

PCC CON CONTENIDO REDUCIDO DE PORTLANDITA**MEMORIA DESCRIPTIVA**

La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio precipitado obtenido por dicho proceso, y su uso.

El carbonato de calcio es uno de los aditivos más utilizados en las industrias del papel, pintura y plásticos. Mientras que el carbonato de calcio de tierra (GCC, por sus siglas en inglés) que ocurre de manera natural es usado como un relleno en muchas aplicaciones, carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) fabricado de manera sintética puede ser fabricado a medida con respecto a su morfología y tamaño de partícula de manera de permitir a PCC realizar funciones adicionales.

Procesos comúnmente conocidos de producción de PCC incluyen las etapas de apagar cal viva con agua, en donde una suspensión de partículas finas de hidróxido de calcio, también conocida como portlandita, es formada, y de manera subsecuente precipitar carbonato de calcio por medio del paso de dióxido de carbono a través de la suspensión de portlandita resultante. El dióxido de carbono se disuelve y disocia en el agua, de manera de proporcionar iones de carbonato para reaccionar con los iones de calcio libres de la portlandita disuelta. Esto lleva a una sobresaturación de carbonato de calcio en solución, que tiene como resultado la precipitación de carbonato de calcio. A medida que se forma carbonato de calcio, más portlandita se disuelve. De esta manera, el punto mayor de concentración de carbonato de

calcio es cerca de la superficie de las partículas de portlandita, y de manera consecuente, en esta región la sobresaturación está en su máximo. A medida que el PCC continúa creciendo cerca de la superficie de la partícula de portlandita, algo de la portlandita puede quedar con sobre crecimiento, e incorporarse en o asociarse con el PCC que se forma. El resultado es un carbonato de calcio precipitado que contiene una cantidad significativa de portlandita residual, que puede ser tan alto como 10 % en peso. Con el tiempo, la portlandita puede lixiviar en la fase acuosa, teniendo como resultado una alta alcalinidad de la muestra.

Dependiendo del campo de la solicitud, tal alta alcalinidad puede tener un impacto negativo. Por ejemplo, la alta alcalinidad del relleno puede promover la asociación de volátiles, y especialmente agua, con el relleno mineral. Si tal relleno es empleado en aplicaciones de polímero o plástico, burbujas de gas pueden formarse durante el proceso de producción del polímero o plástico. Esto puede llevar a la formación de defectos que resultan de las burbujas de gas durante la producción de plástico, por ejemplo, durante la etapa de fundido o extrusión. En la extrusión de film de polímero dichas burbujas de gas pueden volverse alargadas y "congeladas" en el film fabricado, tomando la forma de un lente, un fenómeno también conocido como "lenticulación". Los efectos antes mencionados pueden tener como resultado la degradación de la calidad del producto de polímero final que comprende mineral durante el proceso de dichos productos que comprenden mineral de relleno. Más aún, volátiles asociados pueden llevar a una reducción en la fuerza de tensión y rotura de un film respirable, y puede degradar sus aspectos visibles, en particular su uniformidad visible. Los volátiles

pueden también generar espumado excesivo del fundido del polímero relleno de mineral durante una etapa de compostura, causando acumulación no deseada del producto en la extracción al vacío, y de esta manera, forzar una tasa de salida reducida.

WO 99/51691 A1 describe un método de producción de producto de carbonato de calcio precipitado (PCC) que tiene una forma cristalina gruesa, que entre otros comprende la etapa de preparar una suspensión en un medio acuoso de partículas de hidróxido de calcio que se disuelven de manera parcial, de manera de proporcionar iones de calcio en el medio acuoso, el medio acuoso también incorpora un agente que promueve la liberación en la solución en el medio acuoso de iones de calcio desde el hidróxido de calcio, en donde dicho agente comprende un compuesto orgánico soluble en agua. US 5.695.733 A divulga partículas de carbonato de calcio precipitado en forma agrupada, que cuando usadas como rellenos imparten mejor fuerza, opacidad y otras ventajas al papel, y son preparadas por medio de un proceso que involucra adicionar cal y dióxido de carbono a una mezcla de reacción que contiene material semilla que tiene una morfología escalenoédrica, la cal y el dióxido de carbono son adicionados de manera simultánea.

US 5.741.471 A se relaciona con un proceso para la precipitación de partículas prismáticas discretas de carbonato de calcio por medio de la carbonatación de hidróxido de calcio acuoso que contiene un sacárido, un polisacárido, o un sacárido o polisacárido y un ion de metal. US 5.332.564 A describe un proceso para producir carbonato de calcio precipitado con forma rómbica o de barril. Cal viva es apagada en una solución acuosa que contiene aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2% en peso de un azúcar, basado en el peso del CaCO_3 a ser producido. US

5.811.070 A divulga un proceso para producir partículas de carbonato de calcio que tienen un tamaño promedio de 0,1 a 1,0 μm , el proceso comprende las etapas de introducir dióxido de carbono en una lechada de cal que contiene un primer reactivo para preparar una suspensión acuosa que contiene partículas de carbonato de calcio de 0,4 μm en tamaño promedio, adicionando una lechada de cal en la suspensión acuosa, y reaccionando de manera continua una solución carbonatada que contiene un segundo reactivo con la suspensión acuosa.

WO 2006/109168 A2 y WO 2006/109171 A1 están preocupados con un proceso de carbonatación usando una tasa de flujo reducida de dióxido de carbono, que lleva a aglomerados porosos de carbonato de calcio precipitado de una estructura muy específica y propiedades únicas, seguidas de una etapa de aumento de concentración para aumentar el contenido de sólidos. Un proceso para preparar un carbonato de calcio precipitado que involucra el uso de un polímero específico durante la etapa de carbonatación es divulgado en WO 2010/018432 A1.

En vista de lo anterior, existe una necesidad continua de procesos que proporcionan carbonato de calcio precipitado, y especialmente para procesos que permiten la producción de PCC con un bajo contenido de portlandita.

De manera acorde, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para producir una lechada de PCC con un bajo contenido de portlandita. Es también deseable que dicho proceso no afecte las cinéticas de la etapa de carbonatación de una manera negativa y/o no impide la estructura morfológica deseada del PCC.

Lo anterior y otros objetos son resueltos por la presente como es definida en la presente en las reivindicaciones independientes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado es proporcionado, que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua,
- iii) preparar una lechada de cal por medio de mezclar agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii), y
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitada.

De acuerdo con un aspecto adicional un proceso para producir carbonato de calcio precipitado es proporcionado que comprende las etapas i) a iv) del proceso de acuerdo con la presente invención, y además una etapa v) de separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida de la etapa iv).

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado obtenible por medio del proceso de acuerdo con la presente invención es proporcionada.

De acuerdo con un aspecto adicional, carbonato de calcio precipitado obtenible por medio de un proceso de acuerdo con la presente invención es proporcionado.

De acuerdo con un aspecto adicional, un producto que comprende el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención es proporcionado, en donde el producto de manera preferida es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un revestimiento, un plástico, una composición de polímero, un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimenticio, un producto de agricultura, un producto cosmético o un producto farmacéutico, y de manera más preferida el producto es un plástico o una composición de polímero.

De acuerdo a un aspecto adicional de la presente invención un uso de una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones de polímero, pintura, revestimientos, concreto, cosméticos, farmacéuticos y/o agricultura es proporcionado.

De acuerdo a un aspecto adicional de la presente invención el uso de un carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones de polímero, pintura, revestimientos, concreto, cosméticos, farmacéuticos y/o agricultura es proporcionado, en donde de manera preferida un carbonato de calcio precipitado seco es usado en plásticos y/o composiciones de polímeros.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención un uso de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio

soluble en agua en un proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio es proporcionado.

Ventajas de la modalidad de la presente invención son definidas en las sub reivindicaciones correspondientes.

De acuerdo con una modalidad la etapa iii) comprende las etapas de: a1) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) con agua, y a2) adicionar el mejorador de precipitación de la etapa ii) a la mezcla de la etapa a1). De acuerdo con otra modalidad la etapa iii) comprende las etapas de: b1) mezclar el mejorador de precipitación de la etapa ii) con agua, y b2) adicionar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) a la mezcla de la etapa b1).

De acuerdo con una modalidad las nano partículas de carbonato de calcio tiene un tamaño medio de partícula basado en número d_{50} de menos de 150 nm, de manera preferida de 1 a 130 nm, de manera más preferida de 5 a 90 nm, de manera aún más preferida de 10 a 80 nm, y de maneras más preferida de 30 a 70 nm. De acuerdo a una modalidad, la sal de calcio soluble en agua es una sal anhidrida o sal hidrato, de manera preferida seleccionada del grupo que consiste de nitrato de calcio, sulfato de calcio, acetato de calcio, benzoato de calcio, bicarbonato de calcio, bromato de calcio, bromuro de calcio, clorato de calcio, cloruro de calcio, yodito de calcio, nitrito de calcio, perclorato de calcio, permanganato de calcio, hidratos de los mismos, y mezclas de los mismos, de manera más preferida seleccionada que consiste de nitrato de calcio, sulfato de calcio, acetato de calcio, benzoato de calcio, bicarbonato de calcio, bromato de calcio, bromuro de calcio, clorato de calcio, cloruro de calcio, yodito de calcio, nitrito de calcio, perclorato de calcio, permanganato de calcio,

tetra hidrato de nitrato de calcio, di hidrato de cloruro de calcio, y mezclas de los mismos, y de manera más preferida seleccionada del grupo que consiste de nitrato de calcio, tetra hidrato de nitrato de calcio, cloruro de calcio, di hidrato de cloruro de calcio, y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una modalidad, el mejorador de precipitación de la etapa ii) es adicionado en una cantidad de 0,01 a 25 % en peso, basado en el peso total del material que contiene óxido de calcio, de manera preferida en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, de manera más preferida de 1 a 15 % en peso, y de manera aún más preferida de 5 a 10 % en peso.

De acuerdo a una modalidad un aditivo de apagado es adicionado antes, durante o después de la etapa iii), de manera preferida el aditivo de apagado es seleccionado del grupo que consiste de ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, alcoholes de azúcar, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, gluconatos, fosfonatos, lignosulfonatos, y mezclas de los mismos.

De acuerdo a otra modalidad el aditivo de apagado es adicionado en una cantidad de 0,01 a 2 % en peso, basado en la cantidad total de material que contiene óxido de calcio, de manera preferida en una cantidad de 0,05 a 1 % en peso, de manera más preferida en una cantidad de 0,06 a 0,8 % en peso, y de manera aún más preferida en una cantidad de 0,07 a 0,5 % en peso.

De acuerdo a una modalidad la suspensión obtenida de carbonato de calcio precipitado tiene un contenido de sólidos de al menos 5 % en peso, de manera preferida de 10 a 50 % en peso, de manera más preferida de 12 a 45 % en peso, y de manera aún más preferida de 14 a 40 % en peso, basado en el peso total de la suspensión. De

acuerdo a otra modalidad el carbonato de calcio precipitado obtenido tiene un contenido de portlandita de menos de 1 % en peso, y de manera preferida menos que 0,1 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio precipitado seco. De acuerdo a otra modalidad adicional la lechada de cal es tamizada después de la etapa iii) y antes de la etapa iv), de manera preferida con un tamiz que tiene un tamaño de tamiz de 100 a 300 μm .

De acuerdo a una modalidad del proceso para producir carbonato de calcio precipitado además comprende una etapa vi) para secar el carbonato de calcio precipitado separado obtenido de la etapa v), y de manera opcional una etapa vii) de contactar al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio precipitado con un agente de tratamiento de superficie. De acuerdo a otra modalidad el carbonato de calcio precipitado obtenible por medio del proceso de la presente invención es un carbonato de calcio precipitado secado, de manera opcional comprende una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio precipitado.

Se debe entender que, para el propósito de la presente invención, los siguientes términos tiene los siguientes significados:

Un "material que contiene óxido de calcio" en el significado de la presente invención puede ser un mineral o un material sintético que tiene un contenido de óxido de calcio de al menos 50 % en peso, de manera preferida 75 % en peso, de manera más preferida 90 % en peso, y de manera aún más preferida 95 % en peso, basado en el peso total del material que contiene óxido de calcio. Para el propósito de la presente invención, un "material mineral" es una sustancia sólida que tiene una composición

química inorgánica definitiva y estructura característica cristalina y/o amorfa.

“Carbonato de calcio de tierra” (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, o tiza, y procesado a través de tratamiento húmedo y/o seco tal como molienda, tamizado y/o fraccionado, por ejemplo, por medio de un ciclón o un clasificador.

A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de carbonato de calcio precipitado, y otros materiales particulados es descrito por medio de su distribución de tamaño de partícula. El valor d_x representa el diámetro relativo al que x % por peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al que 20 % en peso de todas las partículas es más pequeño, y el valor d_{98} es el tamaño de partícula al que 98 % en peso de todas las partículas es más pequeño. El valor d_{98} es también designado como “el corte superior”. El valor d_{50} es por lo tanto el tamaño mediano de partícula, es decir, 50 % en peso de todos los granos son más grande o más pequeño que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención el tamaño de partícula es especificado como tamaño mediano de partícula d_{50} a menos que sea indicado lo contrario. Para determinar el valor del tamaño mediano de partícula d_{50} o el corte superior de tamaño de partícula d_{98} de las partículas en el rango de 0,1 a 100 μm un dispositivo Sedigraph 5100 o 5120 de la compañía Micrometrics, EE.UU., puede ser usado. Para el propósito de la presente invención, el “tamaño de partícula” de nano partículas de carbonato de calcio es descrito como distribución de tamaño de partícula determinado por número. Para determinar la distribución

de tamaño de partícula basado en número, por ejemplo, el tamaño de partícula mediano basado en número (d_{50}) o el tamaño de partícula de corte superior basado en número (d_{98}) de nano partículas de carbonato de calcio, un Malvern Zetasizer Nano ZS puede ser usado.

Para el propósito de la presente invención, el término “nano partículas” se refiere a partículas finas que tienen una distribución de tamaño de partícula basado en número en el rango de nanómetros. Por ejemplo, las nano partículas pueden tener un número basado en el tamaño mediano de partículas basado en número d_{50} de menos de 150 nm en las tres dimensiones de la partícula. Para determinar el valor de tamaño mediano de partícula basado en número d_{50} o el valor de tamaño de partícula de corte superior basado en número d_{98} de nano partículas, un Malvern Zetasizer Nano ZS puede ser usado.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, de manera general obtenido por medio de precipitación luego de una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un ambiente acuoso o por medio de la precipitación de una fuente de calcio y un carbonato en agua. De manera adicional, carbonato de calcio precipitado puede también ser el producto de introducir calcio y sales de carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio, por ejemplo, en un medio acuoso. PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita. PCCs son descritos, por ejemplo, en EP 2 447 213 A1, EP 2 524 898 A1, EP 2 371 766 A1, o WO 2013/142473 A1.

Como es usado en la presente, el término “portlandita” se refiere a Ca(OH)_2 , que puede estar presente en una estructura de cristal trigonal, y puede ser formada durante el apagado de cal.

Para el propósito de la presente invención, el “contenido de sólidos” de una composición es una medida de la cantidad de material que permanece luego de que todo el solvente o agua ha sido evaporado.

Un “área de superficie específica BET” (SSA, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es definido como el área de superficie de las partículas de carbonato de calcio precipitado dividido por la masa de partículas PCC. Como es usado en el mismo, el área de superficie específico es medido por medio de absorción usando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y es especificado en m^2/g .

Para el propósito de la presente invención, el término “viscosidad” o “viscosidad de Brookfield” se refiere a la viscosidad de Brookfield. La viscosidad de Brookfield es para este propósito medida por medio de un viscosímetro Brookfield (de tipo RVT) a $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ a 100 rpm usando un eje apropiado del juego de ejes RV de Brookfield y es especificado en $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Basado en su conocimiento técnico, una persona versada seleccionará un eje del juego de ejes RV de Brookfield que es adecuado para el rango de viscosidad a ser medida. Por ejemplo, para un rango de viscosidad entre 200 y 800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, el eje número 3 puede ser usado, para un rango de viscosidad entre 400 y 1600 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, el eje número 4 puede ser usado, para un rango de viscosidad entre 800 y 3200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, el eje número 5 puede ser usado.

Para el propósito de la presente solicitud, materiales “insolubles en agua” son definidos como materiales que, cuando 100 g de dicho material es mezclado con 100 g de agua desionizada y filtrado sobre un filtro que tiene un tamaño de poro de $0,2\ \mu\text{m}$ a 20°C para recuperar el filtrado del líquido, proporciona menos

que o igual a 0,1 g de material sólido recuperado una vez evaporado a 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado de líquido. Materiales "solubles en agua" son definidos como materiales que, cuando 100 g de dicho material es mezclado con 100 g de agua desionizada y filtrado sobre un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 μm a 20°C para recuperar el filtrado del líquido, proporciona más que 0,1 g de material sólido recuperado una vez evaporado a 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado de líquido.

Una "suspensión" o "lechada" en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y de manera opcional aditivos adicionales, y de manera usual contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscoso y puede ser de mayor densidad que el líquido del cual es formado.

A menos que sea especificado lo contrario, el término "secado" se refiere a un proceso de acuerdo al cual al menos una porción de agua es removida de un material a ser secado tal que un peso constante del material "secado" obtenido a 120°C es alcanzado. Más aún, un material "secado" puede ser además definido por su contenido de humedad total que, a menos que sea especificado lo contrario, es menos que o igual a 1,0 % en peso, de manera preferida menos que o igual a 0,5 % en peso, de manera más preferida menos que o igual a 0,2 % en peso y de manera aún más preferida entre 0,03 y 0,07 % en peso, basado en el peso total del material secado.

El "contenido de humedad total" de un material se refiere al porcentaje de humedad (es decir agua) que puede ser desorbido de una muestra al calentarla a hasta 200°C.

Donde el término "que comprende" es usado en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, el término "que consiste de" es considerado ser una modalidad preferida del término "comprendido por". Si, a continuación, un grupo es definido para comprender al menos un cierto número de modalidades, este se debe entender también de divulgar un grupo, que de manera preferida consiste sólo de estas modalidades.

Donde es usado un artículo indefinido o definido cuando se refiere a un sustantivo singular, por ejemplo, "un", "un" o "el", esto incluye un plural de dicho sustantivo a menos que otra cosa sea declarada de manera específica.

Términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" son usados de manera intercambiable. Esto, por ejemplo, significa que, a menos que el contexto dicte de manera clara lo contrario, el término "obtenido" no significa indicar que, por ejemplo, una modalidad debe ser obtenida por medio de, por ejemplo, la secuencia de etapas que siguen el término "obtenido" aunque tal entendimiento limitado es siempre incluido por medio de los términos "obtenido" o "definido" como una modalidad preferida.

El proceso inventivo para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado comprende las etapas de (i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio, (ii) proporcionar un mejorador de precipitación, (iii) preparar una lechada de cal por medio de la mezcla de agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa (i), y el mejorador de precipitación de la etapa (ii), y (iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa (iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado. El mejorador de precipitación

es seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o una sal de calcio soluble en agua.

En los siguientes detalles y modalidades preferidas del proceso inventivo serán dispuestos con más detalles. Se debe entender que estos detalles técnicos y modalidades también aplican al uso inventivo como también a los productos inventivos y su uso.

Etapas de proceso i)

En la etapa i) del proceso de la presente invención, un material que contiene óxido de calcio es proporcionado.

El material que contiene óxido de calcio de la etapa i) puede ser obtenido por medio de la calcinación de un material que contiene carbonato de calcio. La calcinación es un proceso de tratamiento térmico aplicado a materiales que contienen carbonato de calcio de manera de generar una descomposición térmica que tiene como resultado la formación de óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso. Materiales que contienen carbonato de calcio que pueden ser usados en tal proceso de calcinaciones son aquellos seleccionados del grupo que comprende carbonatos de calcio precipitados; minerales que contienen carbonato de calcio natural tal como mármol, piedra caliza y tiza, y minerales de carbonato alcalinos térreos mixtos que comprenden carbonato de calcio tal como dolomita, o fracciones ricas en carbonato de calcio de otras fuentes. Es también posible someter a un material de desecho que contiene carbonato de calcio a un proceso de calcinación de manera de obtener un material que contiene óxido de calcio.

El carbonato de calcio se descompone a aproximadamente 1000 °C en óxido de calcio (conocido de manera común como cal viva). La etapa de calcinación puede ser llevada a cabo bajo condiciones y

usando equipos conocidos a la persona versada en el arte. De manera general, la calcinación puede ser llevada a cabo en hornos o reactores (a veces referidos a como horno) de varios diseños incluyendo hornos de conducto, hornos rotatorios, hornos de múltiples cámaras, y reactores de lecho fluidizado.

El final de la reacción de calcinación puede ser determinado, por ejemplo, por medio del monitoreo del cambio de densidad, el contenido de carbonato residual, por ejemplo, por medio de la difracción de rayos X, o la reactividad de apagado por medio de métodos comunes.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) es obtenido por medio de la calcinación de un material que contiene carbonato de calcio, de manera preferida seleccionada del grupo que consiste de un carbonato de calcio precipitado, minerales de carbonato de calcio natural tales como mármol, piedra caliza y tiza, minerales de carbonato alcalinos térreos mixtos que comprenden carbonato de calcio tales como dolomita, y mezclas de los mismo.

Por razones de eficiencia, es preferido que el material que contiene óxido de calcio tenga un contenido mínimo de óxido de calcio de al menos 75 % en peso, de manera preferida al menos 90 % en peso, y de manera más preferida 95 % en peso, basado en el peso total del material que contiene óxido de calcio. De acuerdo a una modalidad, el material que contiene óxido de calcio consiste sólo de óxido de calcio.

El material que contiene óxido de calcio puede consistir de sólo un tipo de material que contiene óxido de calcio. De manera alternativa, el material que contiene óxido de calcio puede

consistir de una mezcla de dos o más tipos de materiales que contienen óxido de calcio.

El material que contiene óxido de calcio puede ser usado en el proceso inventivo en su forma original, es decir, como un material crudo, por ejemplo, en la forma de pedazos más pequeños y más grandes. De manera alternativa, el material que contiene óxido de calcio puede ser molido antes de su uso. De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el material que contiene óxido de calcio está en formas de partículas tiene un peso de tamaño mediano de partícula d_{50} de 0,1 a 1000 μm , de manera preferida de 1 a 500 μm .

Etapas de proceso ii)

En la etapa ii) del proceso de la presente invención, un mejorador de precipitación es proporcionado, en donde el mejorador de precipitación es seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua.

De acuerdo a una modalidad, las nano partículas de carbonato de calcio son seleccionadas como mejoradores de precipitación. De esta manera, en la etapa de proceso ii) las nano partículas de carbonato de calcio son proporcionadas.

El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio de tierra, un carbonato de calcio precipitado, o una mezcla de los mismos.

Carbonato de calcio de tierra (o natural) (GCC) es entendido ser una forma de ocurrencia natural de carbonato de calcio, minado desde rocas sedimentarias tales como piedra caliza o tiza, o

desde piedras metamórficas de mármol, cáscaras de huevo o conchas de mar. El carbonato de calcio es conocido de existe como tres tipos de cristal polimorfo: calcita, aragonita y vaterita. Calcita, el cristal polimorfo más común, es considerada ser la forma cristalina más estable de carbonato de calcio. Menos común es la aragonita, que tiene una estructura discreta o agrupada de aguja ortorrómbica. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio más raro y es generalmente inestable. El carbonato de calcio de tierra es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice ser trigonal romboedral y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio en el significado de la presente solicitud se refiere al material de mineral que ocurre de manera natural desde el que el carbonato de calcio es obtenido. La fuente del carbonato de calcio puede comprender además componentes que ocurren de manera natural tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la fuente de carbonato de calcio de tierra (GCC) es seleccionada de mármol, tiza, dolomita, piedra caliza, o mezclas de los mismos. De manera preferida, la fuente de carbonato de calcio de tierra es seleccionada de mármol. De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el GCC es obtenido por medio de molienda seca. De acuerdo a otra modalidad de la presente invención, el GCC es obtenido por medio de molienda húmeda y secado subsecuente.

"Dolomita" en el significado de la presente invención es un mineral carbónico de calcio-magnesio que tiene la composición química de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ("CaCO₃·MgCO₃"). Un mineral de dolomita puede contener al menos 30,0 % en peso de MgCO₃, basado en el

peso total de la dolomita, de manera preferida más que 35,0 % en peso, y de manera más preferida más que 40,0 % en peso de MgCO_3 .

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio comprenden un carbonato de calcio de tierra. De acuerdo a otra modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato comprenden una mezcla de dos o más carbonatos de calcio de tierra seleccionados de diferentes fuentes.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, obtenido de manera general por medio de la precipitación luego de la reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso o por medio de precipitación de una fuente de ion de calcio y carbonato en agua o por medio de la precipitación por medio de combinar iones de calcio y carbonato, por ejemplo, CaCl_2 y Na_2CO_3 , fuera de solución. Otras maneras posibles de producir PCC son el proceso de soda de cal, o el proceso Solvay en que PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. Carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenoedrales (S-PCC), romoedrales (R-PCC), hexagonal prismático, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico, y prismático. La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales hexagonales prismáticos geminados, como también como una variedad diversa de prismáticos alargados delgados, de filo curvo, piramidales empinados, cristales con forma de cincel, árbol ramificado, y forma de coral o de tipo gusano. La vaterita pertenece al sistema cristal

hexagonal. La lechada de PCC obtenida puede ser desaguada de manera mecánica y secada.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio comprenden un carbonato de calcio precipitado. De acuerdo a otra modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio comprenden una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados de diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato de calcio precipitado. Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio precipitado puede comprender un PCC seleccionado de S-PCC y un PCC seleccionado de R-PCC.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio son nano partículas de carbonato de calcio de tierra. De acuerdo a otra modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio son nano partículas de carbonato de calcio precipitado. De acuerdo a otra modalidad más de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio son una mezcla de nano partículas de carbonato de calcio de tierra y nano partículas de carbonato de calcio precipitado.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio tiene un tamaño mediano de partícula basado en número d_{50} de menos de 150 nm. De acuerdo a una modalidad preferida de la presente invención las nano partículas de carbonato de calcio tienen un tamaño mediano de partícula basado en número d_{50} de 1 a 130 nm, de manera preferida de 5 a 90 nm, de manera más preferida de 10 a 80 nm, y de manera aún más preferida 30 a 70 nm.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio tienen un tamaño de partícula de corte superior basado en número d_{98} de menos de 350 nm. De acuerdo a una modalidad preferida de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio tienen un tamaño de partícula de corte superior basado en número d_{98} de 80 a 330 nm, de manera preferida de 90 a 180 nm, de manera más preferida de 100 a 170 nm.

Si el carbonato de calcio a ser usado no tiene aún la fineza deseada o requerida, es decir, el tamaño de partícula, puede ser molido en una o más etapas de molienda húmeda o seca, de manera varias etapas de molienda, por ejemplo, dos etapas secas y/o húmedas, de manera preferida etapas de molienda acuosa, para obtener el diámetro esférico equivalente correspondiente.

La molienda puede llevarse a cabo en cualquiera de los equipos de molienda conocidos con que los que son versados en el arte se les resulta familiar para moler carbonato de calcio. Molinos de bola convencionales son especialmente adecuados para molienda seca; molinos de placa de chorro como también molinos atritor son adecuados para molienda húmeda y combinaciones de dichos molinos o combinaciones de uno o más de tales molinos con ciclones y tamices también son muy adecuados. De manera especial los molinos atritor convencionales tales como aquellos distribuidos por la compañía Dynomill son adecuados para molienda húmeda.

En el caso de molienda seca, de manera preferida molinos de bola son usados y de manera preferida cuentas de fierro y/o porcelano con un diámetro de 0,5 a 10 cm son usados como medio de molienda, especialmente de manera preferida cilindros de fierro con un diámetro de 2,5 cm son usados.

Las bolas de molienda hechas de, por ejemplo, silicato de circonio, dióxido de circonio y/o baddelite con un diámetro de 0,2 a 5 mm, de manera preferida de 0,2 a 2 mm, pero también de 0,5 a 5 mm, por ejemplo, de 0,5 a 2 mm, son preferidos para molienda húmeda. Arena de cuarzo que tiene un diámetro esférico equivalente de 0,1 a 2 mm también puede ser usada.

Las partículas de carbonato de calcio en el rango de nanómetros, sin embargo, son producidos de manera preferida por medio de molienda húmeda y/o llevados al diámetro equivalente deseado, en particular cuando el material es carbonato de calcio de tierra.

Ambas etapas de molienda seca y húmeda pueden ser llevados a cabo uno después del otro, pero luego la última etapa de molienda es de manera preferida una molienda húmeda.

Las nano partículas de carbonato de calcio pueden tener un bajo contenido de portlandita. De acuerdo a una modalidad, las nano partículas de carbonato de calcio contienen menos que 5 % en peso de portlandita, basado en el peso total de las nano partículas de carbonato de calcio seco, de manera preferida menos que 3 % en peso, de manera más preferida menos que 1 % en peso, y de manera aún más preferida menos que 0,1 % en peso.

Las nano partículas de carbonato de calcio pueden ser producidas por medio de cualquier método conocido en el arte.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, nano partículas de carbonato de calcio son obtenidos por medio de un proceso que comprende las etapas de:

- I) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- II) proporcionar un azúcar,

- III) preparar una lechada de cal por medio de mezclar agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa I), y el azúcar de la etapa II),
- IV) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa III) para formar una suspensión acuosa de nano partículas de carbonato de calcio, y
- V) separar las nano partículas de carbonato de calcio precipitadas de la suspensión acuosa obtenida de la etapa IV).

El azúcar puede ser seleccionado de monosacáridos, disacáridos, y/o polisacáridos. De acuerdo a una modalidad, el azúcar es adicionado en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, basado en el peso total del material que contiene óxido de calcio proporcionado en la etapa I), de manera preferida en una cantidad de 1 a 10 % en peso, y de manera más preferida en una cantidad de 2 a 5 % en peso. De manera preferida, el azúcar es seleccionado de lactosa o sucrosa.

Las nano partículas de carbonato de calcio pueden ser proporcionadas en forma seca. De manera alternativa, las nano partículas de carbonato de calcio puede ser suspendidas en agua, y, por lo tanto, formar una suspensión acuosa o lechada de las nano partículas de carbonato de calcio. La suspensión obtenida puede ser molida bajo condiciones de manera tal que la molienda autógena ocurra y/o por medio de molienda de bolas horizontal, y/o otros procesos tales conocidos al hombre versado.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, las nano partículas de carbonato de calcio están en la forma de una suspensión o una torta de filtrado que tiene contenido de sólidos de al menos 1 % en peso, de manera preferida de 1 a 50 % en peso,

de manera más preferida de 3 a 40 % en peso, de manera aún más preferida de 5 a 30 % en peso, y de manera aún más preferida de 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión o torta de filtrado.

De acuerdo a otra modalidad, una sal de calcio soluble en agua es seleccionada como mejorador de precipitación. De esta manera, en la etapa de proceso ii) una sal de calcio soluble es proporcionada.

La sal de calcio soluble en agua puede ser sal anhidra o una sal de hidrato. De acuerdo a una modalidad preferida la sal de calcio soluble en agua es seleccionada del grupo que consiste de nitrato de calcio, sulfato de calcio, acetato de calcio, benzoato de calcio, bicarbonato de calcio, bromato de calcio, bromuro de calcio, clorato de calcio, cloruro de calcio, yodito de calcio, nitrito de calcio, perclorato de calcio, permanganato de calcio, hidratos de los mismos, y mezclas de los mismos. Como es usado en la presente, un "hidrato" es una sal inorgánica que contiene moléculas de agua combinada en una razón definida como una parte integral del cristal. Dependiendo del número de moléculas de agua por unidad de fórmula de sal, el hidrato puede ser designado como mono hidrato, di hidrato, tri hidrato, tetra hidrato, penta hidrato, hexa hidrato, hepta hidrato, octa hidrato, nona hidrato, deca hidrato, hemi hidrato, etc.

De manera preferida, la sal de calcio soluble en agua es seleccionada del grupo que consiste de nitrato de calcio, sulfato de calcio, acetato de calcio, benzoato de calcio, bicarbonato de calcio, bromato de calcio, bromuro de calcio, clorato de calcio, cloruro de calcio, yodito de calcio, nitrito de calcio, perclorato de calcio, permanganato de calcio, tetra hidrato de

nitrate de calcio, di hidrato de cloruro de calcio, y mezclas de los mismos, y de manera más preferida la sal de calcio soluble en agua es seleccionada del grupo que consiste de nitrato de calcio, tetra hidrato de nitrato de calcio, cloruro de calcio, di hidrato de cloruro de calcio, y mezclas de los mismos.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la sal de calcio soluble en agua consiste sólo de una sal de calcio soluble en agua. De manera alternativa, la sal de calcio soluble en agua puede consistir de una mezcla de dos o más sales de calcio solubles en agua.

La sal de calcio soluble en agua puede ser proporcionada en forma de una solución o como material seco. De acuerdo a una modalidad, la sal de calcio soluble en agua es proporcionada en la forma de una solución acuosa que tiene una concentración de sal de 1 a 70 % en peso, basado en el peso total de la solución acuosa, y de manera preferida de 2 a 60 % en peso.

De acuerdo a una modalidad preferida de la presente invención, el mejorador de precipitación es una mezcla de nano partículas de carbonato de calcio y uno o más sales de calcio solubles. De acuerdo a una modalidad, el mejorador de precipitación comprende las nano partículas de carbonato de calcio y las sales solubles en agua en una razón de masas de 1:10 a 10:1, de manera preferida en una razón de masas de 1:5 a 5:1, de manera más preferida de 1:2 a 2:1, y de manera aún más preferida en una razón de masas de aproximadamente 1:1.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el mejorador de precipitación comprende nano partículas de carbonato de calcio precipitado y nitrato de calcio o hidratos de los mismos.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el mejorador de precipitación de la etapa ii) es adicionado en una cantidad de 0,01 a 25 % en peso, basado en el peso total del material que contiene óxido de calcio, de manera preferida en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, de manera más preferida de 1 a 15 % en peso, y de manera aún más preferida de 5 a 10 % en peso.

De acuerdo a un aspecto de la presente invención, un uso de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua en un proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado es proporcionado.

Métodos convencionales para preparar PCC sufren del problema que una cantidad significativa de portlandita es retenida o atrapada durante el proceso de precipitado. Los inventores encontraron de manera sorprendente que la adición de un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua durante o después de la etapa de apagado de cal de un proceso para producir PCC permite la preparación de PCC con un bajo contenido de portlandita, por ejemplo, con un contenido de portlandita menor que 1 % en peso o menor que 0,1 % en peso, basado en el peso total del PCC secado.

La nucleación y el crecimiento de carbonato de calcio precipitado puede ocurrir, cuando la saturación $S > 1$. S puede ser expresado como el cociente del producto de actividad iónica IP y la solubilidad K_{sp} .

$$S = IP / K_{sp}$$

El producto de actividad iónica, IP , puede ser definido como ser directamente proporcional al producto de todos los iones

constituyentes para un producto determinado, en solución. Por ejemplo, el producto iónico de carbonato de calcio sería directamente proporcional al producto de las concentraciones de calcio y carbonato iónico (o igual al producto de sus actividades). El producto de solubilidad, K_{sp} , luego sería definido como el producto de actividad iónica en el equilibrio. De manera inversa, cuando $S < 1$, la disolución de carbonato de calcio es favorecido.

Se cree que la nucleación y el crecimiento pueden no necesariamente ocurrir de manera inmediata después de sobrepasar S . Más bien, principios de energía termodinámicos deben lograrse, es decir, el producto iónico debe ser lo suficientemente alto de manera que la energía liberada de la precipitación sobrepase la energía requerida para las interacciones de líquido superficial. Como es usado en la presente invención, el término "nucleación homogénea" se refiere a la formación de grupos suficientemente grandes a un determinado nivel de saturación para sobreponerse a los requerimientos de energía de superficie, y de manera de, formar un sólido estable, sin la necesidad de otros sólidos presentes. "Nucleación heterogénea" en el significado de la presente invención se refiere a la precipitación del sólido en cuestión en una superficie de igual composición. Esto puede ocurrir en su superficie recientemente nucleado, o en superficies de la composición de muestra ya presentes en la solución.

Los inventores creen que la precipitación PCC típica por cal apagada ocurre por medio de la nucleación heterogéneo de carbonato de calcio en la superficie de portlandita, o, si todavía es nucleación homogénea (lejos de cualquier superficie), entonces aún muy cerca de la superficie de portlandita, donde las concentraciones de ion calcio se encuentran al máximo. Sin estar

atando a ninguna teoría, se cree el mejorador de precipitación de la presente invención funciona por medio de la promoción de nucleación homogénea y/o crecimiento homogéneo, separado de la superficie de hidróxido de calcio.

Por ejemplo, se cree que las nano partículas de carbonato de calcio pueden promocionar crecimiento homogéneo por medio de proporcionar una superficie más favorable para la precipitación durante la etapa de carbonatación que la superficie de las partículas de portlandita. También se cree también que las sales de calcio solubles en agua pueden promocionar nucleación homogénea por medio del aumento de los niveles de sobresaturación en la solución. Por lo tanto, las influencias de altos niveles de saturación en la superficie de partícula de portlandita pueden estar al menos parcialmente compensadas, y de esta manera, permiten el carbonato de calcio precipitado formar su propio núcleo y crecer lejos de la superficie de portlandita. Como resultado se puede obtener un carbonato de calcio con contenido de portlandita reducido de manera significativo. De manera preferida, el contenido de portlandita del PCC obtenido está a un nivel, que ya no es detectable por medio de difracción de rayos X. Los inventores también encontraron que una combinación de nano partículas de carbonato de calcio y sal de calcio soluble en agua puede ser especialmente efectivo como mejorador de precipitación.

Etapas de proceso iii)

En la etapa iii) del proceso de la presente invención, la lechada de cal es preparada por medio de mezclar agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii).

La reacción del material que contiene óxido de calcio con agua tiene como resultado la formación de una suspensión de hidróxido de calcio lechosa, mejor conocida como lechada de cal. Dicha reacción es altamente exotérmica y también designada como "apagado de cal" en el arte.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la temperatura del agua, que es usada en la etapa de mezcla iii), es decir, la temperatura del agua que es usada para apagar el material que contiene óxido de calcio, es ajustada para estar en el rango de más de 0°C y menos que 100°C. En otras palabras, el agua que es usada para apagar el material que contiene óxido de calcio es ajustada a un rango de temperatura, en que el agua está en forma líquida. De manera preferida, la temperatura del agua, que es empleada en la etapa de mezcla iii) es ajustada para ser de 1°C a 70°C, de manera más preferida de 2°C a 50°C, de manera aún más preferida de 30°C a 50°C, y de manera aún más preferida de 35°C a 45°C. Será aparente a la persona versada que la temperatura inicial del agua no es necesariamente la misma que la temperatura de la mezcla preparada en la etapa iii) debido a la reacción de apagado altamente exotérmica y/o debido a la mezcla de sustancias que tienen diferentes temperaturas.

De acuerdo a una modalidad, la etapa iii) comprende las etapas de:

- a1) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) con agua, y
- a2) adicionar el mejorador de precipitación de la etapa ii) a la mezcla de la etapa a1).

De manera preferida, la etapa a2) es llevada a cabo luego de la reacción entre el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) con agua es completada, es decir, luego de que la cal ha sido completamente apagada.

De acuerdo a otra modalidad, la etapa de proceso iii) comprende las etapas de:

b1) mezclar el mejorador de precipitación de la etapa ii) con agua, y

b2) adicionar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) a la mezcla de la etapa b1).

De acuerdo a otra modalidad más, la etapa iii) el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), el mejorador de precipitación de la etapa ii), y agua son mezclados de manera simultánea.

El mejorador de precipitación de la etapa ii) puede ser agregado en la etapa iii) en una porción o en varias porciones. De acuerdo a una modalidad, en la etapa iii) el mejorador de precipitación de la etapa ii) es mezclado con el agua, y el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), por medio de la adición del mejorador de precipitación en una porción o en dos, tres, cuatro, cinco, o más porciones.

La etapa de proceso iii) puede ser llevado a cabo a temperatura de ambiente, es decir, a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, o a una temperatura inicial de 30 a 50° , de manera preferida de 35 a 45°C . Debido a que la reacción es exotérmica, la temperatura típicamente asciende a una temperatura entre 70 y 85°C durante la etapa iii). De acuerdo con una modalidad preferida, la etapa de

proceso iii) es llevada a cabo con mezclado, agitado, o revuelta, por ejemplo, agitado mecánico. Equipamiento de proceso adecuado para mezclar, agitar o revolver es conocido para la persona versada.

El progreso de la reacción de apagado puede ser observado por medio de la medición de la temperatura y/o la conductividad de la mezcla de reacción. También puede ser monitoreado por medio del control de la turbiedad. De manera alternativa o de manera adicional, el progreso de la reacción de apagado puede ser inspeccionado de manera visual.

De acuerdo a una modalidad, el material que contiene óxido de calcio y el agua son mezclados en una razón de masas de 1:4 a 1:15. De acuerdo a una modalidad preferida, en la etapa iii) el material que contiene óxido de calcio y el agua son mezclados con una razón de masas de 1:5 a 1:9.

De acuerdo a una modalidad, la lechada de cal de la etapa iii) tiene un contenido de sólidos de 5 a 25 % en peso, basado en el peso total de la lechada de cal, de manera preferida de 10 a 20 % en peso, y de manera más preferida de 10 a 15 % en peso.

De acuerdo a una modalidad, la lechada de cal de la etapa iii) tiene una viscosidad de Brookfield de 1 a 1000 mPa·s a 25°C, de manera más preferida de 5 a 800 mPa·s a 25°C, y de manera aún más preferida de 10 a 600 mPa·s a 25°C. De acuerdo a una modalidad, la viscosidad de Brookfield es medida a 100 rpm.

Está dentro de los confines de la presente invención que agua adicional puede ser introducida durante la reacción de apagado de manera de controlar y/o mantener y/o lograr el contenido de

sólidos deseado o viscosidad de Brookfield o temperatura de la lechada de cal.

La etapa de proceso iii) puede ser llevado a cabo en la forma de un proceso por lote, semi-continuo o continuo.

Etapas de proceso iv)

En la etapa iv) del proceso de la presente invención, la lechada de cal obtenida de la etapa iii) es carbonatada para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado.

La carbonatación es llevada a cabo por medio y bajo condiciones bien conocidas por la persona versada en el arte. La introducción de dióxido de carbono a la lechada de cal tiene rápidamente como resultado la formación del ion carbonato (CO_3^{2-}), y de esta manera, la concentración requisito para el carbonato de calcio a ser formado. De manera particular, la reacción de carbonatación puede ser controlada de manera fácil considerando las reacciones involucradas en el proceso de carbonatación. El dióxido de carbono se disuelve de acuerdo a los iones de carbonato que forman presión parcial por medio de la formación de ácido carbónico (H_2CO_3), que, en una solución alcalina tal, se disocia a sus iones constituyentes de hidrógeno y carbonato. Una vez que el producto iónico de carbonato de calcio es suficientemente grande que el producto de solubilidad, el carbonato de calcio precipita. Al mismo tiempo, iones hidróxido son neutralizados por medio de los iones de hidrógeno disociados. Como resultado el producto iónico para hidróxido de calcio sería por lo tanto menor que el producto de solubilidad, y continuaría disolviéndose. Esto ocurre de manera continua, mientras CO_2 sea burbujeado a la solución, hasta que todo el hidróxido de calcio sea consumido, o

es atrapado en la estructura de cristal de carbonato de calcio. Es de creencia del inventor que los métodos demostrados en esta solicitud de patente, por medio de evitar la nucleación/crecimiento cerca de la superficie de hidróxido de calcio, minimiza de manera significativa el atrapado de hidróxido de calcio, de esta manera teniendo como resultado su consumo casi total.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, en la etapa iv) la carbonatación es llevada a cabo por medio de la alimentación de dióxido de carbono gaseoso puro o gases técnicos que contienen al menos 10 % en volumen de dióxido de carbono a la lechada de cal.

El progreso de la reacción de carbonatación puede ser observada de manera fácil por medio de la medición de conductividad, densidad, turbiedad y/o pH. De esta manera, el pH de la lechada de cal antes de la adición de dióxido de carbono será más que 10, de manera usual entre 11 y 12,5, y se reducirá de manera constante hasta un pH que un pH de 7 es alcanzado. En este punto la reacción puede detenerse.

La conductividad se reduce de manera lenta durante la reacción de carbonatación y se reduce de manera rápida a niveles bajos, cuando la precipitación es completada. El progreso de la carbonatación puede ser monitoreado por medio de la medición de pH y/o la conductividad de la mezcla de reacción.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la temperatura de la lechada de cal obtenida de la etapa iii), que es usada en la etapa iv) es ajustada para estar en el rango de 10°C a 60°C. Será aparente para la persona versada que la

temperatura inicial de la lechada de cal no es necesariamente la misma que la temperatura de la mezcla preparada en la etapa iii) debido a la reacción de carbonatación exotérmica y/o debido a la mezcla de sustancias que tienen diferentes temperaturas.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la etapa iv) es llevada a cabo a una temperatura de 5 a 95°C, de manera preferida de 30 a 70°C, y de manera más preferida de 40 a 60°C.

La etapa de proceso iv) puede ser llevada a cabo en la forma de un proceso por lote, o un proceso semi-continuo o continuo. De acuerdo a una modalidad, el proceso de la presente invención que involucra las etapas de proceso i) a iv) es llevado a cabo en la forma de un proceso por lotes, un proceso semi-continuo o continuo.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado obtenido tiene un tamaño mediano de partícula en peso d_{50} de 0,1 a 100 μm , de manera preferida de 0,25 a 50 μm , de manera más preferida de 0,3 a 5 μm , y de manera aún más preferida de 0,4 a 3,0 μm .

El carbonato de calcio precipitado puede tener estructura de cristal aragonítico, calcítico o vaterítico, o mezclas de los mismos. Es una ventaja adicional de la presente invención que la estructura de cristal y morfología del carbonato de calcio precipitado puede ser controlado, por ejemplo, por medio de adición de cristales semilla u otros químicos modificadores de estructura. De acuerdo a una modalidad preferida, el carbonato de calcio precipitado obtenido por medio del proceso inventivo tiene una estructura de cristal escalenoedraal agrupado.

La estructura morfológica del carbonato de calcio precipitado puede también ser controlado por medio de llevar a cabo la etapa de proceso iv) en un rango de temperatura específico. De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la etapa iv) es llevada a cabo a una temperatura de 40 a 60°C para formar una suspensión acuosa de PCC escalenoedrales. De acuerdo a otra modalidad de la presente invención, la etapa iv) es llevada a cabo a una temperatura de 10 a 25°C para formar una suspensión acuosa de PCC romboedrales.

El área de superficie BET específica del carbonato de calcio precipitado obtenido por medio del proceso de acuerdo a la presente invención puede ser de 1 a 100 m²/g, de manera preferida de 2 a 70 m²/g, de manera más preferida de 3 a 50 m²/g, especialmente de 4 a 30 m²/g, medido usando nitrógeno y el método BET de acuerdo a ISO 9277. El área de superficie BET específica del carbonato de calcio precipitado obtenido por medio del proceso de la presente invención puede ser controlado por medio del uso de aditivos, por ejemplo, agentes de superficie, cizallamiento durante la etapa de precipitación o luego de ella con altas tasas de cizallamiento mecánico no sólo llevan a un tamaño de partícula bajo, pero también a un área de superficie BET específico alto.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la suspensión obtenida de carbonato de calcio precipitado tiene un contenido de sólidos de al menos 5 % en peso, de manera preferida de 10 a 50 % en peso, de manera más preferida de 12 a 45 % en peso, y de manera aún más preferida de 14 a 40 % en peso, basado en el peso total de la suspensión.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la suspensión de PCC de la etapa iv) tiene una viscosidad de Brookfield de menos que o igual a 1000 mPa·s a 25°C, de manera más preferida menos que o igual a 800 mPa·s a 25°C, y de manera aún más preferida menos que o igual a 600 mPa·s a 25°C. La viscosidad de Brookfield puede ser medida a 100 rpm.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado obtenido por medio del proceso inventivo tiene un contenido de portlandita de menos de 1 % en peso, de manera preferida menos de 0,1 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio precipitado secado.

Etapas de proceso adicionales

El proceso de la presente invención puede comprender etapas de proceso adicional.

La lechada de cal puede ser tamizada de manera de remover partículas de mayor tamaño. Un tamiz adecuado puede incluir, por ejemplo, un tamiz que tiene un tamaño de tamiz de 700 a 100 μm , por ejemplo, aproximadamente 100 o aproximadamente 300 μm . De acuerdo a una modalidad de la presente invención, la lechada de cal es tamizada luego de la etapa iii) y antes de la etapa iv), de manera preferida con un tamiz que tiene un tamaño de tamiz de 100 a 300 μm .

De acuerdo a otra modalidad adicional de la presente invención, al menos un aditivo de apagado es adicionado antes, durante o después de la etapa iii) del proceso inventivo. Por medio de la adición de un aditivo de apagado, el tamaño de las partículas PCC y su morfología de cristal pueden ser controlados sin afectar la viscosidad de la suspensión acuosa.

El al menos un aditivo de apagado puede ser seleccionado del grupo que consiste de ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, alcoholes de azúcar, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, gluconatos, fosfatos, lignosulfonatos, y mezclas de los mismos. De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el al menos un aditivo de apagado es seleccionado del grupo que consiste de citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de calcio, citrato de magnesio, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, sucrosa, alcoholes de azúcar, meritol, ácido cítrico, sorbitol, sal de sodio de ácido penta acético de dietil triamina, gluconatos, fosfatos, tartrato de sodio, lignosulfato de sodio, lignosulfato de calcio, y mezclas de los mismos. De acuerdo a una modalidad preferida, el al menos un aditivo de apagado es citrato de sodio y/o sacarosa.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el al menos un aditivo de apagado consiste sólo de un tipo de aditivo de apagado. De manera alternativa, el al menos un aditivo de apagado puede consistir de una mezcla de dos o más tipos de aditivos de apagado.

El al menos un aditivo de apagado puede ser proporcionado en una cantidad de 0,01 a 0,2 % en peso, basado en la cantidad total de material que contiene óxido de calcio, de manera preferida en una cantidad de 0,05 a 1 % en peso, de manera más preferida de 0,06 a 0,8 % en peso, y de manera aún más preferida de 0,07 a 0,5 % en peso.

De acuerdo a un aspecto adicional de la presente invención, un proceso para producir carbonato de calcio precipitado es proporcionado, el proceso comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua,
- iii) preparar una lechada de cal por medio de la mezcla de agua, material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii),
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado, y
- v) separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida de la etapa iv).

Para el propósito de la presente invención, la expresión "separar" significa que el PCC es removido o aislado de la suspensión acuosa obtenida de la etapa iv) del proceso inventivo. El carbonato de calcio precipitado obtenido de la etapa iv) puede ser separado desde el licor madre por medio de cualquier medio convencional de separación conocido por la persona versada. De acuerdo a una modalidad de la presente invención, en la etapa de proceso v) el PCC es separado de manera mecánico y/o de manera térmico. Ejemplo, para procesos de separación mecánica son filtración, por ejemplo, por medio de un filtro tambor o filtro prensa, nano filtración, o centrifugación. Un ejemplo para un proceso de separación térmico es un proceso de aumento de concentración por medio de la aplicación de calor, por ejemplo, en un evaporador. De acuerdo a una modalidad preferida, en la etapa de proceso v) el PCC es separado de manera mecánica, de manera preferible por medio de filtración y/o centrifugación.

Es también preferido que el licor madre obtenido luego de la precipitación y/o cualquiera de los reactivos puede ser reciclado al proceso.

El PCC obtenido puede ser adicionalmente procesado, por ejemplo, puede ser desaglomerado o sujeto a una etapa de molienda seca. De lo contrario, también puede ser molido en húmedo en la forma de una suspensión. Si el PCC es sujeto a etapas de desaguado, dispersión y/o molienda, estas etapas pueden ser logrados por medio de procedimientos conocidos en el arte. Molienda húmeda puede ser llevada a cabo en la ausencia de un ayudante de molienda o en la presencia de un ayudante de molienda. Uno o más agentes de molienda pueden ser incluidos, tal como, por ejemplo, poli acrilato de sodio, una sal de ácido poli acrilato, y/o una sal de un copolímero de ácido acrílico. Dispersantes también pueden ser incluidos para preparar dispersiones si se desea.

De acuerdo a un aspecto adicional de la presente invención, el proceso para producir carbonato de calcio precipitado que comprende las etapas i) a v) además comprende una etapa vi) de secar el carbonato de calcio precipitado obtenido de la etapa v), y de manera opcional una etapa vii) de contactar al menos parte de la superficie del carbonato de calcio precipitado con un agente de tratamiento de superficie.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, un proceso para producir carbonato de calcio precipitado es proporcionado, el proceso comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,

- ii) proporcionar un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua,
- iii) preparar una lechada de cal por medio de mezclar agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii),
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado,
- v) separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida de la etapa iv), y
- vi) secar el carbonato de calcio precipitado separado obtenido de la etapa v).

De manera opcional, el proceso para producir carbonato de calcio precipitado además comprende una etapa de concentrar el carbonato de calcio precipitado separado de la etapa v) antes de la etapa vi). Métodos de concentración adecuados son conocidos para la persona versada. Por ejemplo, la concentración deseada puede ser lograda por medio de procesos térmicos, por ejemplo, en un evaporador bajo ambiente, presión atmosférica o a presión reducida, o por medio de un proceso mecánico, por ejemplo, en un filtro de prensa, tal como nano filtración, y/o centrifugado.

En general, la etapa de secado vi) puede tomar lugar usando cualquier equipo de secado adecuado y puede, por ejemplo, incluir secado térmico y/o secado a presión reducida usando equipos tal como un evaporador, un secador flash, un horno, un secador por aspersión y/o secar en una cámara al vacío.

De acuerdo a una modalidad, la etapa de secado vi) es una etapa de secado por aspersión, de manera preferida dicha aspersión es

llevada a cabo a una temperatura más baja que va desde 200°C a 400°C, y de manera preferida de 250°C a 350°C. Por medio de la etapa de secado vi), un carbonato de calcio precipitado es obtenido que tiene un contenido de humedad total baja que es menos que o igual a 1,0 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio precipitado secado.

De acuerdo a otra modalidad, el PCC secado de la etapa vi) tiene un contenido de humedad total de menos o igual a 0,5 % en peso y de manera preferida menos o igual a 0,2 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio precipitado. De acuerdo a otra modalidad adicional, el PCC secado de la etapa vi) tiene un contenido de humedad total de entre 0,01 y 0,15 % en peso, de manera preferida entre 0,02 a 0,10 % en peso, y de manera más preferida entre 0,03 y 0,07 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio precipitado secado.

El carbonato de calcio precipitado obtenido por medio del proceso inventivo puede ser post-tratado, por ejemplo, durante y/o luego de una etapa de secado con un componente adicional. De acuerdo a una modalidad el carbonato de calcio precipitado es tratado con un ácido graso, por ejemplo, ácido esteárico, un silano, o ésteres fosfóricos de ácidos grasos, o un siloxano.

De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el proceso para producir carbonato de calcio precipitado secado comprende las etapas i) a vi), y una etapa adicional vii) de contactar al menos parte de la superficie del carbonato de calcio precipitado con un agente de tratamiento de superficie. Agentes de tratamiento de superficie adecuados son, por ejemplo, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres carboxílicos alifáticos, poli acrilatos, cloruro de

polidialildimetilamonio (polyDADMAC, por sus siglas en inglés), anhídridos succínicos mono sustituidos, ácidos succínicos mono sustituidos, o ésteres de ácido fosfórico.

De acuerdo a una modalidad, el agente de tratamiento de superficie es seleccionado de anhídridos succínicos mono sustituidos, ácidos succínicos mono sustituidos, ésteres de ácido fosfórico, y mezclas de los mismos. El término "anhídrido succínico mono sustituido" en el significado de la presente invención se refiere a un anhídrido succínico en donde un átomo de hidrógeno es sustituido por otro sustituyente. El término "ácido succínico mono sustituido" en el significado de la presente invención se refiere a un ácido succínico en donde un átomo de hidrógeno es sustituido por otro sustituyente. Detalles adicionales respecto a dichos agentes de tratamiento de superficie y método para preparar productos de carbonato de calcio de superficie tratada son descritas en WO 2014/060286 A1 y WO 2014/128087 A1.

Productos y su uso

De acuerdo a la presente invención, una suspensión acuosa de carbonato de calcio es proporcionada, que es obtenible por medio de un proceso que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua,
- iii) preparar una lechada de cal por medio de mezclar agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii), y

- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado.

De acuerdo a un aspecto adicional de la presente invención, un carbonato de calcio precipitado es proporcionado, que es obtenible por medio de un proceso que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua,
- iii) preparar una lechada de cal por medio de la mezcla de agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii),
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado, y
- v) separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida de la etapa iv).

La suspensión de PCC y/o el PCC obtenido por medio del proceso de la presente invención puede ser usado en varios materiales. De acuerdo a una modalidad de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado de acuerdo a la presente invención es usado en papel, plásticos, composiciones de polímero, pintura, revestimientos, concreto, cosméticos, farmacéuticos y/o aplicaciones de agricultura. De manera preferida un carbonato de calcio precipitado secado es usado en plásticos y/o composiciones de polímero. De acuerdo a otra modalidad de la presente invención, la suspensión acuosa de carbonato de calcio

precipitado de acuerdo a la presente invención es usado en papel, plásticos, composiciones de polímero, pintura, revestimientos, concreto, cosméticos, farmacéuticos y/o aplicaciones de agricultura.

De acuerdo a un aspecto de la presente invención, un producto que comprende el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención es proporcionado. De acuerdo a una modalidad preferida, el producto es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un revestimiento, un plástico, una composición de polímero, un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimenticio, un producto de agricultura, un producto cosmético o un producto farmacéutico, y de manera más preferida el producto es un plástico o una composición de polímero.

De acuerdo a otro aspecto adicional de la presente invención, un carbonato de calcio precipitado es proporcionado, que es obtenible por medio de un proceso que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar un mejorador de precipitación seleccionado del grupo que consiste de nano partículas de carbonato de calcio y/o sal de calcio soluble en agua,
- iii) preparar una lechada de cal por medio de la mezcla de agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), y el mejorador de precipitación de la etapa ii),
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado,

- v) separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida de la etapa iv), y
- vi) secar el carbonato de calcio precipitado separado obtenido de la etapa v).

De manera opcional, el carbonato de calcio precipitado secado puede comprender una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio precipitado. De acuerdo a una modalidad, un carbonato de calcio precipitado secado es proporcionado, que es obtenible por medio de un proceso que comprende las etapas i) a vi) y además una etapa vii) de contacto de al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio precipitado con un agente de tratamiento de superficie.

De acuerdo a una modalidad, el carbonato de calcio precipitado obtenible por medio de las etapas de proceso i) a iv), i) a v), i) a vi), o i) a vii) tiene un contenido de portlandita de menos de 1 % en peso, y de manera preferida menos de 0,1 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio precipitado secado.

De acuerdo a una modalidad preferida, el carbonato de calcio precipitado secado obtenible de las etapas de proceso i) a vi) es un polvo secado de carbonato de calcio precipitado.

El PCC secado obtenible de etapas de proceso i) a vi) puede ser usado en papel, plástico, composiciones de polímero, pintura, revestimientos, concreto, cosméticos, farmacéuticos y/o aplicaciones de agricultura. De acuerdo a una modalidad preferida, el carbonato de calcio precipitado seco es usado en plásticos y/o composiciones de polímero. Por ejemplo, dicho PCC puede ser usado en polímeros termoplásticos, tal como cloruro de

polivinilo, poli olefinas, y poli estireno. Más aún, el PCC secado puede también ser usado en revestimientos de polímero que puede ser aplicado sobre la superficie de los artículos de polímero, tal como hojas, de manera de aumentar la hidrofobicidad (por ejemplo, reflejado por medio de un ángulo de contacto aumentado medido contra el agua) de dicha superficie.

De acuerdo a un aspecto de la presente invención, un producto que comprende carbonato de calcio precipitado de acuerdo a la presente invención, de manera preferida un polvo de dicho carbonato de calcio precipitado, es proporcionado. De acuerdo a una modalidad, el producto es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un revestimiento, un plástico, una composición de polímero, un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimenticio, un producto de agricultura, un producto cosmético o un producto farmacéutico. De acuerdo a una modalidad preferida, un producto que comprende un carbonato de calcio precipitado secado es proporcionado, en donde el producto es un plástico o una composición de polímero.

El alcance e interés de la presente invención será mejor entendido basado en los siguientes ejemplos que tienen la intención de ilustrar ciertas modalidades de la presente invención y no son limitantes.

Ejemplos

1. Métodos de medición

En los siguientes, son descritos los métodos de medición implementados en los ejemplos.

Distribución de tamaño de partícula de carbonato de calcio precipitado (PCC)

La distribución de tamaño de partícula de las partículas de PCC preparado fue medida usando un Sedigraph 5120 de la compañía Micrometrics, EE.UU.. El método y el instrumento son conocidos por la persona versada y son usado de manera común para determinar el tamaño de grano de rellenos y pigmentos. La medición fue llevada a cabo en una solución acuosa que comprende 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas usando un mezclador de alta velocidad y supersónicos. Para la medición de muestras dispersadas, no se agregaron agentes de dispersión adicionales.

Distribución de tamaño de partícula de nano partículas de carbonato de calcio

La distribución de tamaño de partícula basada en número de las nano partículas de carbonato de calcio fue determinada por medio del uso de un Malvern Zetasizer Nano ZS.

Las muestras de lechada fueron diluidas con una solución 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ hasta 100 g de una lechada con un contenido de sólidos de 0,5 % en peso fue alcanzado. 1 g de Polysalz (BASF, Alemania), fue adicionado y la lechada fue mezclada con alto cizallamiento por 5 minutos. Luego de mezclado, la muestra fue tratada en un baño de sonicación por 15 a 20 minutos.

La distribución de tamaño de partícula fue determinada por medio de la adición de la lechada obtenida a una cubeta estándar de 1 cm x 1 cm. La cubeta fue colocada en el instrumento, en donde el tamaño de partícula fue determinado usando dispersión de luz dinámica. Los valores son reportados en la distribución basada en número. Esto significa que un d_{50} , por número, es definida como

50% del número de partículas tienen un diámetro de menos de d_{50} en las tres dimensiones.

Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como “peso seco”) fue determinado usando un Moisture Analyser MJ33 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de secado de 160°C, apagado automático si la masa no cambia más de 1 mg a lo largo de un período de 30 s, secado estándar de 5 a 20 g de suspensión.

Área de superficie específica (SSA, por sus siglas en inglés)

El área de superficie específica fue medida por medio del método BET de acuerdo con ISO 9277 usando nitrógeno, seguido del acondicionamiento de la muestra por medio de calentamiento a 250°C por un período de 30 minutos. Previo a dichas medidas, la muestra es filtrada con un embudo Büchner, enjuagado con agua desionizada y secada de un día para otro a 90 a 100°C en un horno. De manera subsecuente, la torta seca es molida de manera exhaustiva en un mortero y el polvo resultante es colocado en una balanza de humedad a 130°C hasta que un peso constante es alcanzado.

Difracción de rayos X

La pureza de las muestras de PCC fue analizada con un D8 Advance powder diffractometer (Bruker Corporation, EE.UU.) obedeciendo la ley de Bragg. Este difractómetro consiste de un tubo de rayo X (Cu) de 2,2 kW, un soporte de muestra, un goniómetro ϑ - ϑ , y un detector VÁNTEC-1. Radiación Cu filtrado de níquel K_{α} fue empleada en todos los experimentos ($\lambda_{K_{\alpha}-Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$). Los

perfiles fueron registrados en tabla de manera automática usando una velocidad de escaneo de $0,7^{\circ}$ por minuto en 2θ (XRD GV_7600). La medición fue llevada a cabo en ángulos de 5 a 70° .

El patrón de difracción de polvo resultante fue clasificado por medio de contenido de mineral usando los paquetes de software DIFFRAC^{suite} EVA y SEARCH, basado en patrones de referencia de la base de datos ICDD PDF 2 (XRD LTM_7603). El análisis cuantitativo de los datos de difracción, es decir, la determinación de cantidades de diferentes fases en una muestra multi-fase, ha sido llevada a cabo usando el paquete de software DIFFRAC^{suite} TOPAS (XRD LTM_7604). Esto involucró el modelamiento del patrón de difracción completo (aproximado de Rietveld) de manera tal que el patrón calculado duplicaba el experimental.

2. Materiales

A1: Nano partículas de carbonato de calcio precipitado (d_{50} : $0,04 \mu\text{m}$, d_{98} : $0,10 \mu\text{m}$, contenido de portlandita: $< \text{LOD}$).

A2: Nano partículas de carbonato de calcio precipitado (d_{50} : $0,07 \mu\text{m}$, d_{98} : $0,16 \mu\text{m}$, contenido de portlandita: $< \text{LOD}$).

A3: Tetra hidrato de nitrato de calcio, disponible comercialmente de Riedel de Haën, Alemania.

A4: Nano partículas de carbonato de calcio de tierra (d_{50} : $0,13 \mu\text{m}$, d_{98} : $0,33 \mu\text{m}$) producidas de mármol no dispersa obtenida de Omya SPA, Carrara, Italia.

A5: Nano partículas de carbonato de calcio de tierra (d_{50} : $3,5 \mu\text{m}$, d_{98} : $10,6 \mu\text{m}$) disponibles comercialmente de Omya SAS, Orgon, Francia.

LOD: límite de detección.

Preparación de nano partículas de PCC A1 y A2:

Nano partículas de PCC A1:

Una lechada de cal fue preparada por medio de mezclar bajo mezcla mecánica 5 litros de agua con 1000 g de óxido de calcio (material crudo de cal viva de Austria) a una temperatura inicial de 50°C. La mezcla obtenida fue mezclada por 30 minutos, en donde 4 litros de agua adicionales fueron adicionados. De manera subsecuente, la mezcla fue tamizada a través de un tamiz de 100 µm.

6,5 L de la lechada de cal obtenida fueron transferidos a un reactor de acero inoxidable. Luego de la adición de 5 % en peso de sucrosa y 2,5 % en peso de octahidrato de hidróxido de estroncio, basado en el peso total del hidróxido de calcio, la lechada de cal fue calentada hasta 60°C. Luego la lechada de cal fue carbonatada por medio de la introducción de una mezcla de aire/CO₂ (primeros 15 minutos: CO₂ = 1 L/min y aire = 14 L/min, respecto del experimento: CO₂ = 3,6 L/min y aire = 11,4 L/min). Durante la etapa de carbonatación, la mezcla de reacción fue mezclada con una velocidad de 1400 rpm. La reacción fue monitoreada por medio de mediciones en línea de pH y conductividad.

Las nano partículas de carbonato de calcio precipitado fueron obtenidos por medio del filtrado de la suspensión y el enjuague del residuo con agua.

Nano partículas PCC A2:

Una lechada de cal fue preparada por medio de la mezcla bajo mezcla mecánica de 5 litros de agua con 800 g de óxido de calcio

(material crudo de cal viva de Austria) y 0,1 % en peso basado en el peso total del óxido de calcio, el citrato de sodio como aditivo de apagado a una temperatura inicial de 40°C. La mezcla obtenida fue mezclada por 30 min, en donde 4 litros de agua adicionales fueron adicionados. De manera subsecuente, la mezcla fue tamizada a través de un tamiz de 100 μm .

8 L de la lechada obtenida fueron transferidos a un reactor de acero inoxidable. Luego de la adición de 5 % en peso de sucrosa, basado en el peso total del hidróxido de calcio, la lechada de cal fue enfriada hasta 10°C. Luego la lechada de cal fue carbonatada por medio de la introducción de una mezcla de aire/ CO_2 (CO_2 = 3 L/min y aire = 12 L/min). Durante la etapa de carbonatación, la mezcla de reacción fue mezclada con una velocidad de 1400 rpm. La reacción fue monitoreada por medio de mediciones en línea de pH y conductividad.

Las nano partículas de carbonato de calcio precipitado fueron obtenidas por medio del filtrado de la suspensión y el enjuague del residuo con agua.

3. Ejemplo

Una lechada de cal fue preparada por medio de la mezcla bajo mezcla mecánica de 5 litros de agua con 1000 g de óxido de calcio (material crudo de cal viva de Austria) y 0,1 % en peso basado en el peso total del óxido de calcio, citrato de sodio seco como aditivo de apagado y una temperatura inicial de 40°C. La mezcla obtenida fue mezclada por 30 minutos, en donde 4 litros de agua adicionales fueron adicionados. De manera subsecuente, la mezcla fue tamizada a través de un tamiz de 100 μm .

La lechada de cal obtenida fue transferida a un reactor de acero inoxidable, en donde la lechada de cal fue enfriada a hasta 50°C. De manera subsecuente, el mejorador de precipitación (de estar presente) fue adicionado a la lechada de cal (los mejoradores de precipitación empleados son indicados en la Tabla 1 de más abajo). Luego la lechada de cal fue carbonatada por medio de la introducción de una mezcla aire/CO₂ (20 % en volumen de CO₂). Durante la etapa de carbonatación, la mezcla de reacción fue mezclada con una velocidad de 1400 rpm. La reacción fue monitoreada por medio de mediciones en línea de pH y conductividad.

El carbonato de calcio precipitado fue separado de la suspensión obtenida por medio de filtración, enjuagado con etanol y secado en un gabinete de secado a 90°C. La pureza del carbonato de calcio precipitado obtenido fue controlada por medio de difracción de rayos X usando el método descrito más arriba.

Las características de las lechadas de cal preparadas y las suspensiones de PCC acuosas son descritas en las Tablas 1 y 2 de más abajo.

Muestra	Mejorador de Precipitación	Cantidad de mejorador de precipitación [% en peso, basado en el peso total de óxido de calcio]
1 (inventivo)	A2	1
2 (inventivo)	A2	5
3 (inventivo)	A1	5
4 (inventivo)	A3	5
5 (inventivo)	A3	10

6 (inventivo)	A1	5
	A3	5
7 (inventivo)	A2	5
	A3	5
8 (inventivo)	A4	5
9 (comparativo)	A5	5
10 (comparativo)	--	--

Tabla 1: Composición de las lechadas de cal producidas.

Muestra	SSA [mg ² /g]	d_{50} [μm]	d_{98} [μm]	Calcita [% en peso]	Portlandita [% en peso]
1 (inventivo)	9,30	1,30	2,40	99,40	0,6
2 (inventivo)	11,40	1,40	3,00	100,00	< LOD
3 (inventivo)	7,30	3,87	5,81	99,3	0,7
4 (inventivo)	5,02	1,32	3,65	99,3	0,7
5 (inventivo)	4,00	1,33	4,13	99,5	0,5
6 (inventivo)	6,90	1,67	3,78	100,00	< LOD
7 (inventivo)	11,80	1,30	3,20	100,00	< LOD
8 (inventivo)	4,70	1,90	2,50	99,50	0,5
9 (comparativo)	4,90	3,80	8,10	97,70	2,3
10 (comparativo)	4,72	1,62	4,07	97,20	2,9

Tabla 2: Características de los carbonatos de calcio precipitados obtenidos (LOD: límite de detección, por sus siglas en inglés).

Los resultados compilados en la Tabla 2 muestran que por medio del uso del mejorador de precipitación inventivo (muestras 1 a 8), un PCC con un contenido reducido de manera significativo de

contenido de portlandita puede ser obtenido. Más aún, nada de portlandita fue detectable en las muestras 6 y 7, que son producidas usando una combinación de nano partículas de carbonato de calcio y sal de calcio soluble en agua como mejorador de precipitación.