

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2007.03.21</b>	(73) Titular(es): <b>OMYA DEVELOPMENT AG</b> <b>BASLERSTRASSE 42 4665 OFTRINGEN</b> CH
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2008.10.22</b>	(72) Inventor(es): <b>PATRICK A.C.GANE</b> CH <b>DANIEL GANTENBEIN</b> CH <b>JOACHIM SCHÖLKOPF</b> CH <b>DANIEL E. GERARD</b> CH
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.09.07</b> <b>244/2011</b>	(74) Mandatário: <b>PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA</b> <b>RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA</b> PT

(54) Epígrafe: **CARBONATO DE CÁLCIO COM SUPERFÍCIE TRATADA E SUA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE ÁGUA, EM QUE O CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL COM SUPERFÍCIE REACTIVA É COLOCADO EM CONTACTO COM A ÁGUA A PURIFICAR, SENDO O CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL COM SUPERFÍCIE REACTIVA O PRODUTO DE REACÇÃO DE UM CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL COM UM ÁCIDO E DIÓXIDO DE CARBONO, QUE SE FORMA IN SITU PELO TRATAMENTO COM ÁCIDO E/OU É EXTERNAMENTE FORNECIDO.

## RESUMO

### "CARBONATO DE CÁLCIO COM SUPERFÍCIE TRATADA E SUA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL"

A presente invenção refere-se a um processo para a purificação de água, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é colocado em contacto com a água a purificar, sendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva o produto de reacção de um carbonato de cálcio natural com um ácido e dióxido de carbono, que se forma *in situ* pelo tratamento com ácido e/ou é externamente fornecido.

## DESCRIÇÃO

### "CARBONATO DE CÁLCIO COM SUPERFÍCIE TRATADA E SUA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL"

A presente invenção refere-se a um processo para a purificação de água utilizando um carbonato de cálcio natural com superfície reactiva e a um material compósito floculado possuindo compacidade melhorada.

Existe uma vasta gama de técnicas de purificação de água que podem ser utilizadas para remover sólidos finos, microrganismos e materiais inorgânicos e orgânicos dissolvidos. A escolha do método dependerá da qualidade da água a tratar, do custo do processo de tratamento e dos padrões da qualidade esperados da água processada.

A floculação é vastamente empregue na purificação de água, tal como água residual industrial ou água potável. A floculação refere-se a um processo em que os compostos dissolvidos e/ou partículas coloidais são removidas da solução na forma de um floco ou "flocos". O termo utiliza-se também para referir o processo pelo qual se levam partículas finas a aglomerar-se em conjunto com o floco. O floco pode então flutuar para o topo do líquido, depositar-se no fundo do líquido ou pode ser facilmente filtrado do líquido.

Os floculantes ou agentes de floculação são substâncias químicas que se utilizam para promover a floculação. Os floculantes utilizam-se em processos de tratamento de água para

melhorar a sedimentação ou filtrabilidade de partículas pequenas. Muitos flocculantes são catiões multivalentes, tais como alumínio, ferro, cálcio ou magnésio. Estas moléculas carregadas positivamente interagem com partículas carregadas negativamente e moléculas para reduzir as barreiras de agregação. Além disso, muitas destas substâncias químicas, sob pH apropriado e outras condições, reagem com água para formar hidróxidos insolúveis que, após precipitação, se ligam em conjunto para formar redes ou cadeias longas, captando fisicamente partículas pequenas para o floco maior.

Um flocculante ou coagulante comum utilizado é o sulfato de alumínio que reage com água para formar flocos de hidróxido de alumínio. A coagulação com compostos de alumínio pode deixar um resíduo de alumínio na água final. O alumínio, a concentrações elevadas, pode ser tóxico para humanos.

Outro coagulante à base de alumínio é o policloreto de alumínio (PAC). Em soluções de policloreto de alumínio (PAC), os iões de alumínio formam-se em polímeros que consistem em aglomerados de iões ligados por átomos de oxigénio. O PAC utiliza-se e. g. para o tratamento de água potável castanha compreendendo materiais orgânicos, tais como folhas e/ou materiais inorgânicos, tais como compostos de ferro e manganês que provocam a descoloração castanha. No entanto, o PAC não é geralmente suficiente para remover eficazmente a descoloração castanha da água.

O cloreto de ferro (III) é outro coagulante comum. Os coagulantes de ferro (III) funcionam sobre uma gama de pH maior do que o sulfato de alumínio mas não são eficazes com muitas fontes de água. A coagulação com compostos de ferro deixa,

tipicamente, um resíduo de ferro na água final. Isto pode conferir um ligeiro sabor à água e pode provocar manchas castanhas em sanitários de porcelana. Além disso, o cloreto de ferro (III) apresenta riscos de corrosão no sistema de tratamento de água.

Os polímeros podem também ser utilizados como um floculante. São frequentemente designados auxiliares de coagulantes utilizados em conjunto com outros coagulantes inorgânicos. No entanto, quando utilizado em combinação com um dos coagulantes inorgânicos acima mencionados, tal como cloreto de ferro (III), o polímero necessita de ser catiónico, *i. e.*, necessita de possuir uma carga total positiva, para actuar eficazmente como um auxiliar de floculação. As cadeias longas de polímeros carregados positivamente podem auxiliar a reforçar o floco tornando-o maior, depositando-se mais rapidamente e filtrando-se mais facilmente. Devido à restrição a polímeros catiónicos, a flexibilidade do processo é reduzida.

Um floculante polimérico conhecido é a poliacrilamida. Pode proporcionar-se, pela utilização de comónómeros específicos, poliacrilamida aniónica assim como catiónica. No entanto, como já indicado acima, quando utilizada em combinação com coagulantes inorgânicos, tal como cloreto de ferro (III), apenas é eficaz a poliacrilamida catiónica.

A seguir ao processo de purificação de água, o material floculado necessita de ser removido da água, *e. g.*, por filtração, e de ser eliminado. No entanto, quanto maior o volume do material precipitado, *e. g.*, na forma de um bolo de filtração, maiores os custos de eliminação.

Outra característica do processo que necessita de ser considerada é a taxa de floculação e sedimentação, respectivamente. De facto, para acelerar o processo de purificação, pretende-se uma elevada taxa de floculação. No entanto, qualquer melhoria na taxa de floculação não deve ser conseguida à custa da eficácia de purificação. Além disso, a taxa de floculação melhorada não deve ter um impacto prejudicial no volume do material precipitado.

Com referência ao domínio do tratamento de água residual, o especialista conhece o documento GB1518357, que se refere a um processo para purificar água residual industrial e/ou agrícola altamente poluída com substâncias orgânicas, que compreende misturar a água residual com agente de alcalinização contendo cálcio suficiente para aumentar o pH acima de 9, saturando subsequentemente a água com dióxido de carbono, coagulando o precipitado resultante misturando a água tratada com um agente coagulante e separando o precipitado coagulado da água.

O especialista conhece também o documento EP0410877, que se refere a uma composição de matéria para a purificação química e biológica de águas contaminadas, sendo a referida composição destinada a dispersar-se na água a purificar e caracterizada por compreender, pelo menos, dois dos seguintes materiais na forma granular: - um carbonato de cálcio poroso rico em oligoelementos, - um silicato de alumínio hidratado contendo metais alcalino terrosos. Estes dois materiais contêm, no estado de adsorção, bactérias específicas para a degradação biológica de materiais orgânicos contendo uma cadeia de carbono.

Também neste domínio, o resumo do documento JP63229111 divulga um pó microparticulado de carbonato de cálcio ou carvão

triturado com um tamanho de grão de 0,05-0,001 mm utilizado como floculante para purificação de água.

O documento FR2666080 divulga uma composição inorgânica à base de sal de alumínio para tratamento de purificação de água, caracterizado por estar na forma de um pó, consistindo de uma mistura de sal de alumínio e carbonato de cálcio.

O resumo do documento JP4131198 divulga um processo de purificação de água residual em que a água residual está exposta a um ar disperso como partículas num tamanho de 0,5-10 micrómetros. O ar disperso como as partículas agita suficientemente a água residual para promover a floculação. Um líquido contendo minerais extraídos de granitos expostos às tempestades e semelhantes é injectado num lado ácido de pH para obter 100-3000 ppm de uma água de tratamento primário. Uma água de tratamento secundário neutralizado é levada a flutuar sob pressão e agitada para remover um resíduo e uma água de tratamento terciário é filtrada por meios de filtração compreendendo um granulado de minerais, tais como carbonato de cálcio e um carvão activado granular.

O resumo do documento JP9038414 divulga um precipitante floculante que contém partículas grossas de carbonato de cálcio possuindo 50-500 micrómetros de diâmetro médio de partícula e partículas finas de carbonato de cálcio possuindo 1-30 micrómetros de diâmetro médio de partícula.

O documento WO 95/26932 divulga um método para tratar água contaminada com algas, sólidos suspensos ou compostos metálicos pesados tóxicos, compreendendo o referido método os passos: (a) adicionar à água um floculante de sal metálico solúvel numa

quantidade entre 5-100 miligramas por litro da água; (b) adicionar à água 50-2000 miligramas de carbonato de cálcio cocolítico por litro da água; e (c) formar um floco incluindo as referidas algas, sólidos suspensos ou compostos metálicos pesados tóxicos na referida água a um pH de, pelo menos, cerca de 7,0.

O documento GB410739 divulga um processo para a purificação e descoloração de resíduos em que a água é sucessiva ou simultaneamente posta em contacto com um agente neutralizante de meio ácido, substancialmente insolúvel, tal como, entre outros, carbonato de cálcio e um agente de adsorção definido.

O especialista conhece também documentos relativos à remoção específica de fluoretos de água residual.

Neste contexto, ele conhece o documento GB786647, que se refere a um método para a remoção de fluoretos dissolvidos em água, cujo método compreende submeter a água a tratamento a uma temperatura de 50 °C, ou mais, com orto-fosfato de tricálcio e carbonato de cálcio e/ou carbonato de magnésio.

Neste contexto, ele conhece também o documento US5580458, que se refere a um método para tratamento de água residual, compreendendo os passos de: (a) introduzir água residual contendo flúor num primeiro tanque compactado com um mineral de carbonato de cálcio; (b) agitar a referida água residual contendo flúor no primeiro tanque através de arejamento por ar difuso para fazer o flúor reagir na água residual com o mineral de carbonato de cálcio para formar flocos de fluoreto de cálcio, sendo o referido mineral de carbonato de cálcio também arejado pelo ar difuso; (c) introduzir a água residual do primeiro



tanque num segundo tanque compactado com um mineral de carbonato de cálcio; (d) agitar a água residual no segundo tanque através de arejamento por ar difuso para fazer o flúor reagir na água residual com o mineral de carbonato de cálcio para formar flocos de fluoreto de cálcio, sendo o referido mineral de carbonato de cálcio também arejado pelo ar difuso, sendo o arejamento suficiente para fazer com que os microrganismos se acumulem no referido flúor na referida água residual *in vivo*; e (e) separar os flocos da água residual.

Finalmente, o especialista conhece o documento US 2002/100718, que se refere a um método de tratamento de água residual para tratar água residual fluorada contendo matéria orgânica, azoto, fósforo e peróxido de hidrogénio introduzindo a água residual num tanque anaeróbio e num tanque aeróbio, compreendendo: um mineral de carbonato de cálcio colocado no tanque anaeróbio; uma água biologicamente tratada de um outro sistema introduzida no tanque aeróbio; e um mineral de carbonato de cálcio colocado no tanque aeróbio.

Considerando as desvantagens dos flocculantes conhecidos acima mencionados, é um objectivo da presente invenção proporcionar um processo de purificação de água de eficácia económica melhorada em combinação com flexibilidade de funcionamento melhorada enquanto resulta ainda numa remoção eficaz de impurezas da água. Em particular, a presente invenção pretende reduzir o volume do material flocculado e expandir o âmbito de flocculantes poliméricos a polímeros aniónicos enquanto mantém ainda o grau de purificação de água num nível elevado.

O objectivo acima delineado foi resolvido por um processo para a purificação de água, em que um carbonato de cálcio

natural com superfície reactiva é colocado em contacto com a água a purificar, sendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva o produto de reacção de um carbonato de cálcio natural com um ácido e dióxido de carbono que se forma *in situ* pelo tratamento com ácido e/ou é externamente fornecido, e sendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva preparado como uma suspensão aquosa possuindo um pH superior a 6,0, medido a 20 °C.

O termo "purificação" é para ser interpretado vastamente e significa qualquer remoção de compostos prejudiciais e/ou outros compostos não tolerados na água.

A água, de um modo preferido, tratada pelo processo da presente invenção inclui água residual industrial, água potável, água residual urbana, água residual da indústria cervejeira ou de outras indústrias de bebida ou água residual da indústria de papel.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva como acima definido, e ainda abaixo, adsorve eficazmente na sua superfície impurezas orgânicas assim como inorgânicas. Além disso, a flexibilidade do processo é melhorada uma vez que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva permite a utilização de flocculantes poliméricos catiónicos assim como aniónicos. De um modo surpreendente, a utilização do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva da presente invenção resulta num material flocculado de compacidade melhorada.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva a utilizar no processo da presente invenção obtém-se fazendo reagir um carbonato de cálcio natural com um ácido e com dióxido

de carbono, em que o dióxido de carbono se forma *in situ* pelo tratamento com ácido e/ou é fornecido a partir de uma fonte externa.

De um modo preferido, o carbonato de cálcio natural é seleccionado de um mármore, um calcário, uma calcite, uma dolomite, uma pedra calcária ou suas misturas. Numa forma de realização preferida, o carbonato de cálcio natural é moído antes do tratamento com um ácido e dióxido de carbono. O passo de moagem pode ser realizado com qualquer dispositivo de moagem convencional, tal como um moinho de moagem, conhecido pelo especialista.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva a utilizar no processo de purificação de água da presente invenção é preparado como uma suspensão aquosa possuindo um pH, medido a 20 °C, superior a 6,0, de um modo preferido, superior a 6,5, de um modo mais preferido, superior a 7,0, de um modo ainda mais preferido, superior a 7,5. Como será discutido abaixo, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva pode ser colocado em contacto com a água a purificar adicionando a referida suspensão aquosa à água. É também possível modificar o pH da suspensão aquosa antes da sua adição à água a purificar, e. g. por diluição com água adicional. Alternativamente, a suspensão aquosa pode ser seca e o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva colocado em contacto com a água estar em forma de pó ou na forma de grânulos. Por outras palavras, o aumento de pH para um valor superior a 6,0 a seguir ao tratamento com um ácido e dióxido de carbono é necessário para proporcionar o carbonato de cálcio com superfície reactiva possuindo as propriedades de adsorção benéficas aqui descritas.

Num processo preferido para a preparação da suspensão aquosa, o carbonato de cálcio natural, finamente dividido (tal como por moagem) ou não, é suspenso em água. De um modo preferido, a pasta possui um teor de carbonato de cálcio natural dentro da gama de 1% em peso a 80% em peso, de um modo mais preferido, 3% em peso a 60% em peso, e, de um modo ainda mais preferido, 5% em peso a 40% em peso, com base no peso da pasta.

Num passo seguinte, adiciona-se um ácido à suspensão aquosa contendo o carbonato de cálcio natural. De um modo preferido, o ácido possui um  $pK_a$ , a 25 °C, de 2,5 ou menos. Se o  $pK_a$ , a 25 °C, for 0 ou menos, o ácido é, de um modo preferido, seleccionado de ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou suas misturas. Se o  $pK_a$ , a 25 °C, for de 0 a 2,5, o ácido é, de um modo preferido, seleccionado de  $H_2SO_3$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ , ácido oxálico ou suas misturas. O um ou mais ácidos podem ser adicionados à suspensão como uma solução concentrada ou uma solução mais diluída. De um modo preferido, a razão molar do ácido ao carbonato de cálcio natural é de 0,05 a 4, de um modo mais preferido, de 0,1 a 2.

Como alternativa, é possível também adicionar o ácido à água antes do carbonato de cálcio natural estar suspenso.

Num passo seguinte, o carbonato de cálcio natural é tratado com dióxido de carbono. Se for utilizado um ácido forte, tal como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, para o tratamento com ácido do carbonato de cálcio natural, forma-se automaticamente o dióxido de carbono. Alternativamente ou adicionalmente, o dióxido de carbono pode ser fornecido a partir de uma fonte externa.

O tratamento com ácido e o tratamento com dióxido de carbono podem ser realizados simultaneamente, que é o caso de quando se utiliza um ácido forte. É possível realizar em primeiro lugar o tratamento com ácido, *e. g.*, com um ácido forte médio possuindo um  $pK_a$  na gama de 0 a 2,5, seguido por tratamento com dióxido de carbono fornecido a partir de uma fonte externa.

De um modo preferido, a concentração de dióxido de carbono gasoso na suspensão, em termos de volume, é tal que a razão (volume de suspensão):(volume de  $CO_2$  gasoso) é de 1:0,05 a 1:20, de um modo ainda mais preferido, 1:0,05 a 1:5.

Numa forma de realização preferida, repetem-se o passo de tratamento com ácido e/ou o passo de tratamento com dióxido de carbono, pelo menos uma vez, de um modo mais preferido, várias vezes.

A seguir ao tratamento com ácido e ao tratamento com dióxido de carbono, o pH da suspensão aquosa, medido a 20 °C, atinge naturalmente um valor superior a 6,0, de um modo preferido, superior a 6,5, de um modo mais preferido, superior a 7,0, de um modo ainda mais preferido, superior a 7,5, preparando assim o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva como uma suspensão aquosa possuindo um pH superior a 6,0, de um modo preferido, superior a 6,5, de um modo mais preferido, superior a 7,0, de um modo ainda mais preferido, superior a 7,5. Ao deixar a suspensão aquosa atingir o equilíbrio, o pH é superior a 7. Um pH superior a 6,0 pode ser ajustado sem a adição de uma base quando a agitação da suspensão aquosa continua durante um período de tempo suficiente, de um modo preferido, 1 hora a 10 horas, de um modo mais preferido, 1 a 5 horas.

Alternativamente, antes de alcançar o equilíbrio, que ocorre a um pH superior a 7, o pH da suspensão aquosa pode ser aumentado para um valor superior a 6 adicionando uma base a seguir ao tratamento com dióxido de carbono. Pode ser utilizada qualquer base convencional, tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

Com os passos de processo acima descritos, *i. e.*, tratamento com ácido, tratamento com dióxido de carbono e ajuste de pH, obtém-se um carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possuindo boas propriedades de adsorção para impurezas orgânicas assim como inorgânicas que podem estar presentes em água residual. Além disso, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva pode ser utilizado em combinação com floculantes catiónicos assim como aniónicos, como será descrito abaixo em mais pormenor.

São divulgados pormenores adicionais sobre a preparação do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva nos documentos WO 00/39222 e US 2004/0020410 A1, sendo o conteúdo destas referências aqui incluído no presente pedido. De acordo com estes documentos, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é utilizado como enchimento para o fabrico de papel.

Numa forma de realização preferida da preparação do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva, o carbonato de cálcio natural reage com o ácido e/ou o dióxido de carbono na presença de, pelo menos, um composto seleccionado do grupo consistindo de silicato, sílica, hidróxido de alumínio, aluminato alcalino terroso, tais como aluminato de sódio ou potássio, óxido de magnésio ou suas misturas. De um modo

preferido, o, pelo menos, um silicato é seleccionado de um silicato de alumínio, um silicato de cálcio ou um silicato de metal alcalino terroso. Estes componentes podem ser adicionados a uma suspensão aquosa compreendendo o carbonato de cálcio natural antes de adicionar o ácido e/ou dióxido de carbono. Alternativamente, o(s) componente(s) silicato e/ou sílica e/ou hidróxido de alumínio e/ou aluminato alcalino terroso e/ou óxido de magnésio podem ser adicionados à suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural enquanto a reacção de carbonato de cálcio natural com um ácido e dióxido de carbono já se iniciou. Os pormenores adicionais sobre a preparação do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva na presença de, pelo menos, um silicato e/ou sílica e/ou hidróxido de alumínio e/ou componente(s) de aluminatos alcalino terrosos são divulgados no documento WO 2004/083316, sendo o conteúdo desta referência aqui incluído no presente pedido.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva pode ser mantido em suspensão, opcionalmente, estabilizado ainda por um dispersante. Podem ser utilizados dispersantes convencionais conhecidos do especialista. O dispersante pode ser aniónico ou catiónico. Um dispersante preferido é o ácido poliacrílico.

Alternativamente, a suspensão aquosa acima descrita pode ser seca, obtendo-se assim o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva na forma de grânulos ou de um pó.

Numa forma de realização preferida, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possui uma área superficial específica de 5 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, de um modo mais preferido, 20 m<sup>2</sup>/g a 80 m<sup>2</sup>/g e, de um modo ainda mais preferido, 30 m<sup>2</sup>/g a

60 m<sup>2</sup>/g, medido utilizando azoto e o método BET de acordo com a ISO 9277.

Além disso, é preferido que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possua um diâmetro médio de grão de 0,1 a 50 µm, de um modo mais preferido, de 0,5 a 25 µm, de um modo ainda mais preferido, 0,7 a 7 µm, medido de acordo com o método de sedimentação. A medição do diâmetro médio de grão foi realizada num instrumento Sedigraph 5100™, como descrito em mais pormenor abaixo na secção experimental.

Numa forma de realização preferida, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possui uma área superficial específica dentro da gama de 15 a 200 m<sup>2</sup>/g e um diâmetro médio de grão dentro da gama de 0,1 a 50 µm. De um modo mais preferido, a área superficial específica está dentro da gama de 20 a 80 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro médio de grão está dentro da gama de 0,5 a 25 µm. De um modo ainda mais preferido, a área superficial específica está dentro da gama de 30 a 60 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro médio de grão está dentro da gama de 0,7 a 7 µm.

De um modo preferido, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possui uma porosidade intra-partícula dentro da gama de 20% em volume a 40% em volume, medida por porosimetria de mercúrio. Os pormenores sobre o método de medição são proporcionados abaixo na secção experimental.

No processo da presente invenção, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é colocado em contacto com a água a purificar, e. g., água residual industrial, água potável, água residual urbana, água residual da indústria cervejeira, ou



água da indústria de papel, por qualquer meio convencional conhecido do especialista.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva pode ser adicionado como uma suspensão aquosa, *e. g.* a suspensão acima descrita. Alternativamente, pode ser adicionado à água a purificar em qualquer forma sólida apropriada, *e. g.* na forma de grânulos ou de um pó ou na forma de um bolo. Dentro do contexto da presente invenção, é também possível proporcionar uma fase imóvel, *e. g.* na forma de um bolo ou camada, compreendendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva, a água a purificar que passa através da referida fase imóvel. Isto será discutido abaixo em mais pormenor.

A água pode conter impurezas orgânicas, *e. g.* resultantes de resíduos humanos, materiais orgânicos, solo, tensioactivos, assim como impurezas inorgânicas, em particular impurezas de metais pesados, tal como compostos contendo ferro ou manganês. Os componentes prejudiciais que podem ser removidos da água com o processo de purificação da presente invenção incluem também microrganismos, tais como bactérias, fungos, ácaros ou protistas.

Numa forma de realização preferida, a água a purificar contém compostos policíclicos, colesterol e/ou compostos desreguladores endócrinos (EDC), tais como *e. g.* hormonas endógenas, tais como 17 $\beta$ -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona ou di-hidrotestosterona; fito e mico hormonas, tais como  $\beta$ -sitosterol, genisteína, daidzeína ou zearalenona; fármacos, tais como 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES) e substâncias químicas industriais, tais como 4-nonilfenol (NP), 4-terc-octilfenol

(OP), bisfenol A (BPA), tributiltina (TBT), metilmercúrio, ftalatos, PAK ou PCB.

No caso da água a purificar que contém um ou mais compostos policíclicos, colesterol e/ou compostos desreguladores endócrinos, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é, de um modo preferido, utilizado em combinação com carvão activado.

Os EDC, que podem ser removidos da água pelo processo da presente invenção são seleccionados do grupo compreendendo, e. g., hormonas endógenas, tais como  $17\beta$ -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona ou di-hidrotestosterona; fito e mico hormonas, tais como  $\beta$ -sitosterol, genisteína, daidzeína ou zearalenona; fármacos, tais como  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES) e substâncias químicas industriais, tais como 4-nonilfenol (NP), 4-terc-octilfenol (OP), bisfenol A (BPA), tributiltina (TBT), metilmercúrio, ftalatos, PAK ou PCB.

Além disso, os agentes de contraste iodizados para análise de raio-X e. g. ioxitalamato, fluoroquinolonas como ciprofoxacina e antibióticos como macrolidas e sulfonamidas podem ser removidos pelo processo da presente invenção.

Além disso, verificou-se que a remoção de compostos policíclicos, colesterol e/ou EDC de um meio aquoso é especialmente eficaz quando o carbonato de cálcio com superfície reactiva é utilizado em combinação com carvão activado.

O carvão activado é um adsorvente potente bem conhecido, possuindo, no entanto, a desvantagem de, muitas vezes, a

absorção não ser muito rápida e de a sua remoção do meio a tratar ser muito difícil devido à sua fina divisão no meio.

Portanto, é uma forma de realização especialmente preferida da presente invenção, que o carvão activado seja adicionalmente adicionado ao meio aquoso contendo os EDC.

O carbonato activado pode ser adicionado simultaneamente com, antes ou após, a adição do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva.

A utilização do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em conjunto com carvão activado, por um lado, proporciona uma adsorção muito eficaz de substâncias, tal como EDC pelas excelentes propriedades de adsorção de ambos os adsorventes e, por outro lado, além disso, melhora a remoção de carvão activado formando compósitos com o mesmo, mesmo se este já possuir substâncias adsorvidas nas suas superfícies, resultando numa remoção melhorada de EDC devido à interacção sinérgica entre o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva e o carvão activado, sendo os compósitos resultantes facilmente separados do meio aquoso.

A este respeito, é especialmente preferido que o carvão activado seja adicionado ao meio aquoso antes da adição do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva. Nesta forma de realização, os EDC são, em primeiro lugar, essencialmente adsorvidos ao carvão activado e o compósito resultante é essencialmente adsorvido, subseqüentemente, pelo carbonato de cálcio com superfície reactiva, proporcionando uma remoção melhorada do carvão activado e dos EDC a ele ligados, respectivamente.

Verificou-se também que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva pode adsorver eficazmente o carvão activado, independentemente do tipo de espécies adsorvidas no carvão activado. Deste modo, dentro do contexto da presente invenção, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em combinação com o carvão activado pode ser utilizado na purificação de água contendo impurezas orgânicas diferentes dos EDC acima mencionados.

Pode ser utilizado qualquer carvão activado conhecido na técnica no processo da presente invenção. Os exemplos de carvões activados úteis na presente invenção estão *e. g.*, disponíveis de Fluka, tal como o artigo N° 05112 (p.a. para gc; tamanho de grão 0,3 a 0,5 mm; densidade de carga 410 kg/m<sup>3</sup>) de Aldrich, tal como o artigo número 484156 (pó esférico vítreo, tamanho de grão 10 - 40 µm), de Sigma-Aldrich tais como artigo N° 242276 (Darco G-60, pó, tamanho de partícula de rede -100); de Riedel-de Haen (artigo N° 18002, poro, granulado) ou Lurgi Hydrafin CC 8 x 30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Alemanha) ou carvão activado disponível de Fluka (artigo N° 05112).

Por exemplo, as partículas de carvão activado podem possuir um tamanho de grão de 0,1 µm a 5mm, de um modo preferido, 10 µm a 2 mm, 0,1 mm a 0,5 mm, *e. g.*, 0,3 mm.

De um modo preferido, a razão em peso do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva ao carvão activado é de 1:1 a 1:100, de um modo mais preferido, de 1:5 a 1:80, especialmente 1:10 a 1:70 ou 1:20 a 1:50, *e. g.* 1:30 ou 1:40.

De um modo preferido, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva está suspenso na água, *e. g.* por meios de agitação. A quantidade de carbonato de cálcio natural com superfície reactiva depende do tipo de água a tratar assim como do tipo e quantidade de impurezas. De um modo preferido, adiciona-se uma quantidade de 10 ppm a 1% em peso, de um modo mais preferido, 100 ppm a 0,2% em peso de carbonato de cálcio natural com superfície reactiva, com base no peso da água a tratar.

Numa forma de realização preferida, o pH da água a tratar ajusta-se a um valor superior a 6,0, de um modo mais preferido, superior a 6,5 e, de um modo ainda mais preferido, superior a 7,0.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, adiciona-se um floculante polimérico à água a purificar a seguir à adição do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva. De um modo preferido, adiciona-se o floculante polimérico quando a adsorção de impurezas no carbonato de cálcio natural com superfície reactiva alcançou o seu máximo, *i. e.* não existe diminuição adicional de impurezas dentro da água. No entanto, é também possível adicionar o floculante polimérico num estado anterior, *e. g.* quando se alcançou, pelo menos, 75%, pelo menos, 85% ou, pelo menos, 95% de adsorção máxima de impurezas no carbonato de cálcio natural com superfície reactiva.

Pode ser utilizado qualquer floculante polimérico, conhecido na técnica no processo da presente invenção. Os exemplos de floculantes poliméricos preferidos incluem poliacrilamidas ou polielectrólitos com base em poliacrilatos, polietilenoiminas ou misturas destas e polímeros naturais, tais

como amido ou polímeros modificados naturais como hidratos de carbono modificados. Outros flocculantes preferidos que podem ser mencionados são clara de ovo e gelatina.

O flocculante polimérico pode ser iónico ou não iónico.

De um modo preferido, o flocculante polimérico possui um peso molecular médio em peso de, pelo menos, 100000 g/mole. Numa forma de realização preferida, o flocculante polimérico possui um peso molecular médio em peso dentro da gama de 100000 a 10000000 g/mole.

Como já discutido acima, o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva pode ser utilizado em combinação com um flocculante polimérico catiónico, assim como com um flocculante polimérico aniónico, melhorando assim a flexibilidade do processo no tratamento de água. Deste modo, numa forma de realização preferida, o flocculante polimérico que se adiciona à água a seguir à adição do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é catiónico, enquanto noutra forma de realização preferida, o flocculante polimérico é aniónico.

No contexto da presente invenção, o termo "catiónico" refere-se a qualquer polímero possuindo uma carga total positiva. Deste modo, a presença de algumas unidades monoméricas aniónicas não é excluída uma vez que ainda existem unidades monoméricas catiónicas suficientes, proporcionando uma carga total positiva e permitindo a sua utilização como um flocculante. Além disso, o termo "flocculante polimérico catiónico" compreende também os polímeros possuindo unidades monoméricas com grupos funcionais que se tornam catiónicos após adição à água a tratar, e. g. grupos amina tornam-se grupos amónio em água acídica.

O termo "aniónico" refere-se a qualquer polímero possuindo uma carga total negativa. Deste modo, a presença de algumas unidades monoméricas catiónicas não é excluída uma vez que ainda existem unidades monoméricas aniónicas suficientes, proporcionando uma carga total negativa e permitindo a sua utilização como um floculante. Além disso, o termo "floculante polimérico aniónico" compreende também os polímeros possuindo unidades monoméricas com grupos funcionais que se tornam aniónicos após adição à água a tratar, e. g. grupos ácido, tal como grupos de ácido sulfónico.

Um floculante polimérico preferido da presente invenção é poliacrilamida. Por modificações apropriadas que são conhecidas do especialista, a poliacrilamida pode ser utilizada como um floculante catiónico assim como um floculante aniónico.

De um modo preferido, a poliacrilamida contém, pelo menos, 50% em mol, de um modo mais preferido, pelo menos, 60% em mol, de um modo ainda mais preferido, pelo menos, 75% em mol de unidades monoméricas derivadas de acrilamida.

Uma poliacrilamida aniónica, *i. e.* uma poliacrilamida possuindo uma carga total negativa, pode ser obtida introduzindo unidades comonoméricas, e. g. derivados de ácido met(acrílico).

Uma poliacrilamida catiónica, *i. e.* uma poliacrilamida possuindo uma carga total positiva, pode ser obtida introduzindo unidades comonoméricas apropriadas, e. g., derivados de aminoalquil(met)acrilatos, tais como dimetilaminometil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)acrilato, dietilaminometil(met)acrilato,

dietilaminoetil(met)acrilato ou dietilaminopropil(met)acrilato que podem ser quaternizados por halogenetos de alquilo.

Numa forma de realização preferida, a poliacrilamida possui um peso molecular médio em peso dentro da gama de 100000 g/mole a 10000000 g/mole.

Opcionalmente, podem ser adicionados mais aditivos à amostra de água a tratar. Estes podem incluir agentes para ajuste de pH e floculantes convencionais, tais como policloreto de alumínio, cloreto de ferro ou sulfato de alumínio. No entanto, numa forma de realização preferida, o processo de purificação de água da presente invenção não utiliza qualquer floculante inorgânico convencional adicional, tal como policloreto de alumínio, cloreto de ferro ou sulfato de alumínio.

Numa forma de realização preferida, adiciona-se também um carbonato de cálcio natural que não possui superfície reactiva como acima descrito.

Após o passo de floculação estar completo, o material floculado pode ser separado da amostra de água por meios de separação convencionais conhecidos do especialista, tais como sedimentação e filtração.

Numa proposta alternativa, o líquido a purificar é, de um modo preferido, passado através de um filtro permeável compreendendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva e sendo capaz de reter, por exclusão de tamanho, as impurezas no filtro superficial à medida que o líquido passa



através por gravidade e/ou sob vácuo e/ou sob pressão. Este processo designa-se "filtração superficial".

Noutra técnica preferida conhecida como filtração em profundidade, um auxiliar de filtração compreendendo um número de passagens tortuosas de diâmetro e configuração variada retém impurezas por forças de adsorção moleculares e/ou eléctricas no carbonato de cálcio natural com superfície reactiva que está presente dentro das referidas passagens e/ou por exclusão de tamanho, retendo as partículas de impurezas se estas forem demasiado grandes para passar através da espessura da camada de todo o filtro.

As técnicas de filtração em profundidade e filtração superficial podem ser adicionalmente combinadas, colocando a camada de filtração em profundidade no filtro superficial; esta configuração apresenta a vantagem de essas partículas poderem, pelo contrário, bloquear os poros do filtro da superfície sejam retidas na camada de filtração em profundidade.

Uma opção para introduzir uma camada de filtração em profundidade no filtro superficial é suspender um auxiliar de floculação no líquido a filtrar, permitindo a este auxiliar decantar, subsequentemente, tal que flocula o total ou parte das impurezas à medida de que se deposita num filtro superficial, formando assim a camada de filtração em profundidade. Isto é conhecido como sistema de filtração de aluvião. Opcionalmente, uma camada inicial do material de filtração em profundidade pode ser pré-revestida no filtro superficial antes de começar a filtração de aluvião.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, proporciona-se um material compósito compreendendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva como acima definido e, pelo menos, uma das impurezas como divulgada acima, em particular impurezas inorgânicas, tais como iões de metais pesados, impurezas orgânicas incluindo compostos desreguladores endócrinos e/ou microrganismos.

De um modo preferido, o material compósito compreende ainda um flocculante polimérico como acima definido e/ou carvão activado como acima definido.

Quando o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva se utiliza em combinação com um flocculante polimérico como acima definido, em particular com um flocculante de poliacrilamida como acima definido, verifica-se surpreendentemente que se obtém um material flocculado de compacidade melhorada enquanto a eficácia de flocculação se mantém ainda num nível elevado.

Se o material flocculado for separado da água por filtração, o material compósito pode estar presente na forma de um bolo de filtração.

A invenção é agora descrita em maior pormenor pelos exemplos seguintes, que não limitam o âmbito da presente invenção.

## **Exemplos**

### **Métodos de Medição**

#### **Diâmetro médio de grão (d50)**

O diâmetro médio de grão e a distribuição de diâmetro de grão são determinados pelo método de sedimentação, *i. e.* uma análise do comportamento de sedimentação num campo gravimétrico. A medição é feita com um Sedigraph™ 5100 de Microtronics. O método e o instrumento são conhecidos do especialista e são normalmente utilizados para determinar o tamanho de grão de enchimentos e pigmentos. A medição é realizada numa solução aquosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  a 0,1% em peso. As amostras foram dispersas utilizando um agitador de elevada velocidade e supersónico.

#### **Área superficial específica**

A área superficial específica é medida pelo método BET de acordo com a ISO 9277 utilizando azoto.

#### **Drenagem de acordo com o "Método de Teste de Crivagem"**

Uma amostra de lama aquosa de, *e. g.* de uma instalação de esgoto municipal, é tratada com o(s) floculante(s) a testar. A seguir ao tratamento de floculação, a amostra de lama é filtrada e drenada num crivo metálico possuindo um tamanho de malha de 200  $\mu\text{m}$ . São determinados o tempo necessário para a drenagem de uma dada quantidade de filtrado e a limpidez da água que passa através do filtro. Os valores para a limpidez são proporcionados

numa escala de 0 a 46, em que 46 indica o nível mais elevado de limpidez.

### **Tipo e quantidade de impurezas**

O tipo e quantidade de impurezas que estão presentes nas amostras de água antes e depois do tratamento de acordo com o processo da presente invenção foram determinados utilizando instrumentação Optima 3200 XL ICP-OES de Perkin-Elmer. As amostras foram directamente analisadas seguindo-se tratamento com SRCC.

### **Turbidez**

A turbidez das amostras de água foi medida utilizando um Turbidímetro Hach 2100P Iso.

### **pH da suspensão**

O pH da suspensão aquosa é medido utilizando um medidor de pH padrão.

### **Porosidade intra-partícula por porosimetria de mercúrio**

Os comprimidos foram feitos a partir de suspensões do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva. Os comprimidos formam-se aplicando uma pressão constante à suspensão/pasta durante várias horas tal que se liberta água por

filtração através de uma membrana fina de filtro 0,025 µm resultando num comprimido compactado do pigmento. Os comprimidos foram removidos do dispositivo e secos numa estufa a 80 °C durante 24 horas.

Uma vez secos, caracterizaram-se partes individuais de cada bloco de comprimidos por porosimetria de mercúrio para porosidade e distribuição de tamanho de poro utilizando um porosímetro de mercúrio Micromeritics Autopore IV. A pressão máxima de mercúrio aplicada foi 414 MPa, equivalente a um diâmetro de estreitamento de Laplace de 0,004 µm (*i. e.* ~nm). As medições de intrusão de mercúrio foram corrigidas para a compressão de mercúrio, expansão do penetrómetro e compressibilidade da fase sólida da amostra. Os pormenores adicionais do método de medição são descritos em *Transport in Porous Media* (2006) 63: 239-259.

### **Exemplo 1**

No exemplo 1, determina-se a capacidade de adsorção do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em relação aos diferentes metais pesados.

Agitaram-se 500 g de uma solução de metais pesados, contendo 5 ppm cada de cádmio, crómio, cobre, mercúrio, níquel e chumbo durante 15 minutos com carbonato de cálcio natural com superfície reactiva a 3% (%p/p). Deixou-se a solução durante 24 horas a pH 11,5 e analisou-se a fase líquida superior com cromatografia iónica (Cromatógrafo Iónico Dionex DX 120).

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva foi preparado como se segue:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Omey, França, foi suspenso para conseguir uma suspensão de aproximadamente 16% em peso de matéria seca. A pasta assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta de ácido fosfórico a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C, suficiente para proporcionar um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 35 m<sup>2</sup>/g de acordo com a norma ISO 92777 e um número de diâmetro médio aproximado de 10 micrómetros, estimado a partir das imagens do microscópio de varrimento electrónico obtidas utilizando um microscópio de varrimento electrónico LEO 435 VPe.

Os resultados estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Tratamento da solução de ião de metal pesado com carbonato de cálcio com superfície reactiva.

	Quantidade de cádmio (ppm)	Quantidade de crómio (ppm)	Quantidade de cobre (ppm)	Quantidade de mercúrio (ppm)	Quantidade de níquel (ppm)	Quantidade de chumbo (ppm)
Solução não tratada	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Solução após tratamento	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	< 0,1
Sedimento obtido após tratamento	2,6	2,5	3,2	2,1	3,7	2,6

É obvio que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva foi capaz de reduzir muito eficazmente cádmio, crómio, cobre, mercúrio e chumbo. A partir dos 5 ppm originalmente dissolvidos, recuperaram-se menos de 0,1 ppm na amostra tratada. Para o níquel, 90% da quantidade inicial de 5 ppm foi adsorvida e, deste modo, removida da solução.

### **Exemplo 2**

No exemplo 2, determina-se a capacidade de adsorção do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em relação a microrganismos.

Utilizou-se uma suspensão de levedura de 100 ppm com uma contagem de germes de  $6 \cdot 10^5$  cfu/cm<sup>3</sup>. Numa primeira experiência, filtrou-se a suspensão de levedura através de um filtro de papel de banda azul. Numa segunda experiência, filtrou-se a suspensão através de uma camada feita do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva, possuindo a camada um diâmetro de 90 mm e uma espessura de 30 mm.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva foi preparado como se segue:

Testaram-se duas amostras e proporcionaram-se os mesmos resultados dentro de 0,5%.

Primeiro, carbonato de cálcio natural com superfície reactiva:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Omey, França, foi suspenso para conseguir uma suspensão de, aproximadamente, 16% em peso de matéria seca. A pasta assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta de ácido fosfórico a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C, suficiente para proporcionar um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 35 m<sup>2</sup>/g de acordo com a norma ISO 92777 e um número de diâmetro médio aproximado de 10 micrómetros, estimado a partir das imagens do microscópio de varrimento electrónico obtidas utilizando um microscópio de varrimento electrónico LEO 435 VPe.

Segundo, carbonato de cálcio natural com superfície reactiva:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Molde, Noruega, foi suspenso para conseguir uma suspensão de, aproximadamente, 16% em peso de matéria seca. A pasta assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta de ácido fosfórico a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C, suficiente para proporcionar um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 50 m<sup>2</sup>/g de acordo com a norma ISO 92777 e um número de diâmetro médio aproximado de 20 micrómetros estimado a partir das imagens do microscópio de varrimento electrónico obtidas utilizando um microscópio de varrimento electrónico LEO 435 VPe.

Os resultados são mostrados na Tabela 2.



Tabela 2: Filtração da suspensão de levedura através de diferentes materiais de filtro

	Contagem de germes da suspensão (cfu/mL)
Suspensão não tratada	$6 \cdot 10^5$
Suspensão após filtração através de papel de filtro	$6 \cdot 10^5$
Suspensão após filtração através da camada de filtro feita de carbonato de cálcio com superfície reactiva	$7 \cdot 10^3$

Os resultados indicam que a utilização do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva reduziu a contagem de germes por um factor de 100.

### **Exemplo 3**

No exemplo 3, a água do rio foi submetida ao método de purificação da presente invenção. Suspenderam-se 100 ppm de carbonato de cálcio natural com superfície reactiva e 4 ppm de policloreto de alumínio numa amostra de água do rio. Após dois minutos, removeram-se por filtração os sólidos floculados e analisou-se o filtrado quanto ao seu teor de ferro e manganês.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva utilizado no exemplo 3 foi preparado como se segue:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Vermont, EUA, contendo 800 ppm de óxido de magnésio e 2500 ppm de dispersante de poliacrilato aniónico por grama de equivalente seco de carbonato de cálcio, foi suspenso para conseguir uma suspensão de, aproximadamente, 16% em peso de

carbonato de cálcio seco. A pasta assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta de ácido fosfórico a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C, suficiente para proporcionar um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 68 m<sup>2</sup>/g de acordo com a norma ISO 92777 e um d50 de 10 micrómetros, medido por meio do Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

Os resultados estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Tratamento de água do rio com carbonato de cálcio com superfície reactiva

	Quantidade de ferro (mg/L)	Quantidade de manganês (mg/L)
Amostra de água do rio antes do tratamento	2,03	0,88
Amostra de água do rio depois do tratamento	0,023	0,104

Os resultados indicam claramente que o tratamento com o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva reduz significativamente as quantidades de iões de metais pesados, tais como ferro e manganês.

#### **Exemplo 4**

O exemplo refere-se ao processo de tratar água proveniente de amostras de lama que foram proporcionadas a partir de uma instalação de esgoto municipal. A estas amostras adicionaram-se as seguintes composições em várias quantidades:

(a) uma poliacrilamida catiónica possuindo unidades monoméricas de ácido acrílico catiónico, sendo a poliacrilamida comercializada sob o nome comercial Praestol™ 857 BS,

(b) a poliacrilamida mencionada em (a) em combinação com cloreto de ferro (III). O  $\text{FeCl}_3$  foi proporcionado como uma solução aquosa a 10% em volume

(c) a poliacrilamida mencionada em (a) em combinação com o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva foi preparado como se segue:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Vermont, EUA, contendo 800 ppm de óxido de magnésio e 2500 ppm de dispersante de poliacrilato aniónico por grama de equivalente seco de carbonato de cálcio, foi suspenso para conseguir uma suspensão de, aproximadamente, 16% em peso de carbonato de cálcio seco. A nome de marca assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta de ácido fosfórico a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C, suficiente para proporcionar um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 68 m<sup>2</sup>/g de acordo com a norma ISO 92777 e um d50 de 10 micrómetros, medido por meio do Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

O produto foi seco por pulverização utilizando um secador de pulverização Mobil Minor de Niro A/S.

Cada amostra foi submetida ao Método de Teste de Crivagem acima descrito e determinaram-se o tempo para drenagem do filtrado assim como a limpidez da água que passa através do filtro.

Os resultados estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: Drenagem de acordo com o Método de Teste de Crivagem

	Tempo de drenagem [s]	Limpidez	Tempo de drenagem [s]	Limpidez	Tempo de drenagem [s]	Limpidez	Tempo de drenagem [s]	Limpidez
	Com quantidade adicionada de PAA de 4,5 kg/t de matéria seca		Com quantidade adicionada de PAA de 4,8 kg/t de matéria seca		Com quantidade adicionada de PAA de 5,2 kg/t de matéria seca		Com quantidade adicionada de PAA de 5,5 kg/t de matéria seca	
Poliacrilamida, sem pré-tratamento	83	6	38	10	25	19	17	34
PAA com 1 kg de $FECl_3/m^3$ de lama	16	46	12	46	11	46	10	46
PAA com 1 kg de CC com superfície reactiva $/m^3$ de lama	26	5	22	16	18	26	17	46
PAA com 2 kg de $FECl_3/m^3$ de lama	18	46	14	46	12	46	9	46
PAA com 2 kg de CC com superfície reactiva $/m^3$ de lama	22	46	18	46	17	46	14	46

Os resultados indicam que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em combinação com um floculante polimérico, tal como poliacrilamida, é um sistema de floculação eficaz, em comparação com os sistemas de floculação normalmente utilizados, tal como cloreto de ferro (III) em combinação com poliacrilamida.

### **Exemplo 5**

O exemplo refere-se ao processo de tratar água proveniente de amostras de lama que foram proporcionadas a partir de uma instalação de esgoto municipal. A estas amostras adicionaram-se as seguintes composições em várias quantidades:

(a) uma poliacrilamida catiónica possuindo unidades monoméricas de ácido acrílico catiónico, sendo a poliacrilamida comercializada sob o nome comercial Praestol™ 853 BC,

(b) a poliacrilamida mencionada em (a) em combinação com cloreto de ferro (III). O  $\text{FeCl}_3$  foi proporcionado como uma solução aquosa a 10% em volume

(c) a poliacrilamida mencionada em (a) em combinação com o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva foi preparado como indicado no Exemplo 4.

Cada amostra foi submetida ao Método de Teste de Crivagem acima descrito e determinaram-se o tempo para drenagem do filtrado assim como a limpidez da água que passa através do filtro.

Os resultados estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5: Drenagem de acordo com o Método de Teste de Crivagem

	Tempo de drenagem [s]	Limpidez	Tempo de drenagem [s]	Limpidez	Tempo de drenagem [s]	Limpidez
	Com quantidade adicionada de PAA de 4,8 kg/t de matéria seca		Com quantidade adicionada de PAA de 5,2 kg/t de matéria seca		Com quantidade adicionada de PAA de 5,5 kg/t de matéria seca	
Poliacrilamida, sem pré-tratamento	40	16	25	21	17	26
PAA com 0,5 kg de $FeCl_3/m^3$ de lama	31	20	18	27	16	32
PAA com 0,5 kg de CC com superfície reactiva $/m^3$ de lama	32	18	23	22	20	26
PAA com 2 kg de $FeCl_3/m^3$ de lama	10	46	9	46	8	46
PAA com 2 kg de CC com superfície reactiva $/m^3$ de lama	24	28	19	33	14	46

Os resultados indicam que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em combinação com um floculante polimérico, tal como poliacrilamida, é um sistema de floculação eficaz, em comparação com os sistemas de floculação normalmente utilizados, tal como cloreto de ferro (III) em combinação com poliacrilamida.

### Exemplo 6

O exemplo refere-se ao processo de tratar água proveniente de suspensões de argila. Estas amostras de suspensões de argila

foram tratadas com floculante de cloreto de ferro (III), um carbonato de cálcio com superfície reactiva que foi preparado na presença de um silicato e estabilizado por um dispersante catiónico (abreviado como CC1) e um carbonato de cálcio com superfície reactiva sem dispersante (abreviado como CC2), respectivamente. Em algumas experiências, utilizou-se, adicionalmente, um floculante de poliacrilamida, PAA1 ou PAA2.

Para cada amostra, mediram-se as seguintes propriedades:

- (i) turbidez da solução após sedimentação,
- (ii) o tempo necessário para alcançar o valor de turbidez final,
- (iii) massa, volume e densidade do bolo de filtração.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva CC 1 foi preparado como se segue:

Uma pasta de sólidos elevados de carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Vermont, EUA, é diluída para conseguir uma suspensão de, aproximadamente, 20% em peso de matéria seca. A pasta assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta e simultânea de ácido fosfórico e silicato de sódio a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C. Obtém-se uma pasta de 19% em peso de matéria seca de um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 55 m<sup>2</sup>/g, um d<sub>50</sub> de 1,5 µm, medido por meio do Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

A pasta é, em seguida, drenada a 32% em peso de matéria seca e, subsequentemente, dispersa utilizando um dispersante catiónico.

O carbonato de cálcio natural com superfície reactiva CC2 foi preparado como se segue:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Omey, França, é suspenso para conseguir uma suspensão de, aproximadamente, 20% em peso de matéria seca. A pasta assim formada é, em seguida, tratada por adição lenta de ácido fosfórico a uma temperatura de, aproximadamente, 55 °C. Obtém-se uma pasta de produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 41 m<sup>2</sup>/g de acordo com a norma ISO 92777, um d50 de 1,5 µm, medido por meio do Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

A poliacrilamida PAA1 é um flocculante catiónico, sendo a carga positiva introduzida por unidades derivadas de acrilamida catiónica. O PAA1 está disponível sob a marca registada PRAESTOL® 611.

A poliacrilamida PAA2 é um flocculante aniónico médio, disponível sob a marca registada PRAESTOL® 2540.

Os resultados estão resumidos na Tabela 6.



Tabela 6: Tratamento de suspensões de argila

	Aditivos primário+ secundário	CC1 (kg/t seca)	CC2 (kg/t seca)	FeCl3 (kg/t seca)	PAA1 (kg/t seca)	PAA2 (mL)	Turbidez				Razão de aditivo primário a secundário	Turbidez	Tempo (min:seg)			massa (g)	vol (mL)	Densidade	
							1	2	3	4			150 mL	100 mL	50 mL				
1						0	437	431	419	413		425							
2	CC1	67					24	22,2	22,2	21,7		23							
3	CC1 + PAA1	67			0,008		13,3	12,2	12,2	11,4	8000	12							
4	CC1 + PAA1	67			0,042		7,5	8,71	7,74	7,81	1600	8							
5	PAA1				0,042		157	157	154	150		155							
6	CC1 + PAA1	67			0,042		26,6	23,5	24,2	20,2	1600	24							
7	CC1	67				0,5	12,7	14,9	14,1	13,2	0,042	1600	14						
8	FeCl3			33			93,3	92,1	91,1	94,4		93				58	56	1,04	
9	FeCl3			67								demasiado turbido para medir							
10	CC2 + PAA2		67			0,5	148	146	144	151	0,042	1600	147	0:52	1:45		40	43	0,93
11	CC2		67				350	344	353	347			349	3:24	6:47		58	58	1,00
12	CC2 + PAA1		67		0,042		170	163	165	158	1600	164	0:55	2:13	11:10	50	47	1,06	
13	CC1	67					14,7	12,7	11,8	11,6			13	0:49	2:30		65	62	1,05
14	CC2 + PAA2	67				0,5	16	15,4	14,8	14,4	0,042	1600	15		0:20	3:00	49	46	1,06
15	CC2 + PAA1	33			0,042		28,7	28,4	28,3	27,9	800	28	0:50	2:01		49	48	1,03	
16	CC2 + PAA2	33				0,5	29,8	28,2	28,5	28,4	0,042	800	29	0:13	0:36	4:00	48	45	1,07
17	FeCl3 + PAA1			33	0,042		44	42,7	44,1	42	800	43	0:34	1:36		62	59	1,04	
18	FeCl3 + PAA2			33		0,5	60,9	61,3	59,3	59,4	0,042	800	60	1:15	2:30		62	60	1,03
19	FeCl3 + PAA1			67	0,042						1600	demasiado turbido para medir							
20	FeCl3 + PAA2			67		0,5					0,042	1600	demasiado turbido para medir						

CC1: carbonato de cálcio natural com superfície reactiva que foi preparado na presença de um silicato e disperso com um dispersante catiónico

CC2: carbonato de cálcio natural com superfície reactiva sem dispersante.

O aditivo primário (SRCC de  $\text{FeCl}_3$ ) foi adicionado como kg por  $\text{m}^3$  de pasta (g/L de pastas).

Os sólidos iniciais de argila eram 3%.

A densidade da solução foi considerada como 1 g/mL.

Os resultados da Tabela 6 indicam que a utilização do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva, opcionalmente em combinação com um floculante de poliacrilamida, reduz significativamente a turbidez a elevada taxa de floculação (*i. e.* atingindo rapidamente o valor final de turbidez). Além disso, pode ser obtido um baixo volume de bolo de filtração (*i. e.* compacidade melhorada), reduzindo assim significativamente os custos de eliminação.

### **Exemplo 7**

O exemplo diz respeito ao processo de tratar água proveniente de estrume de vaca. As amostras de estrume de vaca foram tratadas com um floculante de cloreto de ferro (III), um carbonato de cálcio com superfície reactiva que foi preparado na presença de um silicato e estabilizado por um dispersante

catiônico (abreviado como CC1) e um carbonato de cálcio com superfície reactiva sem dispersante (abreviado como CC2), respectivamente. Em algumas experiências, utilizou-se, adicionalmente, um floculante de poliacrilamida, PAA1 ou PAA2.

Para cada amostra, mediram-se as seguintes propriedades:

- (i) teor de sólidos,
- (ii) o tempo necessário para deposição dos sólidos precipitados,
- (iii) massa e volume do bolo de filtração.

Sólidos iniciais do estrume eram 1,79%.

O carbonato de cálcio natural com superfícies reactivas CC1 e CC2 foram preparados como acima descrito no Exemplo 6. Os floculantes de poliacrilamida correspondem aos utilizados no Exemplo 6.

Os resultados estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: Tratamento de estrume

	Estrume (g)	Tipo de Aditivo Primário	Floco Sec.	FeCl3 (kg/t seco)	CC1 (kg/t seco)	CC2 (kg/t seco)	PAA1 (kg/t seco)	PAA2 (kg/t seco)	Razão Aditivo Prim/Sec	sólidos	Volume de Bolo (mL)	Massa de Bolo (g)	Tempos
1	200	Nenhum	n/a								200		Sem depósitos a olho nú
2	200	FeCl3	n/a	56						0,51%	150		50 mL depositados em 13 minutos, 100 em 50 minutos
3	200	n/a	Catiônico				5			0,51%	40,5	40,3	Deposição total em 4,5-5 minutos
4	200	CC1	n/a		111					0,69%	34	33,9	Deposição total em 4,5-5 minutos
5	200	CC1	Catiônico		111		5		22	0,46%	44	43,9	Deposição quase total em 25 s
6	200	CC1	Aniônico		111			5	22	0,53%	37	36,7	Deposição quase total em 2 minutos
7	200	FeCl3	n/a	111						0,60%	162	163,4	Em 15 minutos depositaram-se apenas 20-30 mL
8	200	FeCl3	Catiônico	111			5		22	0,66%	103	103,2	50 mL depositados em 5,5 minutos, 100 em 15 minutos
9	200	FeCl3	Catiônico	56			5		11	0,38%	106	107	100 mL depositados em 1-2 minutos, mas não se alterou depois disso
10	200	FeCl3	Catiônico	28			5		6	0,34%	78	77,7	Depositado ao valor final em cerca de 1 minuto
11	200	CC1	Catiônico		111		5		22	0,38%	54	53,4	Depositado perto do valor total em cerca de 2 min
12	200	CC2	Catiônico			111	5		22	0,41%	53	54,6	Depositado perto do valor total em cerca de 2 min
13	200	CC1	Catiônico		56		5		11	0,49%	55	56,4	Depositado perto do valor total em cerca de 1 min
14	200	CC2	Catiônico			56	5		11	0,47%	40	39,3	Depositado perto do valor total em cerca de 20 s

Os sólidos iniciais do estrume eram 1,79%.

Adicionaram-se 3,6 g de dispersante a 0,5% por cada 200 g de material sólido a 1,79%.

$$0,01 = 3,6 * 0,005 / (200 * 0,0179) = 0,0050 \text{ g/g} = 5 \text{ kg/t}$$

Os resultados indicam que a utilização do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva resulta em floculação eficaz a elevada taxa de deposição. Além disso, pode ser significativamente diminuído o volume do bolo de filtração.

Lisboa, 7 de Dezembro de 2011

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a purificação de água, em que um carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é colocado em contacto com a água a purificar, sendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva o produto de reacção de um carbonato de cálcio natural com um ácido e dióxido de carbono, que se forma *in situ* pelo tratamento com ácido e/ou é externamente fornecido, e sendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva preparado como uma suspensão aquosa possuindo um pH superior a 6,0, medido a 20 °C, e adiciona-se um flocculante polimérico à água a purificar a seguir à adição do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é preparado como uma suspensão aquosa possuindo um pH superior a 6,5, de um modo preferido, superior a 7,0 e, de um modo muito preferido, 7,5, medido a 20 °C.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, em que o carbonato de cálcio natural é seleccionado de um mármore, um calcário, uma calcite, uma dolomite, uma pedra calcária ou suas misturas.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o ácido possui um  $pK_a$ , a 25 °C, de 2,5 ou menos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que o ácido possui um  $pK_a$ , a 25 °C, de 0 ou menos.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o ácido é ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou suas misturas.
7. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que o ácido possui um  $pK_a$ , a 25 °C, de 0 a 2,5.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que o ácido é  $H_2SO_3$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ , ácido oxálico ou suas misturas.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o carbonato de cálcio natural é feito reagir com o ácido e/ou o dióxido de carbono na presença de, pelo menos, um composto seleccionado do grupo consistindo de silicato, sílica, hidróxido de alumínio, aluminato de metal alcalino terroso, óxido de magnésio ou suas misturas.
10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o, pelo menos, um silicato é seleccionado de um silicato de alumínio, um silicato de cálcio ou um silicato de metal alcalino terroso.
11. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possui uma área superficial específica de 5 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, medida utilizando azoto e o método BET de acordo com a ISO 9277.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possui um diâmetro médio de grão de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , medido de acordo com o método de sedimentação.
13. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva possui uma porosidade intra-partícula dentro da gama de 20% em volume a 40% em volume, medida por porosimetria de mercúrio.
14. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva se adiciona à água a purificar na forma de uma suspensão aquosa, opcionalmente estabilizada com um dispersante.
15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é estabilizado com um dispersante catiónico e, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva foi preparado a partir de mármore na presença de, pelo menos, um silicato.
16. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva é suspenso na água a purificar em forma de pó e/ou na forma de grânulos.
17. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, em que a água a purificar é colocada em contacto com o



carbonato de cálcio natural com superfície reactiva por filtração superficial, filtração em profundidade e/ou filtração de aluvião.

18. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o floculante polimérico é aniónico.
19. Processo de acordo uma das reivindicações anteriores, em que o floculante polimérico é cationico.
20. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o floculante polimérico é poliacrilamida.
21. Processo de acordo com a reivindicação 20, em que a poliacrilamida possui um peso molecular médio em peso,  $P_m$ , na gama de 100000 g/mole a 10000000 g/mole.
22. Processo de acordo com a reivindicação 20 ou 21, em que a poliacrilamida possui uma carga total negativa e compreende unidades comonoméricas derivadas de ácido (met)acrílico.
23. Processo de acordo com a reivindicação 20 ou 21, em que a poliacrilamida possui uma carga total positiva e compreende unidades comonoméricas derivadas de aminoalquil(met)acrilatos.
24. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o pH da água a purificar se ajusta a um valor superior a 6,5 antes de ser colocada em contacto com o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva.

25. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que a água a purificar é seleccionada de água residual industrial, água potável, água residual urbana, água residual da indústria cervejeira ou de outras indústrias de bebida, ou água da indústria de papel.
26. Processo de acordo com a reivindicação 25, em que a água a purificar contém impurezas de metais pesados e/ou impurezas orgânicas.
27. Processo de acordo com a reivindicação 25 ou 26, em que a água a purificar contém microrganismos.
28. Processo de acordo com uma das reivindicações 25 a 27, em que a água a purificar contém, pelo menos, um composto seleccionado de compostos policíclicos, colesterol e/ou compostos desreguladores endócrinos.
29. Processo de acordo com a reivindicação 28, em que o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva se utiliza em combinação com carvão activado.
30. Utilização do carbonato de cálcio natural com superfície reactiva em combinação com um flocculante polimérico, como definido numa das reivindicações 1 a 23 para purificação de água.
31. Material compósito obtido pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, compreendendo o carbonato de cálcio natural com superfície reactiva e um flocculante polimérico, como definido numa das

reivindicações 1 a 23 e, pelo menos, uma das impurezas seleccionadas de impurezas de metais pesados, microrganismos, compostos policíclicos, colesterol e compostos desreguladores endócrinos.

32. Material compósito de acordo com a reivindicação 31, compreendendo ainda carvão activado.

Lisboa, 7 de Dezembro de 2011