

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 061**

51 Int. Cl.:

B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C01B 25/32 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2015** **PCT/EP2015/060923**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015** **WO15173437**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2015** **E 15725547 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.12.2021** **EP 3142784**

54 Título: **Proceso para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico**

30 Prioridad:

16.05.2014 FR 1454383

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

05.05.2022

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE

72 Inventor/es:

PERRIN, PATRICK;
BODSON, OLIVIER JACQUES F.J.G.;
DELPLANCHE, THIERRY y
BREUGELMANS, DIRK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 909 061 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico

CAMPO TÉCNICO

La invención se refiere a un proceso para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico.

5 TÉCNICA ANTERIOR

Existe constancia de que el impacto de los metales pesados sobre el medioambiente supone problemas. Muchos procesos industriales liberan efluentes líquidos o gaseosos que contienen grandes cantidades de metales pesados, en particular sales solubles de metales pesados, tales como sales en forma catiónica. Se sobreentiende que la expresión "metales pesados" se refiere a metales cuya densidad es al menos igual a 5 g/cm³ y además berilio, arsénio, selenio y antimonio, de acuerdo con la definición generalmente aceptada (*Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*; Vol I, CRC Press Inc; 1987; página 2). El plomo y el cadmio son ejemplos particularmente significativos, debido a su efecto perjudicial para el cuerpo humano. El níquel es otro de sus ejemplos, debido a su efecto alergénico.

Por lo tanto, resulta útil poder disponer de reactivos capaces de absorber y retener grandes cantidades de metales pesados para tratar aguas residuales o efluentes líquidos industriales que se originan a partir de plantas de tratamiento antes de su liberación en el entorno natural, o incluso para el tratamiento de aguas de acuíferos naturales, algunas de las cuales contienen metales pesados de forma natural.

Otro ejemplo de un problema relacionado con los metales pesados es la combustión de residuos, especialmente el residuo doméstico, que produce la vaporización de metales pesados, quedando atrapados estos vapores en los gases de escape de la combustión. Para evitar la contaminación del medioambiente, es necesario proporcionar procesos de tratamiento de los gases de escape capaces de llevar a cabo una depuración eficaz de los metales pesados. Las sustancias tóxicas extraídas del gas de escape cuando este se purifica se encuentran en un residuo, el cual se debe tratar a su vez a menudo antes de vaporizarlo o verterlo. Es más, este residuo, el cual contiene los metales pesados extraídos del gas de escape, cuando se somete, por ejemplo, a la acción de la lluvia que es de naturaleza ácida cuando se vierte, frecuentemente libera parte de los metales pesados que contiene al medioambiente. Esto puede provocar posteriormente la polución del subsuelo. Por consiguiente, es esencial que los metales pesados se inmovilicen en el residuo.

El documento FR2912396 describe un proceso para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico, según el cual una fuente de carbonato cálcico y una fuente de iones fosfato en agua con una relación ponderal que se controla de modo que se obtenga una relación molar de Ca/P comprendida entre 1.4 y 1.8 se hacen reaccionar, a un pH comprendido entre pH 5 y 10, preferentemente entre 7 y 8, con agitación controlada para provocar la aparición de un gel de fosfato cálcico con una viscosidad de al menos 200 centipoise (mPa.s). El reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido mediante un proceso de este tipo adopta la forma de partículas con un área superficial específica BET de aproximadamente 130 m²/g.

A pesar de ello, las partículas de un reactivo de este tipo presentan el inconveniente de que son particularmente finas, con diámetros medios ponderales inferiores a 10 µm, lo que supone problemas de aplicación en el tratamiento de lechos de lodos de efluentes líquidos ya que tales partículas quedan atrapadas fácilmente en los reactores incluso con tasas de flujo bajas de los efluentes en los decantadores, lo cual puede provocar pérdidas de reactivos. Además, tales partículas liberan grandes cantidades de fosfatos durante su uso, lo cual se debe evitar con el fin de limitar los riesgos de eutroficación de los cauces de agua, ya que el fósforo es un fertilizante natural que fomenta el crecimiento de las algas.

El documento DE10330689 describe gránulos de hidroxiapatita con un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 5 mm. El documento no comenta nada sobre la superficie específica BET de tales gránulos. El documento describe un método para purificar un efluente líquido que comprende flúor o níquel, en el que dichos gránulos se ponen en contacto con dicho efluente líquido en una columna, durante un tiempo suficiente para que los gránulos adsorban al menos parte del flúor o níquel. No obstante, los tamaños de partícula de tales gránulos son demasiado importantes para ser utilizados correctamente en reactores mixtos o en decantadores de lechos de lodos.

55 COMPENDIO DE LA INVENCION

La invención tiene como objetivo proponer un proceso mejorado para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico, que haga posible obtener un reactivo eficaz para inmovilizar metales pesados, en particular en unidades de tratamiento de efluentes que sean lechos de lodos, y que limite las emisiones de fosfatos tanto durante la producción del reactivo como durante el uso del reactivo para fijar los metales pesados.

Como consecuencia, la invención se refiere a un proceso para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico, según el cual:

- en un primer paso, se utiliza una fuente de calcio y una fuente de iones fosfato en agua con una relación molar que se ajusta de modo que se obtenga una relación molar de Ca/P comprendida entre 0.5 y 1.6, y la fuente de calcio se hace reaccionar con los iones fosfato a un pH comprendido entre 2 y 8, con el fin de obtener una suspensión (A) de fosfato cálcico, y

- en un segundo paso, se añaden a la suspensión (A) un compuesto alcalino que comprende iones hidróxido con el fin de establecer un pH superior a 8, preferentemente superior a 8.5, preferentemente de al menos 9 o de al menos 10, y una fuente adicional de calcio con el fin de obtener una suspensión (B) de reactivo de tipo fosfato cálcico con una relación molar de Ca/P superior a 1.6, preferentemente superior a 1.65.

Se ha descubierto que el reactivo obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención tiene las siguientes propiedades. Consta de partículas cuyo diámetro medio D50 es superior a 10 μm , en general superior a 20 μm o incluso superior a 50 μm . Sin embargo, este diámetro medio del reactivo es en general preferentemente inferior a 200 μm o incluso inferior a 150 μm . Esto permite limitar las potencias de agitación para evitar que las partículas del reactivo se sedimenten con demasiada facilidad en un reactor agitado o que se necesiten tratar unas velocidades elevadas de gases de escape en los puntos de inyección del reactivo para el tratamiento de los gases de escape.

Además, el reactivo obtenido mediante el proceso de la invención, cuando se prepara en un primer paso a una temperatura baja (inferior a 40 °C) y el segundo paso se lleva a cabo a una temperatura más elevada (superior a 40 °C o de al menos 50 °C o de al menos 60 °C), ha mostrado una superficie específica particularmente elevada (de al menos 110 m²/g o superior) y una capacidad de adsorción de metales y moléculas orgánicas particularmente elevada.

A modo comparativo, por ejemplo, la apatita natural que se encuentra en Marruecos tiene áreas específicas de aproximadamente 16 m²/g.

Las partículas del reactivo obtenido mediante el proceso de la presente invención están compuestas por fosfato cálcico, la estructura del cual es intermedia entre fosfato tricálcico e hidroxiapatita de fosfato cálcico. Estas partículas evolucionan posteriormente de forma muy rápida hacia una estructura de apatita. Tales partículas del reactivo están compuestas en su superficie por granos en forma de placas de pocos nanómetros (nm) de espesor.

También se ha puesto de manifiesto que el reactivo obtenido mediante el proceso de acuerdo con la presente invención presenta una solubilidad significativamente baja de los fosfatos contenidos en las partículas del reactivo. Sin pretender vincularse a ninguna explicación teórica, los inventores creen que este comportamiento se debe al hecho de que durante el segundo paso la adición de un compuesto alcalino que comprende iones hidróxido con el fin de establecer un pH superior a 8, o de al menos 8.5, o incluso de al menos 9 o de al menos 10, permite formar, en la superficie de las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico, compuestos mixtos de hidróxido cálcico y fosfato cálcico que de hecho limitan la solubilidad de los fosfatos, por ejemplo, durante el tratamiento de aguas residuales que tienen un pH cercano a la neutralidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La FIG. 1 es una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de las partículas del reactivo obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención con un aumento de 1000.

La FIG. 2 es una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas del reactivo de acuerdo con el documento DE10330689 con el mismo aumento que la FIG. 1 (de 1000).

La FIG. 3 es una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas del reactivo obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención con un aumento de 80 000, que muestra la superficie de la partícula del reactivo cubierta con granos en forma de placas.

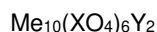
La FIG. 4 es una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas del reactivo de acuerdo con el documento DE10330689 con el mismo aumento que la FIG. 3 (de 80 000), que muestra la superficie de la partícula del reactivo cubierta con granos en forma de agujas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención comprenden en general al menos un 50% de fosfato cálcico, convenientemente al menos un 60% y más convenientemente todavía al menos un 80% de fosfato cálcico. El resto hasta el 100% comprende en general: agua, del orden de 0 a un 20%, convenientemente de un 5% a un 20%, carbonato cálcico, de 0 a un 20%, convenientemente de un 5% a un 20%, hidróxido cálcico, de 0 a un 20%, convenientemente de un 1% a un 4%. Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico pueden contener además compuestos residuales originados a partir del uso de los materiales

crudos en el proceso tales como: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, arenas o arcillas; estos constituyentes se encuentran por lo general en una cantidad inferior a un 5% en peso, convenientemente inferior a un 2% en peso.

El término "apatita" denota una familia de compuestos minerales, cuya fórmula química se puede escribir de la siguiente forma general:



En esta fórmula, Me representa en general un catión divalente (Me^{2+}), XO_4 un grupo aniónico trivalente (XO_4^{3-}) e Y un anión monovalente (Y^-).

La hidroxiapatita de fosfato cálcico $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ cristaliza en el grupo espacial del sistema hexagonal. Esta estructura está constituida por un apilamiento muy empaquetado casi hexagonal de grupos XO_4 , que forma dos tipos de túneles paralelos.

La existencia de estos túneles confiere a las apatitas unas propiedades químicas similares a las de las zeolitas. También se pueden crear posiciones vacantes ya sea por la salida de aniones y cationes, o por la presencia de cationes o aniones de diferente valencia. Por consiguiente, parece ser que las apatitas son estructuras particularmente estables que pueden tolerar grandes huecos en su composición.

La hidroxiapatita no se debe confundir con el fosfato tricálcico (TCP), que presenta una composición ponderal similar: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. La relación molar de Ca/P para TCP es de 1.5 mientras que es de 1.667 para la hidroxiapatita. Las apatitas industriales comercializadas como aditivos alimentarios o rellenos minerales son, como norma general, mezclas variables de TCP e hidroxiapatita.

Otras sales de calcio y fosfato, incluido el TCP, no tienen las mismas propiedades que la hidroxiapatita. A pesar de que el TCP también puede reaccionar con los metales pesados, la hidroxiapatita presenta más ventajas ya que puede atrapar a los metales en forma de una matriz insoluble y, por consiguiente, relativamente inerte.

En la presente invención, la fuente de calcio comprende convenientemente carbonato cálcico, u óxido cálcico, o hidróxido cálcico, o cloruro cálcico, o nitrato cálcico o acetato cálcico. La fuente de calcio es más convenientemente una caliza o una mezcla de caliza e hidróxido u óxido cálcico. Más convenientemente, la fuente de calcio adopta la forma de un polvo o una suspensión acuosa de un polvo y el polvo se selecciona entre: carbonato cálcico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de estos, y el polvo tiene un tamaño medio de partícula inferior a 300 μm .

Resulta conveniente que la fuente de calcio seleccionada entre carbonato cálcico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o mezclas de estos adopte la forma de un polvo o una suspensión acuosa de un polvo y que tenga un tamaño de partícula pequeño. En una variante recomendada, el diámetro medio de las partículas del polvo es inferior a 300 μm , convenientemente inferior a 200 μm y preferentemente inferior a 100 μm . El diámetro medio en cuestión es el D50, es decir, un diámetro tal que el 50% en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a dicho valor.

En la presente invención, se pueden utilizar varias fuentes de iones fosfato, en particular:

- ácido fosfórico,
- o una sal de tipo dihidrogenofosfato tal como una sal de tipo dihidrogenofosfato de sodio, potasio o amonio, preferentemente una sal de tipo dihidrogenofosfato de sodio,
- o una sal de tipo monohidrogenofosfato tal como una sal de tipo monohidrogenofosfato de sodio, potasio o amonio, preferentemente una sal de tipo monohidrogenofosfato de sodio.

En la presente invención, se prefiere el ácido fosfórico debido a su mayor disponibilidad y menor costo en comparación con las sales de tipo dihidrogeno- y monohidrogenofosfato.

En el proceso de acuerdo con la invención, en el primer paso la relación molar de Ca/P está comprendida en particular:

- entre 0.50 y 1.35, preferentemente entre 0.70 y 1.30,
- o: entre 1.4 y 1.6, preferentemente entre 1.4 y 1.5.

Durante el primer paso, en el que el calcio y el fosfato se utilizan con una relación molar de Ca/P comprendida entre 0.5 y 1.6 y en el que estos se hacen reaccionar a un pH comprendido entre 2 y 8, los compuestos formados en la suspensión (A) son una mezcla de fosfato monocálcico (MCP) con la fórmula ponderal $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, de fosfato dicálcico (DCP) con la fórmula ponderal CaHPO_4 , o su hidrato, brushita, con la fórmula ponderal $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y de octacalcio con la fórmula ponderal $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$. Las relaciones molares de Ca/P son, respectivamente, para estos compuestos: 0.5 (MCP), 1.0 (DCP y brushita), 1.33 (octacalcio).

Con el fin de propiciar, en el primer paso, la formación de MCP y DCP, se favorece una relación de Ca/P comprendida entre 0.50 y 1.35, preferentemente entre 0.7 y 1.30. Esta relación molar de Ca/P es particularmente conveniente

cuando la fuente de calcio del primer paso comprende carbonato cálcico y la fuente de fosfato es ácido fosfórico (H_3PO_4) o es una sal de tipo dihidrogenofosfato tal como una sal de sodio o potasio o amonio. Específicamente, esto hace posible obtener un ataque rápido del carbonato cálcico y una desgasificación rápida del CO_2 . Además del carbonato cálcico, la fuente de calcio puede comprender óxido cálcico, o hidróxido cálcico, o cloruro cálcico, o nitrato cálcico o acetato cálcico.

Con el fin de propiciar, en el primer paso, la formación de DCP y octacalcio, se favorece una relación de Ca/P comprendida entre 1.4 y 1.6, preferentemente entre 1.4 y 1.5. Esta relación molar es conveniente, cuando se utiliza una fuente de calcio con menos de un 30% en peso de carbonato, tal como preferentemente: óxido cálcico, o hidróxido cálcico, o cloruro cálcico, o nitrato cálcico o acetato cálcico.

En la presente invención, en el primer paso, la fuente de calcio y los iones fosfato se hacen reaccionar en general durante al menos 0.1 horas, preferentemente al menos 0.5 horas. No resulta útil hacerlos reaccionar durante periodos excesivamente largos. Convenientemente, la fuente de calcio y los iones fosfato se hacen reaccionar durante como máximo 4 horas, más convenientemente como máximo 2 horas o incluso como máximo 1 hora. Por ejemplo, una duración de 1 hora a un pH de 5 ya permite obtener una buena reacción del calcio y los iones fosfato, y hace posible liberar suficientemente el CO_2 cuando se utiliza una fuente de calcio que comprende carbonato cálcico, antes de proseguir con el segundo paso.

En la presente invención, en el segundo paso, la suspensión (B) del reactivo de tipo fosfato cálcico tiene en general una relación molar de Ca/P de como máximo 5, preferentemente de como máximo 3, más preferentemente todavía de como máximo 2.

En la presente invención, resulta conveniente, en el segundo paso, que el compuesto alcalino utilizado, que comprende iones hidróxido, sea hidróxido sódico y/o hidróxido cálcico.

En el proceso de acuerdo con la invención, es particularmente conveniente que la fuente adicional de calcio se seleccione entre cloruro cálcico, nitrato cálcico o acetato cálcico, preferentemente cloruro cálcico, y que esta se añada además del compuesto alcalino con el fin de ajustar con precisión la relación de Ca/P y con el fin de limitar la concentración del elemento fósforo en la solución acuosa (C) de la suspensión (B) hasta como máximo 5 mmol, convenientemente hasta como máximo 0.5 mmol, más convenientemente hasta como máximo 0.05 mmol del elemento fósforo por litro de solución acuosa (C). Específicamente, esto hace posible, junto con el uso de iones hidróxido para establecer el pH del segundo paso, limitar las pérdidas de fosfatos en las aguas del proceso.

En la presente invención, en general, la agitación y la densidad de la suspensión, en el segundo paso y convenientemente también en el primer paso, se ajustan con el fin de evitar la aparición de un gel de fosfato cálcico con una viscosidad de al menos 200 cps. La viscosidad de la suspensión del reactivo de tipo fosfato cálcico (B) en el segundo paso del proceso de la presente invención es habitualmente de aproximadamente 10 cps (mPa.s). Específicamente, la producción de un gel, incluso en presencia del segundo paso, da como resultado que se produzcan partículas del reactivo de fosfato cálcico de tamaño de partícula pequeño, con valores de D50 medio ponderal inferiores a 10 μm , lo cual supone un inconveniente para ciertas aplicaciones de efluentes líquidos tales como las que utilizan un lecho de lodo.

La densidad de sólidos suspendidos de la suspensión (A) en el primer paso es en general de como máximo un 20%. La densidad de sólidos suspendidos de la suspensión (B) en el segundo paso es en general de como máximo un 15%. La densidad de sólidos suspendidos de la suspensión (A) y/o de la suspensión (B) es convenientemente de al menos un 10%. Es más, se ha observado que una densidad de la suspensión demasiado baja reduce la eficacia de las partículas del reactivo producidas en la adsorción de metales pesados (en particular para Zn, Cu, Ni). Además, una densidad de la suspensión demasiado baja induce un tiempo más prolongado para la separación del agua cuando se utiliza decantación o filtración en el proceso.

En el proceso de la presente invención, la agitación de la suspensión durante el primer y el segundo pasos corresponde, por lo general, a una energía disipada en la agitación en el volumen de los reactores de al menos 0.2 y como máximo 1.5 kW/m^3 , preferentemente al menos 0.5 y como máximo 1.0 kW/m^3 .

En una primera realización de la presente invención, el primer paso se lleva a cabo a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente de como máximo 45 °C o de como máximo 40 °C. Esto hace posible obtener un reactivo de tipo fosfato cálcico al final del segundo paso en forma de partículas con un tamaño de partícula entre en grande y medio y que tienen un área superficial específica elevada. La partícula de un reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido según esta primera realización comprende al menos un 60% en peso de hidroxiapatita y tiene un tamaño medio de al menos 30 μm , preferentemente de al menos 50 μm y tiene un área superficial específica de al menos 50 m^2/g , preferentemente de al menos 110 m^2/g y comprende al menos un 2%, preferentemente al menos un 5% y más preferentemente al menos un 6% en peso de iones hidróxido.

En una segunda realización de la presente invención, el primer paso se lleva a cabo a una temperatura de al menos 50 °C, preferentemente de al menos 55 °C o de al menos 60 °C. Esto hace posible obtener un reactivo de tipo fosfato

cálcico en el segundo paso en forma de partículas con un tamaño de partícula pequeño y que tienen un área superficial específica menor. La partícula de un reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido según el proceso de acuerdo con esta segunda realización comprende al menos un 60% en peso de hidroxiapatita y tiene un tamaño medio de como máximo 30 μm , preferentemente de como máximo 20 μm y tiene un área superficial específica de al menos 15 m^2/g , preferentemente de al menos 50 m^2/g y que tiene un contenido de iones hidróxido superior a un 2%, preferentemente superior a un 3.5% en peso y más preferentemente superior a un 4% en peso.

En la primera o segunda realización del proceso de la presente invención, es conveniente que el segundo paso se lleve a cabo a una temperatura de al menos 45 °C, preferentemente de al menos 55 °C o de al menos 60 °C o de al menos 80 °C. Específicamente, esto hace posible convertir rápidamente los compuestos de tipo fosfato cálcico del primer paso en el reactivo de tipo fosfato cálcico de acuerdo con la invención, con una buena fijación de los iones hidróxido en el núcleo y en la superficie del reactivo de tipo fosfato cálcico y consumir más rápidamente los fosfatos de la solución de la suspensión (B). Convenientemente, el segundo paso se lleva a cabo a una temperatura de al menos 45 °C, preferentemente de al menos 55 °C o de al menos 60 °C o de al menos 80 °C, con una duración de al menos 0.1-0.5 horas. En general, la adición del compuesto alcalino que comprende iones hidróxido con el fin de establecer el pH del segundo paso y de la fuente adicional de calcio con el fin de obtener una suspensión (B) del reactivo de tipo fosfato cálcico que tiene una relación molar de Ca/P superior a 1.6 no dura más de 4 horas, convenientemente no más de 2.5 h: a una temperatura superior tal como a 50 o 60 °C, por lo general, una hora es suficiente, ya que a 40 °C la adición del compuesto alcalino para establecer el pH del segundo paso es por lo general más prolongada y se necesitan aproximadamente 2.5 horas. Preferentemente, la adición del compuesto alcalino se detiene cuando el pH permanece en el valor establecido durante al menos 15 minutos. Convenientemente, una vez que las adiciones de los iones hidróxido para establecer el pH del segundo paso y la adición de la fuente adicional de calcio han finalizado, se deja que la suspensión (B) enfríe hasta la temperatura ambiente durante 1-24 horas, preferentemente al menos 10 horas. Esto hace posible madurar el reactivo de tipo fosfato cálcico y reducir los residuos de MCP/DCP o brushita, o de octacalcio (precipitado durante el primer paso), en hidroxiapatita y en complejos de fosfato cálcico e hidróxido cálcico, en la suspensión (B).

Opcionalmente, en el proceso de la presente invención, al final del segundo paso, la suspensión (B) comprende una solución acuosa (C) y partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico, y

- en un tercer paso, se separa una porción de la solución acuosa (C) de la suspensión (B) con el fin de obtener una suspensión acuosa (D) que comprende al menos un 18% y como máximo un 50% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico o con el fin de obtener un sólido húmedo (D') que comprende al menos un 50% y como máximo un 80% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico o de un sólido pulverulento (D'') que comprende al menos un 80% y como máximo un 95% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico y al menos un 5% y como máximo un 20% de agua.

La suspensión acuosa (D) puede comprender al menos un 25% y como máximo un 50% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido según el proceso de la presente. El sólido húmedo (D') puede comprender al menos un 50% y como máximo un 80% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido según el proceso de la presente. El sólido pulverulento (D'') puede comprender al menos un 80% y como máximo un 95% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido según el proceso de la presente y al menos un 5% y como máximo un 20% de agua.

El reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido de acuerdo con la presente invención es eficaz para tratar sustancias contaminadas con elementos metálicos y/o no metálicos, en particular, contaminadas con metales pesados. Puede usarse en un método para purificar una sustancia contaminada con elementos metálicos y/o no metálicos según el cual la sustancia, tal como aguas, gases, gases de escape, residuos sólidos o suelos, se pone en contacto con el reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención, en particular con el reactivo de tipo fosfato cálcico de la presente invención o con la suspensión (D) o el sólido húmedo (D') o el sólido pulverulento (D''), con el fin de que al menos una porción de los elementos metálicos de la sustancia sean adsorbidos por el reactivo de tipo fosfato cálcico. En este método de purificación, la sustancia contaminada puede ser un gas de escape que contiene elementos metálicos y/o no metálicos tales como As, B, F, Se y según el cual el reactivo de tipo fosfato cálcico, o la suspensión acuosa (D) o el sólido húmedo (D') o el sólido pulverulento (D''), se dispersa en los gases de escape, estando los gases de escape a una temperatura superior a 100 °C, sometándose después la mezcla resultante a una separación con el fin de obtener un sólido resultante y un gas de escape parcialmente purificado de elementos metálicos y/o no metálicos.

En este método de purificación, la sustancia contaminada puede ser un efluente líquido que contiene elementos metálicos tales como: Al, Ag, Ba, Be, Ce, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, La, Li, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, Y, Zn y/o elementos no metálicos tales como As, B, F, Se, según el cual el reactivo de tipo fosfato cálcico o la suspensión del reactivo de tipo fosfato cálcico se mezcla con el efluente líquido durante un tiempo suficiente para que el reactivo de tipo fosfato cálcico absorba al menos una porción de los elementos metálicos y/o no metálicos y la mezcla se somete a una clarificación con el fin de producir un líquido parcialmente purificado de elementos metálicos y/o no metálicos, por una parte, y el reactivo de tipo fosfato cálcico cargado con los elementos metálicos y/o no metálicos que se extrae. Preferentemente, el reactivo de tipo fosfato cálcico se utiliza con el efluente líquido en un reactor de contacto, tal como un reactor de lecho de lodo o de lecho fluidizado. El tiempo de contacto entre el reactivo de tipo

fosfato cálcico y el efluente líquido es, en general, de al menos un minuto, convenientemente de al menos 15 minutos, más convenientemente de al menos 30 minutos, aún más convenientemente de al menos una hora. En una realización especialmente conveniente, el efluente líquido se introduce en un reactor de contacto de lecho de lodo en el cual el reactivo de tipo fosfato cálcico está presente con una concentración en peso de al menos un 0.5% en peso y, en general, de como máximo un 10% en peso; se recupera como un flujo superior del reactor de lecho de lodo; se añade un floculante al líquido recuperado con el fin de formar una mezcla que comprende partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico extraído del reactor de contacto y floculado; a continuación, dicha mezcla se introduce en un tanque de sedimentación, donde la mezcla se separa en:

- 10 - el líquido parcialmente purificado de elementos metálicos y/o de elementos no metálicos y dicho líquido se recupera como un flujo superior del tanque de sedimentación,
- y en un flujo de fondo del tanque de sedimentación que comprende partículas floculadas y sedimentadas del reactivo de tipo fosfato cálcico recuperado como flujo de fondo del tanque de sedimentación;

15 y al menos una porción del flujo de fondo del tanque de sedimentación que contiene partículas floculadas y sedimentadas del reactivo de tipo fosfato cálcico se recicla al reactor de contacto de lecho de lodo. La eficacia del tratamiento de los elementos metálicos y/o elementos no metálicos se puede monitorizar comparando las concentraciones de los elementos de la corriente superior (en el efluente líquido) y de la corriente inferior del tratamiento (en el líquido parcialmente tratado), por ejemplo, mediante un analizador automático o mediante un muestreo y análisis. La carga del reactivo de tipo fosfato cálcico del reactor de contacto, por lo general, se renueva regularmente en porciones. Por ejemplo, purgando parcialmente el reactivo de tipo fosfato cálcico cargado con los elementos metálicos y/o no metálicos en el flujo de fondo del tanque de sedimentación y añadiendo un reactivo de tipo fosfato cálcico nuevo al reactor de contacto. Así pues, un proceso de este tipo garantiza una "limpieza química" de los efluentes líquidos. Este proceso es especialmente conveniente en el caso en el que el líquido parcialmente purificado de elementos metálicos y/o elementos no metálicos se trata a continuación en una planta de tratamiento biológico que produce lodos cloacales. Esto hace posible reducir las concentraciones de este tipo de elementos en dichos lodos cloacales y reutilizarlos, por ejemplo, en la agricultura o en el desarrollo de tierras.

En este método de purificación de acuerdo con la invención, la sustancia contaminada puede ser un residuo sólido o un suelo contaminado con elementos metálicos tales como Al, Ag, Ba, Be, Ce, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, La, Li, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, Y, Zn y/o elementos no metálicos tales como As, B, F, Se, según el cual el reactivo de tipo fosfato cálcico, con la suspensión acuosa (D) o el sólido húmedo (D') o el sólido pulverulento (D'') del reactivo de tipo fosfato cálcico se inyecta en el residuo sólido o el suelo en la proximidad de los elementos metálicos y/o no metálicos durante un tiempo suficiente para que el reactivo de tipo fosfato cálcico adsorba al menos una porción de los elementos metálicos y/o no metálicos.

En particular, la presente invención se refiere a las siguientes realizaciones: En el segundo paso del proceso de la invención, el pH se puede fijar entre más de 8 y 10.5, preferentemente entre 8.5 y 10.

En el proceso de la invención, la fuente de calcio puede comprender carbonato de calcio u óxido de calcio o hidróxido de calcio o cloruro de calcio o nitrato de calcio o acetato de calcio.

En el proceso de la invención, la fuente de iones fosfato puede ser ácido fosfórico.

En el proceso de la invención, la fuente de iones fosfato puede ser una sal de tipo dihidrogenofosfato tal como una sal de tipo dihidrogenofosfato sódico, potásico o amónico, preferentemente una sal de tipo dihidrogenofosfato sódico.

En el proceso de la invención, la fuente de iones fosfato puede ser una sal de tipo monohidrogenofosfato tal como una sal de tipo monohidrogenofosfato sódico, potásico o amónico, preferentemente un monohidrogenofosfato sódico.

En el segundo paso del proceso de la invención, la suspensión (B) del reactivo de tipo fosfato cálcico puede tener una relación molar de Ca/P de como máximo 5, preferentemente de como máximo 3, más preferentemente todavía de como máximo 2.

En el primer paso del proceso de la invención, la relación molar de Ca/P puede estar comprendida:

- entre 0.50 y 1.35, preferentemente entre 0.70 y 1.30,
- o: entre 1.4 y 1.6, preferentemente entre 1.4 y 1.5.

En el proceso de la invención, la fuente de calcio puede adoptar la forma de un polvo o una suspensión acuosa de un polvo y el polvo se puede seleccionar entre: carbonato cálcico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de estos, y el polvo puede tener un tamaño medio de partícula inferior a 300 µm.

En el proceso de la invención, la agitación y la densidad de la suspensión, en el segundo paso y convenientemente también en el primer paso, se pueden ajustar con el fin de evitar la aparición de un gel de fosfato cálcico con una viscosidad de al menos 200 cps.

En el segundo paso del proceso de la invención, el compuesto alcalino utilizado que comprende iones hidróxido puede ser hidróxido sódico y/o hidróxido cálcico y/o hidróxido magnésico.

En el segundo paso del proceso de la invención, la fuente adicional de calcio se puede seleccionar entre cloruro cálcico, nitrato cálcico o acetato cálcico, preferentemente cloruro cálcico, y se puede añadir además del compuesto alcalino con el fin de ajustar con precisión la relación molar de Ca/P y de limitar la concentración del elemento fósforo en la solución acuosa (C) de la suspensión (B) hasta como máximo 5 mmol, convenientemente hasta como máximo 0.5 mmol, más convenientemente hasta como máximo 0.05 mmol del elemento fósforo por litro de solución acuosa (C).

En el proceso de la invención, el primer paso se puede llevar a cabo a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente de como máximo 45 °C, más preferentemente de como máximo 40 °C.

En el proceso de la invención, el primer paso se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 50 °C, preferentemente de al menos 55 °C, más preferentemente de al menos 60 °C.

En el proceso de la invención, el segundo paso se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 40 °C, preferentemente de al menos 45 °C, más preferentemente de al menos 55 °C, aún más preferentemente de al menos 60 °C o de al menos 80 °C.

Al final del segundo paso del proceso de la invención, la suspensión (B) puede comprender una solución acuosa (C) y partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico, y

- en un tercer paso, se puede separar una porción de la solución acuosa (C) de la suspensión (B) con el fin de obtener una suspensión acuosa (D) que comprende al menos un 18% y como máximo un 50% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico u obtener un sólido húmedo (D') que comprende al menos un 50% y como máximo un 80% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico u obtener un sólido pulverulento (D'') que comprende al menos un 80% y como máximo un 95% de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico y al menos un 5% y como máximo un 20% de agua.

En una realización, la partícula de reactivo de tipo fosfato de calcio que se puede obtener mediante el proceso acuerdo al cual el primer paso se lleva a cabo a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente de como máximo 45 °C, más preferentemente de como máximo 40 °C, puede comprender al menos un 60% en peso de hidroxiapatita, y puede tener un tamaño medio de al menos 30 µm.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede comprender al menos un 70%, preferentemente al menos un 75%, más preferentemente al menos un 80% en peso de hidroxiapatita.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede tener un tamaño medio de al menos 50 µm.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede tener un área superficial específica de al menos 50 m²/g, más preferentemente de al menos 110 m²/g, aún más preferentemente de al menos 120 m²/g o de al menos 140 m²/g o de al menos 160 m²/g.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede tener un tamaño medio de al menos 200 µm, preferentemente de al menos 100 µm, más preferentemente de al menos 70 µm.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede comprender al menos un 2%, preferentemente al menos un 5% y más preferentemente al menos un 6% en peso de iones hidróxido.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede estar cubierta con granos en forma de placas, donde los granos en forma de placas tienen un grosor de como máximo 25 nm, preferentemente de como máximo 20 nm, más preferentemente de como máximo 10 nm.

El grosor de estos granos en forma de placas puede ser de al menos 1 nm, preferentemente de al menos 2 nm, más preferentemente de al menos 4 nm.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede tener un tamaño medio de al menos 50 µm.

La partícula del reactivo de tipo fosfato cálcico de esta realización puede presentar un fosfato solubilizado cuando se agitan 10 g de tales partículas en 90 mL de agua durante 24 horas con una barrita magnética para laboratorio, filtradas posteriormente sobre una membrana de nitrocelulosa de 0.45 µm, inferior a 10 mg PO₄/L de agua.

En otra realización, la partícula de un reactivo de tipo fosfato cálcico que se puede obtener según el proceso de acuerdo con el cual el primer paso se lleva a cabo a una temperatura de al menos 50 °C, preferentemente de al menos

55 °C, más preferentemente de al menos 60 °C, puede comprender al menos un 60% en peso de hidroxiapatita y puede tener un tamaño medio de como máximo 30 µm, preferentemente de como máximo 20 µm y puede tener un área superficial específica de al menos 15 m²/g, preferentemente de al menos 50 m²/g y puede tener un contenido de iones hidróxido superior a un 2%, preferentemente superior a un 3.5% en peso y más preferentemente superior a un 4% en peso. El reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido mediante el proceso de la invención se puede usar en un método para purificar un efluente líquido que contiene elementos metálicos tales como: Al, Ag, Ba, Be, Ce, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, La, Li, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, Y, Zn y/o elementos no metálicos tales como As, B, F, Se, según el cual el reactivo de tipo fosfato cálcico se mezcla con el efluente líquido durante un tiempo suficiente para que el reactivo de tipo fosfato cálcico absorba al menos una porción de los elementos metálicos y/o no metálicos y la mezcla se somete a una clarificación con el fin de producir un líquido parcialmente purificado de elementos metálicos y/o no metálicos, por una parte, y el reactivo de tipo fosfato cálcico cargado con los elementos metálicos y/o no metálicos que se extrae.

En este método de purificación, el reactivo de tipo fosfato cálcico se puede utilizar con el efluente líquido en un reactor de contacto de lecho de lodo;

con un tiempo de contacto entre el reactivo de tipo fosfato cálcico y el efluente líquido de al menos 15 minutos; y en el cual, en dicho reactor de contacto del lecho de lodo, el reactivo de tipo fosfato cálcico está presente con una concentración en peso de al menos un 0.5% en peso;

se recupera un líquido como flujo superior del reactor de lecho de lodo; se añade un floculante al líquido recuperado con el fin de formar una mezcla que comprende partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico extraídas del reactor de contacto y floculadas; a continuación, dicha mezcla se introduce en un tanque de sedimentación donde la mezcla se separa en:

- el líquido parcialmente purificado de elementos metálicos y/o de elementos no metálicos y dicho líquido se recupera como un flujo superior del tanque de sedimentación,

y en un flujo de fondo del tanque de sedimentación que comprende partículas floculadas y sedimentadas del reactivo de tipo fosfato cálcico recuperado como flujo de fondo del tanque de sedimentación;

y al menos una porción del flujo de fondo del tanque de sedimentación que contiene partículas floculadas y sedimentadas del reactivo de tipo fosfato cálcico se recicla al reactor de contacto de lecho de lodo.

En este método de purificación, la clarificación puede comprender el uso de una poliacrilamida aniónica, preferentemente una poliacrilamida aniónica con un peso molecular comprendido entre 5.10⁶ y 20.10⁶ dalton y una anionicidad comprendida entre un 2 y un 50% en % molar o, más preferentemente, una poliacrilamida aniónica con un peso molecular comprendido entre 5.10⁶ y 15.10⁶ dalton y una anionicidad comprendida entre un 5 y un 15% en % molar.

En este método de purificación, la clarificación puede comprender el uso de un almidón modificado aniónico, preferentemente obtenido a partir de: almidón de papa o almidón de maíz o almidón de tapioca. El reactivo de tipo fosfato cálcico obtenido mediante el proceso de la invención también se puede utilizar en un método para purificar un efluente líquido que contiene compuestos orgánicos tales como compuestos orgánicos presentes en aguas negras procedentes de un proceso de producción de H₂O₂, en particular: ácido ftálico, ácido ftálico con amilo terciario en la posición 4, ácido ftálico con amilo secundario en la posición 4, derivados del ácido amilftálico, compuestos aromáticos, 4-*tert*-amilantraquinona (TAQ, por sus siglas en inglés), 4-*sec*-amilantraquinona (SAQ), según el cual el reactivo de tipo fosfato cálcico se mezcla con el efluente líquido durante un tiempo suficiente para que el reactivo de tipo fosfato cálcico absorba al menos una porción de los compuestos orgánicos y la mezcla se somete a una clarificación con el fin de producir un líquido parcialmente purificado de compuestos orgánicos, por una parte, y el reactivo de tipo fosfato cálcico cargado con los compuestos orgánicos que se extrae.

Los ejemplos, cuya descripción se presenta a continuación, sirven para ilustrar la invención.

En estos ejemplos, se realizaron mediciones del pH utilizando un electrodo Sentix 41 de WTW (pH 0-14, temperatura: 0 °C-80 °C), un pH-metro pH3110 de WTW. La calibración del equipo se llevó a cabo utilizando tres soluciones tampón: a pH 4.0 (lote Dulcotest-0032) de Prominent, a pH 7.0 (WTW D-82362) de WTW y a pH 10.01 de Hach (cat 27702). Nota: Si se realizaron mediciones de muestras múltiples con el mismo electrodo, el electrodo se lavó con agua desionizada entre cada medición.

La medición del agua residual se llevó a cabo utilizando un analizador infrarrojo Ref. MA150C de Sartorius. Para esto, se secaron de 10 a 20 g de producto a 105 °C hasta que se obtuvo un peso constante durante al menos 5 minutos.

La medición del tamaño de partícula se llevó a cabo con un analizador de tamaño de partícula por difracción láser LS 230 de Beckman Coulter (láser con una longitud de onda de 750 nm) en partículas suspendidas en agua y utilizando un cálculo de la distribución del tamaño basado en la teoría de la difracción de Fraunhofer (partículas superiores a 10 µm) y en la teoría de la dispersión de Mie (partículas inferiores a 10 µm), considerándose las partículas esféricas.

El área superficial específica BET se determinó mediante adsorción de gases en un aparato ASAP2020 de Micromeritics. Antes del análisis, las muestras (de 0.7 a 1 g) se pretrataron al vacío a 250 °C hasta que se consiguió un vacío estable de 4-5 μ bar. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando nitrógeno como gas adsorbente a 77 °K mediante el método volumétrico, de acuerdo con la norma ISO 9277: 2010 (Determinación del área superficial específica de los sólidos por adsorción de gas - método BET). El área superficial específica BET se calculó en un intervalo de presión relativa (P/P0) comprendido entre 0.05 y 0.20.

En los ejemplos, los contenidos de metales pesados de las sustancias en el estado sólido se midieron de la siguiente manera. A una muestra de la sustancia que se iba a analizar (aproximadamente 200 mg) se añadieron 1 mL de ácido nítrico Suprapur al 65% y 3 mL de ácido clorhídrico Suprapur al 37%, a continuación esta se sometió a radiación microondas en un recipiente sellado herméticamente con el fin de mineralizarla (destrucción de la matriz hidrocarbonada con el fin de obtener un residuo mineral que contenía los analitos). A esta solución, a la que se añadió un patrón interno (escandio), se añadió agua ultrapura para alcanzar un volumen (de 50 mL). A continuación, si fue necesario, se filtró la solución que se iba a analizar (0.45 μ m) y se inyectó en forma de un aerosol en un plasma de argón mantenido por acoplamiento inductivo. A temperaturas entre 6000 y 8000 °K, los átomos e iones formados a partir de la muestra se excitaron y volvieron al estado fundamental emitiendo radiación con longitudes de onda características del elemento en el intervalo UV/visible (de 130 nm a 800 nm) (ICP OES).

Se separaron las diversas longitudes de onda de la radiación mediante difracción en una red que tenía un gran número de líneas y se midió la intensidad de las líneas seleccionadas. La concentración de los elementos objetivo en la solución de medición se obtuvo tras calibrar el instrumento con soluciones de concentración conocida de cada uno de los elementos objetivo. A continuación, se calculó la concentración de estos elementos en la muestra de partida teniendo en cuenta la dilución realizada durante los diversos pasos de preparación.

En los ejemplos, la prueba de la actividad respecto a los metales (también denominada actividad de captura de metales o actividad de adsorción de metales) se midió de acuerdo con el siguiente procedimiento experimental: Una prueba de actividad necesita al menos 1 litro de solución madre; para esto: Preparar más de un litro de soluciones madre de 200 mg/L del metal que se va a estudiar (para Cu, Ni, Zn, se pueden utilizar, respectivamente, las siguientes sales metálicas solubles: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , ZnCl_2), medir la concentración del metal inicial con kits espectrofotométricos hach-lange después de diluir 50 veces (ref: Cu-LCK329, Ni-LCK337, Zn-LCK360). Medir la materia seca (MS) de apatita utilizando un analizador infrarrojo de tipo MA150C de Sartorius. Introducir la apatita, equivalente a un 100% de materia seca, (respectivamente 1g de MS para la actividad respecto al zinc, 1.5 g de MS para la actividad respecto al cobre y 5 g de MS para la actividad respecto al níquel) en botellas de 1 litro, rellenas con 1 litro de la solución madre correspondiente. Agitar las botellas durante 3 horas a 10 rpm, con un aparato rotatorio para laboratorios (tal como los utilizados en la prueba TCLP). Tomar una muestra de 10 mL de la solución con una jeringuilla y filtrarla con un filtro Millipore (0.45 μ m), recuperar el filtrado en un tubo de ensayo. Tomar exactamente 1 mL de solución en el tubo de ensayo y realizar una dilución exacta de 50. La concentración de los metales residuales se analiza con kit espectrofotométricos hach-lange (ref: Cu-LCK329, Ni-LCK337, Zn-LCK360). Después de la corrección de los factores de dilución, se calcula la cantidad de metal adsorbido por diferencia de la concentración inicial y la residual.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Se dispersan 500 g de piedra caliza en polvo que tienen un D50 inferior a 300 μ m en 2469 mL de agua a una temperatura de 20 °C. Se añaden a esta suspensión 646 g de ácido fosfórico (H_3PO_4) que tiene una concentración en peso de un 75%, durante un periodo de 20 minutos utilizando una bomba peristáltica. Esta adición está acompañada por un aumento de la temperatura de 13 °C. La mezcla se sigue agitando vigorosamente utilizando un agitador que tiene 4 palas inclinadas a 700 rpm (potencia disipada por el agitador del orden de 1 kW/m³), lo que garantiza una buena mezcla de las fuentes de iones de calcio y fosfato y hace posible desgasificar el dióxido de carbono formado durante la adición del ácido. Al final de la adición del ácido, la suspensión se calienta entonces hasta 60 °C. Una vez que la suspensión está a esta temperatura, se añade una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 25% en peso (244 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendido en 732 g de agua) utilizando una bomba peristáltica con el fin de mantener el pH de la suspensión a 10 ± 0.5 durante 60 minutos. Una vez que han transcurrido los 60 minutos, se detiene el calentamiento y se sigue agitando pero se reduce al 50% la velocidad rotacional y se deja que la suspensión se enfríe durante aproximadamente 10 horas hasta que vuelva a la temperatura ambiente (22 °C).

Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico de la suspensión tienen como composición: un 94% en peso de hidroxipatita, un 5% en peso de carbonato cálcico y comprenden un 3.5% de iones hidróxido. Las características físicas de las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenidas se proporcionan en el Ejemplo 3.

Ejemplo 1a (de acuerdo con la invención):

Se dispersan 500 g de piedra caliza en 2469 mL de agua a 50 °C. A continuación, se añaden 646 g de H_3PO_4 (al 75%) a esta suspensión durante 20 minutos utilizando una bomba peristáltica. La mezcla se sigue agitando vigorosamente a 700 rpm (1 kW/ m³) utilizando un agitador de 4 palas, lo que permite la mezcla de los compuestos y hace posible la desgasificación del dióxido de carbono formado durante este paso. Al final de la adición del ácido, la mezcla se agita durante 30 minutos. A continuación, se añade una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 25% en peso (250 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

suspendido en 750 g de agua) utilizando una bomba peristáltica con el fin de mantener el pH a 10 ± 0.5 durante 60 minutos. Una vez que han transcurrido los 60 minutos, se detiene el calentamiento y se sigue agitando pero se reduce al 50% su potencia y se deja que la suspensión se enfríe durante aproximadamente 10 horas hasta que vuelva a la temperatura ambiente (22 °C).

Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico de la suspensión tienen como composición: un 95% en peso de hidroxiapatita, un 4% en peso de carbonato cálcico y comprenden un 3.6% de iones hidróxido. Las características físicas de las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenidas se proporcionan en el Ejemplo 5.

Ejemplo 1b (de acuerdo con la invención):

Se prepararon partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto que al final de la adición del ácido la suspensión se calentó entonces hasta 50 °C y, una vez que la suspensión alcanza esta temperatura, se añade una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 25% en peso para mantener el pH de la suspensión a 9 ± 0.5 durante 60 minutos. Una vez que han transcurrido los 60 minutos, se detiene el calentamiento y se sigue agitando pero se reduce al 50% la velocidad rotacional y se deja que la suspensión se enfríe durante aproximadamente 10 horas hasta que vuelva a la temperatura ambiente (22 °C) como en el ejemplo 1.

Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico de la suspensión tienen como composición: un 94% en peso de hidroxiapatita, un 5% en peso de carbonato cálcico y comprenden un 3.5% de iones hidróxido. La densidad final de la suspensión del sólido en la suspensión acuosa (B) fue de un 18% en peso (se presenta el peso del sólido respecto al peso total de la suspensión acuosa). Las características físicas de las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenidas se proporcionan en el Ejemplo 6.

Ejemplo 1c (de acuerdo con la invención):

Influencia de la densidad de la suspensión del sólido durante el proceso de producción. Se prepararon las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico en las mismas condiciones que las del ejemplo 1b, excepto que la densidad final de la suspensión del sólido en la suspensión espesa objetivo y obtenida fue de un 5% en peso y para esto se utilizó una cantidad inicial de agua de 14205 mL (y no de 2469 mL).

Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico de la suspensión tienen como composición: un 94% en peso de hidroxiapatita, un 5% en peso de carbonato cálcico y comprenden un 3.5% de iones hidróxido. Las características físicas de las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenidas se proporcionan en el Ejemplo 6.

Ejemplo 1d (de acuerdo con la invención):

Influencia de la energía de mezcla durante el proceso de producción.

Se prepararon partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico en las mismas condiciones que las del ejemplo 1b, excepto que el reactor se mezcló con una velocidad rotacional más baja, de 320 rpm (que corresponde a la potencia presentada respecto a un volumen de reactor de $P/V: \pm 0.2 \text{ kW/m}^3$) (como en el ejemplo 1b la velocidad rotacional y la energía de mezcla presentadas respecto al volumen del reactor fueron respectivamente de 700 rpm y 1 kW/m^3).

Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico de la suspensión tienen una composición química similar a las del ejemplo 1b. Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico tienen un D50 de 73 μm y un área superficial específica de $166 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se dispersan 100 g de piedra caliza en 148 mL de agua a la temperatura ambiente de 20 °C. A continuación, esta suspensión se vierte sobre una solución de 71 g de NaH_2PO_4 en 166 mL de agua a la temperatura ambiente de 20 °C. Se sigue agitando la mezcla vigorosamente durante 30 minutos, lo que permite la mezcla de los compuestos y la desgasificación del dióxido de carbono formado durante este paso.

Una vez que ha finalizado la adición, se añade una solución de 43 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 44 g de agua durante 5 minutos con el fin de convertir los fosfatos solubles que aún no han reaccionado. A continuación, se añaden 58 g de una suspensión al 25% en peso de cal a la vez que se agita vigorosamente utilizando un agitador que tiene 4 palas inclinadas.

Una vez que se ha introducido toda la suspensión de cal, se reduce la velocidad de agitación hasta un 50% y la suspensión se agita durante 10 horas.

Ejemplo 3 (de acuerdo)

La suspensión obtenida en el Ejemplo 1 está constituida por partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico que tienen un D50 de 61 μm y un área superficial específica de 110 m^2/g suspendidas en una solución acuosa.

A continuación, se centrifuga la suspensión con el fin de obtener un sólido húmedo que contiene un $55\% \pm 5\%$ de materia seca.

Ejemplo 4 (de acuerdo)

El sólido húmedo obtenido en el Ejemplo 3 se seca a continuación en una cámara ventilada a una temperatura de $40^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ hasta que se obtiene un sólido que contiene un 94% de materia seca, formado por un polvo de partículas que tiene un tamaño de partícula D50 de 61 μm y un área superficial específica de 110 m^2/g .

Ejemplo 5 (de acuerdo)

La suspensión obtenida en el Ejemplo 1a se centrifuga con el fin de obtener un sólido húmedo que contiene un $55\% \pm 5\%$ de materia seca; el sólido está formado por partículas que tienen un D50 de 10 μm y un área superficial específica de 16 m^2/g .

Ejemplo 6 (de acuerdo)

Las suspensiones obtenidas en los Ejemplos 1b y 1c están constituidas por partículas de reactivo de tipo fosfato cálcico cuya área superficial específica (S BET) y D50 se enumeran en la tabla 1.

A continuación, las suspensiones de los ejemplos 1b y 1c se centrifugaron para obtener un sólido húmedo que contenía un $55\% \pm 5\%$ de materia seca.

Tabla 1. S BET y D50 de las partículas del reactivo de los ejemplos 1b y 1c.

Reactivo de tipo Ca/P	S BET	D(50)
del ejemplo 1b 18% en peso	166 m^2/g	54 μm
del ejemplo 1c 5% en peso	180 m^2/g	20 μm

Se evaluaron los reactivos de tipo fosfato cálcico correspondientes respecto a la actividad de captura de metales de tipo Zn, Cu, Ni. Los resultados se proporcionan en la tabla 2. Los números muestran que incluso con un área superficial específica más elevada obtenida con una densidad más baja de la suspensión de sólidos durante la producción del reactivo de tipo Ca/P, la actividad de captura de metales del reactivo del ejemplo 1c es más baja que la actividad del reactivo del ejemplo 1b, lo que muestra que reducir la densidad de la suspensión durante los pasos 1 y 2 carece de interés.

Tabla 2. Actividad de captura de metales de las partículas del reactivo de los ejemplos 1b y 1c

Reactivo de tipo Ca/P	mg de metal/g del reactivo de tipo Ca/P		
	Zn	Cu	Ni
del ejemplo 1b 18% en peso	119	128	26
del ejemplo 1c 5% en peso	103	112	24

Ejemplo 7

Impacto del contenido de agua en la actividad de captura de metales

Se preparó una cantidad más importante de partículas del reactivo de tipo Ca/P utilizando las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 1.b, pero utilizando un mayor tamaño del reactor (volumen útil de 200 L) y aumentando en consecuencia la cantidad de materias primas. Las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico obtenidas se secaron en un horno ventilado con un tiempo de secado variable de manera que se obtuvieron cuatro sólidos diferentes con cuatro contenidos de agua residual diferentes, respectivamente con: un 50%, 17%, 6% y menos de un 1% de agua residual. Se midió la capacidad de capturar metales (Cu, Ni y Zn) para cada sólido obtenido (sólido húmedo con un contenido en agua de un 50% o sólido pulverulento con un contenido en agua de un 17%, 6% o un

<1%). Los resultados se detallan en la siguiente tabla, expresados en forma de cantidad de metal (mg) capturado por cantidad de reactivo de tipo Ca/P seco (g).

Tabla 3. Actividad de captura de metales de las partículas del reactivo del ejemplo 7

Reactivo de tipo Ca/P	mg de metal/ g de reactivo de tipo Ca/P			Pérdida de actividad		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
50% de agua	99	109	20	-	-	-
17% de agua	75	86	17	24%	21%	14%
6% de agua	81	77	17	17%	30%	14%
<1% de agua	68	62	14	31%	44%	29%

Se puede observar claramente que el reactivo de tipo fosfato cálcico tiene una menor actividad de captura de metales cuando está seco y que un reactivo de tipo Ca/P que comprende más de un 5% en peso de agua (o al menos un 6% en peso de agua) muestra una actividad de captura de metales limitada y aceptable. Un reactivo de tipo Ca/P que comprende un 5% en peso o menos de agua muestra hasta un 33-41% de pérdida de actividad de captura de metales respecto al Zn y Cu.

Ejemplo 8 (no de acuerdo)

Impacto de las condiciones de secado en la actividad de captura de metales

Se secó el reactivo de tipo Ca/P utilizando dos métodos diferentes, el primero en un horno ventilado a 80 °C, el segundo a temperatura ambiente (TA) a aproximadamente 20-22 °C, aunque se obtuvo el mismo contenido de agua residual objetivo y obtenido en los sólidos, respectivamente de aproximadamente un 17-20% y aproximadamente un 5-6%. A continuación, se comprobó y evaluó su capacidad para capturar metales con Zn, Cu, Ni. Los resultados detallados en la tabla 4 y expresados en cantidad de metal (mg) capturado por cantidad de apatita seca (g) demuestran que lo que es crucial para la actividad es el contenido de agua residual y no la manera en la que se secan las partículas del reactivo.

Tabla 4. Actividad de captura de metales de las partículas del reactivo de acuerdo con el método de secado y contenido de agua residual del reactivo de tipo Ca/P.

		mg de metal/g del reactivo de tipo Ca/P			Pérdida de actividad		
Método de secado	agua [%]	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
TA	17	75	86	17	-	-	-
Horno (80 °C)	20	87	81	17	0%	5%	1%
TA	6	81	77	17	-	-	-
Horno (80 °C)	5	66	70	16	19%	9%	7%

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la presente invención)

Comparación del reactivo de tipo Ca/P de la presente invención con apatita de la solicitud de patente DE10330689A1. Se reprodujo el Ejemplo 3 (en § [0022] y siguiendo §) del documento DE10330689A1 como se describe en la presente después, para determinar la superficie específica del reactivo obtenido, ya que el documento no menciona esta característica.

En un reactor de 5 L se introdujeron 3 L de agua, a continuación, se añadieron 111 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y se mantuvieron en suspensión con un agitador inclinado de 4 palas, suministrando una potencia de agitación de 0.2 W/L (o kW/m³). A continuación, se añadieron 104 g de ácido fosfórico al 85% al reactor en 1 h, utilizando una bomba peristáltica. Durante la adición del ácido fosfórico, se mantiene el pH del reactor a un mínimo de 9 con una solución de soda cáustica 1 M, si es necesario. Una vez que se ha añadido todo el ácido fosfórico y se ha estabilizado el pH a aproximadamente 9, se filtra el contenido del reactor a través de papel de filtro y se seca en un horno a 80 °C durante 24 h. Tal como se describe en el documento DE10330689A1, el sólido obtenido después de 24 h fue un bloque de sólido que se puede moler en gránulos de entre 1 y 8 mm.

Así pues, antes de secar el producto, se muestreó parte de la suspensión con el fin de caracterizar las partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico sintetizado de esta manera antes de secarlo. Las partículas del reactivo tuvieron un D50 de 30 μm y un área superficial específica de 109 m^2/g (remítase a la Tabla 5 para una comparación con un reactivo de tipo Ca/P de acuerdo con la presente invención).

En comparación, las partículas del reactivo secadas en las mismas condiciones proporcionan un polvo pulverulento como el polvo del reactivo del documento DE10330689A1 cuando se seca proporciona un bloque compacto.

Las fotografías de un microscopio SEM, que se proporcionan en la FIG. 2 y 4, muestran que la superficie de las partículas del reactivo obtenidas está cubierta con granos en forma de agujas.

Para comparar, las fotografías de un microscopio SEM, que se proporcionan en la FIG. 1 y 3, muestran que las partículas del reactivo obtenidas en la presente invención (ejemplo 1b) están cubiertas con granos en forma de placas.

Tabla 5. S BET y D50 de las partículas del reactivo del ejemplo 1b (de acuerdo con la presente invención) y del documento DE10330689A1 (no de acuerdo).

Reactivo de tipo Ca/P	S BET	D(50)
del ejemplo 1b 18% en peso	166 m^2/g	54 μm
del documento DE10330689	109 m^2/g	30 μm

Además, la actividad de captura de metales de las partículas del reactivo del documento DE10330689A1 (no de acuerdo) muestra valores bajos en comparación con las partículas del reactivo de acuerdo con la presente invención: remítase a la Tabla 6.

Tabla 6. Actividad de captura de metales de las partículas del reactivo que proceden de un reactivo de acuerdo con la presente invención y del documento DE10330689A1 (no de acuerdo).

Reactivo de tipo Ca/P	mg de metal/g del reactivo		
	Zn	Cu	Ni
de la presente invención	113	126	25
del documento DE10330689	55	56	13

Asimismo, la medición del fosfato solubilizado del reactivo del documento DE10330689A1 (fosfato solubilizado de 10 g de partículas del reactivo agitadas en 90 mL de agua durante 24 horas con una barra magnética para laboratorio, filtradas posteriormente sobre una membrana de nitrocelulosa de 0.45 μm) es de:

14 mg de PO_4/L para el reactivo del documento DE10330689A1

4 mg de PO_4/L para un reactivo típico obtenido mediante la presente invención.

Ejemplo 10

La suspensión obtenida en el Ejemplo 1 se utiliza en un reactor de 20 L con paredes transparentes. El reactor se equipa con un agitador que tiene 4 palas inclinadas que rotan a aproximadamente 75 rpm y cuya velocidad de rotación se ajusta con el fin de mantener el sólido en suspensión y de formar en el reactor un lecho de lodo que es visible a simple vista, que ocupa un $80\% \pm 5\%$ del volumen del reactor en la parte inferior del reactor. El reactor se alimenta continuamente con un efluente líquido con una tasa de flujo de 25 L/h en la base del reactor de lecho de lodo. Al flujo superior del reactor se añade un floculante de tipo poliácridamida Ref. Floerger AN905SH, con una tasa de flujo controlada del orden de 200 mL/h con el fin de obtener 1 ppm de floculante respecto a las aguas en la salida del reactor de lodo. El flujo superior del reactor y el floculante que suministran la base de un tanque de sedimentación que tiene un área superficial de 0.0154 m^2 hacen posible obtener una tasa de elevación de las aguas tratadas de 1.3 m/h. Las aguas tratadas se recuperan como un flujo superior del tanque de sedimentación y los lodos sedimentados en la base del tanque de sedimentación se reintroducen de manera semicontinua en el reactor de lecho de lodo con una bomba que funciona con una tasa de flujo de 6 L/h.

Se ha demostrado que un proceso de este tipo es eficaz para al menos los siguientes elementos metálicos solubles: Al, Ag, Ba, Be, Ce, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, La, Li, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, Y, Zn y/o elementos no metálicos tales como As, B, F, Se.

Se estudiaron diferentes floculantes aniónicos de tipo poliácridamida (de SNF Floerger: AN905VHM, AN910SH, AN 934, AN 934MPM, AN934SH, AN934VHM, AN945SH, AN977SH, EM532) o de almidón modificado aniónico (obtenido de fuentes biológicas: Hydrex) con un peso molecular comprendido entre $5 \cdot 10^6$ y $20 \cdot 10^6$ dalton y una anionicidad

- comprendida entre un 2 y un 50% en % molar, o de tipo no iónico (de SNF Floerger FA920SH). Los mejores resultados se obtienen utilizando floculantes aniónicos tales como del tipo poliacrilamida con un peso molecular comprendido entre $5 \cdot 10^6$ y $15 \cdot 10^6$ dalton y una anionicidad comprendida entre un 5 y un 15% en % molar o utilizando almidón aniónico de tipo Hydrex. Una concentración comprendida entre 1 y 6 ppm en la solución, preferentemente entre 3 y 5 ppm, proporcionó el mejor tiempo de sedimentación para una materia seca comprendida entre un 2 y un 5% de densidad de la suspensión de sólidos.

Ejemplo 11 (no de acuerdo)

- El sólido obtenido en el Ejemplo 4 se utiliza en un lecho fluidizado, compuesto por una columna que tiene un diámetro de 6 cm y un volumen de 2 litros. Al lecho fluidizado se le suministra en su base el efluente acuoso que se va a tratar con un transportador líquido (véase más abajo).

- El reactivo de tipo fosfato cálcico que contiene apatita se mantiene en suspensión en el lecho fluidizado por medio de un transportador líquido de 29 L/h producido mediante una bomba de recirculación que funciona en un tanque de tampón de 3 L al que se le suministra el flujo superior del lecho fluidizado. El sistema garantiza un tiempo de contacto mínimo de 15 minutos entre el reactivo de tipo fosfato cálcico y el efluente que se va a tratar. Se inyecta un floculante, de tipo SNF Floerger AN905VHM, con una tasa de flujo de 120 mL/h en el transportador de 29 L/h antes de entrar en el lecho fluidizado con el fin de garantizar una concentración del orden de 1 ppm en el efluente que se va a tratar

- El efluente acuoso tratado se extrae en forma del flujo superior del reactor de tampón en la salida del lecho fluidizado.

Ejemplo 12

- Ejemplo de una inyección en línea:

- Se utiliza un tubo con una longitud de 10 m y un diámetro interno de 14 mm curvado para tener 5 porciones con una longitud de 1.8 m, donde el resto de la longitud del tubo constituye las secciones curvas. A continuación, se inyectan 200 L de una solución sintética que contiene aproximadamente 300 µg/L de cada uno de los tres metales, Cu, Zn y Ni, con una tasa de flujo de 50 L/h y se coinyecta una suspensión acuosa de 1 L que contiene 5 g de apatita al inicio del tubo con una tasa de flujo de aproximadamente 250 mL/h, de manera que se mantenga un tiempo de contacto de aproximadamente 1 minuto. Las muestras de la solución acuosa tratada se analizan a la salida del sistema y las concentraciones de los metales se analizan con kits espectrofotométricos hach-lange (ref: Cu-LCK529, Ni-LCK537, Zn-LCS360). Las concentraciones de los tres metales pesados se han hecho disminuir por debajo de la cuantificación de las pruebas, respectivamente: 10 µg/L para el Cu, 20 µg/L para el Zn y 50 µg/L para el Ni).

- Esta prueba muestra la excelente reactividad del reactivo de acuerdo con la presente invención, incluso con un tiempo de contacto corto de aproximadamente 1 minuto.

Ejemplo 13

- Ejemplo de adsorción de moléculas orgánicas:

- se puso en contacto 1 L de una solución de un efluente de aguas negras, procedente de un proceso de producción de H_2O_2 , con 50 g de partículas del reactivo de tipo fosfato cálcico de acuerdo con el ejemplo 1b y se agitó con un agitador magnético para laboratorio. Se muestreó una muestra de la solución después de un contacto de una hora con las partículas del reactivo, se filtró a través de una membrana de 0.45 µm y a continuación, se analizó por HPLC para someter a ensayo los compuestos restantes. Los resultados de la concentración de moléculas orgánicas inicial y las concentraciones finales después del contacto con el reactivo y la filtración se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Concentración de moléculas orgánicas en las aguas negras iniciales antes del contacto y después de un contacto de una hora con las partículas del reactivo de tipo Ca/P y eficacia de extracción correspondiente de dichos compuestos orgánicos.

	antes del contacto	después de un contacto de 1 h y de separación	eficacia de la extracción
Compuesto	[mg/L]	[mg/L]	%
Ácido ftálico	42	23	45
Ácido ftálico con amilo terciario en la posición 4	599	256	57
Ácido ftálico con amilo secundario en la posición 4	454	159	65
Derivados del ácido amilftálico	127	57	55
Compuestos aromáticos	266	168	37
4- <i>tert</i> -amilantraquinona (TAQ)	1.9	0	100
4- <i>sec</i> -amilantraquinona (SAQ)	1.8	0	100

REIVINDICACIONES

1.El proceso para producir un reactivo de tipo fosfato cálcico, según el cual:

- 5 - en un primer paso, se utiliza una fuente de calcio y una fuente de iones fosfato en agua con una relación molar que se ajusta de modo que se obtenga una relación molar de Ca/P comprendida entre 0.5 y 1.6, y la fuente de calcio se hace reaccionar con los iones fosfato a un pH comprendido entre 2 y 8, con el fin de obtener una suspensión (A) de fosfato cálcico, y
- 10 - en un segundo paso, se añaden a la suspensión (A) un compuesto alcalino que comprende iones hidróxido con el fin de establecer un pH superior a 8, preferentemente de al menos 8.5, y una fuente adicional de calcio con el fin de obtener una suspensión (B) del reactivo de tipo fosfato cálcico con una relación molar de Ca/P superior a 1.6.

2.El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la fuente de calcio comprende carbonato cálcico, u óxido cálcico, o hidróxido cálcico, o cloruro cálcico, o nitrato cálcico o acetato cálcico.

3.El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el cual la fuente de iones fosfato es ácido fosfórico.

4.El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual, en el primer paso, la relación molar de Ca/P está comprendida:

- entre 0.50 y 1.35
- o: entre 1.4 y 1.6.

5.El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual, en el segundo paso, donde el compuesto alcalino comprende iones hidróxido es hidróxido sódico y/o hidróxido cálcico.

6.El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual, en el segundo paso la fuente adicional de calcio se selecciona entre cloruro cálcico, nitrato cálcico o acetato cálcico, preferentemente cloruro cálcico, y se añade además del compuesto alcalino con el fin de ajustar con precisión la relación molar de Ca/P y de limitar la concentración del elemento fósforo en la solución acuosa (C) de la suspensión (B) hasta como máximo 5 mmol, convenientemente hasta como máximo 0.5 mmol, más convenientemente hasta como máximo 0.05 mmol del elemento fósforo por litro de solución acuosa (C).

7.El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el primer paso se lleva a cabo a una temperatura inferior a 50 °C.

8.El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual el primer paso se lleva a cabo a una temperatura de al menos 50 °C.

9.El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el segundo paso se lleva a cabo a una temperatura de al menos 40 °C, preferentemente de al menos 45 °C.

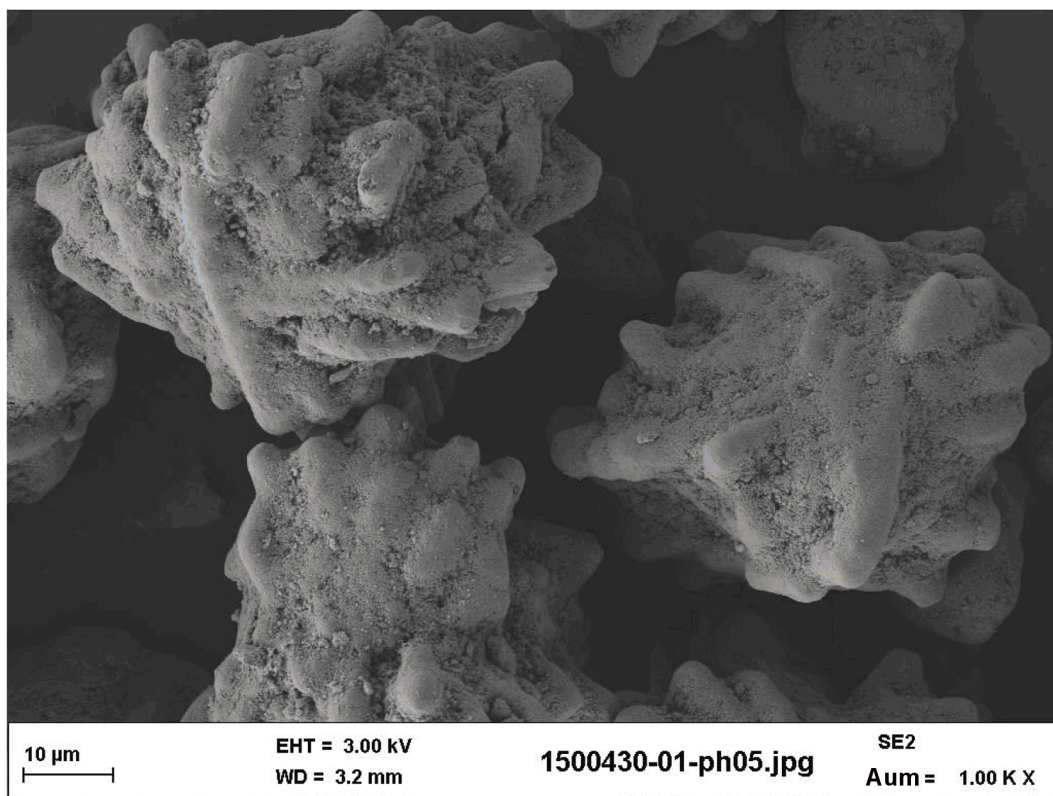


FIG. 1

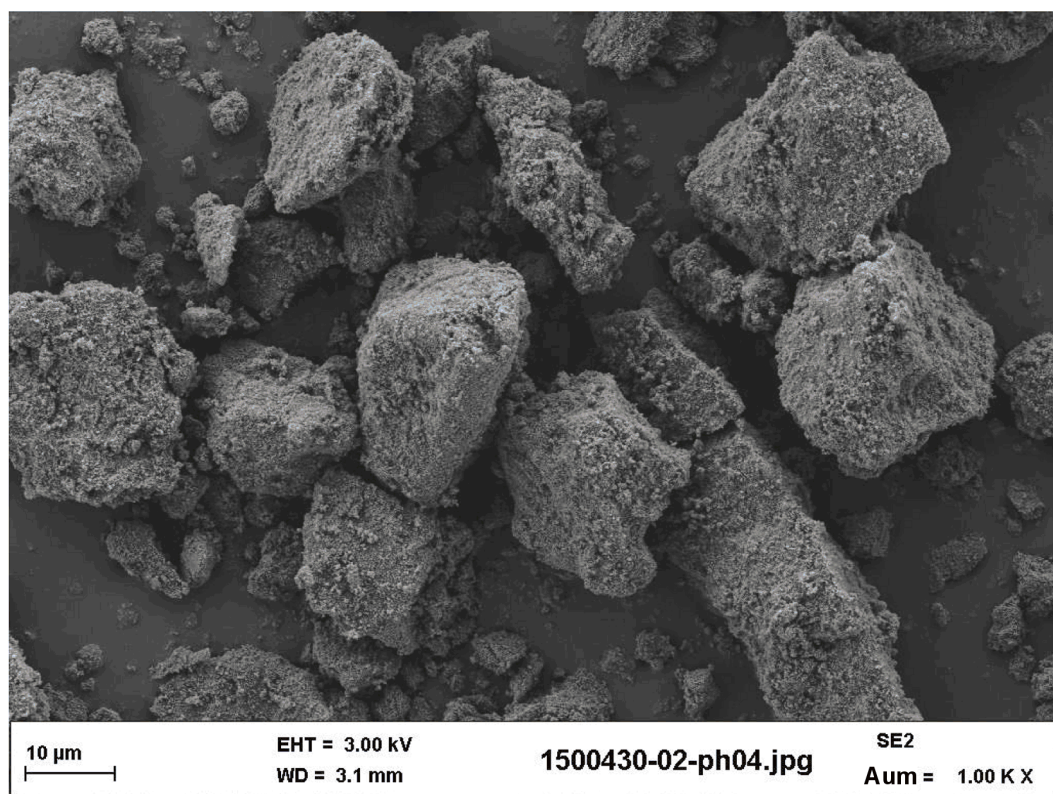


FIG. 2

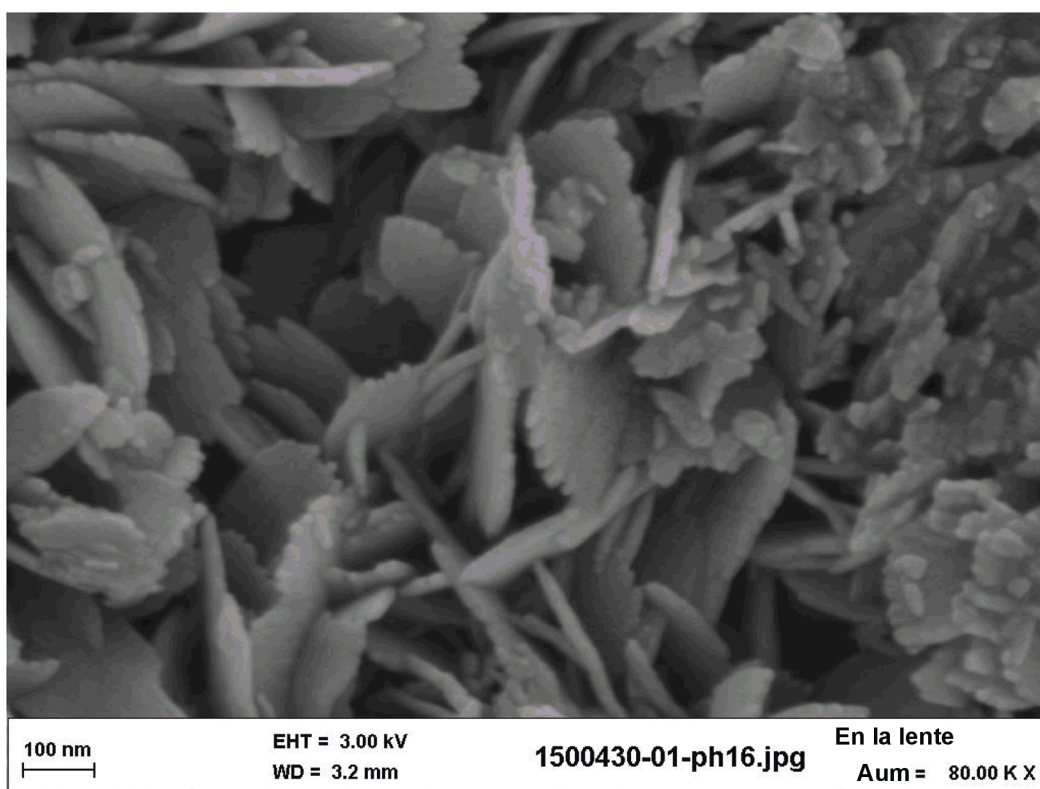


FIG. 3

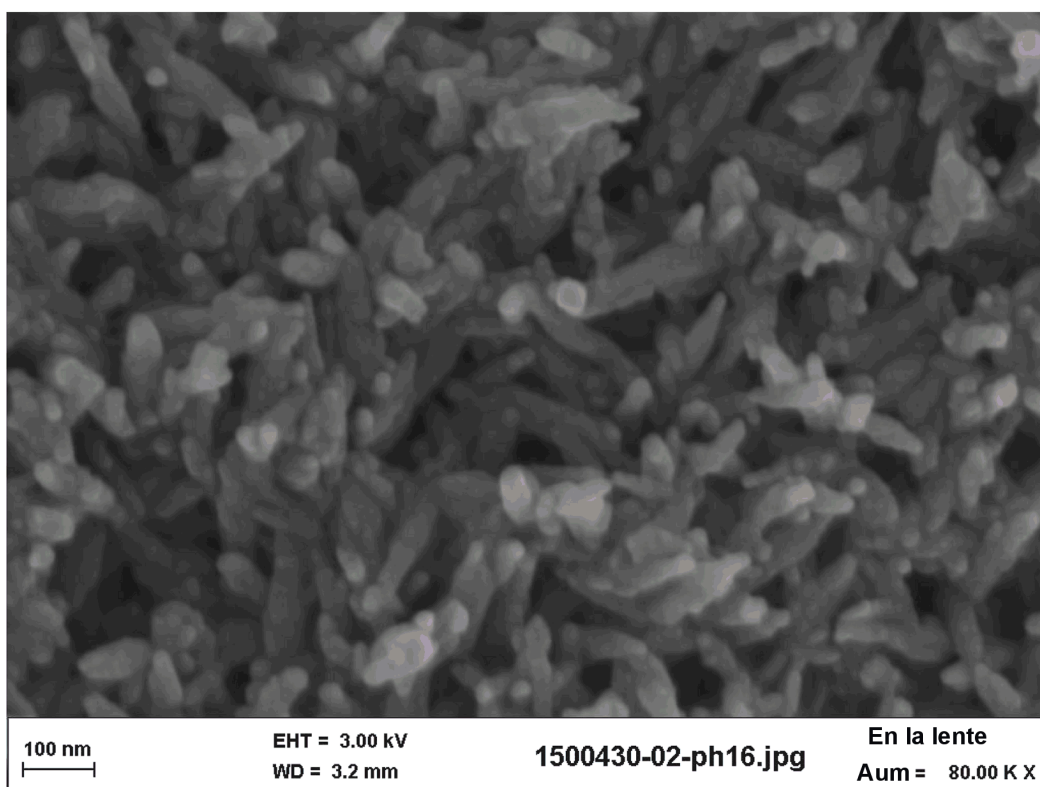


FIG. 4