

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 166**

51 Int. Cl.:

C01B 33/32 (2006.01)

C01B 33/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2006 E 06023759 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 1787960**

54 Título: **Método para eliminar metales pesados de fuentes de silicato durante la fabricación de un silicato**

30 Prioridad:

17.11.2005 US 282059

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

22.03.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HUANG, YUNG-HUI y
OFFIDANI, JOHN V.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 705 166 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para eliminar metales pesados de fuentes de silicato durante la fabricación de un silicato.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a métodos para eliminar metales pesados de un silicato metálico alcalino, durante el proceso de fabricación de dicho material. Como para producir silicatos metálicos (tales como por ejemplo, silicato de sodio) se depende de materiales de partida de dióxido de silicio de menor costo (que según se sabe, incluyen elevadas cantidades de metales pesados), se ha observado que para cumplir con ciertos requisitos reglamentarios, es necesario eliminar cantidades significativas de dichos metales pesados, a fin de obtener un material terminado que exhiba el mismo bajo nivel de contaminación por metales pesados, que los materiales terminados fabricados con dióxidos de silicio de partida más puros y más costosos. Para estos fines de descontaminación, pueden seguirse dos métodos generales. Uno, como el que se describe en este documento, implica la introducción de un material de fosfato de calcio, tal como el fosfato dicálcico, el fosfato tricálcico y/o la hidroxiapatita, en una solución de silicato metálico formada, pero antes de filtrar (el método postsilicato). El otro, como se describe en la solicitud de patente europea EP 06023760, requiere la introducción de material de fosfato de calcio (nuevamente, hidroxiapatita, fosfato tricálcico y/o fosfato dicálcico) en un dióxido de silicio, una sustancia cáustica y suspensión acuosa con dicho fosfato dicálcico, presente de este modo en todos los pasos de reacción generales de formación de silicato metálico y se elimina por filtración (el método presilicato). En cada situación, la hidroxiapatita, el fosfato tricálcico o el fosfato dicálcico en realidad ayudan a inmovilizar los metales pesados allí presentes, como el plomo, el cadmio y similares, evitando así la liberación de altas cantidades de dichos metales pesados desde los productos para los cuales los silicatos metálicos objetivo se consideran como materiales de partida. De este modo, los silicatos metálicos que contienen metales pesados se pueden utilizar entonces para producir sílices precipitadas, como ejemplo, que denotan niveles mucho más bajos de metales pesados, en comparación con la fuente original de dióxido de silicio. En el documento de patente europea EP 044236 A1 se ha propuesto eliminar los metales pesados de soluciones acuosas de silicatos de sodio y potasio usando un agente formador de complejos, tal como el 1,2-dihidroxibencen-3,5-disulfonato de sodio.

Antecedentes de la invención

Los metales pesados, tales como plomo, arsénico, cadmio, cobre y zinc, exhiben diferentes niveles de toxicidad en los mamíferos. Particularmente cuando se ingieren —y en un estado que permita que se los metabolice y absorba en el cuerpo es decir, cuando se ingieren en una forma biodisponible— tales metales exhiben una propensión a los efectos tóxicos, incluso en cantidades bajas y después de que se van acumulando dentro del organismo. Como resultado de ello, las agencias reguladoras tanto a nivel estatal como federal han promulgado reglamentaciones referidas a la cantidad máxima de metales pesados que se permiten en general dentro de aquellos materiales que tienen potencial para el consumo humano. De este modo, es importante desarrollar métodos para minimizar la cantidad de dichos metales pesados dentro de los materiales que pueden ser utilizados e ingeridos por los seres humanos (y otros mamíferos).

Incluidos dentro de tales materiales se encuentran los silicatos metálicos secados por pulverización o por secado instantáneo, las sílices precipitadas, los geles de sílice, los silicatos y otros productos que se fabrican a partir de fuentes de dióxido de silicio. Las formulaciones para uso final incluyen muchas preparaciones de limpieza diferentes, tales como dentífricos, composiciones cosméticas, como polvos corporales y afines, y otras aplicaciones similares, como agentes antiaglomerantes y/o de flujo libre, que necesariamente requieren el consumo humano o el contacto con los alimentos, tales como rellenos de papel, plástico y caucho, y excipientes farmacéuticos para su correcta utilización. Tales materiales que forman gran parte de la base de estas formulaciones de uso final se producen a partir de fuentes de dióxido de silicio de diversos niveles de contaminación por metales pesados. Se considera que las fuentes de dióxido de silicio más caras son las más puras, según el nivel en el que estén presentes dichos metales pesados y, por lo tanto, generalmente no requieren ninguna modificación para reducir los posibles efectos tóxicos que pueden resultar de ellas. Sin embargo, a medida que aumenta la necesidad de bajar los costos para los materiales de origen y/o conforme la fuente de materiales de dióxido de silicio puro se vuelve más escasa, ha ido ganando importancia el hecho de idear alguna manera de reducir la cantidad de metales pesados presentes dentro de dichos materiales de partida o bien, más en particular, dentro de los materiales intermedios producidos a partir de ellos.

Las sílices precipitadas se elaboran básicamente a través de la producción inicial de silicatos metálicos (tales como el silicato de sodio, entre otros), exponiendo luego dicho material a un ácido mineral (ácido sulfúrico, como un ejemplo), y con posterioridad precipitando la sílice resultante así producida. Los silicatos metálicos, tales como el silicato de calcio, el silicato de magnesio, el aluminosilicato de sodio y el aluminosilicato de sodio y magnesio, pueden elaborarse mediante la producción inicial de silicato de sodio y la adición de una especie metálica, como el hidróxido de calcio, y una especie ácida a la mezcla de reacción para producir, por ejemplo, silicato de calcio. Los geles de sílice también pueden formarse por reacción de silicato de sodio con ácido en diferentes condiciones. En esencia, se ha observado que la capacidad de reducir la cantidad de metales pesados dentro de dichos productos finales puede abordarse durante uno de los pasos del proceso para producir el material intermedio de silicato metálico necesario.

Hubo muchos debates sobre tecnologías para la remoción de metales pesados, principalmente el plomo, de diversos materiales de desecho y suelos, ante todo, debido a la contaminación por pérdidas o eliminación del plomo. Tales tratamientos —que comprenden varios métodos, incluso, en general, los tratamientos térmicos, biológicos y físicos y/o químicos— han demostrado ser relativamente efectivos para los materiales de desecho (lodos) y las tierras contaminadas (suelos); sin embargo, no se ha presentado nada dentro de la técnica anterior que se refiera a la capacidad de reducir los niveles de metales pesados dentro de productos de silicato específicos y, por cierto, no durante un método de producción de silicato metálico. Dichas técnicas anteriores, por lo general, requieren la remoción del suelo, eliminando la tierra contaminada, tratándola y reemplazándola en el lugar o quitándola del área de contaminación. Otros desarrollos para dicha descontaminación de suelos y lodos han implicado el lavado de dichos materiales de suelo y/o lodo con fluidos para la disolución del plomo, seguidos de procesos potencialmente complejos, que incluyen la inmovilización de los metales pesados, la precipitación de los metales pesados en una forma insoluble, la degradación de los materiales que contienen metales pesados, mediante técnicas químicas o biológicas (de modo que se solubilizan los metales pesados, seguidos de la eliminación de los metales pesados solubilizados), o la atenuación de los metales pesados, mediante el agregado de materiales inertes al suelo o desecho contaminado con metales pesados. Una vez más, estos métodos no abordan la capacidad de tratar los materiales de dióxido de silicio durante un proceso de producción de silicato y, como se mencionó antes, son bastante complejos en la función.

Se han sugerido materiales de fosfato como posibles aditivos para eliminar ciertos metales pesados, como el plomo, de las soluciones acuosas, pero no así de las partículas sólidas o durante la formación de tales partículas sólidas. Por lo tanto, aunque en la técnica anterior se ha sugerido el uso de minerales de fosfato para inmovilizar el plomo, no ha habido una descripción previa de un método para lograr la inmovilización del plomo o de otros metales pesados, a partir del silicato formado o bien, dentro de una suspensión a partir de la cual se forman tales materiales de silicato usando materiales sólidos que contienen fosfato de calcio dentro de un rango de pH alto.

Sumario de la invención

Por consiguiente, constituye una ventaja de la presente invención proporcionar un método relativamente simple, pero que incorpora significativas mejoras, para eliminar cantidades sustanciales de los metales pesados contaminantes no deseados de los materiales de silicato metálico alcalino. Una ventaja adicional de la invención reside en permitir la utilización directa de materiales que contienen fosfato de calcio sólido, económicos y de fácil disponibilidad —en particular, hidroxiapatita y fosfato dicálcico— dentro de un proceso de formación de silicato metálico alcalino, con el fin de reducir drásticamente la cantidad de contaminantes de metales pesados no deseados de ellos.

Por consiguiente, la presente invención abarca un método para producir un material de silicato de metales alcalinos, que comprende los siguientes pasos:

a) proporcionar una fuente de dióxido de silicio;

b) hacer reaccionar dicha fuente de dióxido de silicio con una sustancia cáustica para formar una solución de silicato de metales alcalinos;

c) introducir un material de fosfato de calcio, seleccionado del grupo que consiste en hidroxiapatita, fosfato dicálcico, fosfato tricálcico y cualquiera de sus mezclas, en dicha solución de silicato metálico formada y

d) eliminar todo complejo de metales pesados insolubles y/o las sales resultantes de dicha solución de silicato de metales alcalinos.

La presente invención también abarca un método para producir un material de silicato de sodio, que comprende los siguientes pasos:

a) proporcionar una fuente de dióxido de silicio;

b) hacer reaccionar dicha fuente de dióxido de silicio con una ceniza de sosa, para formar un silicato de sodio sólido;

c) disolver silicato de sodio sólido con agua, para formar una solución de silicato metálico;

d) introducir un material de fosfato de calcio, seleccionado del grupo que consiste en hidroxiapatita, fosfato dicálcico, fosfato tricálcico y cualquiera de sus mezclas, en dicha solución de silicato de sodio formada y

e) eliminar todo complejo de metales pesados insolubles y/o las sales resultantes de dicha solución de silicato de sodio.

Tales métodos son muy selectivos en términos de los reactivos específicos requeridos para la eliminación eficaz de los metales pesados, así como el paso de la introducción específica de dichos materiales en ellos. Para los métodos postsilicato de fosfato de calcio, tal aditivo debe introducirse por lo menos después de que se haya iniciado la formación de la solución de silicato, con preferencia, aunque no necesariamente, después de la producción real de silicato metálico. Se ha observado que la hidroxiapatita, el fosfato tricálcico y/o el fosfato dicálcico (no obstante, para

este método postsilicato, se prefiere la hidroxiapatita) reaccionan con eficacia con los compuestos de metales pesados (tales como el plomo, por ejemplo) para formar complejos insolubles y/o sales que luego pueden eliminarse con relativa facilidad, por ejemplo y sin limitación, durante un paso de filtración para dichos compuestos insolubles.

- 5 Cabe destacar que, de un modo bastante inesperado, se ha hallado que tales reacciones específicas son únicas, ya que la introducción de fosfato dicálcico en un silicato metálico ya formado no dará como resultado ninguna reducción notable en las especies de metales pesados de un producto formado de este tipo. Además, la adición de hidroxiapatita dentro de la etapa de suspensión de la formación de silicato es necesaria a un nivel más alto de dosis, para proporcionar cualquier modificación apreciable en presencia de metales pesados dentro del producto de silicato metálico final. Por lo tanto, como se mencionó, estos métodos específicos son altamente inesperados, dado que la
10 selección de aditivos durante los pasos específicos del proceso proporciona el resultado deseado.

Descripción detallada de la invención

- 15 Comercialmente, se preparan soluciones de silicato de metales alcalinos, con una relación molar de SiO₂:M₂O variable entre alrededor de 0,5 y aproximadamente 4, mediante 2 métodos: la reacción hidrotérmica del cuarzo y una sustancia cáustica, como la sosa cáustica, en presencia de agua, y el método del horno, para hacer "vidrio soluble" de cuarzo reactivo y un carbonato, como el carbonato de sodio. El metal alcalino puede ser sodio, potasio o litio, prefiriéndose el sodio. El cuarzo utilizado es una arena finamente molida, también conocida como harina de sílice.

- 20 En el método hidrotérmico, se produjo silicato de sodio con una relación molar de SiO₂:Na₂O variable entre 2,0 y aproximadamente 2,70, con preferencia, entre 2,4 y 2,7 y, con mayor preferencia, entre 2,5 y 2,65, por calentamiento, por ejemplo, con un vapor saturado o mediante calentamiento eléctrico, hasta una temperatura variable entre alrededor de 148 °C (0,34 MPa) y aproximadamente 216 °C (2,07 MPa), con preferencia, entre 170 °C (0,69 MPa) y 208 °C (1,72 MPa) y, con mayor preferencia, entre 185 °C (1,03 MPa) y 198 °C (1,38 MPa); una cantidad estequiométrica de arena, una sustancia cáustica y agua, en un reactor a presión agitado se cocina de 2 a 6 horas, con preferencia de 3 a 5 horas. Luego, la arena sin reaccionar se separa de la solución de silicato de sodio formada por filtración, como con un filtro de hojas a presión.

- 25 En el método del horno, se produce un vidrio soluble que tiene una relación molar de SiO₂: Na₂O variable entre 0,5 y aproximadamente 4, con preferencia, entre alrededor de 2,0 y 3,5 y, con mayor preferencia, entre 3,2 y 3,4, al calentar cantidades estequiométricas de arena y ceniza de sosa (Na₂CO₃), a una temperatura de entre 1100 °C y aproximadamente 1400 °C, en un horno Martin-Siemens regenerativo, de caldeo por gas o combustible líquido, o en un horno eléctrico o de plasma. El vidrio formado se enfría, se tritura y se disuelve en disolventes atmosféricos o a presión discontinuos, o disolventes atmosféricos continuos, con preferencia, en un disolvente a presión que utiliza vapor saturado (como medio de calentamiento) y agua para disolver el vidrio soluble, en intervalos del proceso que oscilan de 134 °C (0,2 MPa) a 215 °C (2 MPa), con preferencia, de 165 °C (0,6 MPa) a 204 °C (1,6 MPa) y, con mayor preferencia, de 184 °C (1 MPa) a 192 °C (1,2 MPa). La solución de silicato solubilizada se filtra luego por un filtro precapa.

- 35 El nivel de metales contaminantes presentes en la solución de silicato metálico depende de la fuente de dióxido de silicio (arena) utilizada para elaborar la solución de silicato metálico. Los metales contaminantes típicos de interés son el plomo (Pb), el cadmio (Cd), el cobre (Cu), el arsénico (As) y el zinc (Zn). La cantidad de metal contaminante eliminado depende de la concentración inicial presente, del aditivo de tratamiento de fosfato de calcio en particular y de la cantidad utilizada, así como del tiempo y la temperatura de tratamiento.

- 40 Un método para reducir el nivel de contaminante metálico en la solución de silicato metálico implica agregar un fosfato de calcio —como hidroxiapatita, fosfato dicálcico y fosfato tricálcico, con preferencia hidroxiapatita— al silicato formado en una cantidad de 0,1 % a 50 %, sobre la base del peso del silicato, con preferencia de 0,5 % a 10 % y, con mayor preferencia, de 1 % a 5 %, y mezclar y calentar la suspensión a una temperatura de entre alrededor de 50 °C y aproximadamente 90 °C, con preferencia, de entre alrededor de 60 °C y aproximadamente
45 85 °C, durante un período de entre alrededor de 15 minutos y aproximadamente 300 minutos, con preferencia, de entre 30 minutos y 120 minutos y, con mayor preferencia, durante un período de entre alrededor de 30 y aproximadamente 60 minutos. Con posterioridad, el aditivo de fosfato de calcio, que tiene los contaminantes metálicos inmovilizados en él, se elimina de la solución de silicato metálico por filtración, centrifugación o tamizado por vibración, con preferencia, por filtración, como por ejemplo, con un filtro de hojas a presión. Este método es útil
50 para eliminar los metales pesados de la solución de silicato de sodio producida por reacción hidrotérmica o por disolución de vidrio soluble y de cualquier concentración o relación molar.

- El silicato descontaminado puede usarse como tal, como ingrediente en formulaciones terminadas, o como materia prima para preparar sílice precipitada, gel de sílice, silicato de calcio, silicato de magnesio, aluminosilicato de sodio y aluminosilicato de sodio y magnesio, y similares, que cumplen con los requisitos para productos alimenticios, cosméticos y farmacéuticos respecto de los niveles de contaminantes de metales traza.

Realizaciones preferidas de la invención

Método de determinación de metales: métodos postsilicato

ES 2 705 166 T3

La concentración de metal se determinó usando un equipo ICP/MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, por sus siglas en inglés) Perkin Elmer Elan DRC Plus. La muestra de silicato de sodio se solubilizó calentando 2 g del silicato, con 10-12 ml aproximadamente de ácido fluorhídrico y alrededor de 5 ml de ácido nítrico, en una placa de platino de 50 ml hasta que estuvo completamente seca, para eliminar la sílice. A continuación, se agregaron 5-7 ml de HNO₃ y aproximadamente 25 ml de agua y se calentó para disolver el residuo. La solución se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y se llenó hasta alcanzar el volumen con agua desionizada. Luego, 2,5 ml de esta solución de muestra y los estándares internos agregados para compensar las condiciones de transporte se diluyeron a 50 ml con agua y se aspiraron en el equipo ICP/MS. Las concentraciones de metales en la muestra se determinaron comparando la respuesta de la muestra con los estándares de metales de concentración conocida.

Ejemplo 1

Se mezcló silicato de sodio líquido, que tenía una concentración de 32,6 %, una relación molar de 2.68 y que contenía 0.95 ppm de Pb, con un peso igual de una suspensión acuosa de hidroxiapatita al 27,1 % (hidroxiapatita HO252 tipo I, comercializada por Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri), durante 1 hora, a una temperatura de aproximadamente 160 °F (71 °C). Con posterioridad, las partículas sólidas de hidroxiapatita se separaron del silicato de sodio mediante la extracción de una porción de la mezcla de silicato con una jeringa (Becton Dickinson modelo 309585 y forzando la mezcla a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm (VWR 28145-481). El silicato de sodio filtrado y recuperado se analizó para la determinación de Pb, de acuerdo con el método descrito con anterioridad y se encontró que contenía 0,020 ppm de Pb (20 ppb de Pb), lo cual constituyó una reducción de aproximadamente 50 veces la concentración de plomo (Pb).

Ejemplo 2

Con el fin de determinar el tiempo de tratamiento necesario para maximizar la cantidad de plomo extraído del silicato de sodio, se retiraron, a intervalos, unas alícuotas del silicato de sodio tratado y se analizaron para determinar la concentración de plomo. A un vaso de precipitados de teflón, se agregaron 100 g de solución de silicato de sodio (32,6 %, relación molar de 2,68 ppm, 0,95 ppm de Pb) y 1 g de suspensión de hidroxiapatita HO252, comercializada por Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri. La mezcla se agitó con una barra de agitación magnética y se calentó a 60 °C en una placa caliente. Las muestras se extrajeron del vaso de precipitados a los 5, 15, 30, 60, 120 y 240 minutos, utilizando un filtro de jeringa (filtro de 0,45 µm), para separar el material sólido (hidroxiapatita) de la solución de silicato de sodio. Después se analizó la solución de silicato de sodio, según el método descrito con anterioridad para determinar la concentración de plomo, calcio y aluminio. Los resultados se resumen a continuación, en la tabla 1.

Tabla 1

Tiempo Minutos	Plomo ppm	Calcio Ppm	Alúmina ppm
0	0,95	16	553
5	0,72	38	575
15	0,61	22	526
30	0,58	19	472
60	0,50	17	503
120	0,51	25	599
240	0,49	20	--

Como se muestra en la tabla 1, la hidroxiapatita 1 % fue muy eficaz para reducir los niveles traza de plomo en el silicato líquido, sin afectar los niveles de calcio y aluminio. La concentración de plomo disminuye en forma continua durante la primera hora, hasta aproximadamente el 50 % de la concentración inicial y luego se nivela. Los niveles de calcio y alúmina se dispersan alrededor de la media de 22 ppm, para el calcio, y de 538 ppm, para la alúmina.

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, se sustituyeron varios fosfatos diferentes (diversas hidroxiapatitas sólidas, apatita natural, fosfato dicálcico y fosfato tricálcico) para la suspensión de hidroxiapatita utilizada en los ejemplos 1-2. Se siguió el mismo procedimiento de tratamiento utilizado en el ejemplo 2, excepto que los niveles de tratamiento de los diversos fosfatos fueron del 1 % y del 3 %, sobre la base del silicato de sodio. El silicato de sodio (32,6 %, relación molar 2,68) y el fosfato se mezclaron durante 1 hora, a 60 °C. Las muestras se analizaron de acuerdo con el método descrito con anterioridad, y la concentración de plomo inicial y posterior al tratamiento [Pb] se muestra en la tabla 2.

Tabla 2

Fosfato	Silicato inicial [Pb], ppm	Dosificación al 1 % ppm Pb	% de reducción	Dosificación al 3 % ppm Pb	% de reducción
C93-15	0,80	0,42	48	0,20	75
GFS	0,80	0,51	36	0,27	66
C53-83 MF	0,81	0,47	42	-	-
Apatita natural	1,0	0,88	12	0,80	20
DCP	0,81	0,77	4	0,72	10
TCP	0,81	0,60	26	-	-

10 El C93-15 y el C53-83MF son grados de hidroxiortofosfato pentacálcico, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, que en la presente se indican como hidroxiapatita, comercializada por Gallard-Schlesinger Industries, Plainview, Nueva York; GFS es un hidroxiortofosfato pentacálcico, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, que en la presente se conoce como hidroxiapatita, comercializada por GFS Chemicals, Powell, Ohio; la apatita natural es una hidroxiapatita natural derivada de huesos de pescado comercializada por UFA Ventures, Carlsbad, NM; el DCP es fosfato dicálcico, CaHPO_4 comercializado por Rhodia Corporation, Cranbury, N.J. y el TCP es fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, comercializado por Gallard-Schlesinger Industries, Plainview, Nueva York.

15 Las muestras de hidroxiapatita sintética redujeron el contenido de Pb del silicato de sodio en un 40 % aproximadamente, a un nivel de tratamiento del 1 %, y en un 70 % aproximadamente, a un nivel de tratamiento del 3 %; asimismo, el fosfato tricálcico mostró una eficacia casi idéntica.

Ejemplo 4

20 En el ejemplo 4, se calentaron 100 g de silicato de sodio al 32,6 %, con una relación molar de 2,65, en una placa caliente, hasta 71-82 °C, en un vaso de precipitados de teflón, como control, y luego se incorporó 1 g de hidroxiapatita para el análisis de la muestra. En el ejemplo 4A, varios metales también se agregaron como contaminantes de un modo intencional a 150 g de silicato de sodio al 32,6 %, con una relación molar de 2,65, pipeteando 0,25 mg de Pb, Cd y Cu —de cada uno de ellos— en la solución de silicato de sodio como control y luego se agregó 1 % de hidroxiapatita para las pruebas con la muestra. La mezcla se agitó con una barra de agitación magnética y se dejó reaccionar durante 1 hora. Las muestras se retiraron del vaso de precipitados, utilizando un filtro de jeringa (filtro de 0,45 μm) para separar el material sólido (hidroxiapatita) de la solución de silicato de sodio.

30 Además, se realizó un control y se probó; el control 4 era una porción del silicato de sodio utilizado para el ejemplo 4, sin la adición de hidroxiapatita.

Después, se analizaron las soluciones de silicato de sodio de acuerdo con el método descrito con anterioridad, para determinar las concentraciones de plomo, cadmio, cobre y zinc, y los resultados se resumen en la tabla 3 presentada a continuación.

Tabla 3

Ejemplo	Pb, ppb	Cd, ppb	Cu, ppb	Zn, ppb

ES 2 705 166 T3

Ejemplo	Pb, ppb	Cd, ppb	Cu, ppb	Zn, ppb
Control 4	879	24	627	1601
4	548	6	274	718
% de reducción	38 %	75 %	56 %	55 %
Control 4A	2465	1666	1843	-
4A	1393	515	1129	-
% de reducción	43 %	69 %	39 %	-

5 Por los resultados obtenidos, es evidente que la hidroxiapatita es muy eficaz para reducir la contaminación de varios metales. El tratamiento de un silicato de sodio con una relación molar de 2,65, con hidroxiapatita al 1 % también fue muy efectivo para reducir los niveles más altos de contaminación con metales de una solución de silicato de sodio menos pura (mayor contenido de metal), que se representa mediante las muestras con contaminantes del ejemplo 4A.

Ejemplos 5-6

10 En el ejemplo 5, se calentaron 100 g de silicato de sodio al 37,5 %, con una relación molar de 3,2, en una placa caliente, a una temperatura de entre 71-82 °C, en un vaso de precipitados de teflón, como control, y luego se agregó 1 g de hidroxiapatita para el análisis de las muestras. En el ejemplo 6, también se agregaron varios metales como contaminantes, de un modo intencional, a 150 g de 32,6 % de silicato de sodio, con una relación molar de 2,65, por pipeteo de 0,25 mg de Pb, As, Cd, Cu y Zn —de cada uno de ellos— en la solución de silicato de sodio como control y luego se agregó 1 % de hidroxiapatita para las pruebas de las muestras. La mezcla se agitó con una barra de agitación magnética y se dejó reaccionar durante 1 hora. Las muestras se retiraron del vaso de precipitados
15 utilizando un filtro de jeringa (filtro de 0,45 µm) para separar el material sólido (hidroxiapatita) de la solución de silicato de sodio.

Además, se prepararon y se probaron unos controles: el control 5 era una porción del silicato de sodio usado para el ejemplo 5, sin adición de hidroxiapatita, y el control 6 era una porción del silicato de sodio usado para el ejemplo 6, sin adición de hidroxiapatita.

20 Con posterioridad, se analizaron las soluciones de silicato de sodio, de acuerdo con el método antes descrito, para determinar las concentraciones de plomo, arsénico, cadmio, cobre y zinc, y los resultados se resumen en la tabla 3, presentada a continuación.

Tabla 4

Ejemplo	Pb, Ppb	As, ppb	Cd, ppb	Cu, ppb	Zn, ppb
Control 5	330	106	74	379	1892
5	213	94	65	201	1588
% de reducción	35 %	11 %	12 %	47 %	16 %
Control 6	2063	730	1726	2127	2861

ES 2 705 166 T3

Ejemplo	Pb, Ppb	As, ppb	Cd, ppb	Cu, ppb	Zn, ppb
6	943	431	428	902	2345
% de reducción	54 %	41 %	75 %	58 %	18 %

5 El tratamiento de un silicato de sodio, de una relación molar de 3,2, con hidroxiapatita al 1 % fue muy eficaz para reducir los niveles de contaminación con metales. Las muestras con los contaminantes demuestran que la hidroxiapatita fue incluso más efectiva para reducir la concentración de metales de una solución de silicato de sodio menos pura (con mayores niveles de metales).

Ejemplos 7-9

10 En estos ejemplos, se preparó silicato de sodio a partir de arena y sosa cáustica como en el ejemplo 1. Para los ejemplos 7 y 8, se añadió adicionalmente fosfato dicálcico (DCP) a los ingredientes de reacción, y para el ejemplo 9, se añadió hidroxiapatita (HA), en tanto que los controles no contenían fosfato de calcio. La muestra de control 7 era un control de silicato de sodio sin metales adicionales (contaminantes) agregados. El ejemplo 8 y el control 8, cada uno de ellos, se contaminaron con 2 mg de cada uno de los siguientes: plomo, cadmio y cobre. Cuando se indican contaminantes en la tabla 2, implica que se agregaron al reactor dos ml de 1000 ppm de Pb, 2 ml de 1000 ppm de Cd y 2 ml de 1000 ppm de Cu con los otros ingredientes. La cantidad de ingredientes utilizados se brinda en la tabla 2.

15

Tabla 2

Ejemplo	NaOH al 50 % G	Arena g	Agua g	DCP g	HA g	Contaminante
7	442	468	577	23,4	0	No
Control 7	442	468	577	0	0	No
8	442	468	577	23,4	0	Sí
Control 8	442	468	577	0	0	Sí
9	442	468	577	0	23,4	No

20 Los silicatos de sodio producidos con anterioridad se diluyeron en una proporción de 2:1 con agua desionizada, es decir, 200 g de silicato diluido con 100 g de agua desionizada. Luego, los silicatos se filtraron al vacío, utilizando un filtro de fibra de vidrio GF/B y después se analizaron para determinar el contenido de metales traza, de acuerdo con el método de determinación de metales descrito con anterioridad. Los resultados se resumen a continuación, en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Pb ppb	Cd ppb	Cu ppb
Control 7	791	14	374
7	497	6	358

ES 2 705 166 T3

Ejemplo	Pb ppb	Cd ppb	Cu ppb
7 (% de reducción)	37	57	4,3
Control 8	1531	666	1406
8	1009	126	573
8 (% de reducción)	34	81	59
9	476	17	181
9 (% de reducción)	40	52	

5 Un nivel de tratamiento del 5 % con fosfato dicálcico (ejemplo 7) pudo reducir la concentración de plomo en la solución de silicato de sodio en un 37 %, la concentración de cadmio en un 57 % y la concentración de cobre en un 4 % aproximadamente. Un nivel de tratamiento del 5 % con hidroxiapatita (ejemplo 9) pudo de reducir la concentración de plomo en el silicato de sodio en un 34 % y de cobre en un 52 %. Las muestras contaminadas muestran que un nivel de tratamiento del 5 % con fosfato dicálcico (ejemplo 8) pudo reducir la concentración de cadmio y cobre en un silicato de sodio que contenía niveles más elevados de contaminantes, en un 81 % y un 59 %, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material de silicato de metales alcalinos, que comprende los siguientes pasos:
 - a) proporcionar una fuente de dióxido de silicio;
 - b) hacer reaccionar dicha fuente de dióxido de silicio con una sustancia cáustica, para formar una solución de silicato metálico;
 - c) introducir un material de fosfato de calcio, seleccionado del grupo que consiste en hidroxiapatita, fosfato dicálcico, fosfato tricálcico y cualquiera de sus mezclas, en dicha solución de silicato metálico formada y
 - d) eliminar todo complejo de metales pesados insolubles y/o las sales resultantes de dicha solución de silicato metálico.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho material de fosfato de calcio es hidroxiapatita.
3. El método según la reivindicación 1, en el que dicho material de fosfato de calcio se introduce en dicha solución de silicato metálico formada en una cantidad de 0,5 % en peso a 15 % en peso.
4. El método según la reivindicación 2, en el que dicha hidroxiapatita se introduce en dicha solución de silicato metálico formada, en una cantidad de 0,5 % en peso a 8 % en peso.
5. El método según la reivindicación 4, en el que dicha hidroxiapatita se introduce en dicha solución de silicato metálico formada es una cantidad variable entre alrededor de 0,5 % en peso y aproximadamente 3 % en peso.
6. Un método para producir un silicato de sodio, que comprende los siguientes pasos:
 - a) proporcionar una fuente de dióxido de silicio;
 - b) hacer reaccionar dicha fuente de dióxido de silicio con una ceniza de sosa, para formar silicato de sodio sólido;
 - c) disolver silicato de sodio sólido con agua, para formar una solución de silicato de sodio;
 - d) introducir un material de fosfato de calcio, seleccionado del grupo que consiste en hidroxiapatita, fosfato dicálcico, fosfato tricálcico y cualquiera de sus mezclas, en dicha solución de silicato de sodio formada y
 - e) eliminar todo complejo de metales pesados insolubles y/o las sales resultantes de dicha solución de silicato de sodio.
7. El método según la reivindicación 6, en el que dicho material de fosfato de calcio es hidroxiapatita.
8. El método según la reivindicación 6, en el que dicho material de fosfato de calcio se introduce en dicha solución de silicato de sodio formada, en una cantidad variable entre alrededor de 0,5 % en peso y aproximadamente 10 % en peso.
9. El método según la reivindicación 7, en el que dicha hidroxiapatita se introduce en dicha solución de silicato de sodio formada, en una cantidad variable entre alrededor de 0,5 % en peso y aproximadamente 5 % en peso.
10. El método según la reivindicación 9, en el que dicha hidroxiapatita se introduce en dicha solución de silicato de sodio formada, en una cantidad variable entre alrededor de 0,5 % en peso y aproximadamente 3 % en peso.
11. Un método para formar un material que contiene sílice, que comprende los siguientes pasos:
 - a) producir un material de silicato metálico de acuerdo con el método según una de las reivindicaciones 1 a 10 y
 - b) hacer reaccionar el material de silicato metálico con uno o más reactivos, para producir un material que contiene sílice, seleccionado del grupo que consiste en sílice precipitada, gel de sílice, silicato de sodio, silicato de calcio, silicato de magnesio, aluminosilicato de sodio y aluminosilicato de sodio y magnesio.