

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(17) ES	(11) NUMERO 453637	(18) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

453637

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 636,263 G. 176	(32) FECHA 28.Nov.75	(33) PAIS U.S.A.
---	-------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL E02B;C02C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"METODO DE PURIFICACION DEL AGUA"

(71) SOLICITANTE (S)
STANDARD ELECTRICA, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Madrid, calle de Ramirez de Prado, no. 5

(72) INVENTOR (ES)
Edgar Williams Sawyer Jr.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. Eugenio Barroso Espinosa de los Monteros.

UNE A-4 MOD. 3105

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria adjunta. UTILÍCESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN 1978

La escasez de agua de beber pura se está convirtiendo cada vez más rápidamente en un grave problema. Los métodos de que actualmente se dispone para purificar agua procedente de fuentes naturales y recuperadas son, en general, incapaces de separar ciertos productos químicos y sustancias biológicamente activas que están apareciendo en los abastecimientos de agua en proporciones cada vez más alarmantes. Parece que las sustancias biológicamente activas que se vierten intencionada o accidentalmente en nuestros estanques, corrientes y ríos o penetran en estratos del terreno a través de sistemas sépticos podrían llegar a convertirse en sustancias potencialmente peligrosas cuando el agua procedente de estas fuentes se trata con métodos convencionales y finalmente se emplean para beber.

Los métodos corrientes para la purificación del agua, tal como coagulación, sedimentación, filtración y tratamiento químico, son eficaces para eliminar la mayor parte de los contaminantes y matar la mayoría de los microorganismos presentes. Ahora bien, estos métodos no son completamente efectivos para separar sustancias, tales como hormonas, plaguicidas, virus, toxinas y cationes de metales pesados. Por ejemplo, el uso de esteroides femeninos para fines de control de la natalidad, y hormonas de crecimiento para engorde de ganado vacuno y aves de corral, ha conducido a que cantidades significativas de estas hormonas lleguen hasta los abastecimientos de agua municipal, particularmente en grandes áreas metropolitanas.

Los métodos para el tratamiento de aguas de alcantarillado, tales como eliminación de sólidos por floculación seguida de sedimentación y centrifugación, y la eliminación de

bacterias por tratamiento químico son generalmente ineficaces para separar hormonas y virus. Cuando los efluentes líquidos "inocuos" procedentes de plantas de tratamiento de alcantarillas se vierten en aguas interiores, estas hormonas siguen estando presentes en el agua. Cuando las aguas interiores se usan después como apoyo para depósitos de agua y otros medios de almacenamiento para suministros de agua municipal, estos contaminantes intratables terminan en agua que se usa para beber. Los subsiguientes procedimientos de purificación son generalmente incapaces de eliminar estas hormonas, de modo que es posible que penetren en el organismo humano juntamente con el agua potable. El mismo problema en proporciones más o menos crecientes, vale para otras sustancias, tales como virus, toxinas, cationes de metales pesados y residuos de plaguicidas.

Otra fuente potencial que contribuye al ciclo de auto-contaminación humano es la piscina de los patios interiores. Los virus, las toxinas y las hormonas que se depositan en estas piscinas interiores aumentan gradualmente de concentración, puesto que son inmunes generalmente a los efectos del tratamiento de filtración y químico rutinarios. Cuando las piscinas se vacían eventualmente estas sustancias biológicamente activas es posible que pudieran llegar a las cañerías de la cocina y del cuarto de baño. Esto es particularmente valedero para grandes municipalidades interiores, donde los efluentes de plantas de tratamiento de alcantarillas no pueden descargarse directamente en el mar de donde la posibilidad de retorno es muy remota.

Por consiguiente, el objeto de esta invención es proporcionar métodos y materiales para eliminar sustancias

potencialmente dañinas que son generalmente inmunes al tratamiento corriente de alcantarillas y a los procesos de purificación de agua a partir de corriente de residuos y/o agua potable.

5 El tratamiento del agua con ciertos minerales elimina sustancias que no responden a otros métodos de purificación de agua. Una incorporación comprende el uso del polvo de arcilla de attapulgita en combinación con alumbre para tratamiento de agua potable. Otra incorporación comprende el
10 método de percolar agua a través de una columna que contiene arcilla de attapulgita granular después de tratamientos de purificación estándar o antes de los mismos.

La figura 1 es una vista seccional lateral de una cámara de percolación de acuerdo con esta invención;

15 La figura 2 es una perspectiva frontal de una incorporación alterna de la invención de la Fig. 1; y

La figura 3 es una vista seccional transversal de la incorporación de la Fig. 2.

20 Con el fin de determinar la adsorptividad de materiales arcillosos para varios tipos de virus, se realizaron las siguientes series de pruebas.

Como las propiedades de absorción de la arcilla son una función conocida de la superficie disponible y las características superficiales de la arcilla resultante del
25 tratamiento térmico de la arcilla y el tamaño de partícula, la arcilla se clasificó de acuerdo con la finura de molienda y el tratamiento térmico. Para determinar la absorción de virus dentro de amplios límites de tamaños, se empleó un virus relativamente pequeño, y un virus de tamaño relativamente
30 mente grande. Para los fines de esta invención, se usaron

productos de arcilla attapulgita, constituida por silicato de aluminio y magnesio, y que se encuentran en el comercio de la firma Floridin Co, Berkeley Springs, West Virginia, como ejemplos típicos de productos comercialmente disponibles y viables. La arcilla attapulgita con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 26μ y se usó como arcilla de grado fino para comparación con una arcilla que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 45μ como arcilla de grado grueso.

10 Minerales arcillosos de gran área superficial, de cierta sorbencia elevada, a saber, attapulgita, sepiolita y otros minerales análogos a la attapulgita que se clasifican aproximadamente como palygorskitas, disponibles en el comercio a precios económicos y de los que existen abundantes reservas por todo el mundo se consideraron de interés primordial para evaluación de esta invención. Con estos minerales, la absorción de iones, moléculas grandes y materiales de tamaño coloidal ocurre sobre las superficies externas de la estructura acicular y superficies resultantes de la es-

15 cisión donde la disponibilidad de estas superficies está limitada en su acceso por los tamaños de poro de partículas mayores resultantes de aglomeración de agujas. En consecuencia, la absorción que presentan depende grandemente de su tratamiento.

25 A continuación se describen las arcillas empleadas en este estudio y su elaboración:

HVM: High volatile matter:mucha materia volátil. Este tipo se ha secado a temperaturas bajas, tiene el área superficial máxima BET(Brunauer, Emmett, Teller) y superficie disponible para absorción y es capaz de apagarse en agua. Así,

30

pues, en sistemas de agua este grado únicamente puede emplearse en estudios de contacto.

RVM: regular volatile matter: materia volátil regular. Las arcillas RVM han sido semi-calcinadas a mayores temperaturas (aproximadamente a 500°F) que las arcillas HVM. Presentan aproximadamente la mitad del área superficial BET de las arcillas HVM, pero sólo ligeramente menor superficie disponible. Se pueden apagar todavía hasta cierto punto, pero no del todo. Per lo tanto, los productos RVM únicamente pueden emplearse en estudios de contacto. Como un cierto porcentaje de la arcilla no es apagable, la porosidad de los aglomerados adquiere importancia con este grado y ejerce una influencia sobre la absorción de partículas coloidales - poros pequeños que no admitirán partículas grandes y, por tanto, la superficie disponible disminuye.

LVM: Low volatile matter. Las arcillas LVM (o con poca materia volátil) se calcinan a temperaturas altas (aproximadamente 1000°F) lo cual origina una sinterización de partículas. Las partículas no se apagan en agua y este grado es el único de los tres adecuado para estudios de percolación en sistemas acuosos. A causa de la sinterización (y posiblemente colapso de la estructura) las arcillas LVM presentan la mínima superficie disponible y una distribución de tamaño de poro mucho menor y volumen de poro total que las arcillas RVM. La disponibilidad reducida de superficie de poro se refleja en una absorción muy pobre de partículas coloidales particularmente en los grados granulares. La molienda de los granulos LVM en polvos finos aumenta la superficie disponible en mayor proporción. Consecuentemente, al considerar la superficie absorptiva disponible para contaminantes moleculares en

agua HVM > RVM > LVM. Para aglomerados moleculares y coloides
HVM > RVM >>> LVM y LVM en polvo >> LVM granular.

Las arcillas y minerales empleados en los ejemplos siguientes se describen a continuación en forma tabular.

5. Para los materiales enumerados, la humedad libre (FM=humedad libre) se determinó secando el material a peso constante a 220°F y el tamaño de partícula seca se determinó empleando el clasificador Alpine. Los productos attapulgita son productos comerciales que pueden adquirirse en Floridin Co, según se ha dicho anteriormente. El material sepiolita denominado X-1000, es un producto arcilloso disponible en el comercio de Industrial Mineral Ventures Co, Golden, Colorado. La zeolit amorfa es un silicato de aluminio y sodio sintetizado de tamaño de partícula fina que puede obtenerse en J.M. Huber Corp., Havre de Graze, Maryland.

	<u>Designación</u>	<u>Composición</u>	<u>% humedad libre</u>	<u>Tamaño partí- cula seca % + 44 u</u>
	HVM finamente molida	Attapulgita coloidal	14,2	1,4
5	HVM toscamente molida	Attapulgita coloidal	15,0	84,2
	RVM finamente molida	Attapulgita semi-calcinada	5,0	1,1
	RVM toscamente molida	Attapulgita semi-calcinada	7,5	13,2
10	LVM finamente molida	Attapulgita calcinada	0,5	0,18
	LVM toscamente molida	Attapulgita calcinada	0,2	1,8
15	LVM 30/60	Attapulgita calcinada, granulada	0,1	95% pasa por un tamiz de 30 mallas y queda retenido sobre un tamiz de 60 mallas.
	Sepiolita X - 1000	Sepiolita coloidal	12,2	0,15
20	Zeolita amorfa	Silicato de aluminio y sodio (zeolita amorfa)	6,0	---

- 25 En estos estudios el contacto consiste en añadir arcilla pulverizada a agua contaminada, agitar durante un período especificado de tiempo a una temperatura determinada y filtrar para separar la arcilla más material absorbido. Esta técnica puede ponerse en práctica empleando los grados HVM, RVM y
- 30 LVM en polvo. La percolación consiste en hacer pasar el agua

contaminada a través de una columna rellena con grados LVM granular a una velocidad de rendimiento prescrita hasta que está agotada la capacidad sortiva de la columna. La capacidad de la columna es inversamente proporcional a las velocidades empleadas: las velocidades más altas dan menores capacidades. A diferencia de la filtración mecánica, la capacidad es mucho menor para partículas contaminantes mayores (coloides y aglomerados moleculares) que para contaminentes moleculares.

Se usaron dos tipos de virus en este estudio para ejemplificar los límites de posibilidades disponibles en interacciones superficie de arcilla-absorción de virus en medios acuosos. El virus Polio, tipo I, es un virus pequeño (~ 20 μ) con un núcleo de RNA (ácido ribonucleico); el virus simplex Herpes es un virus mayor (~ 200 μ) con un núcleo de DNA (ácido desoxirribonucleico).

EJEMPLO I

ABSORCION DE VIRUS SIMPLEX HERPES TIPO
W1 - 38 ($10^{4.8}$ / ml. CONCENTRACION)

Virus sin absorber (como TCID₅₀)

20	<u>Tipo de arcilla attapulgita</u>	<u>Grado fino</u>	<u>Grado grueso</u>
	Mucho material volátil	< $10^{0,0}$ /ml	< $10^{0,0}$ /ml
	Material volátil regular	< $10^{0,0}$ /ml	< $10^{0,0}$ /ml
	Poca materia volátil	< $10^{0,0}$ /ml	< $10^{0,0}$ /ml
25	Arena (control)	$10^{4,8}$ /ml	-----

El ejemplo 1 muestra la absorción de virus Herpes simplex designado como tipo W1-38, suministrado por la Wisconsin Alumni Research Foundation, como virus típico que tiene un tamaño molecular relativamente grande de 0,2 μ . Se usaron tanto organismos de núcleo DNA como RNA para toda la serie de mate-

riales arcillosos evaluador en cuanto a absorción. Con el fin de determinar la absorción de dos grados diferentes de arcilla y para los tres tipos de contenido de materia volátil, el virus se hizo contactar con los varios tipos de arcilla en una suspensión húmeda. Después de contactar los varios tipos de arcilla durante dos minutos, el líquido que contenía el virus se filtraba luego y se hacía una determinación de la cantidad de virus que quedaba en el líquido.

El método empleado para la determinación de concentración de virus que queda en el líquido después de contactar la arcilla es el método indirecto de medir el efecto de daño sobre tejido humano vivo. El virus se preparó fundiendo viales de materiales de virus Herpes simplex congelados y centrifugando 1500 gramos del material durante 10 minutos para eliminar cualquier residuo de tejido. Se añadieron 12 ml de material de virus a un frasco que contenía 120 ml de agua destilada estéril.

Los estudios de absorción de virus se realizaron utilizando el procedimiento de ensayo siguiente: se añadieron seis ml de material de cultivo de virus a un frasco estéril que contenía 60 ml de agua destilada estéril. Se colocaron partes alícuotas (18 ml) de la suspensión viral diluida en un tubo de centrífuga de plástico de 50 ml estéril, que contenía 2g de absorbentes estéril. El tubo inoculado se mezclaba íntimamente agitando durante un minuto y se filtraba inmediatamente a través de una unidad de filtración de plástico estéril que contenía una membrana de Nalgene de 0,45 micrones. Los filtrados se titularon en cuanto a infectividad de virus en sistema de célula HEP II empleando un examen microscópico para determinar efectos citopáticos. Los conteos de virus se

dan como TCID₅₀ (dosis infecciosa de cultivo de tejido con una respuesta de 50%). La técnica de titulación (o secuencia de dilución específica) está descrita en "Methods for the Examination of Poultry Biologics", Capítulo 2, National Research Council Publication 1038, National Academy of Science (1971) y en muchos textos corrientes sobre virología. Las concentraciones se variaban a voluntad. Se usaba arena molida como control, de modo que la absorción de virus se refleja por la diferencia de actividad titrable entre cualquier arcilla particular y el control.

Para los varios grados de arcilla utilizados el ensayo que se presenta en el Ejemplo I, las propiedades de absorción para materia volátil alta, regular y baja para el virus Herpex simplex examinada fue equivalente para los grados de arena fina y gruesa. La TCID que queda en solución para el control de arena fue $10^{4,8}$ /ml, que es igual a la concentración de virus en la solución líquida antes del contactado.

Por consiguiente, esto demuestra que los diversos grados de arcilla attapulgita son efectivos para eliminar todos los virus Herpex simplex de la solución, mientras que la arena es completamente ineficaz.

ABSORCION DE VIRUS POLIO TIPO I ($10^{7.2}$ /ml CONCENTRACION)

Virus no absorbidos (como TCID₅₀)

	Tipo de absorbente	Tiempo de contacto 30 minutos		Tiempo de contacto 5 minutos	
		Grado fino	Grado grueso	Grado fino	Grado grueso
5	Attapulgita con mucha materia volátil	$<10^{0.0}$ /ml	$<10^{0.0}$ /ml	$10^{0.3}$ /ml	$10^{0.3}$ /ml
10	Attapulgita con materia volátil regular	$10^{1.0}$ /ml	$10^{1.7}$ /ml	$10^{0.7}$ /ml	$10^{1.7}$ /ml
15	Attapulgita con poca materia volátil	$10^{1.4}$ /ml	$10^{2.5}$ /ml	$10^{1.3}$ /ml	$10^{2.0}$ /ml
	Arena(control)	$10^{7.2}$ /ml	_____	$10^{6.3}$ /ml	_____
	Sepiolita con mucha materia volátil	$<10^{0.0}$ /ml	_____	_____	_____
20	Zeolex 80 (zeolita amorfa)	$10^{1.0}$ /ml	_____	_____	_____

25 El ejemplo 2 presenta la absorción de virus tipo polio para varios materiales arcillosos. También se muestra el efecto del tiempo de contacto para contactado de líquido conteniendo virus con arcilla durante 5 minutos y 30 minutos. El tipo de virus polio examinado era del tipo I suministrado

30 por la Wisconsin Alumni Research Foundation. Este virus se usó

como ejemplo de un virus de tamaño molecular pequeño con un tamaño molecular de 0,02 μ . Las soluciones de virus que se prepararon de una manera análoga que para el Virus Herpes simplex descrito arriba, y la determinación de TCID empleando tejido humano es la misma que se describió anteriormente. La concentración de virus polio para esta prueba fue $10^{7,2}$ /ml. El ejemplo 2 muestra que las arcillas attapulgita y sepiolita son efectivas para eliminar la mayor parte del virus polio de la solución líquida después de un período de contacto de 30 minutos, Para un período de contacto de 30 minutos la arcilla attapulgita de alto contenido de materia volátil acusó 100% de absorción para los grados fino y grueso, en comparación con casi 100% de absorción para los grados fino y grueso para un período de contacto de 5 minutos. Así, pues, el ejemplo 2 muestra que la arcilla attapulgita de alto contenido de materia volátil es eficaz para eliminar prácticamente la totalidad de todos los indicios de virus polio de una solución concentrada en período de tiempo de contacto relativamente corto. La zeolex 80, zeolita amorfa o no cristalina, que es un ejemplo de una zeolita, se ha encontrado que es equivalente a la attapulgita de contenido regular de materia volátil para absorción de virus polio para el mismo incremento del tiempo de contacto.

EJEMPLO 3

ABSORCION DE VIRUS POLIO TIPO I ($10^{6.6}$ /ml CONCENTRACION)

	<u>% absorbente</u>	<u>Virus no absorbido (como TCID₅₀)</u>		
		<u>Materia volátil regular</u>	<u>Materia volátil baja</u>	<u>Materia volátil alta</u>
5				
Arcilla attapulgita grado fino	1,25	$10^{6.8}$ /ml	_____	_____
Arcilla attapulgita grado fino	2,50	$10^{3.6}$ /ml	_____	_____
10				
Arcilla attapulgita grado fino	5,00	$10^{3.3}$ /ml	$10^{2.6}$ /ml	$10^{1.2}$ /ml
Arcilla attapulgita grado fino	10,00	$10^{1.8}$ /ml	$10^{2.3}$ /ml	$< 10^{0.0}$ /ml
Arcilla attapulgita grado fino	20,00	$10^{1.3}$ /ml	$10^{0.2}$ /ml	$< 10^{0.0}$ /ml
15				
Control arena	10,00	$10^{7.6}$ /ml	_____	_____

Para determinar el efecto de la cantidad de arcilla sobre la absorción de virus polio se varió la cantidad de arcilla desde 1,25% a 20% para una concentración fijada de virus en solución. Los Ejemplos 1 y 2 indican la absorción basada en una concentración de arcilla de 10% en peso de arcilla por peso de líquido conteniendo virus. El Ejemplo 3 muestra que, para una concentración de $10^{6.6}$ /ml de virus polio, es suficiente 10% de arcilla attapulgita de grado fino en suspensión para eliminar cantidades sustanciales de virus polio del líquido. Aunque la arcilla attapulgita que contiene las tres clases de materia volátil enumeradas es efectiva para separar virus polio en grados diferentes según sea la concentración de las diversas arcillas en suspensión, el absor-

bedor de materia volátil alta es el más eficiente para virus polio a todas las concentraciones examinadas.

Los ejemplos demuestran la capacidad de los diversos tipos de arcilla de clase coloidal para separar eficazmente tanto virus de tipo Herpes simplex de diámetro de partícula relativamente grande como virus de tipo polio de diámetro de partícula relativamente pequeño del agua. En la actualidad no se conocen bien los fenómenos que causan absorción, pero se supone que están relacionados con características superficiales, tales como estructura de la superficie y superficie disponible de la arcilla, juntamente con la carga positiva efectiva que asumen estos virus y la carga negativa que las arcillas asumen en una solución acuosa. El contenido de materia volátil según se expresa por la designación de materia volátil baja, regular y alta, es también indicativo del grado de desintegración que encuentran las diversas arcillas después del contacto con agua, y la cantidad de superficie disponible después del efecto de sinterización del calentamiento. El proceso de desintegración se describe brevemente como la disociación de partículas individuales de arcilla en agujas de tipo acicular que tiene un diámetro de $0,01 \mu$ y una longitud de 1μ . La combinación de la atracción eléctrica de la arcilla para sustancias catiónicas, tales como virus, y la geometría ultrafina de las agujas de arcilla en suspensión explica parcialmente las propiedades de absorción muy efectivas de las sustancias arcillosas implicadas. La arcilla de attapulgita con mucha materia volátil se desintegra rápidamente según se ha descrito arriba, mientras que las de materia volátil regular y baja se desintegran en menor proporción, respectivamente.

El uso de polvos arcillosos finos para eliminar virus de tipo Herpes y polio es conveniente para suministros de agua casera y municipal. Esto es particularmente importante cuando dichos suministros de agua se contaminan accidentalmente por un vertido negligente de sustancias contaminadas por virus o intencionadamente como en el caso de lucha de gérmenes. El virus absorbido sobre la superficie arcillosa en todos los ejemplos ennumerados se ha encontrado que permence viable, y tambien se ha descubierto que el proceso de absorción es irreversible. Por ejemplo, si la arcilla se emplea para absorber virus de suministro de agua potable, hay que eliminar la arcilla que contiene el virus de modo que el virus absorbido pueda destruirse por el calor o por tratamiento químico.

El empleo de polvo de arcilla attapulgita en piscinas caseras y acuarios para eliminar virus se propone tambien, en vista de las buenas propiedades absorbentes de estas arcillas para moléculas de virus pequeños y grandes. En estas aplicaciones, la arcilla podría contactar el virus esparciéndole en forma de polvo sobre la superficie de la piscina o acuario, y eliminarse por técnicas de sedimentación y/o filtración. El uso de arcilla para limpieza de virus de piscinas por absorción es una aplicación importante, puesto que las diversas infecciones y enfermedades transmitidas por personas que usan estas piscinas se sabe que son de origen viral.

En el ejemplo 4 se presenta al efecto del polvo de arcilla como modo de absorción de hormonas del agua. Aunque la mayoría de las hormonas son insolubles en agua, se ha elegido el dietilestilbesterol como molécula de tamaño intermedio para determinar si las buenas propiedades de absorción

que presentan para virus es también verdadera para hormonas. En este ejemplo se suspendieron dos concentraciones diferentes de dietilestilbestrol (5 ppb, y 50 ppb) en agua y se dejaron contactar con dos concentraciones diferentes de arcilla attapulgita de grado fino con elevado contenido de materia volátil. La cantidad de hormonas que quedan en suspensión se determinó por técnicas conocidas de análisis de hormonas. Para la concentración de 1,1% de arcilla la cantidad de DES absorbida fue 68% para 5 ppb, en vez de 60% para 50 ppb.

El 10% de arcilla en peso de agua conteniendo 5 ppb de DES absorbió 76% y absorbió hasta 89% de los 50 ppb de suspensión DES. Por consiguiente, el ejemplo 4 muestra que las concentraciones relativamente pequeñas de arcilla son capaces de eliminar cantidades importantes de hormonas de suspensiones líquidas.

EJEMPLO 4

ABSORCION DE HORMONA DIETILESTILBESTEROL

	<u>Arcilla attapulgita</u>	<u>Por ciento de DES absorbido</u>	
		<u>5 ppb DES</u>	<u>50 ppb DES</u>
20	Grado fino con mucha materia volátil		
	1,1%	68%	68%
	10,0%	76%	89%

El ejemplo 5 muestra la absorción efectiva de un insecticida fosfato por arcilla attapulgita con mucha materia volátil. Volúmenes iguales de agua destilada se contaminaron con 100 ppb de insecticida diazinón. Se eligió diazinón como ejemplo de uno de los plaguicidas disponibles en diferentes partes del mundo. Se añadió 10% de arcilla attapulgita con elevado contenido de materia volátil en forma de polvo a un

volumen de agua destilada contaminada con 100 ppb de diazinón. La suspensión de arcilla se agitó luego ligeramente para favorecer un buen contacto entre la superficie de arcilla y el líquido y posteriormente se vertió a través de un filtro microporo de grado fino. El filtrado se midió luego en cuanto a concentración de diazinón que quedaba en la solución mediante una determinación analítica corriente de insecticida.

La cantidad de diazinón que quedó en el filtrado después de contacto con la arcilla fue 15%. Se añadió un volumen igual de arena a un volumen equivalente de agua destilada contaminada con diazinón y se sometió a la misma filtración y análisis que para la arcilla. La cantidad de diazinón que quedó en el filtrado del líquido en contacto con la arena fue 57,5%. Esto muestra que la arcilla attapulgita es muy eficaz para eliminar indicios de este insecticida del agua y puede encontrar una posible aplicación como antídoto administrado internamente para tratamiento de intoxicación insecticida, así como para separar insecticidas de los abastecimientos de agua potable.

20

EJEMPLO 5

ABSORCION DE INSECTICIDA DIAZINON (DOSIFICACION 100 ppb)

<u>10% absorbente</u>	<u>Por ciento de diazinón que queda en solución</u>
Mucha materia volátil Grado fino	15,0
Control arena	57,5%

25

Para determinar el efecto de la arcilla en la eliminación de iones cadmio de abastecimientos de agua contaminada, se realizaron las pruebas siguientes.

30

Se añadieron concentraciones de 1% y 10% de la

arcilla attapulgita IVM finamente molida a agua contaminada con cadmio. Como se sabe que la absorción de varios iones depende del pH del medio líquido, se hicieron los estudios de absorción al valor de pH 6 y pH 10. Se prepararon muestras
 5 utilizando agua destilada a la que se había añadido una concentración de 1 ppm de sales. Después de contactar el agua contaminada con las diversas concentraciones de arcilla y el 10% de control de arena, se filtraron los líquidos contaminados y se analizó el contenido de ion cadmio en los filtrados
 10 por métodos corrientes de análisis cuantitativo. Para todas las muestras examinadas, se encontró que lo mismo las concentraciones de arcilla de 1% como la de 10% fueron muy eficaces para separar iones cadmio de la solución. El ejemplo 6 indica la posibilidad de usar arcilla attapulgita como antídoto para
 15 la ingestión de sales de cadmio venenosas, así como para eliminar el ion de los abastecimientos de agua contaminada.

EJEMPLO 6

ABSORCION DE IONES CADMIO (CONCENTRACION 1 ppm)

		<u>ppm que quedan en solución</u>	
		<u>pH 6,0</u>	<u>10,0</u>
20	Arcilla attapulgita fina		
	<u>Materia volátil alta</u>		<u>Cadmio</u>
	1%	0,04	0,14
	10%	<0,03	0,04
25	Controles de arena	0,78	0,72

Para determinar el efecto de la arcilla en la eliminación de micotoxinas del agua, se realizaron los ensayos siguientes cuyos resultados se dan en el ejemplo 7.

EJEMPLO 7

ABSORCION DE AFLAVOTOXINAS

		<u>% Aflavotoxinas absorbida</u>	
	Materia volátil alta	0,5 ppb	5,0 ppb
5	<u>Arcilla attapulgita fina</u>	<u>Concentración</u>	<u>Concentración</u>
	1,0%	100,0%	>97,5%
	10,0%	100,0%	100,0%

Como se ha demostrado que la arcilla attapulgita con elevado contenido de materia volátil de grado fino es un absorbente de contacto efectivo para todos los materiales ensayados, se empleó este material a concentraciones de 1% y de 10% con el fin de eliminar micotoxinas del agua. Se seleccionaron aflavotoxinas como características de un amplio grupo de micotoxinas que podrían encontrarse en suministros de agua contaminada, particularmente si el drenaje procedente de productos agrícolas infestados por mohos penetra en los suministros de agua. Se añadieron las aflavotoxinas a agua destilada en concentraciones de 0,5 ppb y 5 ppb, respectivamente. Para la concentración de 1,0% de arcilla añadida a la concentración de 0,5 ppb se encontró que 100% de las aflavotoxinas eran absorbidas y para la concentración de 5 ppb se absorbió más de 97% . Para el 10% de arcilla añadida tanto a agua contaminada con 0,5 ppb como a agua contaminada con 5,0 ppb, la cantidad de aflavotoxinas absorbida fue 100%. El contenido de micotoxinas se determinó por métodos analíticos corrientes. El ejemplo 7 indica, por tanto, que la arcilla attapulgita de alto contenido de materia volátil de grado fino es muy eficaz para separar contaminantes micotoxinas del agua empleando absorción de contacto.

30

La descontaminación eficiente de agua potable por

- absorción de contacto se ha demostrado mediante el uso de va
rias calidades de arcilla y sugiere la aplicación para mejo-
ramiento ecológico de aguas de pozo y de superficie interior
por medio de un tratamiento arcilloso relativamente barato.
- 5 El empleo de attapulgita de grado fino con alto contenido de
materia volátil es efectivo para eliminar impurezas de los
abastecimientos de agua, piscinas, acuarios y para el trata-
miento de materiales residuales líquidos caseros y municipa-
les. El método sugiere contactar el material arcilloso con el
10 agua contaminada, bien sea esparciendo a voleo una cantidad
efectiva de polvo sobre la superficie del agua o haciendo pa-
sar el agua contaminada a través de un lecho que contenga las
partículas de arcilla depositadas sobre una sustancia filtran-
te inerte.
- 15 Aún cuando la técnica de contactado para purifica-
ción de agua es viable en muchas plantas de tratamiento de al
cantarillas existentes y plantas de tratamiento de abasteci-
mientos de agua municipal, hay muchos posibles casos en que el
tratamiento de percolación sería más conveniente y/o ventajoso.
- 20 La percolación se define para el objeto de esta invención como
el paso del agua contaminada a través de una columna rellena
de absorbente granular. Las columnas son generalmente vertica-
les y puede emplearse de flujo direccional, a favor o en con-
tra de la fuerza de la gravedad.
- 25 Cuando este método se practica, únicamente pueden
utilizarse las calidades de arcilla LVM granulares (calcina-
da). Las calidades LVM son necesarias, a causa de que son las
únicas que mantendrán su forma sin desintegrarse en el agua,
las calidades granulares se especifican porque tienen que
30 existir pasos inter-granulares para permitir un recorrido li

bre para que el agua atraviere la columna. Las cantidades de absorción que tienen lugar o la capacidad de percolación se prevé generalmente que muestran algún tipo de relación inversa con la capacidad de producción y el tamaño del material que se está absorbiendo es decir, (1) las velocidades de percolación alta acusarán menores capacidades de columna que con velocidades de percolación bajas y (2) los contaminantes de agua de tamaño de partícula mayor, tal como virus, acusarán absorberencia mucho menor que los contaminantes iónicos o de tamaño molecular, a causa de las diferencias en superficie disponibles para cada uno.

Para demostrar la utilización de esta invención para eliminación de contaminante usando la técnica de percolación, se realizaron pruebas con agua que contenía diazinón aflatoxina B₁ y dietilestilbesterol. La columna de percolación empleada estaba constituida por una columna Chromoflex K4203020 tamaño 256 (diámetro interior 1,7 pulgadas) con un disco de vidrio sinterizado en su base, más una válvula de aguja de teflón para control del flujo. Se usó una arcilla LVM granular de attapulgita 30/60 mallas para rellenar la columna. Una porción de 300 g llenó la columna hasta una altura de $\sqrt{15}$ pulgadas. Antes de estas pruebas se hicieron experimentos con cloruro de Azul de metileno a las velocidades de rendimiento propuestas con el fin de determinar que estas dimensiones de columna eran adecuadas para prevenir el "bypass" y la formación de canales.

Como una primera fase para la evaluación para determinar capacidades de columna para contaminantes, las columnas se inundaron con agua estéril para eliminar los finos por lavado. Se hizo circular agua contaminada por la parte superior

de la columna antes de drenar el agua final y este volumen retenido se restó del volumen de percolación final. Las velocidades empleadas fueron 20 y 60 cc/minuto (equivalente a 960 galones/ton/hora y 2882 galones/ton/hora). Se controlaron materiales efluentes sin filtración utilizando técnicas analíticas corrientes. Muestras de agua evaluadas en cuanto a absorción por percolación se contaminaron con: (1) 20 ppb de aflatoxina B₁ como ejemplo de una micotoxina y se muestra en el Ejemplo 8; (2) 100 ppm de diazinón como ejemplo de un plaguicida fosfato y presentado en el ejemplo 9; y (3) 50 ppb de dietilestilbestrol como ejemplo de una hormona y representado en el ejemplo 10.

EJEMPLO 8

SORCION DE PERCOLACION DE 20 ppb

15 SOLUCION DE AFLATOXINA B₁ POR ATTAPULGITA LVM 30/60Tiempo de percolaciónEvaluación de filtrado para aflatoxina B₁Velocidad de flujo 20 cc/minuto

1 hora no detectable

20 2 horas no detectable

4,25 horas no detectable

Velocidad de flujo 60cc/minuto

20 minutos no detectable

40 minutos no detectable

25 100 minutos no detectable

EJEMPLO 9

SORCION DE PERCOLACION DE 100 ppb de DIAZINONSOLUCION POR ATTAPULGITA LVM 30/60

	<u>Tiempo de percolación</u>	<u>Evaluación del filtrado para diazinón</u>
5		<u>velocidad de flujo 20 cc/minuto</u>
	1 hora	no detectable
	2 horas	no detectable
	4,25 horas	45 ppb
10		<u>velocidad de flujo 60 cc/minuto</u>
	20 minutos	no detectable
	40 minutos	10 ppb
	100 minutos	65 ppb

EJEMPLO 10

15

SORCION DE PERCOLACION DE 50 ppb SOLUCION DE DIETILESTILBES-TEROL POR ATTAPULGITA LVM 30/60

	<u>Tiempo de percolación</u>	<u>Evaluación del filtrado para DES</u>
20		<u>Velocidad de flujo 20 cc/minuto</u>
	1 hora	0 ppb
	2 horas	0 ppb
	4,25 horas	0 ppb
		<u>Velocidad de flujo 60 cc/minuto</u>
25	20 minutos	0 ppb
	40 minutos	1 ppb
	100 minutos	2 ppb

Trasladando estos resultados a galones por tonelada de capacidad de la arcilla para contaminantes, se resumen en el ejemplo 11.

30

EJEMPLO 11

CAPACIDADES DE ATTAPULGITA LVM 30/60 PARA CONTAMINANTES DEL AGUA

	<u>Contaminante</u>	<u>Velocidad de percolación (gals/ton/hr.)</u>	<u>Tiempo (hrs.)</u>	<u>Capacidad de columna (gals./ton)</u>
5	20 ppb Aflatoxina	960	4,25	>4100
		2882	1,67	>4800
10	100 ppb Diazinón	960	2,0	Entre 1920 y 4100
		2882	0,33	Entre 961 y 1921
	50 ppb Dietilés-tilbesterol	960	4,25	>4100
		2882	0,33	Entre 960 y 1921

Otro ejemplo de la técnica de percolación para
 15 mejorar la potabilidad del agua contaminada se da en el Ejemplo 12 para soluciones acuosas de los cationes de metal pesado arsénico, cadmio, plomo y mercurio. Cada catión se disolvió en una solución ácida a razón aproximadamente de 1,00 ppm. La columna de percolación era como se describió arriba empleando
 20 attapulgita LVM 30/60 . Las velocidades de producción fueron 20 cc/minuto y 60 cc/minuto. Los efluentes de columna no se filtraron, pero se examinaron en cuanto a cada ion contaminante por métodos estándar de análisis cuantitativo.

EJEMPLO 12

ABSORCION POR PERCOLACION DE CATIONES DE METAL PRESADO

<u>Velocidad de percolación</u>		<u>Concentraciones de efluentes en ppm</u>			
<u>a los tiempos indicados</u>		Arsénico	Cadmio	Plomo	Mercurio
<u>20 cc/min</u>					
5	1 hr.	0,02	< 0,01	< 0,01	0,004
	2 hrs.	0,12	< 0,01	< 0,01	0,016
	4,5 hrs.	0,56	< 0,01	< 0,01	0,116
	Conc. original	0,97	1,00	1,07	1,11
<u>60 cc/min</u>					
10	20 min.	0,33	< 0,01	< 0,01	0,010
	40 min.	0,16	< 0,01	< 0,01	0,072
	100 min.	0,68	< 0,01	< 0,01	0,152
	Con. original	1,02	1,00	1,07	1,11

15

Estos datos ilustran la sortividad eficiente de la attapulgita LVM granular para cadmio, plomo y mercurio y la capacidad bastante buena de la arcilla para arsénico.

20 Como se ha indicado anteriormente, la eficiencia de la columna fue mejor a la velocidad más baja. Esto es obvio cuando se compara la sortividad para mercurio y arsénico a volúmenes iguales de producción (20 cc/min a 2 horas y 60 cc/min a 40 minutos).

25 Aparte de métodos estándar de tratamiento de suministros de agua industrial y municipal, tal como esparcir el polvo de arcilla junto con alumbre seguido de sedimentación y filtración, las propiedades adsorptivas rápidas para las muestras de arcilla examinadas sugieren las siguientes aplicaciones de tipo casero.

30 La fig. 1 muestra un recipiente metálico o plástico

2 que tiene una entrada 4 y una salida 6. También puede insertarse un filtro de clase fina 8 dentro del recipiente 2 para prevenir que los materiales pasen a través de la salida 6. Se encierra material de arcilla particulado 10 dentro del recipiente 2 entre la entrada 4 y la salida 6. El agua que penetra por la entrada 4 será transportada luego por percolación a través del material arcilloso 10 donde tendrá lugar la absorción, el agua tratada saldría luego por la salida 6. El material arcilloso granular 10 podría separarse periódicamente y reemplazarse con el fin de proporcionar superficies continuamente activas para absorción. Si se desea, pueden usarse otros materiales absorbentes, tales como carbón vegetal y arena en combinación con el material arcilloso.

La fig. 2 muestra otra incorporación para proporcionar contacto entre el absorbente de arcilla granular y el agua que hay que tratar. Un tubo en espiral 1 que tiene una entrada 3 en un extremo y una salida 5 en otro extremo contiene un revestimiento de material arcilloso sobre la superficie interna del tubo. Ajustando el diámetro del tubo, el número de vueltas de espiral y la velocidad de flujo acuoso, podría hacerse que el agua mojase efectivamente la arcilla para contacto eficiente y absorción.

La fig. 3 presenta una sección transversal del tubo 1 que tiene una pared de tubo 7 que contiene un revestimiento de material arcilloso particulado 9. El tubo 1 podría reemplazarse cuando el material arcilloso 9 no es capaz ya de absorción, o el material arcilloso 9 podría disolverse separarse y reemplazarse. El tubo 1 hecho de material plástico o metálico disponible comercialmente podría también hacerse de la misma arcilla. En esta aplicación la superficie exterior

del tubo tendría que utilizarse o tratarse para asegurar que la tubería no es porosa.

Aunque la invención está orientada hacia métodos y materiales para eliminar sustancias, tales como hormonas, plaguicidas, virus toxinas y sales metálicas de los suministros de agua para aplicaciones caseras, industriales y municipales, no quiere decir de ningún modo que se limite a éstas. El uso de arcilla encuentra fácilmente aplicación, por ejemplo, en circunstancias militares y de otro tipo móvil en que se sabe que la única fuente de agua está contaminada o cuando pueden requerirse métodos de prevención de contaminación de aguas potables. El método encuentra igualmente aplicación en el tratamiento de efluentes de alcantarillas de las plantas de tratamiento municipales para prevenir la contaminación de agua superficial, así como en procesos de acabado para residuos industriales.

Este invento corresponde a una solicitud de patente formulada en Estados Unidos, el día 28 de Noviembre de 1975 señalada con el No. 636,263 G. 176 y se acoge, por tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.

-----NOTA-----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de veinte años son los siguientes:

1.- Un método para la purificación del agua que comprende las operaciones de: poner en contacto el agua con una sustancia mineral que tenga un gran área superficial; absorber impurezas sobre la superficie mineral; separar el agua de dichos minerales cargados de impurezas;

MG

tratar dicho agua añadiendo un producto químico flocculante para coagular y sedimentar al menos parte de los contaminantes de dicho agua;

5 filtrar dicho agua tratada para separar una nueva porción de dichos contaminantes;

tratar dicho agua filtrada con un germicida químico para matar bacterias; y contactar dicho agua tratado con germicida con una mineral de gran área superficial para eliminar los contaminantes remanentes del agua.

10 2.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho mineral contiene una arcilla de grado coloidal.

3.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho área superficial mineral tiene por lo menos una superficie disponible de 50 metros cuadrados/gramo.

15 4.- El método de la reivindicación 2 en el que dicha arcilla se selecciona del grupo constituido por attapulgita, sepiolita y zeolita.

5.- El método de la reivindicación 1 que incluye la operación de tratar el agua con alumbre.

20 6.- El método de la reivindicación 1 que incluye la operación de poner en contacto dicho agua con carbón vegetal.

7.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho mineral contiene silicato de aluminio y magnesio.

25 8.- El método de la reivindicación 1 en el que dichas impurezas comprenden microorganismos viales.

9.- El método de la reivindicación 8 en el que dichas impurezas se seleccionan del grupo de microorganismos que comprenden virus.

30 10.- El método de la reivindicación 9 en el que

MGE

dichos virus comprenden organismos con núcleo DNA y RNA.

11.- El método de la reivindicación 10 en el que dichos virus tienen un tamaño entre 20 μ y 200 μ .

5 12.- El método de la reivindicación 9 en el que dichos virus se seleccionan del grupo constituido por virus polio y Herpes simplex.

13.- El método de la reivindicación 1 en el que dichas impurezas se seleccionan del grupo constituido por cadmio, arsénico, mercurio y plomo.

10 14.- El método de la reivindicación 1 en el que dichas impurezas comprenden toxinas.

15.- El método de la reivindicación 1 en el que dichas impurezas contienen además hormonas.

15 16.- El método de la reivindicación 15 en el que dicha hormona comprende dietilestilbesterol,

17.- El método de la reivindicación 1 en el que dichas impurezas comprenden cationes de metales pesados.

20 18.- El método de la reivindicación 17 en el que dichos cationes se seleccionan del grupo constituido por mercurio, arsénico, plomo y cadmio.

25 19.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha operación de contactado de dicha agua con dicha sustancia mineral de gran área superficial comprende esparcir una pluralidad de dichos minerales en forma de polvo sobre la superficie de dicho agua.

30 20.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha operación de contactado de dicho agua con dicha sustancia mineral de gran área superficial comprende hacer pasar dicho agua a través de una tubería que contiene dicha sustancia mineral.

MGE

21.- El método de la reivindicación 20 en el que dicha sustancia mineral está revestida sobre una superficie interna de dicha tubería.

5 22.- El método de la reivindicación 1 en el que dicha operación de contactado comprende percolar el agua a través de una pluralidad de dichos minerales en forma granular.

23.- El método de la reivindicación 1 en el que dichos contaminantes comprenden virus.

10 24.- El método de la reivindicación 1 en el que dichos contaminantes comprenden plaguicidas fosfato.

25.- El método de la reivindicación 24 en el que dichos fosfatos comprenden diazinón.

15 26.- El método de la reivindicación 1 en el que dichos contaminantes comprenden hormonas.

27.- El método de la reivindicación 26 en el que dicha hormona comprende dietilestilbesterol.

28.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho mineral comprende arcilla de grado coloidal.

20 29.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho mineral se selecciona del grupo constituido por attapulgita, sepiolita y zeolita.

25 30.- El método de la reivindicación 1 en el que dicho producto químico floculante se selecciona del grupo constituido por alumbre y sulfato férrico.

31.- El método de la reivindicación 20 en el que la superficie de dicha tubería esta compuesto por lo menos, parcialmente de la sustancia mineral absorbente.

30 32.- El método de la reivindicación 1 que comprende de las operaciones de:

ME

contactar el agua con dicho producto químico floculante y una pluralidad de minerales de gran área superficial para absorber las impurezas de dicho agua;

5 sedimentar dicho producto químico floculante que contiene la impureza y minerales de gran área superficial para eliminar, al menos, parte de dichas impurezas de dicho agua; filtrar dicho agua para separar una nueva porción de dichas impurezas; y tratar químicamente dicho agua filtrada para hacer dicho agua inocua para consumo humano.

10 33.- El método de la reivindicación 32 en el que dichos minerales de gran area superficial se seleccionan del grupo de aricillas constituidas por attapulgita, sepiolita y zeolita.

34.- Método de purificación del agua.

15 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y a los fines especificados.

Esta memoria consta de treinta y dos hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 13 FEB. 1978



EUGENIO BARROSO
Secretario General

Eugenio Barroso

mce

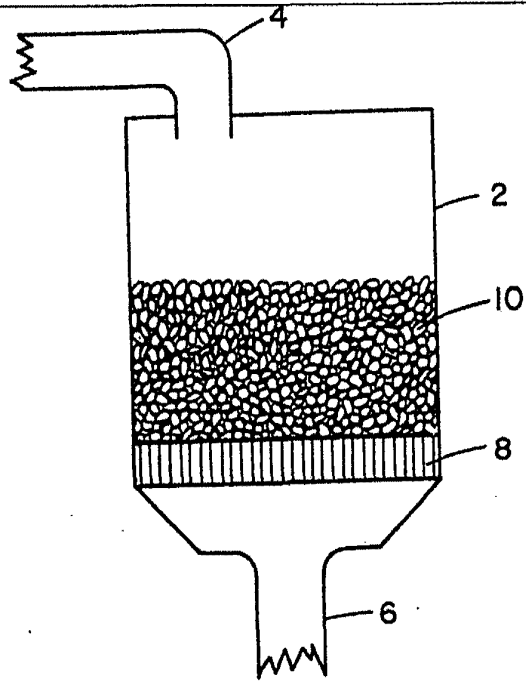


Fig. 1

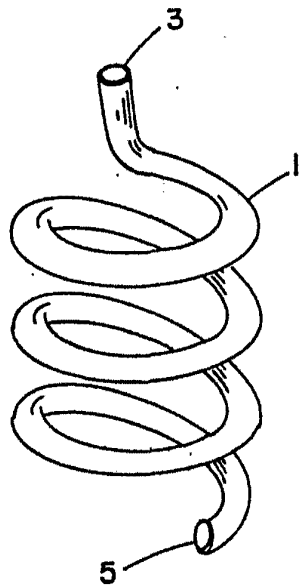


Fig. 2

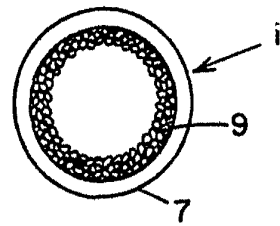


Fig. 3

Elbaum