezclado convencional conocido por el experto en la técnica. Preferiblemente, el mezclado se lleva a cabo con agitación continua con el fin de poner en
20 contacto uniformemente las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado de la etapa b) con el agente hidrofobizante de la etapa c).

En una realización preferida, la puesta en contacto de la etapa d) se caracteriza porque o bien el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) o bien el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporcionan en un disolvente. Es decir, o bien el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado
25 de la etapa b) se proporcionan en forma de suspensión, o bien el agente hidrofobizante de la etapa c) se disuelve en un disolvente. Por ejemplo, si el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se proporcionan en forma de suspensión, el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en forma de escamas, o el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en estado líquido o fundido. Alternativamente, si el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en un disolvente, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se proporcionan en forma de un polvo.
30

En una realización preferida, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se proporcionan en forma de suspensión, y el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en estado fundido. En una realización preferida, se precalienta la suspensión del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado.

35 En otra realización preferida, la puesta en contacto de la etapa d) puede llevarse a cabo o bien poniendo en contacto tanto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) como el agente hidrofobizante de la etapa c) (i) en estado seco; o bien (ii) en un disolvente.

Por ejemplo, si la puesta en contacto de la etapa d) se lleva a cabo en un disolvente, entonces el agente hidrofobizante de la etapa c) tiene que disolverse dentro del disolvente, mientras que el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se proporcionan en forma de suspensión. En una realización
40 preferida, se precalienta la suspensión del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado.

Alternativamente, la puesta en contacto de la etapa d) se lleva a cabo poniendo en contacto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) y el agente hidrofobizante de la etapa c) en estado seco. Por ejemplo, la puesta en contacto de la etapa d) se caracteriza porque el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se proporcionan en forma de un polvo y el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en forma de escamas, o el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en estado líquido o fundido. En una realización preferida, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) se proporcionan en forma de un polvo, y el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporciona en estado fundido.
45

50 En una realización preferida del presente procedimiento, la puesta en contacto del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante se lleva a cabo a temperatura elevada, de modo que el agente hidrofobizante está en estado líquido o fundido.

Un estado "líquido" o "fundido", en el significado de la presente invención, se define como el estado en el que el

agente hidrofobizante es totalmente líquido; en otras palabras, está totalmente fundido. Mientras que el fenómeno de la fusión se produce a una temperatura constante con la aplicación de energía, una sustancia se califica como fundida desde el momento después de la fusión cuando comienza a elevarse la temperatura, tal como se observa en una curva que representa gráficamente la temperatura frente a la entrada de energía obtenida por medio de calorimetría de barrido dinámico, DSC (DIN 51005: 1983-11).

Preferiblemente, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 50°C, preferiblemente por lo menos 75°C, más preferiblemente entre 50°C y 120°C y lo más preferiblemente entre 70°C y 100°C. En una realización preferida, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de 80°C. En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura constante.

Por ejemplo, si se usa ácido esteárico como agente hidrofobizante, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 70°C y más preferiblemente a una temperatura de 80°C. Si se usa ácido octanoico o ácido mirístico como agente hidrofobizante, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 55°C y más preferiblemente a una temperatura de 65°C. Si se usa ácido palmítico como agente hidrofobizante, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 65°C y más preferiblemente a una temperatura de 75°C. Si se usa ácido araquídico como agente hidrofobizante, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 75°C y más preferiblemente a una temperatura de 85°C. Si se usa ácido behénico como agente hidrofobizante, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 80°C y más preferiblemente a una temperatura de 90°C. Si se usa ácido lignocérico como agente hidrofobizante, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se ponen en contacto con el agente hidrofobizante a una temperatura de por lo menos 85°C y más preferiblemente a una temperatura de 95°C.

En una realización preferida, el carbonato de calcio molido hidrofobizado se prepara poniendo en contacto el carbonato de calcio molido con ácido esteárico a una temperatura de 80°C.

En otra realización preferida, el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado se prepara poniendo en contacto el carbonato de calcio precipitado con ácido esteárico a una temperatura de 80°C.

En una realización preferida adicional, el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se precalientan; es decir, el polvo o la suspensión de carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se agita durante un período de tiempo suficiente a una temperatura elevada con el fin de garantizar una distribución uniforme de calor dentro de las partículas o dentro de la suspensión.

Preferiblemente, el precalentamiento de las partículas de carbonato de calcio molido y/o de las partículas de carbonato de calcio precipitado se lleva a cabo con agitación continua a temperatura elevada. En una realización preferida, el precalentamiento del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se lleva a cabo con agitación continua a una temperatura constante de por lo menos 50°C, preferiblemente de por lo menos 75°C, más preferiblemente de entre 50°C y 120°C y lo más preferiblemente de entre 70°C y 100°C. En una realización preferida adicional, el precalentamiento del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se lleva a cabo con agitación continua a una temperatura constante de 80°C.

En el caso de precalentar el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, el precalentamiento, preferiblemente, se lleva a cabo durante un período de tiempo de por lo menos 30 s, más preferiblemente de por lo menos 90 s y lo más preferiblemente de por lo menos 120 s. En una realización preferida, el precalentamiento se lleva a cabo durante un período de tiempo de entre 1 min. y 5 min., preferiblemente entre 1 min. y 4 min. y lo más preferiblemente entre 2 min. y 3 min., por ejemplo, durante 2,5 min. Por ejemplo, el precalentamiento del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado se lleva a cabo con agitación continua a una temperatura constante de 80°C, durante un período de tiempo de 2,5 min.

Tras haberse añadido el agente hidrofobizante al carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado, la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado, preferiblemente, se pone en contacto mediante mezclado durante un período de tiempo suficiente a temperatura elevada con el fin de garantizar una distribución uniforme de agente hidrofobizante sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado. En una realización preferida, la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado se mezcla a una temperatura de por lo menos 50°C, preferiblemente de por lo menos 75°C, más preferiblemente de entre 50°C y 120°C y lo más preferiblemente de entre 70°C y 100°C. Por ejemplo, la combinación de agente

hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado se mezcla a una temperatura de 80°C.

5 El mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a elevada temperatura, preferiblemente, se lleva a cabo durante un período de tiempo de por lo menos 1 min., más preferiblemente de por lo menos 2 min. y lo más preferiblemente de por lo menos 4 min.

10 El mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a elevada temperatura se lleva a cabo en uno o más intervalos. El término "un intervalo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un mezclado continuo de la combinación a elevada temperatura durante un período de tiempo definido. El término "más intervalos" se refiere a un mezclado discontinuo de la combinación a elevada temperatura, durante un período definido de tiempo en el que se interrumpe el mezclado por lo menos una vez.

15 En una realización preferida, el mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a elevada temperatura se lleva a cabo en un intervalo. Por ejemplo, la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado se mezcla de manera continua durante un período de tiempo de entre 1 min. y 10 min., preferiblemente entre 2 min. y 8 min. y lo más preferiblemente entre 4 min. y 6 min.; por ejemplo, durante 5 min. Por ejemplo, la puesta en contacto de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado se lleva a cabo con mezclado continuo a una temperatura de 80°C, durante un período de tiempo de 5 min.

20 En el caso de que el mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a elevada temperatura se lleve a cabo en más de un intervalo, el mezclado, preferiblemente, se lleva a cabo en dos intervalos. En una realización preferida, el mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a temperatura elevada se lleva a cabo en dos intervalos iguales; es decir, los intervalos son de un tiempo aproximadamente igual. Por ejemplo, el mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a temperatura elevada se caracteriza porque cada intervalo tiene una duración igual de entre 1 min. y 5 min., preferiblemente entre 1 min. y 4 min. y lo más preferiblemente entre 2 min. y 3 min., por ejemplo, 2,5 min.

30 En otra realización preferida, el mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido a temperatura elevada se lleva a cabo en dos intervalos desiguales; es decir, los intervalos son desiguales en tiempo. Por ejemplo, el mezclado de la combinación de agente hidrofobizante y carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado a temperatura elevada se caracteriza porque cada intervalo tiene una duración de entre 1 min. y 5 min., preferiblemente entre 1 min. y 4 min. y lo más preferiblemente entre 2 min. y 3 min.

El grado de hidrofobización (X) puede ajustarse por el porcentaje de área de superficie específica disponible cubierta por un revestimiento que consiste en el agente hidrofobizante y sus productos de reacción. El grado de hidrofobización (X) puede calcularse con la siguiente Ec. 1:

35
$$X = \delta m_{\text{Exp}} / (M_{\text{FA}} * A_{\text{s}} * n_{\text{A}}) \quad [1]$$

en la que:

X: grado de hidrofobización;

δm_{Exp} : pérdida de masa experimental en TGA entre 150°C y 400°C;

M_{FA} : masa molecular del ácido carboxílico;

40 A_{s} : área de superficie específica de la partícula de carbonato de calcio molido y/o de la partícula de carbonato de calcio precipitado;

n_{A} : moléculas de ácido carboxílico necesarias para cubrir 1 m² de la partícula de carbonato de calcio molido y/o del carbonato de calcio precipitado. Habitualmente, 6 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ para ácidos carboxílicos.

45 Preferiblemente, el grado de hidrofobización se ajusta a un valor que todavía permite la formación de una suspensión de las partículas de carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, en el medio acuoso que va a tratarse, con un grado razonable de agitación. La flotación del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado sobre la superficie del agua, incluso con un grado razonable de agitación, debe evitarse.

5 El término “productos de reacción”, en el significado de la presente invención, se refiere a los productos obtenidos normalmente mediante la puesta en contacto de un carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado con un agente hidrofobizante seleccionado de un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono. Dichos productos de reacción se forman, preferiblemente, entre el agente hidrofobizante aplicado y las moléculas ubicadas en la superficie del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado.

10 En particular, menos del 20% del área de superficie específica de las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado obtenidos en la etapa d) está cubierto por un revestimiento que consiste en el agente hidrofobizante y sus productos de reacción. En una realización preferida, entre el 10% y el 19% del área de superficie específica de las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado obtenidas en la etapa d) está cubierto por un revestimiento que consiste en el agente hidrofobizante y sus productos de reacción, preferiblemente, entre el 13% y el 17% del área de superficie específica. Por ejemplo, el 15% del área de superficie específica de las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado está cubierto por un revestimiento que consiste en el agente hidrofobizante y sus productos de reacción. En una realización especialmente preferida, el 15% del área de superficie específica de las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado está cubierto por un revestimiento que consiste en ácido esteárico y sus productos de reacción.

El carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenido de este modo pueden implementarse convenientemente en la etapa e) del procedimiento de la presente solicitud para la reducción de la pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel.

20 Etapa e): Poner en contacto el medio acuoso con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado

Según la etapa e) del procedimiento de la presente invención, el medio acuoso que contiene pez proporcionado en la etapa a) se pone en contacto con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d).

25 En el procedimiento de la presente invención, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado pueden ponerse en contacto con el medio acuoso que contiene pez por cualquier medio de alimentación convencional conocido por el experto en la técnica.

30 El carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado pueden agregarse al medio acuoso que va a tratarse en cualquier forma apropiada, por ejemplo, en forma de gránulos o de un polvo, o en forma de una torta. Preferiblemente, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado están en forma de polvo y/o en forma de gránulos. En una realización preferida, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado están en forma de polvo, antes de ponerse en contacto con el medio acuoso que va a tratarse. Alternativamente, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado pueden agregarse al medio acuoso que va a purificarse como una suspensión acuosa, por ejemplo, en forma de suspensión.

35 Una “suspensión”, en el significado de la presente invención, comprende sólidos insolubles, es decir, carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y agua y, opcionalmente, otros aditivos. Las suspensiones contienen habitualmente grandes cantidades de sólidos, y son más viscosas y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forman. Se acepta en la técnica que el término general “dispersión” cubre, entre otros, “suspensiones” como un tipo específico de dispersión.

40 En un procedimiento preferido de la presente invención, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado se suspenden en agua antes de ponerse en contacto con el medio acuoso que va a tratarse. Preferiblemente, dicha suspensión tiene un contenido de carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado dentro del intervalo del 1% en peso al 80% en peso, más preferiblemente del 3% en peso al 60% en peso e incluso más preferiblemente del 5% en peso al 40% en peso, basándose en el peso de la suspensión.

El carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado pueden mantenerse en suspensión, opcionalmente estabilizados adicionalmente por un dispersante. Pueden usarse dispersantes convencionales conocidos por el experto en la técnica. Un dispersante preferido es poli(ácido acrílico).

50 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 molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, discurriendo el medio acuoso a través de dicha fase inmóvil. En una realización alternativa, el medio acuoso que va a purificarse se hace pasar a través de un filtro permeable que comprende el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y opcionalmente talco,

y que es capaz de retener, mediante exclusión por tamaño, las impurezas sobre la superficie del filtro a medida que se hace pasar el líquido a su través por gravedad y/o a vacío y/o a presión. Este proceso se denomina "filtración superficial".

5 En otra técnica preferida conocida como filtración de profundidad, un adyuvante de filtración, que comprende varios pasajes sinuosos de diversos diámetros y configuraciones, retiene impurezas por medio de fuerzas moleculares y/o eléctricas que adsorben las impurezas sobre el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado presente dentro de dichos pasajes, y/o por medio de exclusión por tamaño, reteniendo las partículas de impurezas si son demasiado grandes para que pasen a través de todo el grosor de la capa de filtro.

10 Preferiblemente, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado se suspenden en el medio acuoso que contiene pez, por ejemplo, por medio de agitación. La cantidad de carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado depende del tipo de pez o de la especie de pez que va a adsorberse. Preferiblemente, se agrega una cantidad del 0,05 - 25% en peso, más preferiblemente del 0,25 - 10% en peso y lo más preferiblemente del 0,5-2% en peso, basándose en el peso en el horno (100°C) de fibras secas. Alternativamente, la cantidad de carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o
15 carbonato de calcio precipitado hidrofobizado que va a utilizarse para el tratamiento del medio acuoso es del 0,05 al 20% en peso, más preferiblemente, del 0,5 al 10% en peso e incluso más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, basándose en el peso total del medio acuoso que va a tratarse.

20 En una realización preferida, el pH del medio acuoso que contiene pez se ajusta a un valor mayor de 6,0, más preferiblemente, mayor de 6,5 e incluso más preferiblemente mayor de 7,0, antes de la adición del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado.

En una realización preferida, se agrega talco al medio acuoso que contiene pez además del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado.

25 Los talcos que son útiles en la presente invención son cualquier talco comercial, por ejemplo, talcos de Sotkamo (Finlandia), Three Springs (Australia), Haicheng (China), de los Alpes (Alemania), Florencia (Italia), Tirol (Austria), Shetland (Escocia), Transvaal (Sudáfrica), los Apalaches, California, Vermont y Texas (EE.UU.).

Dependiendo del origen del talco grueso, puede haber varias impurezas contenidas en el mismo, tales como clorita, dolomía y magnesita, anfíbol, biotita, olivino, piroxeno, cuarzo y serpentina.

Se prefieren para el uso en la presente invención talcos que tienen un contenido de talco puro de > 90% en peso, por ejemplo, > 95% en peso o > 97% en peso y hasta > 100% en peso.

30 Las partículas de talco empleadas en la presente invención pueden tener un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} , medido según el método de sedimentación, en el intervalo de 0,1 a 50 μm , por ejemplo de 0,2 a 40 μm , preferiblemente de 0,3 a 30 μm , más preferiblemente de 0,4 a 20 μm , en particular de 0,5 a 10 μm , por ejemplo 1, 4 ó 7 μm .

35 El área de superficie específica del talco puede ser de entre 3 y 100 m^2/g , preferiblemente entre 7 m^2/g y 80 m^2/g , más preferiblemente entre 9 m^2/g y 60 m^2/g , por ejemplo 51 m^2/g , especialmente entre 10 y 50 m^2/g , por ejemplo 30 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método BET.

El talco puede usarse en forma de polvo. Como alternativa, puede mantenerse en suspensión, opcionalmente estabilizado adicionalmente por un dispersante. Pueden emplearse dispersantes convencionales conocidos por el experto en la técnica. El dispersante puede ser aniónico o catiónico.

40 Preferiblemente, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y el talco se mezclan, preferiblemente, en forma de polvo, antes de ponerse en contacto con el medio acuoso que contiene pez que va a tratarse. La combinación puede llevarse a cabo por cualquier medio convencional conocido por el experto en la técnica.

45 Alternativamente, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado y el talco pueden agregarse al medio acuoso que contiene pez en etapas separadas.

50 Preferiblemente, el talco se suspende junto con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado en el medio acuoso que contiene pez, por ejemplo, por medio de agitación. La cantidad de talco depende del tipo de pez o de la especie de contaminante que va a adsorberse. Preferiblemente, se agrega una cantidad del 0,05 - 25% en peso, más preferiblemente del 0,25 - 10% en peso y lo más preferiblemente del 0,5 - 2% en peso, basándose en el peso en el horno (100°C) de fibras secas. Alternativamente, la cantidad de talco que va a utilizarse para el tratamiento de agua es del 0,05 al 20% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 10%

en peso e incluso más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, basándose en el peso total del medio acuoso que contiene pez que va a tratarse.

5 Después de completarse la adsorción, los materiales compuestos de carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, pez y opcionalmente talco pueden separarse del medio acuoso por medios de separación convencionales conocidos por el experto, tales como sedimentación y filtración.

10 El medio acuoso obtenido en la etapa e) del presente procedimiento contiene una cantidad de pez que es inferior a la cantidad de pez contenida en un medio acuoso correspondiente obtenido por el mismo procedimiento, aunque sin ponerlo en contacto con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado. En una realización preferida, el medio acuoso obtenido en la etapa e) del presente procedimiento contiene una cantidad de pez coloidal que es inferior a la cantidad de pez contenida en un medio acuoso correspondiente obtenido por el mismo procedimiento, aunque sin ponerlo en contacto con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado.

15 Preferiblemente, el medio acuoso obtenido en la etapa e) contiene una cantidad de pez reducida en por lo menos el 20% en peso, más preferiblemente por lo menos el 50% en peso, más preferiblemente por lo menos el 75% en peso, en comparación con el medio acuoso que contiene pez proporcionado en la etapa a).

20 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un material compuesto que comprende el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, pez y opcionalmente talco. Con respecto a la definición del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, la pez, el talco y sus realizaciones preferidas, se hace referencia a las afirmaciones proporcionadas anteriormente cuando se comentaron las etapas de procedimiento a), b), c), d) y e).

25 Se ha demostrado que el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado de la presente invención adsorben fácilmente las especies de pez en el entorno de fabricación de papel. En particular, los medios acuosos obtenidos por el procedimiento de la presente invención se caracterizan porque contienen una cantidad considerablemente reducida de pez o especies de pez, tales como pez coloidal. Los papeles fabricados a partir de estos medios acuosos se caracterizan porque se crean menos puntos en el producto final. Como otra ventaja, el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado reducen la tendencia a formar depósitos sobre el equipo de fabricación de papel.

30 En vista de los muy buenos resultados del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado en la reducción de la pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel tal como se definió anteriormente, un aspecto adicional de la presente invención es el uso de los mismos en un medio acuoso para la reducción de la cantidad de pez contenida en el mismo. Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado caracterizado porque entre el 10% y el 19% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o del carbonato de calcio precipitado está cubierto por un revestimiento que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono, y sus productos de reacción. Con respecto a la definición del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado y sus realizaciones preferidas, se hace referencia a las afirmaciones proporcionadas anteriormente cuando se comentaron las etapas de procedimiento b), c), d) y e).

40 Las siguientes figuras, ejemplos y ensayos ilustrarán la presente invención, pero no pretenden restringir la invención a las realizaciones mostradas a modo de ejemplo. Los ejemplos mostrados a continuación muestran la eficacia del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado para la reducción de la pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o de fabricación de papel según la presente invención.

Descripción de las figuras

45 Figura 1: ilustra la turbiedad normalizada después del tratamiento mineral del filtrado de TMP; el 100% corresponde a 349 NTU.

Figura 2: ilustra la demanda de oxígeno química (COD) normalizada después del tratamiento mineral del filtrado de TMP; el 100% corresponde a 3644 mg de O₂/dm³.

50 Figura 3: ilustra el análisis termogravimétrico del mineral después de la adsorción. La fracción en peso perdida se registró entre 200 y 1000°C, y se corrige con la pérdida de peso del correspondiente polvo mineral.

Figura 4: ilustra los valores de demanda de oxígeno química (COD) normalizados, la gravimetría y la turbiedad de un filtrado de TMP después de un experimento de adsorción con los polvos minerales contra la cobertura de superficie

de los polvos minerales con ácido esteárico.

Figura 5: ilustra el análisis termogravimétrico de la fase mineral después de los experimentos de adsorción contra la cobertura de superficie de los polvos minerales con ácido esteárico. Se resta la pérdida de peso de los polvos minerales iniciales (antes de la adición al filtrado de TMP) (pérdida neta).

- 5 Figura 6: ilustra la hidrofobicidad de los polvos minerales evaluados con su intervalo de cobertura de ácido esteárico X_{SA} , que incluye también la muestra de talco de alta área de superficie (HSA). Cuanto mayor es el área del lado derecho de la línea, mayor es la hidrofobicidad. El área sombreada refleja la situación para el talco.

Figura 7: ilustra la isoterma de adsorción basándose en datos de turbiedad para OMC-1 no tratado, carbonato de calcio molido (GCC) tratado (15% de cobertura de superficie) y HSA-talco.

- 10 Figura 8: ilustra el contenido de extractos de éter de petróleo del filtrado de TMP 4 antes y después de la adsorción. Los extractos se dividen en los grupos: ácidos grasos, ácidos de resina, lignanos, esteroides, ésteres esterilizados, triglicéridos y una fracción desconocida.

Figura 9: ilustra la composición relativa de los grupos de extractos en el filtrado de TMP antes y después de la adsorción.

- 15 Figura 10: ilustra el contenido de hidrato de carbono, soluble en ácido e insoluble en ácido en los filtrados de TMP antes y después de la adsorción.

Ejemplos

A. Materiales y métodos.

1. Pulpa que contiene pez

- 20 Se proporcionan cuatro ensayos separados que utilizan TMP no blanqueada que consistía en el 70% de píceas, estando compuesto el resto de abeto y una pequeña parte de pino. Se recogieron estas muestras de TMP en un molino de papel en Suiza. El molino utiliza un 100% de agua dulce en su planta de TMP. Se tomó la pulpa húmeda nueva del "aceptor" del tamiz a una temperatura de 90°C, antes de la etapa de blanqueo. Se dejó enfriar la TMP durante la noche hasta temperatura ambiente (t. a.). Se filtró la TMP a través de un filtro de 2 µm de tamaño de poro
25 (papel de filtro, circular 602 EH). Se comprobó el filtrado bajo un microscopio óptico (Olympus AX-70) para determinar la ausencia de fibras y fibrillas. Se efectuaron los experimentos de adsorción inmediatamente después de la filtración. El pH de los filtrados estaba habitualmente entre 6,0 y 7,0. Se ajustó con hidróxido de sodio 0,1 M a pH 7,0-7,5. Se efectuó una valoración de pH de la movilidad electroforética con el fin de cuantificar la estabilidad coloidal de las gotas de resina de madera. Se efectuó esta valoración en un aparato Malvern Zetasizer NS usando disoluciones de ácido clorhídrico 0,1 M e hidróxido de sodio 0,1 M. Además, se determinó la carga electroquímica total mediante la valoración del filtrado de TMP con poli-DADMAC [poli-(cloruro de alildimetil-amonio)] 0,0025 M, usando un detector de corriente de flujo (SCD) de Müttek (PDC-03). Además, se cuantificó el contenido iónico mediante cromatografía iónica en un cromatógrafo iónico Dionex DX 120.

- 35 Después de ajustar el pH, se distribuyó el filtrado de TMP en botellas de vidrio que contenían cada una 200 cm³ del filtrado de TMP. Se agregó la cantidad y el tipo deseados de mineral o bien como un polvo o bien dispersado en agua. En la mayoría de los casos, la dosificación de mineral fue de 10 g/dm³, y en el caso de la isoterma se varió la dosificación mineral entre 2,5 y 50,0 g/dm³. Para todas las muestras en una fila de ensayo se agregó la misma cantidad de agua (habitualmente, 18 cm³). Se equiparon las botellas con una barra agitadora magnética, se cerraron con una tapa hermética y se agitaron en un agitador magnético durante 2 horas. Tras este tiempo, se extrajo la barra agitadora magnética y se centrifugaron las mezclas experimentales (Jouan C 312, de IG Instruments) durante 15 minutos a 2600 g. Se recogieron dos fases; una fase líquida superior y una fase que contenía mineral de sedimento inferior. La centrifugación del filtrado de TMP no tratado no mostró ningún sedimento. Sin embargo, la sedimentación de las dispersiones de mineral puro mostró, en algunos casos, burbujas de aire con partículas minerales atrapadas.

- 45 Se analizó la fase líquida superior para determinar la turbiedad por medio de una sonda de turbiedad NOVASINA 155 modelo NTM-S. Se midió el tamaño de partícula mediante espectroscopia de correlación fotónica en un aparato Malvern Zetasizer NS, sin ningún tratamiento adicional o dilución. Se midió la demanda de oxígeno química (COD) usando un aparato Lange CSB LCK 014, que cubría un intervalo de 1000-10.000 mg/dm³ con una cubeta LASA 1/Plus. Se secaron 100 cm³ de la fase líquida en un vaso de precipitados de aluminio a 90°C durante 12 horas y se pesó el residuo para proporcionar un resultado para el residuo gravimétrico.

- 50 Se resumen las propiedades de las cuatro muestras de TMP en la siguiente tabla 1. Los intervalos presentados se basan en la desviación estándar de tres experimentos independientes.

Tabla 1

	Filtrado de TMP 1	Filtrado de TMP 2	Filtrado de TMP 3	Filtrado de TMP 4
Turbiedad [NTU] ^[1]	349 ± 1	358 ± 1	393 ± 8	497
Demanda de oxígeno química [mg/dm ³]	3644 ± 21	3944 ± 27	3140 ± 49	4350 ± 40
Gravimetría [g/dm ³]	3,11 ± 0,0005	3,43 ± 0,005	2,84 ± 0,014	3,57
Carga electroquímica (SCD) [μEq/g]	-2,3	-1,3	-1,1	-0,3
pH	7,0	7,0	7,0	7,2
Conductividad [μS/cm]	926	1500	1140	1200
Na ⁺ [mM]	9,5	12,9	9,1	9,2
K ⁺ [mM]	1,1	1,1	1,0	1,2
Ca ²⁺ [mM]	1,4	0,9	0,8	1,4
Mg ²⁺ [mM]	0,2	0,2	0,2	0,3
Cl ⁻ [mM]	n.d.	0,7	0,5	0,7
SO ₄ ²⁻ [mM]	n.d.	0,4	0,4	0,4

[1] NTU = unidad de turbiedad nefelométrica.

5 En un sistema de ensayo, se analizó además la fase líquida superior para determinar el contenido de extractos de madera y el contenido de hidratos de carbono. Se determinó el contenido de extractos de madera mediante la extracción del filtrado de TMP con petróleo (Saltsman *et al.*, 1959, Estimation of tall oil in sulphate black liquor, Tappi, 42 (11), 873). Se realizó el análisis de GC-FID para la determinación de grupo en los extractos de madera según el método de Örsa y Holmbom (Örsa *et al.*, 1994, A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents; *J. Pulp. Pap. Sci.*, 20 (12), 361). Se hidrolizaron las muestras con ácido sulfúrico a 121°C en un autoclave según la norma SCAN-CM 71: 09. Se cuantificaron los monosacáridos solubilizados usando un cromatógrafo iónico acoplado a un detector amperométrico pulsado (IC-PAD). Se determinó el residuo insoluble en ácido de manera gravimétrica y se midió el residuo soluble en ácido (lignina) con espectrofotometría de UV a 205 nm y se cuantificó usando un coeficiente de absorción de 110 dm³/(gcm).

15 Se analizó la fase que contenía mineral sedimentado inferior mediante análisis termogravimétrico (TGA) en el aparato Mettler Toledo TGA/STDA 851^e. Se calentaron las muestras desde 20°C hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Se registró la pérdida de peso entre 200°C y 1000°C.

2. Minerales

20 Se sometieron a prueba diversos polvos minerales en este estudio. Por una parte, se usaron dos grados de talco finlandés como referencias. Uno es talco disponible comercialmente, Finntalc P05 de Mondo Minerals, y el otro grado de talco se deriva de Finntalc P05 con posterior trituración y delaminación para generar fineza, alta razón de aspecto y área de superficie específica mejorada. El Finntalc P05 se marcará como talco LSA (baja área de superficie), y la calidad delaminada se marcará como talco de alta área de superficie (HSA). Las áreas de superficie específicas y los tamaños de partícula de los diversos polvos minerales se notifican en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Nombre	Abrev.	Tipo	Área de superficie específica [m ² /g]	$d_{50}/\mu\text{m}$ (Sedigraph 5120)	Movilidad electroforética/x 10 ⁻⁸ m ² /(Vs)
Finntalc P05	LSA-talco	Talco	8,7	2,4	-3,4
Finntalc delaminado	P05 HSA-talco	Talco	45,0	0,8	-3,9
Omyacarb 10	OMC-10	Carbonato de calcio	1,3	n. d.	n. d.
Omyacarb 1	OMC-1	Carbonato de calcio	3,9	1,5	-1,7
Omyacarb 1 triturado	HSA-GCC	Carbonato de calcio	10,2	0,6	n. d.

Se determinan el área de superficie específica, el tamaño de partícula (d_{50}) y la movilidad electroforética en una disolución de NaCl 0,01 M como medio para la suspensión de los minerales investigados.

- 5 Por otra parte, se sometieron a prueba diversos grados de carbonato de calcio molido. Uno está disponible comercialmente como Omyacarb 10 (OMC-10); otro como Omyacarb 1 (OMC-1) y se produjo una tercera calidad a partir de OMC-1 por medio de molienda libre de agentes químicos con el fin de obtener un carbonato de calcio molido de alta área de superficie (HSA-GCC) en comparación con OMC-1 y OMC-10, que son ambos carbonatos de calcio molidos de baja área de superficie. Las muestras de carbonato de calcio molido se suministraron por Omya, y su origen era de Avenza, Italia.

10 Se midió el área de superficie específica mediante la adsorción de nitrógeno en un instrumento Micromeritics Tristar basándose en el modelo de adsorción BET según la norma ISO 9277 usando nitrógeno, tras el acondicionamiento de la muestra mediante calentamiento a 250°C durante un período de 30 minutos. Antes de dichas mediciones, se filtra la muestra dentro de un embudo Büchner, se enjuaga con agua desionizada y se seca durante la noche a de 90°C a 100°C en un horno. Posteriormente, se muele la torta seca concienzudamente en un mortero, y se coloca el polvo resultante en un equilibrio de humedad a 130°C hasta alcanzar un peso constante.

15 Se midió la mediana en peso de diámetro de partícula hidrodinámico esférico equivalente (d_{50}) bajo sedimentación con un instrumento Micromeritics Sedigraph 5120. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. El método y el instrumento los conoce el experto en la técnica y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se lleva a cabo la medición en una disolución acuosa de Na₄P₂O₇ al 0,1% en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y supersónico.

3. Tratamiento con ácido esteárico

25 El ácido esteárico era un grado de alta pureza de Sigma Aldrich. Con el polvo de GCC se llenó la mezcladora MTI (tipo M3/1.5), que se calentó hasta 80°C. Se agitó el polvo durante un período de 2,5 min. a 3000 r. p. m. Se agregó el ácido esteárico al polvo precalentado. Se calculó la cantidad de ácido esteárico según la Ec. 1 tal como se definió anteriormente para derivar un producto con un factor de cobertura definido. Se mezcló la combinación de nuevo durante 2,5 min. a 3000 r. p. m. Se abrió la mezcladora, se mezcló el polvo manualmente para garantizar una distribución uniforme en la mezcladora y se cerró de nuevo durante otros 2,5 minutos de tiempo de mezclado a 3000 r. p. m. Durante todo el procedimiento, se mantuvo la temperatura de la mezcladora a 80°C.

30 Para el cálculo de la cobertura de superficie, se usó la Ec. 2 en la que m_{SA} es la masa de ácido esteárico (SA) que debe agregarse para tratar 1 g de calcita con una fracción de cobertura de superficie por ácido esteárico X_{SA} . Esta cobertura se calcula con el área de superficie específica del mineral σ_M obtenida mediante adsorción de nitrógeno, el peso molecular de ácido esteárico $M_{W_{SA}}$, la constante de Avogadro N_A y el área de superficie cubierta por una molécula de ácido esteárico A_{SA} que es de 0,26 nm².

$$m_{SA} = \frac{\sigma_M \cdot M_{wSA} \cdot X_{SA}}{A_{SA} \cdot N_A} \quad [2]$$

4. Ensayo de humectación semicuantitativo.

Se prepararon mezclas de agua y etanol en razones en volumen de 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 y 0:100. Se colocaron 50 cm³ de cada una de estas mezclas en un vaso de precipitados de 100 cm³. Se pusieron cuidadosamente aproximadamente 0,5-1,0 g del polvo en cuestión sobre la parte superior del líquido. Se cuantificó el comportamiento de humectación mediante el tiempo necesario para que se humedeciese el polvo, según el siguiente criterio:

0 → humectación inmediata del polvo (se hunde en el plazo de 30 segundos).

0,25 → en el plazo de 5 minutos se humedece todo el polvo.

10 0,5 → después de 5 minutos se humedece más del 50% del polvo.

0,75 → después de 5 minutos se humedece menos del 25% del polvo.

1 → el polvo no se humedece en el plazo de 5 minutos.

B. Resultados.

1. Cobertura de superficie con ácido esteárico y capacidad de adsorción de pez

15 Para la determinación del grado de cobertura de superficie con ácido esteárico y su capacidad de adsorción de pez, se trataron varias muestras, concretamente OMC-10, OMC-1 y HSA-GCC, con ácido esteárico al 30% y al 60% (basándose en el área de superficie) y se estudiaron para examinar la influencia del grado de tratamiento con ácido esteárico y el área de superficie. Por motivos de comparación, se sometieron a prueba también carbonato de calcio molido no tratado y talco LSA.

20 El filtrado de TMP utilizado fue la muestra 1 (muestra tomada en noviembre de 2009), que se analizó tal como se describió anteriormente en la tabla 1. Se halló que la movilidad electroforética de las partículas en el filtrado de TMP 1 era de $-0,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$. La EM permaneció constante dentro del intervalo de pH relevante de 7-8.

25 Se halló que los productos de carbonato de calcio molido con un 60% de la superficie cubierta con ácido esteárico no podían humedecerse por el filtrado de TMP, conduciendo a espuma y a fases no definidas tras la centrifugación. Por tanto, no se obtuvieron resultados para estos productos. Incluso con las muestras tratadas en superficie al 30%, la humectación era un problema. De manera interesante, la humectación mejoró durante los experimentos, lo que sugiere por tanto la adsorción de compuestos tensioactivos desde el filtrado de TMP.

30 La turbiedad del filtrado de TMP se redujo claramente como resultado de la adición de mineral (véase la figura 1). Un área de superficie específica (SSA) aumentada mejoró adicionalmente la eficacia de eliminación para el material coloidal. En el caso del carbonato de calcio molido cubierto en superficie al 30%, se redujo la turbiedad hasta el 77% del valor original de 349 NTU con el OMC-10; hasta 41% con el OMC-1 y hasta el 21% con el HSA-GCC. El tratamiento con ácido esteárico aumentó la eficacia de la adsorción de pez coloidal. Tanto los productos de carbonato de calcio molido tratados en superficie como los no tratados en superficie redujeron la turbiedad incluso más eficazmente que el talco LSA, que sólo proporcionó una reducción del 50%. Sin embargo, la eficacia observada puede estar provocada también por un proceso de aglomeración de las gotas de resina de madera. El tamaño de partícula anterior y posterior a la adsorción en la fase líquida, de hecho, disminuyó ligeramente.

40 Debido a que el análisis de tamaño en la fase líquida no incluyó aglomerados que se asentaron durante la centrifugación, también es importante considerar otros análisis como COD (véase la figura 2) o TGA (véase la figura 3). El análisis de COD mostró una tendencia ligeramente diferente. Por otra parte, los valores para el OMC-10 al igual que tanto el HSA-GCC tratado con ácido graso como el HSA-GCC no tratado no mostraron valores significativamente diferentes. La única diferencia se observó para el OMC-1 para el cual, opuestamente a la turbiedad, se observó que el carbonato de calcio molido no tratado era más eficaz. Una posible explicación para estas observaciones contrarias puede ser que las diferentes especies se adsorben sobre polvos de carbonato de calcio molido tratados y no tratados. En el caso de polvos de carbonato de calcio molido tratados, los compuestos adsorbibles contribuyen más bien a la turbiedad y son por tanto de naturaleza coloidal, y en el caso del polvo de carbonato de calcio molido no tratado la especie adsorbible es más bien de naturaleza disuelta, contribuyendo de

manera preferente a COD en lugar de a la turbiedad. Además, el polvo de talco muestra eficacia muy similar a los polvos de carbonato de calcio molido. El análisis de la fase mineral tras el experimento de adsorción confirmó de nuevo el análisis de turbiedad. La cantidad adsorbida sobre la superficie mineral aumentó con el área de superficie específica. El carbonato de calcio molido parcialmente hidrofobizado adsorbió ligeramente más material que el carbonato de calcio molido nativo, es decir, carbonato de calcio molido no hidrofobizado y no tratado en superficie. Tanto el carbonato de calcio molido hidrofobizado como el nativo adsorbieron más material que el talco.

Además, se ha hallado que el tratamiento con carbonato de calcio molido aumentó claramente el pH desde 7,0 hasta 7,8. Además la conductividad aumentó desde 926 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta 980 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Es crucial en los circuitos de agua de los molinos de papel la concentración iónica de calcio. Los iones calcio pueden ser uno de los principales contribuyentes a la aglomeración de pez. La concentración aumentó desde 1,45 mM hasta 1,90 mM. La adición de talco no tuvo ningún efecto sobre la concentración iónica de calcio.

Por consiguiente, el tratamiento de la superficie del carbonato de calcio molido con ácido esteárico es beneficioso para la adsorción de pez, pero demasiado tratamiento de superficie con ácido esteárico puede causar problemas de humectación.

2. El grado de cobertura de superficie con ácido esteárico

Se intentó optimizar la cantidad de tratamiento de superficie con ácido esteárico entre el 0 y el 30% de cobertura de superficie X_{SA} . Se usó OMC-1 para esta optimización. De nuevo, se utilizó el filtrado de TMP 1. La movilidad electroforética (EM) de las partículas en el filtrado de TMP original fue de $-0,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$ y no se observó ningún cambio drástico de la EM dentro del intervalo de pH relevante (7-8) para este estudio.

Ya durante el ensayo se observó que con una cobertura de superficie superior con ácido esteárico, la inmersión del polvo en el filtrado de TMP era más difícil y, en consecuencia, se formó una capa espumosa. Esta fase no definida afectó claramente a la medición de turbiedad (véase la figura 4). Se obtuvo un óptimo en la reducción de la turbiedad a un 15% de cobertura de superficie. A partir de las mediciones de COD y gravimetría, no podía distinguirse entre los diferentes grados de tratamiento. La medición de termogravimetría (véase la figura 5) también mostró que la dosificación óptima era de aproximadamente el 15%. Finalmente, el ensayo de hidrofobicidad semicuantitativo (véase la figura 6) mostró que la muestra con aproximadamente un 15% de cobertura de superficie tenía una hidrofobicidad comparable a la del talco.

3. Isoterma de adsorción

Para estudios adicionales, se usó el producto OMC-1, con un área de superficie específica de 3,9 m^2/g y una cobertura de superficie con ácido esteárico de aproximadamente el 15%.

Con el fin de cuantificar el efecto del tratamiento con ácido esteárico, se registraron las isotermas de adsorción para un OMC-1 no tratado y un OMC-1 con aproximadamente un 15% de cobertura de superficie con ácido esteárico. A modo de comparación, se incluyó también el talco de alta área de superficie (talco HSA). Se registró la isoterma a 24°C. Para este trabajo, se usó el filtrado de TMP 3 que proporcionaba una movilidad electroforética de las partículas de $-0,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$. Dentro del intervalo de pH relevante de 7-8, la EM sólo cambió ligeramente. Los análisis del filtrado de TMP antes de los experimentos de adsorción se muestran en la tabla 1 anterior.

Una isoterma de adsorción presenta la carga en la fase mineral en equilibrio ($\Gamma_{\text{eq}}^{\text{turb}}$) frente a la concentración de equilibrio en la fase líquida ($c_{\text{eq}}^{\text{turb}}$), tal como se determina mediante la turbiedad; es decir, en este caso, la turbiedad era el parámetro que contenía la información acerca de la concentración de equilibrio de coloides. Se calculó la carga de especies que provocan "turbiedad" en el mineral con la siguiente Ec. 3, restando la concentración de equilibrio en la fase líquida ($c_{\text{eq}}^{\text{turb}}$) de la turbiedad inicial antes de la adsorción (c_0^{turb}).

$$\Gamma_{\text{eq}}^{\text{turb}} = \frac{c_0^{\text{turb}} - c_{\text{eq}}^{\text{turb}}}{m_M} \quad [3]$$

Se proporciona la isoterma de adsorción de Langmuir mediante la Ec. 4 a continuación. Γ es la carga de adsorbato en el adsorbente (mineral) en equilibrio. C_{eq} es la concentración en volumen del adsorbato en equilibrio. La constante de Langmuir (K_L) indicaba que el polvo de carbonato de calcio molido no tratado tiene una afinidad superior ($0,025 \text{ (NTU)}^{-1}$) por el material coloidal que el parcialmente hidrofobizado ($0,013 \text{ (NTU)}^{-1}$) (véase la tabla 3). El grado de talco HSA tuvo la menor afinidad ($0,007 \text{ (NTU)}^{-1}$) con el menor valor de K_L . La carga máxima (Γ_{max}) aumenta desde el OMC-1 no tratado (25 NTU/g) hasta el tratado (37 NTU/g), tal como puede observarse a partir de la siguiente tabla 3 y figura 7.

$$\Gamma = \frac{c_{eq} \cdot K_L \cdot \Gamma_{max}}{1 + c_{eq} \cdot K_L} \quad [4]$$

Tabla 3.

Mineral	Parámetro	Límites de confianza del 95%		
No tratado	K_L [(NTU) ⁻¹]	0,025	0,019	0,032
	Γ_{max} [NTU/g]	24,9	23,0	26,0
Tratado	K_L [(NTU) ⁻¹]	0,013	0,009	0,018
	Γ_{max} [NTU/g]	37,1	32,9	41,4
Talco HSA	K_L [(NTU) ⁻¹]	0,007	0,003	0,011
	Γ_{max} [NTU/g]	212,4	127,0	252,2

5 Los parámetros de isoterma de adsorción se basan en un ajuste de mínimos cuadrados no lineal (NLLS) a la ecuación de Langmuir (Ec. 4) realizado mediante TableCurve® 2D.

Las diferencias entre los parámetros ajustados K_L y Γ_{max} son significativas. Como resultado de la alta área de superficie específica del talco HSA (45 m²/g), la carga máxima de partículas coloidales en el talco (212 NTU/g) era proporcionalmente superior, en relación con el área de superficie específica del OMC-1, que sólo tiene aproximadamente 4 m²/g.

10 4. Análisis químico

Para el análisis químico y las pruebas de aglomeración, se recogió el filtrado de TMP 4 que tenía una movilidad electroforética de las partículas al pH original de 7,2 de $-0,6 \times 10^{-8}$ m²/(Vs). De nuevo, la EM era estable en el intervalo de pH relevante de 7-8. Las propiedades del filtrado de TMP 4 se enumeran en la tabla 1 anterior.

15 Con el fin de cubrir las regiones relevantes de las isotermas de adsorción, se agregaron diferentes cantidades de mineral al filtrado de TMP. En el caso del talco HSA, se proporcionó una dosificación de talco de 0,4 g/dm³ para representar la región donde las sustancias disueltas y coloidales están en exceso, y una dosificación de talco de 4 g/dm³ para representar la región donde la superficie del talco está disponible en exceso. Debido a que el área de superficie específica de los polvos de carbonato de calcio molido es mucho menor (véase la tabla 2 anterior), la adición de mineral aumentó hasta 8 y 40 g/dm³.

20 El contenido de extractos de éter de petróleo del filtrado de TMP 4 era de 142 mg/dm³ tal como se explica resumidamente en la siguiente tabla 4 y en la figura 8. La tabla 4 resume además el contenido de hidratos de carbono, contenido soluble en ácido (lignina) y contenido insoluble en ácido del filtrado de TMP 4, tal como se describe adicionalmente a continuación.

Tabla 4.

Tipo	Cantidad/mg/dm ³
<u>Extractos</u>	
Ácidos grasos	9,1
Ácidos de resina	32
Lignanós	3,5

Tipo	Cantidad/mg/dm ³
Esteroles	2,9
Ésteres esterílicos	26
Triglicéridos	63
Desconocidos	<u>5,1</u>
Total:	<u>142</u>
Hidratos de carbono	1052
Solubles en ácido (lignina)	527
Insolubles en ácido	<u>403</u>
Total:	<u>1982</u>

El contenido de extractos de éter de petróleo del filtrado de TMP 4 es de aproximadamente el 4% del material total en el filtrado de TMP. Los principales constituyentes de los extractos eran triglicéridos (44%, triacilglicéridos), seguidos de ácidos de resina (23%) y ésteres esterílicos (18%). Los ácidos grasos libres (6%), lignanos (2%) y esteroides (2%) eran más bien una fracción menor. El 5% restante es de origen desconocido. Tal como puede observarse a partir de la figura 5, la adición de talco HSA 0,4 g/dm³ redujo el contenido de extractos hasta 120 mg/dm³, y la adición de 4 g/dm³ dio como resultado un contenido de extractos de 32 mg/dm³. La razón de los grupos de extractos, en ambos casos, no se vio afectada (véase la figura 9). La dosificación de OMC-1 8 g/dm³ redujo el contenido de extractos hasta 107 mg/dm³ y de 40 g/dm³ a 28 mg/dm³, respectivamente. La razón de los grupos de extractos no se vio afectada para la baja dosificación de mineral, pero se vio fuertemente afectada para la alta dosificación mineral. Se observó un cuadro similar para el OMC-1 hidrofobizado (OMC-1 "tratado"). La dosificación de mineral inferior condujo a una cantidad residual de extractos de 73 mg/dm³ y la dosificación de mineral superior a 23 mg/dm³, respectivamente.

Además, se analizó también la parte soluble en agua del filtrado de TMP. Este análisis se divide en tres fracciones: i) hidratos de carbono, ii) solubles en ácido (ligninas) y iii) insolubles en ácido (resina de madera, sales, etc.). En este sentido, se utiliza que sólo la lignina en la fracción soluble en ácido tiene su máximo de absorción a 280 nm en la espectroscopia de UV. Por tanto, midiendo el espectro de UV puede determinarse la lignina soluble contenida en la fracción soluble en ácido. El filtrado de TMP original 4 contiene 1052 mg/dm³ de hidratos de carbono, 527 mg/dm³ de solubles en ácido (lignina) y 403 mg/dm³ de materiales insolubles en ácido (véase la figura 10, tabla 4). El contenido de hidratos de carbono durante el tratamiento del talco se redujo solo ligeramente (1034 mg/dm³) para la dosificación de talco baja, pero se observó una gran reducción en el contenido de hidratos de carbono para la dosificación de talco alta (696 mg/dm³). El OMC-1 no tratado adsorbió solo una fracción muy pequeña de los hidratos de carbono. Se midieron 1024 mg/dm³ para la dosificación baja y 952 mg/dm³ para la dosificación alta de OMC-1, respectivamente. Además, el OMC-1 hidrofobizado adsorbió una cantidad muy pequeña. Para ambas dosificaciones de minerales, el contenido de hidratos de carbono era de aproximadamente 980 mg/dm³. En el caso de la fracción soluble en ácido (lignina), la reducción después del tratamiento mineral era de < 3%, excepto para el talco HSA, con 4 g/dm³. En este caso, el contenido de lignina restante era de 396 mg/dm³. La fracción insoluble en ácido, finalmente, varió de manera proporcional a la reducción de extractos.

El pH de las muestras aumentó como resultado de la naturaleza alcalina de los polvos minerales. El pH para las dosificaciones minerales inferiores era de entre 7,3 y 7,6, y para las dosificaciones superiores, de entre 7,7 y 7,8.

Las razones calculadas entre el material disuelto y coloidal en el filtrado de TMP 4 antes y después de la adsorción se proporcionan en la siguiente tabla 5.

Tabla 5.

	Razón disueltas/coloidales
Talco HSA 0,4 g/dm ³	1,3
Talco HSA 4 g/dm ³	4,4
OMC-1 8 g/dm ³	1,0
OMC-1 40 g/dm ³	1,1
OMC1 "tratado" 8 g/dm ³	1,4
OMC1 "tratado" 40 g/dm ³	0,8

5 Las razones de la cantidad de extractos y la cantidad de hidratos de carbono más lignina soluble en ácido se calculan de manera similar a la Ec. 2. Puede observarse en la tabla 5 que, en el caso de la dosificación de talco alta (exceso de superficie de talco), la razón de sustancias coloidales disueltas se desplaza claramente hacia la fracción disuelta (4,4). Una posible explicación podría ser que las gotas de pez se adsorben junto con su capa de hidrato de carbono estabilizante (baja dosificación de mineral), dando como resultado así una razón constante. Después de haber eliminado la mayor parte de la fracción coloidal (alta dosificación de mineral), el talco adsorbe también materiales disueltos como hidratos de carbono, ligninas y constituyentes de resina de madera disueltos (ácidos de resina, etc.), mientras que el carbonato de calcio molido no adsorbe material de la fracción disuelta. Además, las isothermas de adsorción para las sustancias coloidales en forma de la constante de Langmuir K_L mostraron estas preferencias de adsorción diferentes. El talco mostró la menor afinidad por la fracción coloidal y el GCC no tratado la mayor afinidad. De manera interesante, la afinidad del GCC hidrofobizado estaba entremedias.

15 Otra observación es que, a altas dosificaciones de carbonato de calcio molido, se halló una cantidad sustancial de ácidos de resina en la fase acuosa. Una posible explicación podría ser que los ácidos de resina se disolvieron durante el experimento de adsorción. Se sabe bien que se disuelven aproximadamente 20-30 mg/dm³ en el intervalo de pH de 7 a 8. Se midió que el pH después de los experimentos de adsorción era de 7,8 para las dosificaciones de mineral altas. Debido a que el pH antes del procedimiento de extracción está acidificado, los ácidos de resina se volverán insolubles de nuevo, y se medirán como una parte de los extractos.

20 Por tanto, la reducción eficaz de material coloidal, es decir, pez, de la muestra se ve favorecida por el carbonato de calcio molido hidrofobizado, mientras que la recogida de fracciones de hidratos de carbono disueltos se ve favorecida por el talco.

25 En consecuencia, se ha mostrado que un carbonato de calcio molido especialmente hidrofobizado absorbe fácilmente especies de pez en el entorno de fabricación de papel. El talco típico para el control de la pez parece tener un área de superficie insuficiente para enfrentarse a todos los probables constituyentes contenidos en una pulpa. El carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado o sus combinaciones con talco proporcionan posibilidades para tratamientos de sistemas de aguas sinérgicos, como para pez de madera de TMP.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción de pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o fabricación de papel, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar un medio acuoso que comprende pez generado en un proceso de formación de pulpa o fabricación de papel;
- b) proporcionar un carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado, en el que la fuente de carbonato de calcio molido (GCC) se selecciona de mármol, creta, calcita, dolomía, caliza y mezclas de los mismos y/o el carbonato de calcio precipitado (PCC) se selecciona de una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica.
- 10 c) proporcionar un agente hidrofobizante seleccionado de un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono;
- d) poner en contacto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) con el agente hidrofobizante de la etapa c) para obtener un carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o un carbonato de calcio precipitado hidrofobizado; y
- 15 e) poner en contacto el medio acuoso proporcionado en la etapa a) con el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado están en forma de un polvo o en forma de una suspensión.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de desde 0,1 hasta 50 μm , preferiblemente desde 0,1 hasta 25 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 15 μm y lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 μm , medido según el método de sedimentación.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica de desde 0,5 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 1 m^2/g a 11 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método BET.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y sus mezclas; preferiblemente, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y sus mezclas y lo más preferiblemente, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y sus mezclas.
- 35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente hidrofobizante comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, con la condición de que un ácido carboxílico alifático sea ácido esteárico.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico y el otro se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d) se lleva a cabo mezclando el carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado con el agente hidrofobizante.
- 45 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d) se caracteriza porque tanto el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) como el agente hidrofobizante de la etapa c) se proporcionan en estado seco o en un disolvente.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa d) se caracteriza porque o bien el carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado de la etapa b) o bien el agente hidrofobizante de

la etapa c) se proporcionan en un disolvente.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d) se lleva a cabo a temperatura elevada de modo que el agente hidrofobizante está en estado líquido o fundido.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la etapa d) se lleva a cabo a una temperatura de por lo menos 50°C, preferiblemente de por lo menos 75°C, más preferiblemente de entre 50°C y 120°C y lo más preferiblemente de entre 70°C y 100°C.

10 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio acuoso que va a tratarse se pone en contacto con del 0,05 al 20% en peso, preferiblemente con del 0,5 al 10% en peso y lo más preferiblemente con el 0.1 al 5% en peso del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, basándose en el peso total del medio acuoso.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado obtenidos en la etapa d) se usan en forma de polvo, en forma de gránulos o en forma de suspensión.

15 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH del medio acuoso que contiene pez se ajusta a un valor de > 6, más preferiblemente > 6,5 e incluso más preferiblemente > 7 antes de la adición del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o del carbonato de calcio precipitado hidrofobizado.

20 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio acuoso que contiene pez se selecciona del grupo que comprende pulpa mecánica, por ejemplo madera molida, TMP (pulpa termomecánica) o pulpa quimi-termomecánica (CTMP), al igual que pulpa química, por ejemplo pulpa kraft o pulpa de sulfato, o pulpa reciclada utilizada en el proceso de fabricación de papel.

25 17. Carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado, en el que entre el 10% y el 19% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado está cubierta por un revestimiento que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono productos de reacción del mismo, y en el que la fuente de carbonato de calcio molido (GCC) se selecciona de mármol, creta, calcita, dolomía, caliza y mezclas de los mismos y/o el carbonato de calcio precipitado (PCC) se selecciona de una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica.

30 18. Carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según la reivindicación 17, en el que entre el 10% y el 19% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado está cubierta por un revestimiento que consiste en ácido esteárico y productos de reacción del mismo.

35 19. Carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según la reivindicación 7 ó 18, en el que entre el 13% y el 17% del área de superficie específica del carbonato de calcio molido y/o el carbonato de calcio precipitado está cubierta por un revestimiento que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono y productos de reacción del mismo, preferiblemente por un recubrimiento que consiste en ácido esteárico y productos de reacción del mismo.

40 20. Carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} de desde 0,1 hasta 50 μm , preferiblemente desde 0,1 hasta 25 μm , más preferiblemente desde 0,1 hasta 15 μm y lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 μm , medido según el método de sedimentación.

45 21. Carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que las partículas de carbonato de calcio molido y/o las partículas de carbonato de calcio precipitado tienen un área de superficie específica de desde 0,5 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 1 m^2/g a 11 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método BET.

22. Carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en el que el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado está en forma de polvo y/o en forma de gránulos o en forma de suspensión.

50 23. Uso del carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22 para reducir la cantidad de pez en un medio acuoso generado en un proceso de formación de pulpa o fabricación de papel.

24. Material compuesto que comprende el carbonato de calcio molido hidrofobizado y/o el carbonato de calcio precipitado hidrofobizado según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22 y pez.

FIGURA 1

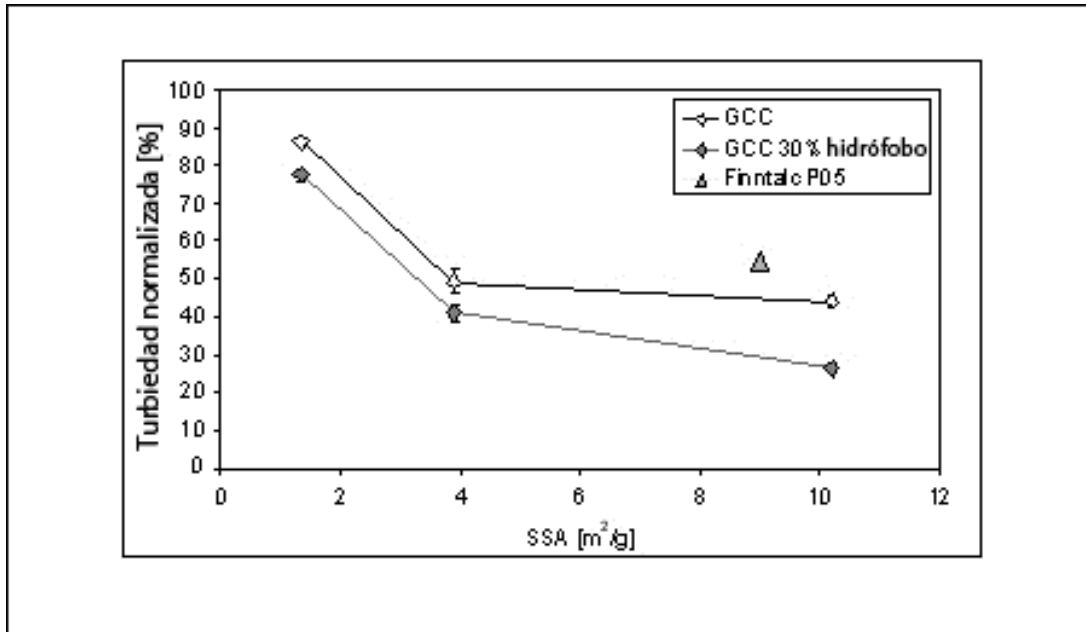


FIGURA 2

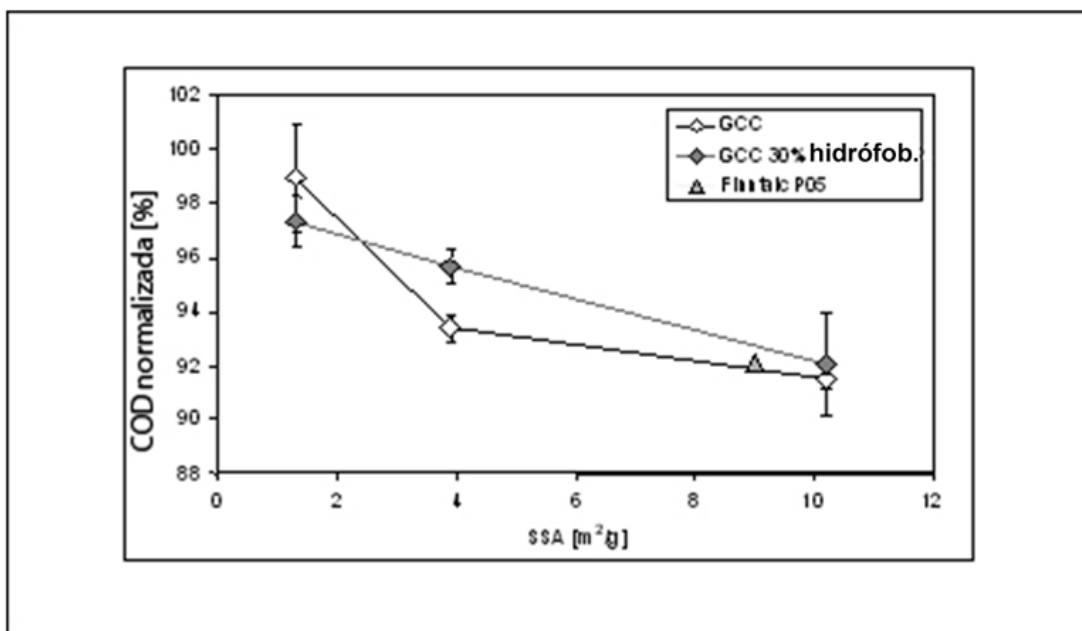


FIGURA 3

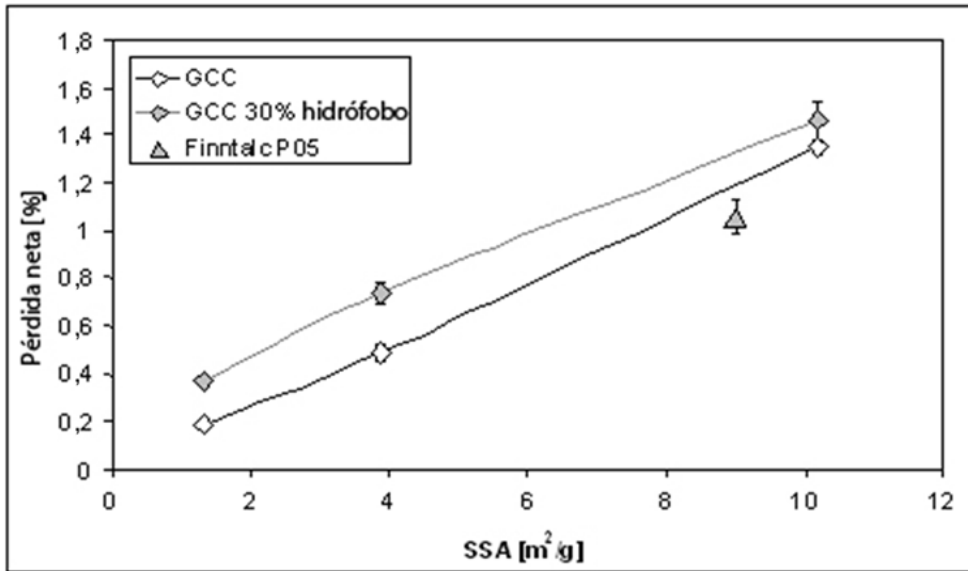


FIGURA 4

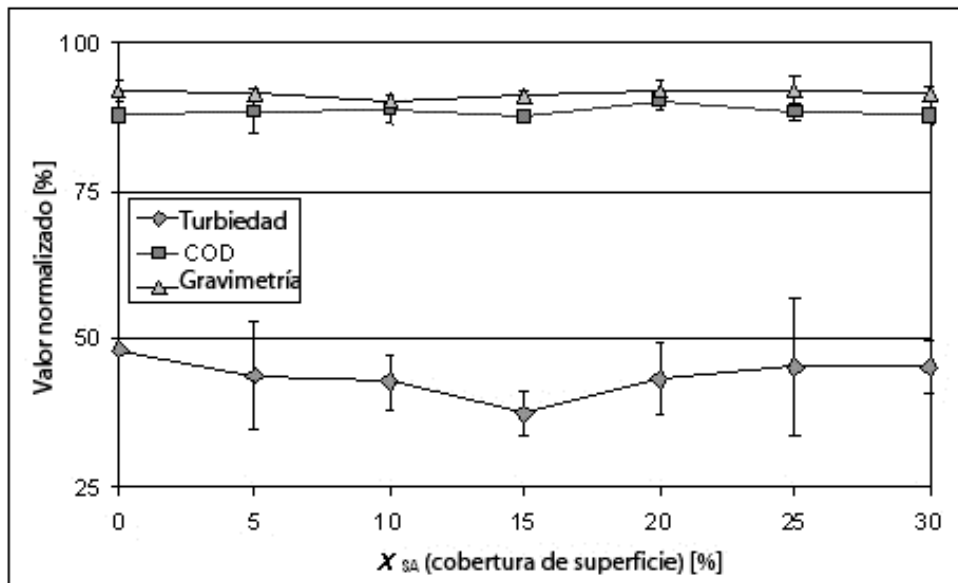


FIGURA 5

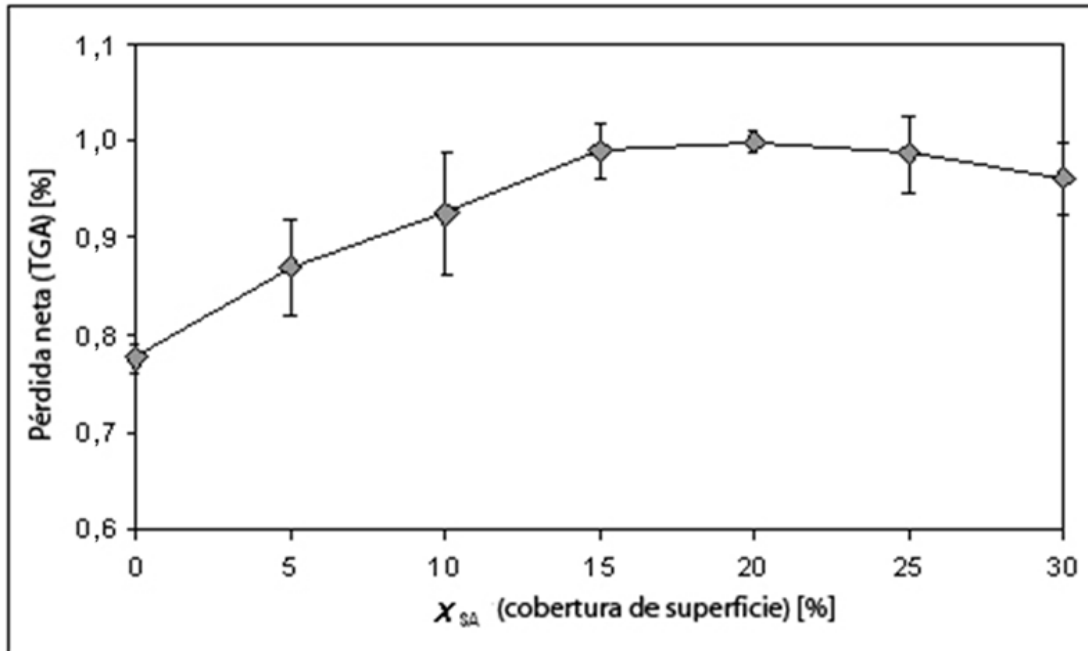


FIGURA 6

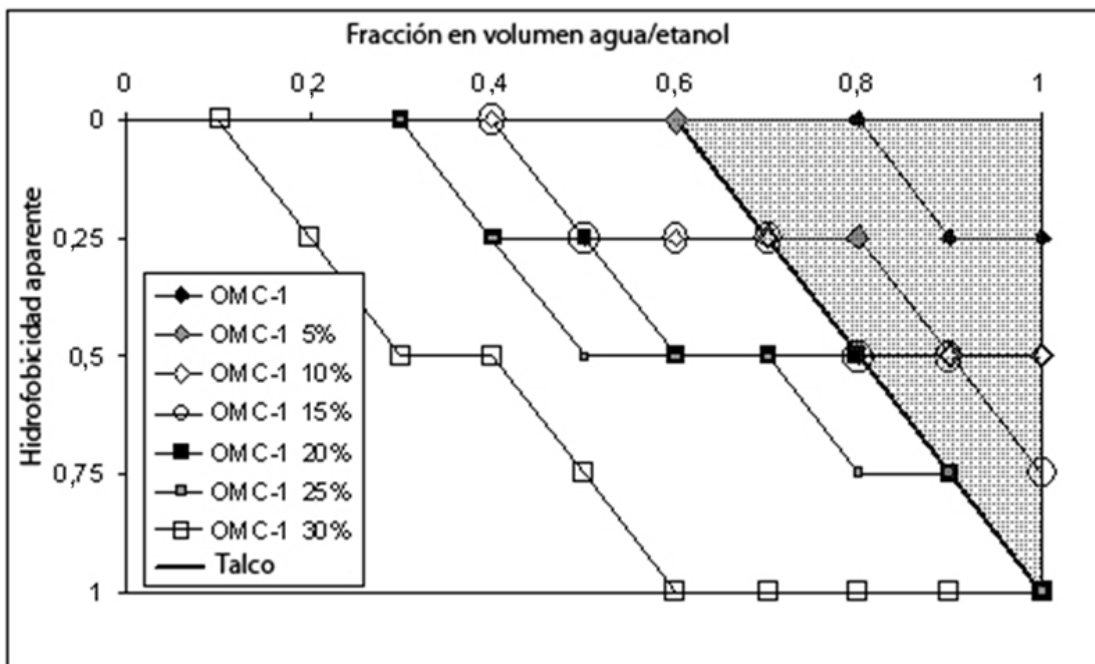


FIGURA 7

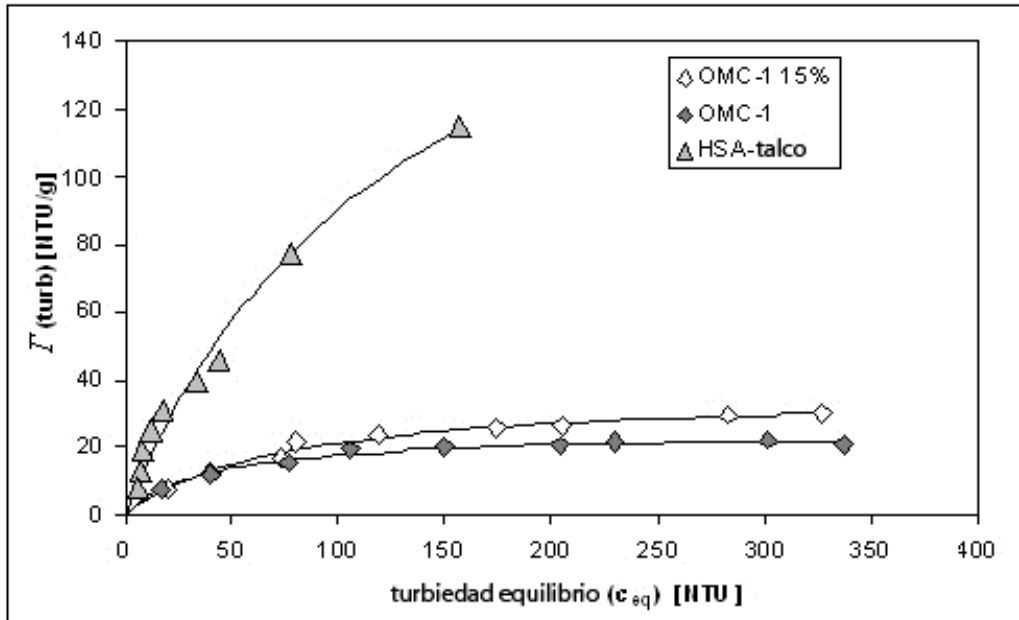


FIGURA 8

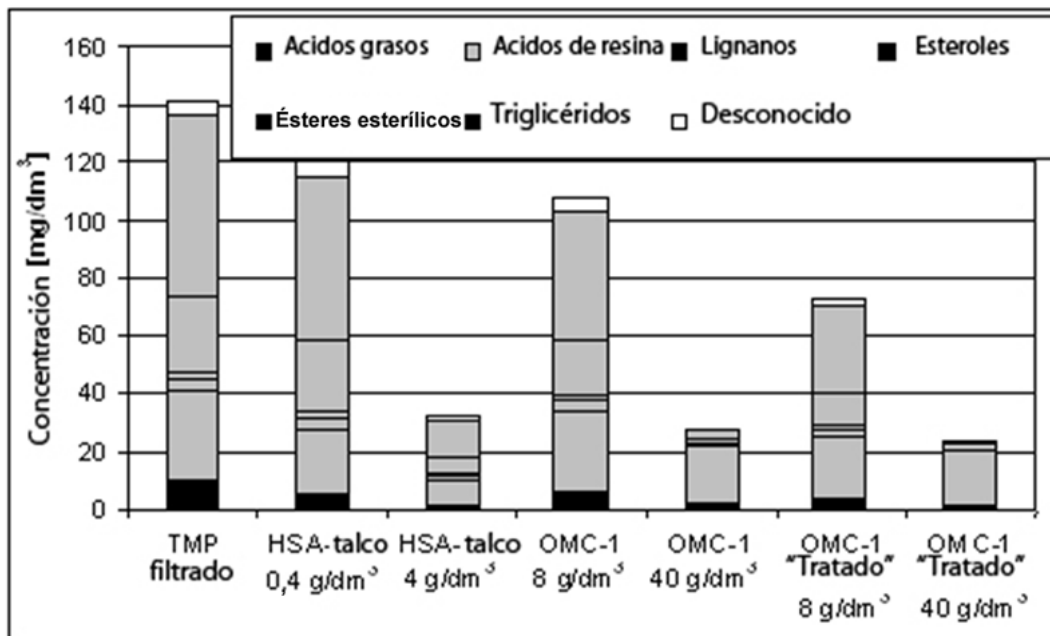


FIGURA 9

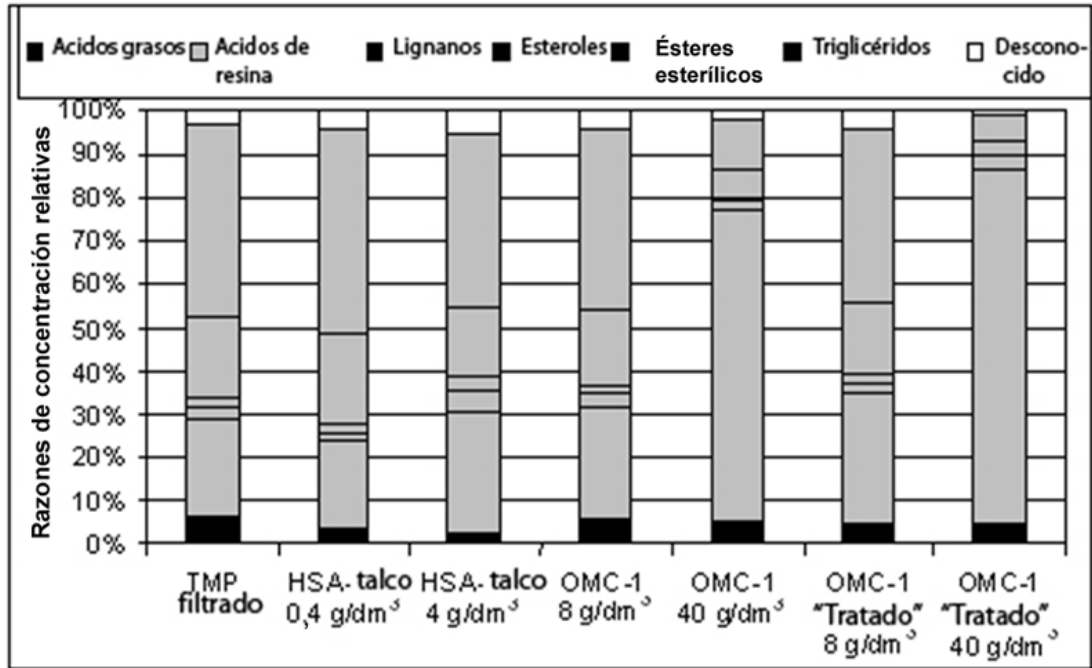


FIGURA 10

