

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 582**

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 06023760 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 1787961**

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

30 Prioridad:

17.11.2005 US 282073

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

29.03.2019

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 2 706 582 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 el documento de patente europea EP 06023759.1, 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 presente, 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 todas las etapas 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 tras la acumulación dentro del organismo. Como resultado, las agencias reguladoras tanto a nivel estatal como federal han promulgado reglamentaciones referidas a la cantidad máxima de metales pesados que en general se permiten dentro de 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).

35 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. Las fuentes de dióxido de silicio más caras se consideran las más puras, en términos de tales niveles de presencia de 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.

50 Las sílices precipitadas se elaboran básicamente a través de la producción inicial de silicatos metálicos (tales como el silicato de sodio, entre otros) y luego exponiendo 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 y el aluminosilicato de sodio, 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 una de las etapas 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

5 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 solubilicen 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 soluciones acuosas, pero no de 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 de materiales que contienen fosfato de calcio sólido, económicos y de fácil
disponibilidad, específicamente, hidroxapatita 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.

La presente invención abarca un método para producir un material de silicato de metales alcalinos, que comprende
las siguientes etapas:

- a) proporcionar una fuente de dióxido de silicio;
- b) mezclar dicha fuente de dióxido de silicio con una sustancia cáustica y agua, para formar una suspensión a partir
de ellas;
- c) introducir un material de fosfato de calcio, seleccionado del grupo que consiste en hidroxapatita, fosfato dicálcico,
fosfato tricálcico y cualquiera de sus mezclas, en dicha suspensión y
- d) permitir que dicha suspensión resultante de la etapa "c" forme una solución de silicato de metales alcalinos y
- e) eliminar todo complejo de metales pesados insolubles y/o las sales resultantes de dicha solución de silicato de
metales alcalinos resultante.

Tales métodos son muy selectivos en términos de los reactivos específicos requeridos para la eliminación eficaz de
los metales pesados, así como la etapa de la introducción específica de dichos materiales en ellos.

Para el método de presilicato, tal aditivo debe introducirse durante la formación de la suspensión de reacción de
dióxido de silicio y agua o directamente después de tal formación. De esta manera, se cree que el fosfato dicálcico
preferido (para este método de presilicato) reacciona con mayor facilidad con los metales pesados presentes en el
mismo y deriva efectivamente en la formación del mismo tipo de complejos de metales pesados insolubles y/o sales
que pueden eliminarse, en última instancia, mediante procedimientos relativamente simples. 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 hidroxapatita 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 selección de
aditivos durante las etapas específicas del proceso proporciona el resultado deseado.

Descripción detallada de la invención

Comercialmente, se preparan soluciones de silicato de metales alcalinos, con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 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.

En el método hidrotérmico, se produjo silicato de sodio con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 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.

En el método del horno, se produce un vidrio soluble que tiene una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 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 (Na_2CO_3), 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.

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 de la temperatura de tratamiento.

Un método para reducir el nivel de contaminante metálico en la solución de silicato metálico implica agregar el fosfato de calcio con los otros reactivos usados para preparar el silicato de metales alcalinos. Por ejemplo, para hacer el silicato de sodio, se agregan agua y cantidades estequiométricas de arena y sosa cáustica en un reactor hidrotérmico agitado. El fosfato de calcio, tal como hidroxiapatita, fosfato dicálcico y fosfato tricálcico, con preferencia fosfato dicálcico, se agrega al reactor en una cantidad variable entre aproximadamente 0,1 % y alrededor de 20 %, con preferencia, entre aproximadamente 0,5 % y alrededor de 10 % y, con mayor preferencia, entre aproximadamente 1 % y alrededor de 5 %, sobre la base del peso de la arena usada. El reactor de presión se calienta entre aproximadamente 0,34 MPa y alrededor de 2,07 MPa, con preferencia, entre 0,69 MPa y 1,72 MPa y, con mayor preferencia, entre 1,03 MPa y 1,38 MPa, durante un período variable entre aproximadamente 2 y alrededor de 6 horas, con preferencia, entre aproximadamente 3 y alrededor de 5 horas. (Una temperatura/presión más alta proporciona una relación molar de silicato de sodio más elevada). Con posterioridad, la mezcla se filtra para eliminar la arena sin reaccionar y el aditivo de fosfato de calcio, que tiene los contaminantes metálicos inmovilizados en él, por filtración, centrifugación o tamizado por vibración, con preferencia, por filtración, como por ejemplo, con un filtro de hojas a presión.

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 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 presilicato

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 HNO_3 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.

Ejemplos 1-4

5 Un método para reducir el nivel de plomo en el silicato de sodio consistía en agregar fosfato dicálcico (DCP) al reactor hidrotérmico con los ingredientes usados para hacer silicato de sodio: harina de sílice y sosa cáustica (NaOH). En un reactor Parr de 2 litros con agitación, se agregaron 468 g de harina de sílice (arena finamente molido), 442 g de solución de NaOH al 50 %, la cantidad especificada de fosfato dicálcico (el control no tiene agregado de fosfato dicálcico) y 577 g de agua desionizada. (El material de partida de la harina de sílice contenía 4,19 ppm de Pb, y el fosfato dicálcico contenía 0,019 ppm de Pb). El reactor se calentó a 1,38 MPa (aproximadamente 198 °C), con la velocidad de agitación configurada al máximo. Una vez que la masa de reacción alcanzó 1,38 MPa (aproximadamente 90 minutos), la reacción se dejó cocer durante 4 horas. El silicato de sodio resultante de una relación molar de 2,65 (2,65 moles de SiO₂: 1 mol de Na₂O) se filtró en un embudo Buchner para eliminar las partículas de fosfato dicálcico y la arena sin reaccionar. Las muestras de silicato de sodio filtradas se analizaron de acuerdo con el método descrito anteriormente para determinar el contenido de plomo (Pb).

Tabla 1

Ejemplo	DCP, g	Dosificación de DCP, %	Pb en el silicato, ppm	Reducción, %
1	1,17	0,25	0,756	0
2	4,68	1,00	0,731	3,3
3	14,0	3,00	0,570	24,6
4	23,4	5,00	0,264	65,0
Control	0	0	0,756	-

15 Rhodia Corporation, Cranbury, N.J. comercializa el fosfato dicálcico (DCP).

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material de silicato de metales alcalinos, que comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar una fuente de dióxido de silicio;
 - 5 b) mezclar dicha fuente de dióxido de silicio con una sustancia cáustica y agua, para formar una suspensión a partir de ellas;
 - 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 suspensión de la etapa "b";
 - d) permitir que dicha suspensión resultante de la etapa "c" forme una solución de silicato de metales alcalinos y
 - 10 e) eliminar todo complejo de metales pesados insolubles y/o las sales resultantes de dicha solución de silicato de metales alcalinos resultante.
2. 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 0,1 a 20 % en peso del dióxido de silicio.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho material de fosfato de calcio es fosfato dicálcico.
- 15 4. El método según la reivindicación 3, en el que dicho fosfato dicálcico se introduce en dicha solución de silicato de metales alcalinos formada, en una cantidad de 3 a 10 % en peso aproximadamente del dióxido de silicio.
5. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material de silicato de metales alcalinos es silicato de sodio.
- 20 6. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material de silicato de metales alcalinos se usa para preparar un producto seleccionado del grupo que consiste en sílice precipitada, gel de sílice, silicato de calcio, silicato de magnesio y aluminosilicato de sodio.