



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0808554-4 A2



* B R P I 0 8 0 8 5 5 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 19/03/2008

(43) Data da Publicação: 19/08/2014
(RPI 2276)

(51) Int.Cl.:

B01J 20/04

C02F 1/28

C02F 1/56

C02F 103/28

C02F 103/32

(54) Título: PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE
ÁGUA, USO DO CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL
REAGIDO NA SUPERFÍCIE, E, COMPÓSITO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 21/03/2007 EP 07005854.0

(73) Titular(es): Omya Development AG

(72) Inventor(es): Daniel Gantenbein, Joachim Schölkopf, Patrick
A. C. Gane

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008053339 de
19/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/113842de
25/09/2008

“PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE ÁGUA, USO DO CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL REAGIDO NA SUPERFÍCIE, E, COMPÓSITO”

5 A presente invenção refere-se a um processo para a purificação da água e ao uso do carbonato de cálcio reagido na superfície em um tal processo.

Existe uma ampla faixa de técnicas de purificação de água, que podem ser usadas para remover os sólidos finos, os microorganismos e os materiais orgânicos e inorgânicos dissolvidos. A escolha do método irá
10 depender da qualidade da água sendo tratada, do custo do processo de tratamento e dos padrões de qualidade esperados da água processada.

A floculação é amplamente empregada na purificação da água, tal que na água de rejeito industrial ou na água potável. A floculação refere-se a um processo, em que os compostos dissolvidos e/ ou as partículas coloidais
15 são removidos a partir da solução sob a forma de flocos ou “ de um modo floculado”. O termo é também usado para fazer referência ao processo, pelo qual o material em partículas finas é conduzido a se aglomerar sob a forma de flocos. Os flocos podem então flutuar para o topo do líquido, ser sedimentados no fundo do líquido, ou ser prontamente filtrados a partir do
20 líquido.

Os agentes de floculação ou os agentes de coagulação geralmente usados são o sulfato de alumínio ou o cloreto de polialumínio (PAC). O sulfato de alumínio reage com a água, de um modo a formar flocos de hidróxido de alumínio. A coagulação com compostos de alumínio pode
25 deixar um resíduo de alumínio na água final. O alumínio pode ser tóxico para os seres humanos, quando em altas concentrações. Em soluções de cloreto de polialumínio (PAC), os íons de alumínio são formados como polímeros, que consistem de aglomerados de íons ligados em ponte por átomos de oxigênio. O PAC é usado para o tratamento de água potável marrom, que compreende

materiais orgânicos, tais que folhas e/ ou materiais inorgânicos, tais que compostos de ferro e de manganês, que causam a descoloração marrom. No entanto, o PAC, de um modo geral, não é suficiente para remover a totalidade da descoloração marrom a partir da água.

5 O cloreto de ferro (III) é um agente de coagulação comum. Os agentes de coagulação de ferro (III) operam em uma faixa de pH mais ampla do que o sulfato de alumínio, mas não são eficazes no caso de muitas fontes de água. A coagulação com compostos de ferro deixa, de um modo típico, um resíduo de ferro na água final. Isto pode conferir um leve sabor à água, e pode
10 causar manchas marrons em aparelhos de porcelana. Além disso, o cloreto de ferro (III) apresenta riscos de corrosão no sistema de tratamento da água.

Outros adsorventes bem conhecidos para o tratamento da água, baseados em uma elevada área superficial, tais que o carvão ativado ou a bentonita, apresentam a desvantagem geral de que eles são muito difíceis de
15 serem separados após a adsorção da substância a ser removida a partir do meio, devido a seu estado finamente dividido.

Deste modo, considerando as desvantagens dos agentes conhecidos para a purificação da água acima mencionados, constitui um objeto da presente invenção prover um processo de purificação de água
20 aperfeiçoado, que proporciona uma remoção eficiente das impurezas da água.

O objeto acima exposto foi solucionado através de um processo para a purificação da água, em que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície ou uma suspensão aquosa, que compreende o carbonato de cálcio natural reagido na superfície e tendo um pH de mais do que 6,0,
25 medido a 20°C, é adicionado à água a ser purificada, o carbonato de cálcio natural reagido na superfície sendo o produto de reação de um carbonato de cálcio natural com dióxido de carbono e um ou mais ácidos.

O termo “ purificação” deve ser amplamente interpretado e significa qualquer remoção de compostos danosos e/ ou de outros compostos

não tolerados na água.

A água tratada preferivelmente pelo processo da presente invenção inclui água de rejeito industrial, água potável, água de rejeito urbano, água de rejeito a partir de cervejarias ou de outras indústrias de
5 bebida, água de rejeito urbano, água de rejeito a partir de cervejarias ou de outras indústrias de bebida ou água na indústria da papel, pode ser água branca ou água de rejeito, assim como água de rejeito agrícola.

O carbonato de cálcio natural reagido na superfície, como acima definido e adicionalmente abaixo, adsorve, de um modo eficiente, tanto
10 as impurezas orgânicas como as impurezas inorgânicas sobre a sua superfície.

O carbonato de cálcio natural reagido na superfície, a ser usado no processo da presente invenção, é obtido através da reação de um carbonato de cálcio natural com um ácido e com dióxido de carbono.

De um modo preferido, o carbonato de cálcio natural é
15 selecionado a partir do grupo, que compreende mármore, gesso, calcita, dolomita, pedra calcária e misturas dos mesmos. Em uma modalidade preferida, o carbonato de cálcio natural é moído antes do tratamento com ácido e com dióxido de carbono. O estágio de moagem pode ser executado em qualquer dispositivo de moagem convencional, tal que um moinho de
20 moagem, conhecido da pessoa versada na técnica.

O carbonato de cálcio natural reagido na superfície a ser usado no processo da presente invenção é preparado como uma suspensão aquosa tendo um pH medido a 20°C, de mais do que 6,0, de um modo preferido de mais do que 6,5, e de um modo ainda mais preferido de mais do que 7,0, e de
25 um modo ainda mais preferido de mais do que 7,5. Como será discutido abaixo, o carbonato de cálcio natural reagido na superfície pode ser colocado em contato com a água a ser purificada através da adição da referida suspensão aquosa à água. É também possível modificar o pH da suspensão aquosa antes de sua adição à água a ser purificada, por exemplo, através de

diluição com água adicional. De um modo alternativo, a suspensão aquosa pode ser secada e o carbonato de cálcio natural reagido na superfície colocado em contato com a água em forma de pó ou em forma de grânulos. Em outras palavras, o aumento do pH a um valor de mais do que 6,0, subsequentemente ao tratamento com um ácido e dióxido de carbono, é necessário, de um modo a prover o carbonato de cálcio reagido na superfície tendo as propriedades de adsorção benéficas aqui descritas.

Em um processo preferido para a preparação da suspensão aquosa, o carbonato de cálcio natural, seja em forma finamente dividida, tal que por moagem, ou não, é suspenso em água. De um modo preferido, a suspensão possui um conteúdo de carbonato de cálcio natural dentro de uma faixa de 1 %, em peso a 80%, em peso, de um modo mais preferido de 3 % em peso a 60% em peso, e de um modo ainda mais preferido de 5% em peso a 40% em peso, com base no peso da suspensão.

Em um próximo estágio, um ácido é adicionado à suspensão aquosa contendo o carbonato de cálcio neutro. 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 de 0 ou menos, o ácido é selecionado, de um modo preferido, a partir do ácido sulfúrico, do ácido clorídrico, ou de misturas dos mesmos. Se o pK_a a 25°C for de 0 a 2,5, o ácido é selecionado, de um modo preferido, a partir de H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , ácido oxálico ou misturas dos mesmos. O um ou mais ácidos podem ser adicionados à suspensão como uma solução concentrada ou como uma solução mais diluída. De um modo preferido, a razão molar do ácido para o carbonato de cálcio natural é de 0,05 para 4, de um modo mais preferido de 0,1 para 2.

Como uma alternativa, é também possível adicionar o ácido à água, antes que o carbonato de cálcio natural seja suspenso.

Em um próximo estágio, o carbonato de cálcio natural é tratado com o dióxido de carbono. Se um ácido forte, tal que o ácido sulfúrico

ou o ácido clorídrico for usado para o tratamento com ácido do carbonato de cálcio natural, o dióxido de carbono é formado de um modo automático. De um modo alternativo ou adicional, o dióxido de carbono pode ser suprido a partir de uma fonte externa.

5 O tratamento com ácido e o tratamento com dióxido de carbono podem ser executados de um modo simultâneo, o que é o caso quando um ácido forte é usado. É também possível executar o tratamento com ácido primeiro, por exemplo com um meio forte tendo um pK_a em uma faixa de 0 a 2,5, seguido por tratamento com dióxido de carbono, suprido a partir de
10 uma fonte externa.

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

15 Em uma modalidade preferida, o estágio de tratamento com ácido e/ ou o estágio de tratamento com dióxido de carbono são repetidos pelo menos mais uma vez, de um modo mais preferido várias vezes.

Subsequentemente ao tratamento com ácido e ao tratamento com dióxido de carbono, o pH da suspensão aquosa, medido a 20°C, alcança
20 naturalmente um valor de mais do que 6,0, de um modo preferido de mais do que 6,5, e de um modo ainda mais preferido de mais do que 7,0, e de um modo ainda mais preferido de mais do que 7,5, deste modo preparando o carbonato de cálcio natural reagido na superfície como uma suspensão aquosa tendo um pH de mais do que 6,0, de um modo preferido de mais do que 6,5,
25 de um modo mais preferido de mais do que 7,0, e de um modo ainda mais preferido de mais do que 7,5. Se for deixado que a suspensão aquosa alcance o equilíbrio, o pH é então maior do que 7. Um pH de mais do que 6,0 pode ser ajustado sem a adição de uma base, quando a agitação da suspensão aquosa for continuada durante um período de tempo suficiente, de um modo preferido

de 1 hora a 10 horas, de um modo ainda mais preferido de 1 a 5 horas.

De um modo alternativo, antes que seja alcançado o equilíbrio, que ocorre em um pH de mais do que 7, o pH da suspensão aquosa pode ser aumentado a um valor de mais do que 6 através da adição de uma base, subsequente ao tratamento com dióxido de carbono. Qualquer base convencional, tal que hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, pode ser usada.

Com os estágios de processo acima descritos, isto é, o tratamento com ácido, o tratamento com dióxido de carbono, e, de um modo preferido, o ajuste de pH, um carbonato de cálcio natural reagido na superfície é obtido, tendo boas propriedades de adsorção para as impurezas orgânicas, assim como para as inorgânicas, que podem estar presentes na água de rejeito.

Detalhes adicionais sobre a preparação do carbonato de cálcio natural reagido na superfície são expostos na WO 00/ 39222 e na US 2004/ 00200410 A1, em que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é descrito como uma carga para a manufatura de papel, o conteúdo destas referências tendo sido aqui incluído no presente pedido.

Em uma modalidade preferida de preparação do carbonato de cálcio natural reagido na superfície, o carbonato de cálcio natural é reagido com o ácido e/ ou o dióxido de carbono, na presença de pelo menos um composto selecionado a partir do grupo, que consiste de silicato, sílica, hidróxido de alumínio, aluminato alcalino terroso, tal que aluminato de sódio ou de potássio, óxido de magnésio, ou misturas dos mesmos. De um modo preferido, o pelo menos um silicato é selecionado a partir de silicato de alumínio, um silicato de cálcio, um silicato de metal alcalino terroso. Estes componentes podem ser adicionados a uma suspensão aquosa, que compreende o carbonato de cálcio natural, antes da adição do ácido e/ou do dióxido de carbono.

De um modo alternativo, o silicato e/ ou a sílica e/ ou o

hidróxido de alumínio e/ ou o aluminato alcalino terroso e/ou o(s) componente(s) de óxido de magnésio pode(m) ser adicionado(s) à suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural, enquanto que a reação de carbonato de cálcio natural com um ácido e dióxido de carbono já foi iniciada. Outros
5 detalhes sobre a preparação do carbonato de cálcio natural reagido na superfície na presença de pelo menos um silicato e/ ou sílica e/ ou hidróxido de alumínio e/ ou componente (s) de aluminato alcalino terroso são expostos na WO 2004/ 083316, cujo conteúdo é incluído, a título referencial, no presente pedido.

10 O carbonato de cálcio natural reagido na superfície pode ser mantido em suspensão, de um modo opcional adicionalmente estabilizado por um dispersante. Os dispersantes convencionais, conhecidos daquele versado na técnica, podem ser usados. Um dispersante preferido é o ácido poliacrílico.

De um modo alternativo, a suspensão aquosa acima descrita
15 pode ser secada, deste modo sendo obtido o carbonato de cálcio natural reagido na superfície sob a forma de grânulos ou de um pó.

Em uma modalidade preferida, o carbonato de cálcio natural reagido na superfície possui uma área superficial específica de a partir de 5 m²/ g a 200 m²/ g, de um modo mais preferido de 20 m²/ g a 80 m²/ g, e de um
20 modo ainda mais preferido de 30 m²/ g a 60 m²/ g, medida usando nitrogênio e o método BET de acordo com a ISO 99277.

Além disso, é preferido que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície possua um diâmetro de grão médio de a partir de 0,1 a 50 µm, de um modo mais preferido de 0, 5 a 25 µm; e de um modo ainda
25 mais preferido de 1 a 10 µm, medido de acordo com o método de sedimentação. O método de sedimentação é uma análise do comportamento de sedimentação em um campo gravimétrico. A medição é efetuada com um Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. O método e o instrumento são conhecidos daquele versado na técnica e são usados, de um

modo geral, para determinar o tamanho do grão de cargas e de pigmentos. A medição é executada em uma solução aquosa de 0,1 %, em peso, de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. As amostras foram dispersadas usando um agitador de alta velocidade e supersônico.

5 Em uma modalidade preferida, o carbonato de cálcio natural reagido na superfície possui uma área superficial específica dentro de uma faixa de 15 a 200 m^2/g e um diâmetro de grão médio dentro da faixa de 0,1 a 50 μm . De um modo mais preferido, a área superficial específica está dentro da faixa de 20 a 80 m^2/g e o diâmetro do grão médio está dentro da faixa de 0,5 a 25 μm . De um modo ainda mais preferido, a área superficial específica está dentro de uma faixa de 30 a 60 m^2/g e o diâmetro de grão médio está dentro de uma faixa de 0,7 a 7 μm .

15 No processo da presente invenção, o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é levado ao contato com a água a ser purificada, por exemplo a água industrial, água potável, água de rejeito urbano, água de rejeito de cervejarias ou de outras indústrias de bebida ou água na indústria de papel, seja ela branca ou água de rejeito, assim como água de rejeito agrícola, através de qualquer meio convencional conhecido pela pessoa versada na técnica.

20 O carbonato de cálcio natural reagido na superfície pode ser adicionado como uma suspensão aquosa, por exemplo, a suspensão acima descrita. De um modo alternativo, ele pode ser adicionado em forma sólida, por exemplo, sob a forma de grânulos ou de um pó, ou sob a forma de uma torta. Dentro do contexto da presente invenção, é também possível prover
25 uma fase imóvel, que compreende o carbonato de cálcio natural reagido na superfície, a água a ser purificada correndo através da referida fase imóvel, por exemplo sob a forma de uma torta ou de uma camada, compreendendo o carbonato de cálcio natural reagido na superfície, a água sendo purificada correndo através da referida fase imóvel. Isto será discutido em maiores

detalhes abaixo.

Em uma modalidade preferida, o pH da água a ser tratada é ajustado a um valor de mais do que 6,0, de um modo preferido de mais do que 6,5, e de um modo ainda mais preferido de mais do que 7,0, antes da adição do carbonato de cálcio natural reagido na superfície.

O carbonato de cálcio natural reagido na superfície preferível é suspenso no meio aquoso, por exemplo, por meios de agitação. A quantidade de carbonato de cálcio natural reagido na superfície depende do tipo de água a ser tratada, assim como do tipo e da quantidade de impurezas. De um modo preferido, uma quantidade de 10 ppm – 1%, em peso, de um modo preferido de 100 ppm – 0,5 % em peso, de um modo mais preferido de 400 ppm – 2000 ppm de carbonato de cálcio natural reagido na superfície, com base no peso da água a ser tratada, são adicionados.

A água pode conter impurezas orgânicas, por exemplo, resultantes a partir de rejeito humano, materiais orgânicos, solo, tensoativos, assim como de impurezas orgânicas, em particular de impurezas de metal pesado, tais que os compostos contendo ferro ou manganês. Os componente danosos, que podem ser removidos a partir da água com o processo da presente invenção, também incluem microorganismos, tais que bactérias, fungos, ácaros, ou protistas.

Outras substâncias danosas, tais que os compostos policíclicos, colesterol, ou compostos de ruptura endócrina (EDCs), tais que, por exemplo, hormônios endógenos, tais que 17 β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3) testosterona ou diidro testosterona; fito e mico hormônios, tais que β -sitosterol, genisteína, daidzeína ou zeraleona; drogas, tais que 17 α -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES), e substâncias químicas industriais, tais que 4-nonil fenol (NP), 4-terc-octil fenol (OP), bisfenol A (BPA), tributilestanho (TBT), metil mercúrio, ftalatos, PAK ou PCB.

Além disso, os agentes de contraste iodados para a análise de raio X, por exemplo, ioxitalamato, fluoroquinolonas, tais que ciporofoxacina e antibióticos, tais que macrolídeos e sulfonamidas, podem ser removidos pelo processo da presente invenção.

5 Foi também verificado que o carbonato de cálcio reagido na superfície absorve, de um modo eficiente, o pó de carvão ativado isoladamente, assim como o pó de carvão ativado que já possui substâncias adsorvidas. Como acima descrito, o carvão ativado é um adsorvente potente bem conhecido tendo, no entanto, a desvantagem de que a adsorção, com
10 frequência, não é muito rápida e que a sua remoção a partir do meio a ser tratado é muito difícil, devido à sua fina divisão no meio.

Os compósitos resultantes, no entanto, compreendem carbonato de cálcio reagido na superfície, carvão ativado, e, opcionalmente, outras substâncias, tais que impurezas, adsorvidas na superfície de carbono,
15 que podem ser facilmente purificadas a partir da água a ser purificada.

O uso de carbonato de cálcio reagido na superfície com carvão ativado, por um lado provê uma adsorção muito eficiente de impurezas, tais que as substâncias acima mencionadas, pelas excelentes propriedades de adsorção de ambos os adsorventes e, por outro lado, aperfeiçoa
20 adicionalmente a capacidade de remoção do carvão ativado pela formação de compostos com os mesmos, também no caso em que ele já possua substâncias, por exemplo as substâncias acima mencionadas como impurezas, adsorvidas sobre as suas superfícies, resultando em uma remoção aperfeiçoada adicional das impurezas devido a interação sinérgica entre o
25 carbonato de cálcio reagido na superfície e o carvão ativado, os compostos resultantes sendo facilmente separáveis a partir do meio aquoso.

A este respeito, é em especial preferido que o carvão ativado seja adicionado ao meio aquoso antes da adição do carbonato de cálcio natural reagido na superfície. Nesta modalidade, as substâncias são, de um modo

essencial, primeiramente adsorvidas ao carvão ativado e o composto resultante é, de um modo essencial, subsequentemente adsorvido pelo carbonato de cálcio reagido na superfície, provendo uma capacidade de remoção aperfeiçoada do carvão ativado, e das impurezas ligadas a este, respectivamente.

Qualquer carvão ativado conhecido na técnica pode ser usado no processo da presente invenção. Exemplos de carvões ativados, úteis na presente invenção estão disponíveis, por exemplo, de Fluka, tais que o artigo N° 05112 (p. a para gc; tamanho de grão de 0,3 a 0,5 mm; densidade de massa 410 kg/ m³), de Aldrich, tais que o artigo número 484156 (pó esférico vítreo, tamanho de grão 10- 40 µm), de Sigma –Aldrich, tal que o artigo N° 242276 (Darco® G- 60, pó, tamanho de partícula malha 100); de Riedel- de - Haen (artigo N° 18002, puro, granulado), ou Lurgi Hydrafin CC 8 x 30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Alemanha) ou o carvão ativado disponível de Fluka (artigo N° 05112).

Por exemplo, as partículas de carvão ativado podem ter um tamanho de grão de 0,1 µm a 5 mm, de um modo preferido de 10 µm a 2 mm, de 0,1 mm a 0,5 mm, por exemplo, de 0,3 mm.

De um modo preferido, a razão, em peso, do carbonato de cálcio natural reagido na superfície para o carvão ativado é de 1:1 a 100:1, de um modo mais preferido de 5:1 a 80:1, e em especial de 10:1 a 70:1 ou de 20:1 a 50:1, por exemplo de 30:1 ou 40:1.

De um modo opcional, os aditivos podem ser adicionados à amostra de água a ser tratada. Estes podem incluir agentes para o ajuste do pH e agentes de floculação convencionais, tais que cloreto de polialumínio, cloreto de ferro ou sulfato de alumínio.

Em uma modalidade preferida, um carbonato de cálcio natural, que não foi reagido na superfície como acima descrito, é igualmente adicionado.

Após a adsorção ter sido completada, o composto resultante pode ser separado a partir da amostra de água através de meios de separação convencionais, conhecidos daqueles versados a técnica, tais que sedimentação e filtração.

5 Em uma abordagem alternativa, o líquido a ser purificado é passado, de um modo preferido, através de um filtro permeável, que compreende o carbonato de cálcio natural reagido na superfície e sendo capaz de reter, através de exclusão de tamanho, as impurezas da superfície do filtro à medida em que o líquido é passado através do mesmo, por gravidade e/ou
10 sob vácuo e/ ou sob pressão. Este processo é denominado de “filtração superficial”.

 Em uma outra técnica preferida, conhecida como filtração em profundidade, um auxiliar de filtração, que compreende um número de passagens tortuosas de diâmetro e configuração variáveis, retém as impurezas
15 através de forças elétricas e/ ou moleculares, que adsorvem as impurezas sobre o carbonato de cálcio natural reagido na superfície, que está presente no interior das referidas passagens, e/ ou exclusão de tamanho, retendo as partículas de impureza, se elas forem muito grandes para que possam atravessar a espessura de camada do filtro total.

20 As técnicas de filtração em profundidade e de filtração superficial podem, de um modo adicional, ser combinadas pela localização da camada de filtração em profundidade sobre o filtro superficial; esta configuração apresenta a vantagem de que aquelas partículas, que poderiam de um outro modo bloquear os poros do filtro superficial, são retidas na
25 camada de filtração em profundidade.

 Uma opção para introduzir uma camada de filtração em profundidade sobre o filtro superficial é a de suspender o auxiliar de floculação no líquido a ser filtrado, permitindo com que este auxiliar seja subsequentemente decantado, de um modo tal que ele possa flocular o todo ou

parte das impurezas, à medida que elas são depositadas sobre um filtro superficial, deste modo formando a camada de filtração em profundidade. Este é conhecido como um sistema de filtração de aluvião. De um modo opcional, uma camada inicial do material de filtração em profundidade pode ser previamente revestido sobre o filtro superficial, antes que seja iniciada a filtração de aluvião.

As figuras, exemplos e testes que se seguem irão ilustrar a presente invenção, mas não têm a intenção de limitá-la, de modo algum.

Descrição das figuras:

A Figura 1 mostra o comportamento de adsorção de 17α -etinilestradiol em SRCC para diferentes períodos de tempo de equilíbrio.

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção para a adsorção de 17α -etinilestradiol em SRCC, carvão ativado e dióxido de manganês, em termos da quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente.

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção para a adsorção de 17α -etinilestradiol em SRCC, carvão ativado e dióxido de manganês em termos da quantidade adsorvida por área superficial de adsorvente,

A Figura 4 mostra a redução de turvação pela adsorção de carvão ativado por SRCC,

A Figura 5 mostra uma imagem de SEM de carvão ativado,

A Figura 6 mostra uma imagem de SEM de carvão ativado e de SRCC.

A Figura 7 mostra uma ampliação da Figura 6.

EXEMPLOS:

O tipo e a quantidade de impurezas, que estão presentes nas amostras de água, antes e após o tratamento de acordo com o processo da presente invenção, foram determinados usando uma instrumentação Optima 3200 XL ICP – OES de Perkin- Elmer. As amostras foram diretamente analisadas, seguindo-se ao tratamento com SRCC.

Exemplo 1

No exemplo 1, é determinada a capacidade de adsorção do carbonato de cálcio natural tratado superficialmente com relação a diferentes metais pesados.

5 500 g de uma solução de metal pesado, contendo 5 ppm de cada um de cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, e chumbo, foram agitados durante 15 minutos com 3% (p/p %) de carbonato de cálcio natural reagido na superfície. A solução foi deixada durante 24 horas em um pH de 11,5 e a fase líquida superior foi analisada com cromatografia iônica
10 (Cromatógrafo Iônico Dionex DX 120).

O carbonato de cálcio natural reagido na superfície foi preparado como se segue:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido, originário de Omey, França, foi suspenso de um modo a que fosse alcançada uma
15 suspensão de aproximadamente 16%, em peso, de matéria seca. A suspensão assim formada é então tratada através da adição lenta de ácido fosfórico em uma temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para prover um produto caracterizado por uma área específica BET de 35 m²/g, de acordo com o padrão ISO 892777, e um número de diâmetro médio aproximado de
20 10 micrômetros, estimado a partir de imagens de microscópio eletrônico de varredura, obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VPe.

Tabela 1: Tratamento de solução iônica de metal pesado com carbonato de cálcio reagido na superfície

	Quantidade de cádmio (ppm)	Quantidade de cromo (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 o tratamento	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1
Sedimento obtido após o tratamento	2,6	2,5	3,2	2,1	3,7	2,6

É óbvio que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície capaz de reduzir o conteúdo de cádmio, cromo, cobre, mercúrio e chumbo de um modo muito eficiente. A partir dos 5 ppm originalmente dissolvidos, menos do que 0,1 ppm foram recuperados na amostra tratada. Para o níquel, 90% da quantidade de partida de 5ppm foram absorvidos e, deste modo, removidos a partir da solução.

Exemplo 2

No Exemplo 2, a capacidade de adsorção do carbonato de cálcio natural reagido na superfície com relação a microorganismos é determinada.

Uma suspensão de levedura de 100 ppm foi usada com uma contagem de germes de $6 \cdot 10^5$ cfu/ cm³. Em um primeiro experimento, a suspensão de levedura foi filtrada através de um papel de filtro de fita azul. Em um segundo experimento, a suspensão foi filtrada através de uma camada constituída pelo carbonato de cálcio natural reagido na superfície, a camada tendo um diâmetro de 90 mm e uma espessura de 30 mm.

Os carbonatos de cálcio naturais reagidos superficialmente foram preparados como se segue:

Duas amostras foram testadas e forneceram os mesmos resultados dentro de 0,5%.

Primeiro carbonato de cálcio natural reagido na superfície:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido, originário de Omey, França, foi suspenso de um modo a que fosse alcançada uma suspensão de aproximadamente 16%, em peso, de matéria seca. A suspensão assim formada é então tratada pela adição lenta de ácido fosfórico em uma temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para que fosse produzido um produto caracterizado por uma área superficial BET de 35 m²/g, de acordo com o padrão ISO 92777, e um número de diâmetro médio aproximado de 10 micrômetros, estimado a partir de imagens de microscópio eletrônico de

varredura, usando um microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VPe.

Segundo carbonato de cálcio natural reagido na superfície:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário de Molde, Noruega, foi suspenso, de um modo a que fosse alcançada uma suspensão de aproximadamente 16%, em peso, de matéria seca. A suspensão assim formada é então tratada pela adição lenta de um ácido fosfórico em uma temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para que fosse provido um produto caracterizado por uma área superficial específica BET de 50 m²/g, de acordo com o padrão ISO 92777, e um número de diâmetro médio aproximado de 20 micrômetros, estimado a partir de imagens de microscópio eletrônico de varredura, obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VPe.

Os resultados são apresentados na Tabela 2.

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

	Contagem de germes da suspensão (cfu/ml)
Suspensão não- tratada	6* 10 ⁵
Suspensão após a filtração através de papel de filtro	6* 10 ⁵
Suspensão através de filtração através da Camada de filtro produzida a partir de carbonato de cálcio reagido na superfície	7*10 ³

Os resultados indicam que o uso do carbonato de cálcio natural reagido na superfície reduziu a contagem de germes em um fator de 100.

Exemplo 3

No Exemplo 3, a água do rio foi submetida a um método de purificação da presente invenção. 100 ppm de carbonato de cálcio natural não reagido e 4 ppm de cloreto de alumínio foram suspensos em uma amostra de água de rio. Após dois minutos, os sólidos floculados foram filtrados e o filtrado foi analisado quanto a seu conteúdo de ferro e manganês.

O carbonato de cálcio natural reagido na superfície usado no Exemplo 3 foi preparado como se segue:

Um carbonato de cálcio natural finamente dividido originário

de Vermon, U. S. A, contendo 800 ppm de óxido de magnésio e 2500 ppm de dispersante poliacrilato aniônico por equivalente de grama seco de carbonato de cálcio, foi suspenso de um modo a alcançar uma suspensão de aproximadamente 16%, em peso, de carbonato de cálcio. A suspensão assim formada é então tratada pela adição lenta de ácido fosfórico em uma temperatura de aproximadamente 55°C, suficiente para prover um produto caracterizada por uma área superficial específica BET de 68 m²/ g de acordo com o padrão ISO 92777, e um d₅₀ de 10 micrômetros, medido por meio do Sedigraph™ 5100 de Micromeritics™.

Os resultados estão sumariados na Tabela 3.

Tabela 3: Tratamento de água de rio com carbonato de cálcio reagido na superfície

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

Os resultados indicam claramente que o tratamento com o carbonato de cálcio natural reagido na superfície reduz, de um modo significativo, as quantidades de íons de metal pesado, tais que o ferro e o manganês.

Exemplo 4

Foi preparada uma suspensão de aproximadamente 25%, em peso, com base no peso seco do carbonato de cálcio natural finamente dividido, originário de Omey, França. A suspensão formada deste modo foi tratada pela adição lenta de ácido fosfórico em uma temperatura de aproximadamente 55°C.

A suspensão resultante possuía uma área superficial específica BET de 60 m²/ g, de acordo com o padrão ISI 92777, e um d₅₀ de cerca de 7 µm, medido por meio do Sedigraph™ 5100, de Micromeritics™.

1. Adsorção de 17α-etinilestradiol

17α-etinilestradiol (EE2) (> 98% puro) foi usado, o qual foi

suprido por Sigma Aldrich (Bornem, Bélgica) (artigo N° E4876).

a) *Preparação da mistura de teste*

Um experimento padrão foi desenvolvido usando o procedimento que se segue:

5 0,4 g de uma suspensão de SRCC tendo um conteúdo de sólidos de 25%, em peso, foram adicionados a 7 ml de uma solução de 17 α -etinilestradiol tendo diferentes concentrações de 50, 100, 200, 500 e 100 μ g/l, e agitadas durante 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 24 horas a 25°C.

10 **b) *Determinação da concentração de equilíbrio na adsorção de 17 α -etinilestradiol sobre a superfície de carbonato de cálcio reagido na superfície***

Para a determinação da concentração de 17 α -etinilestradiol com relação à adsorção sobre a superfície de SRCC, a concentração inicial e a concentração final após a adição de SRCC foi medida em certas
15 concentrações e períodos de tempo de tratamento (agitação). Pode ser observado a partir da figura 1 que a adsorção de 17 α -etinilestradiol sobre a superfície de SRCC foi muito rápida e que não foi observada alteração após 30 minutos para qualquer concentração, o que indica que o equilíbrio de adsorção é alcançado após 30 minutos, independentemente da concentração.

20 A concentração foi determinada através do método bem conhecido de HPLC (Coluna: Gemini 5 μ m C18 /ODS C18; Eluente A: Água (45%); Eluente B: Acetonitrila 55%; Tipo de Eluente: Isocrático; Fluxo: 1 ml/minuto; Temp. 25°C; Detecção: Absorção UV-Vis @ 205 nm).

25 **c) *Determinação de isotermas de adsorção de 17 α -etinilestradiol para vários adsorventes***

De um modo a determinar a eficiência de adsorção de 17 α -etinilestradiol, foram determinadas as isotermas de adsorção.

Após o período de tempo de equilíbrio, o SRCC é separado a partir da fase líquida através de sedimentação, filtração ou centrifugação. A

concentração na fase líquida superior é determinada pelo método de HPLC acima descrito, resultando na concentração de equilíbrio. A fase sólida inferior é isolada pela decantação da fase de sobrenadante. O SRCC é dissolvido em uma certa quantidade de ácido clorídrico e a concentração é medida com o método acima mencionado, resultando na quantidade adsorvida por quantidade de SRCC.

Com base nas descobertas acima, um período de tempo de equilíbrio de 1 hora foi usado para a determinação da isoterma de adsorção de 17 α -etinilestradiol com relação ao SRCC.

Além disso, foi determinada a isoterma de adsorção para o carvão ativado, que age como o adsorvente. Os dados para o carvão ativado foram medidos após 16 horas. O carvão ativado usado foi Lurgi Hydrafin CC 8 x 30 comercialmente disponível (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Alemanha). Ele possui um tamanho de grão de 0,5 a 2,5 mm e uma densidade de $480 \pm 50 \text{ kg/m}^3$.

A partir da Figura 2, pode ser observado que, em termos da quantidade adsorvida de 17 α -etinilestradiol por quantidade de adsorvente em ng/g, o carvão ativado é superior em adsorção de 17 α -etinilestradiol.

No entanto, em termos da quantidade adsorvida de 17 α -etinilestradiol por área superficial de adsorvente, tal como ilustrado na figura 3, pode ser observado que SRCC apresenta o mesmo nível de eficiência em adsorção de 17 α -etinilestradiol, que é notadamente mais alto do que aquele do carvão ativado.

Estas descobertas demonstram que menos carvão ativado em termos de quantidade em peso pode ser requerido para a adsorção de 17 α -etinilestradiol, mas que SRCC é mais eficaz em termos de sua área superficial, isto é, embora ele possua uma área superficial específica mais baixa, é adsorvido mais estrogênio por área superficial.

Além disso, foi verificado que o uso de SRCC junto com o

carvão ativado, apresenta um efeito sinérgico inesperado.

2. Adsorção do carvão ativado

5 Como mencionado na descrição, o carvão ativado não pode ser facilmente separado a partir da água. No entanto, o carbonato de cálcio reagido na superfície é capaz de clarificar uma suspensão de carvão ativado puramente simplificando a separação do carvão ativo.

10 O carvão ativado, que está comercialmente disponível de Fluka (artigo N° 05112 (p.a. para gc; tamanho de grão de 0,3 a 0,5 mm; densidade de massa 410 kg/ m³) e o SRCC foram submetidos ao tratamento que se segue:

0,02 g de carvão ativado foram adicionados a 30 g de água. Então, 0,2 g de SRCC foram adicionados, e a mistura resultante foi agitada durante 2 minutos. A mistura foi deixada sedimentar. Subsequentemente, a fase superior foi separada através de decantação.

15 A partir da Figura 4, pode ser observado que a turvação da fase líquida superior poderia ser significativamente reduzida. A turvação do carvão ativado puro estava constantemente acima de 1000 NTU, que é o valor máximo que pode ser medido com este dispositivo (um Hach 2100 Iso Turbidimeter).

20 Os compósitos resultantes podem ser facilmente separados, por exemplo, através de filtração.

A Figura 5 mostra uma imagem de SEM de carvão ativado.

A Figura 6 mostra uma imagem de SEM de carvão ativado e o SRCC. A Figura 7 mostra uma ampliação da Figura 6.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a purificação de água, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície ou uma suspensão aquosa, que compreende o carbonato de cálcio natural reagido na superfície e tendo um pH de mais do que 6,0, medido a 20°C, é adicionado à água a ser purificada, em que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é o produto de reação de um carbonato de cálcio natural, dióxido de carbono e de um ou mais ácidos.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é preparado como uma suspensão aquosa tendo um pH de mais do que 6,5, de um modo preferido de mais do que 7,0 e de um modo mais preferido de 7,5, medido a 20°C.

3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural é selecionado a partir do grupo, que compreende mármore, calcita, gesso, dolomita, pedra calcária e misturas dos mesmos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o ácido possui um pK_a a 25°C de 2,5 ou menos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que os ácidos são selecionados a partir do grupo, que compreende o ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, hidrossulfato, ácido fosfórico, ácido oxálico, e misturas dos mesmos.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural é reagido com o ácido e/ ou o dióxido de carbono, na presença de pelo menos um silicato e/ ou sílica, hidróxido de alumínio, aluminato de metal alcalino terroso, óxido de magnésio, ou misturas dos mesmos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um silicato é selecionado a partir de um silicato de alumínio, um silicato de cálcio, ou um silicato de metal alcalino.

5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície possui uma área superficial específica de a partir de 5 m²/g a 200 m²/g, de um modo preferido de 20 m²/ g a 80 m²/ g, medida usando nitrogênio e o método BET de acordo com a ISO 92777.

10 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície possui um diâmetro de grão médio d₅₀ de a partir de 0,1 a 50 µm, de um modo preferido de 1 a 10 µm, medido de acordo com o método de sedimentação.

15 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a suspensão aquosa, que compreende o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é estabilizada com um ou mais dispersantes.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é usado em forma de pó e/ou sob a forma de grânulos.

25 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o carbonato de cálcio natural reagido na superfície é adicionado em uma quantidade de 10 ppm - 1 %, em peso, de um modo preferido de 100 ppm – 0, 5% em peso, de um modo mais preferido de 400 ppm – 2000 ppm, com base no peso da água a ser tratada.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o pH da água a ser purificada é ajustado para um valor de > 6,5, de um modo preferido de > 6,5 e de um modo ainda mais preferido de > 7, antes de ser colocado em contato com o

carbonato de cálcio natural reagido na superfície.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água a ser purificada é selecionada a partir do grupo, que compreende água de rejeito industrial, água potável, água de rejeito urbano, água de rejeito a partir de cervejarias ou de outras indústrias de bebida, água na indústria de papel e água de rejeito agrícola.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água a ser purificada contém impurezas de metal pesado.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água a ser purificada contém microorganismos como impurezas.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água a ser purificada contém impurezas de EDC, que são selecionadas a partir do grupo que compreende hormônios endógenos, tais que 17 β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), testosterona ou diidro testosterona; fito e mico hormônios, tais que β -sitosterol, genisteína, daidzeína ou zeraleona; drogas, tais que 17 α -etinilestradiol (EE2), mestranol (ME), dietilestilbestrol (DES), e substâncias químicas industriais, tais que 4-nonil fenol (NP), 4-terc-octilfenol (OP), bisfenol A (BPA), tributilestanho (TBT), metil mercúrio, ftalatos, PAK ou PCB.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água a ser purificada contém impurezas de carvão ativado.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as impurezas de carvão ativado possuem impurezas adicionais adsorvidas sobre a sua superfície.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água a ser purificada é colocada em contato com o carbonato de cálcio natural reagido na superfície através de filtração superficial, filtração em profundidade e/ ou filtração de aluvião.

5 21. Uso do carbonato de cálcio natural reagido na superfície, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de ser para a purificação da água.

10 22. Compósito, caracterizado pelo fato de compreender carbonato de cálcio natural reagido na superfície, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 20 e as impurezas removidas a partir de água.

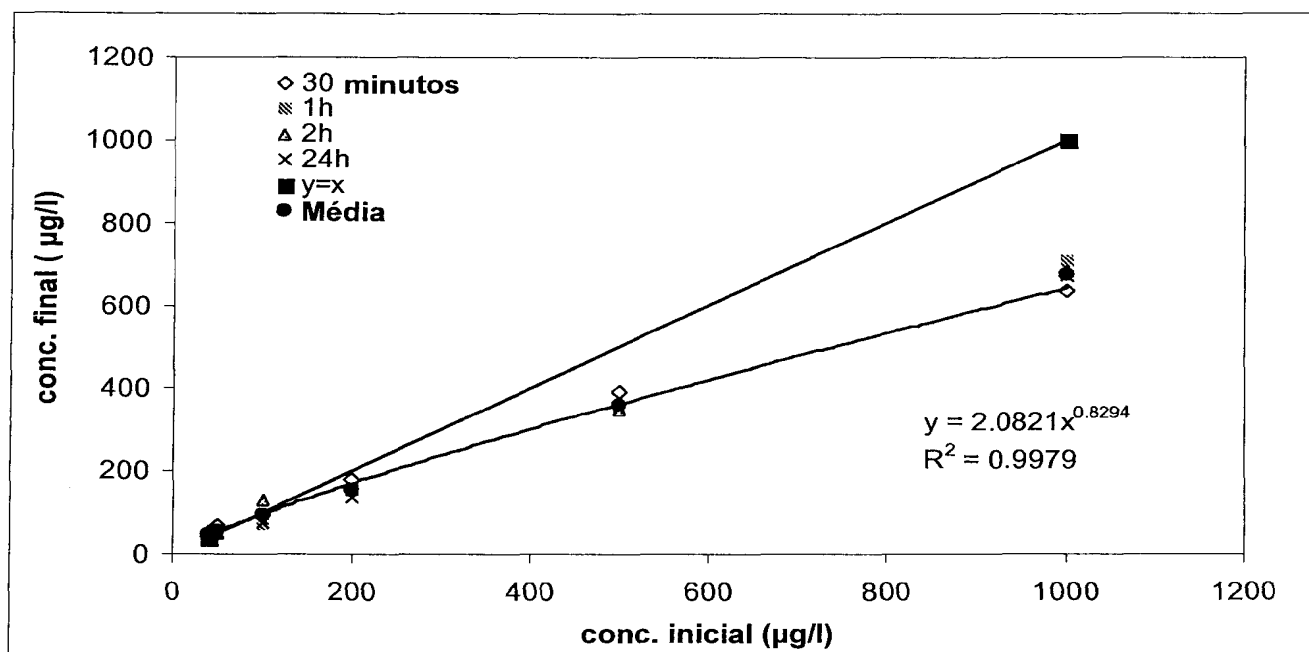
Figura 1

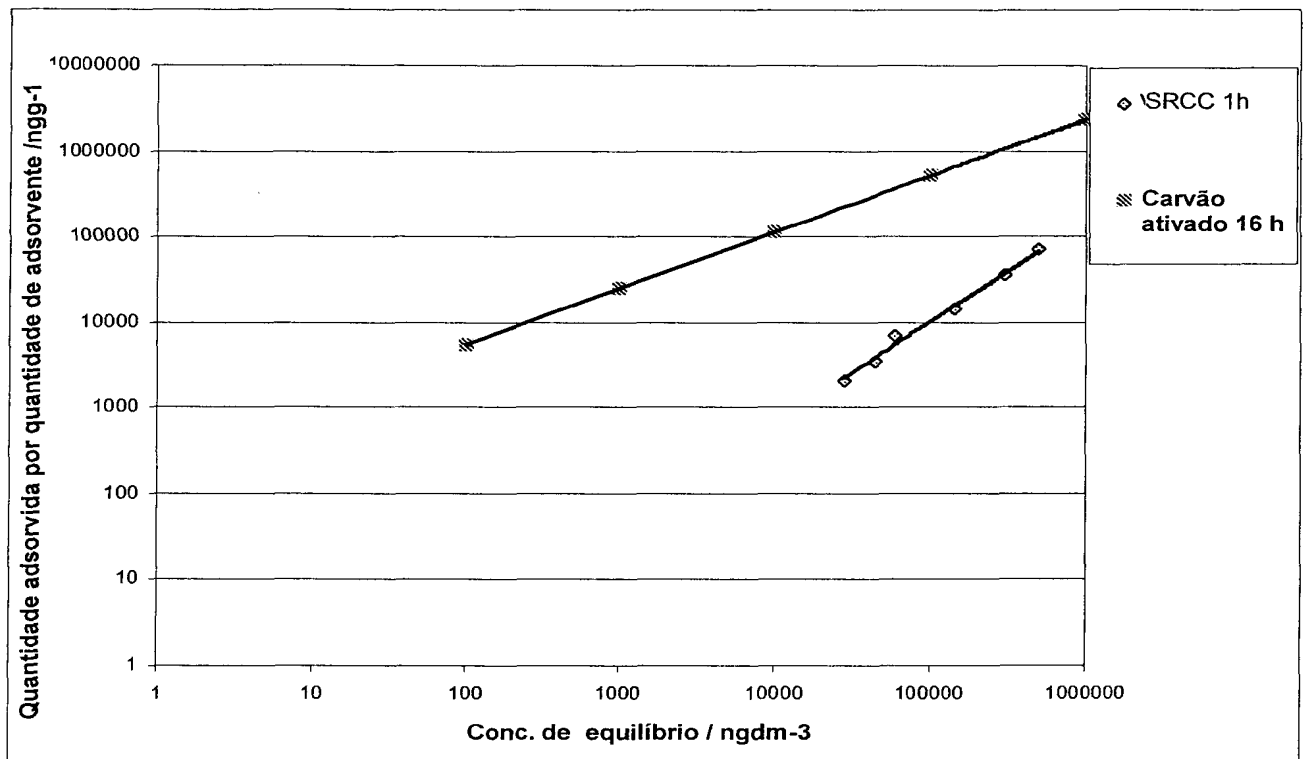
Figura 2

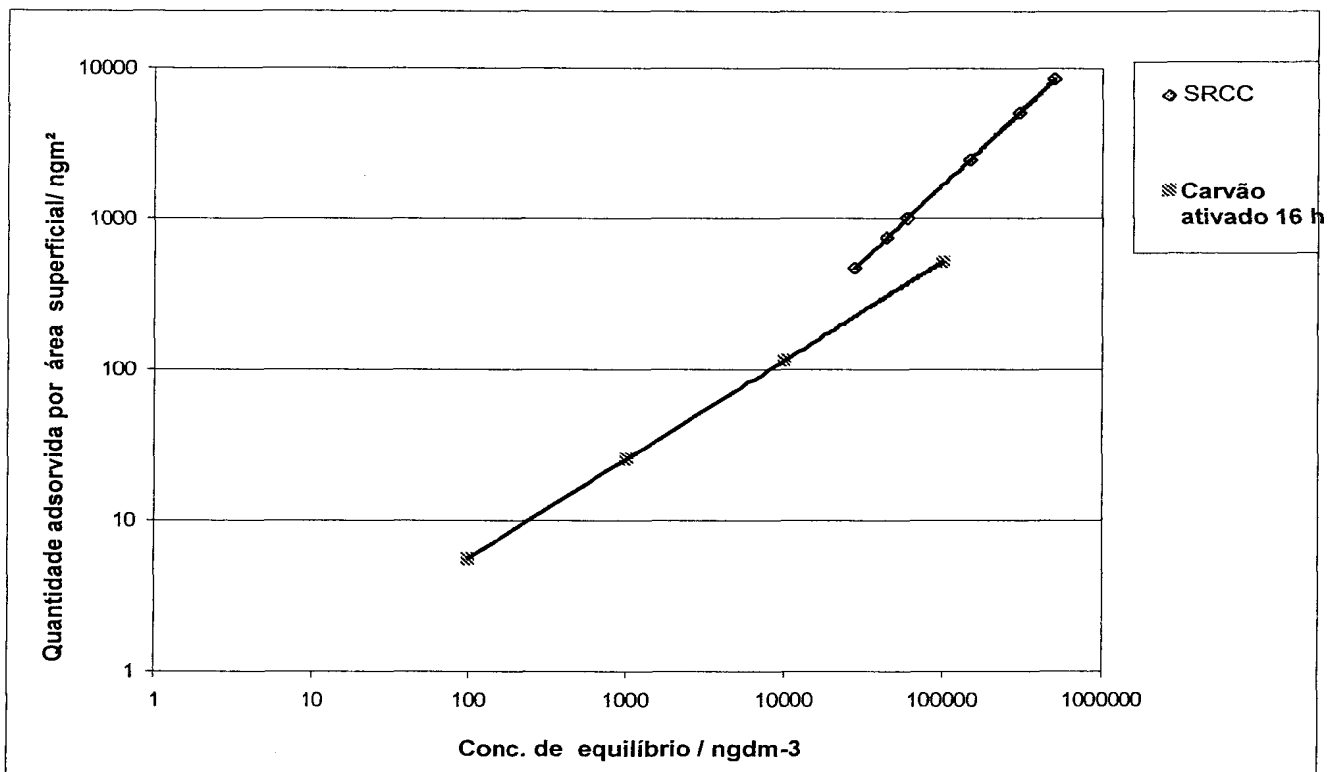
Figura 3

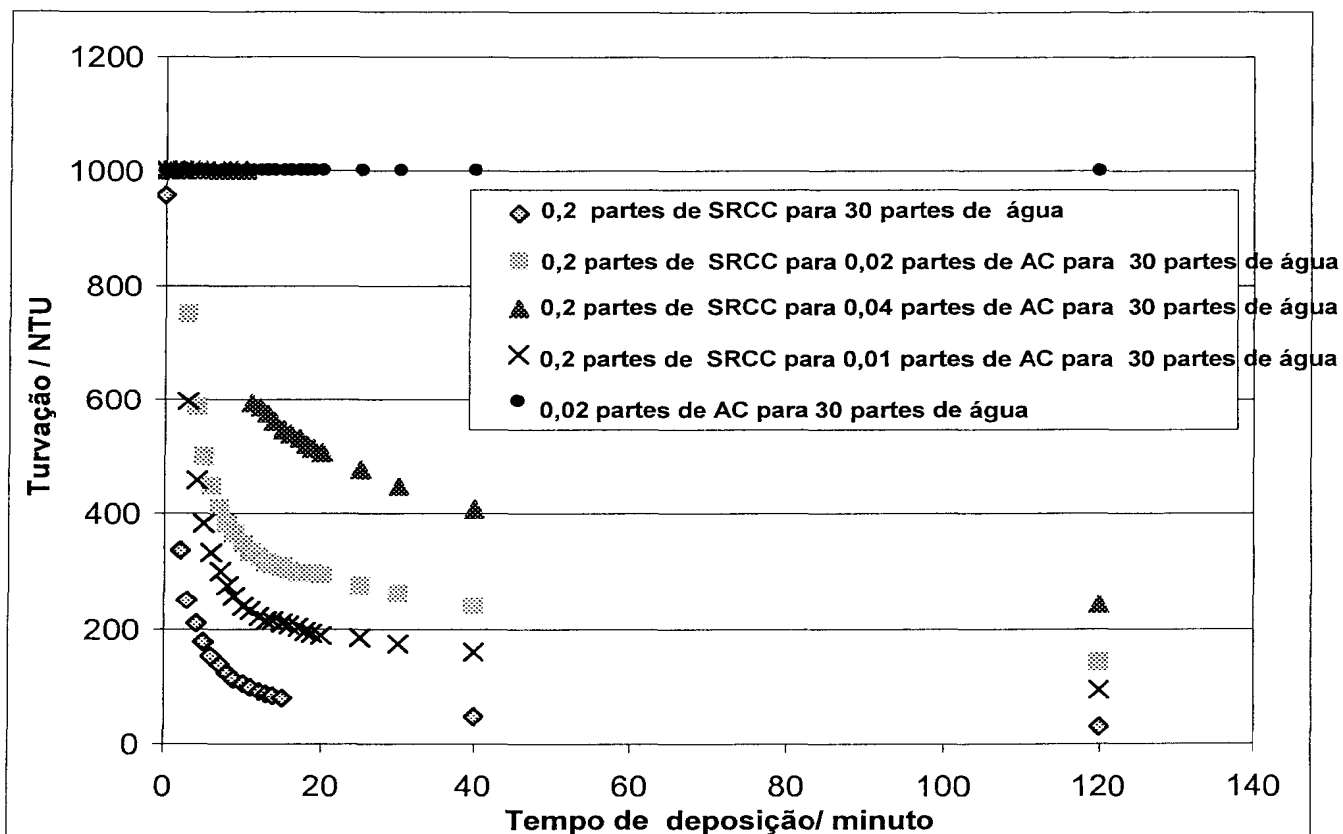
Figura 4

Figura 5

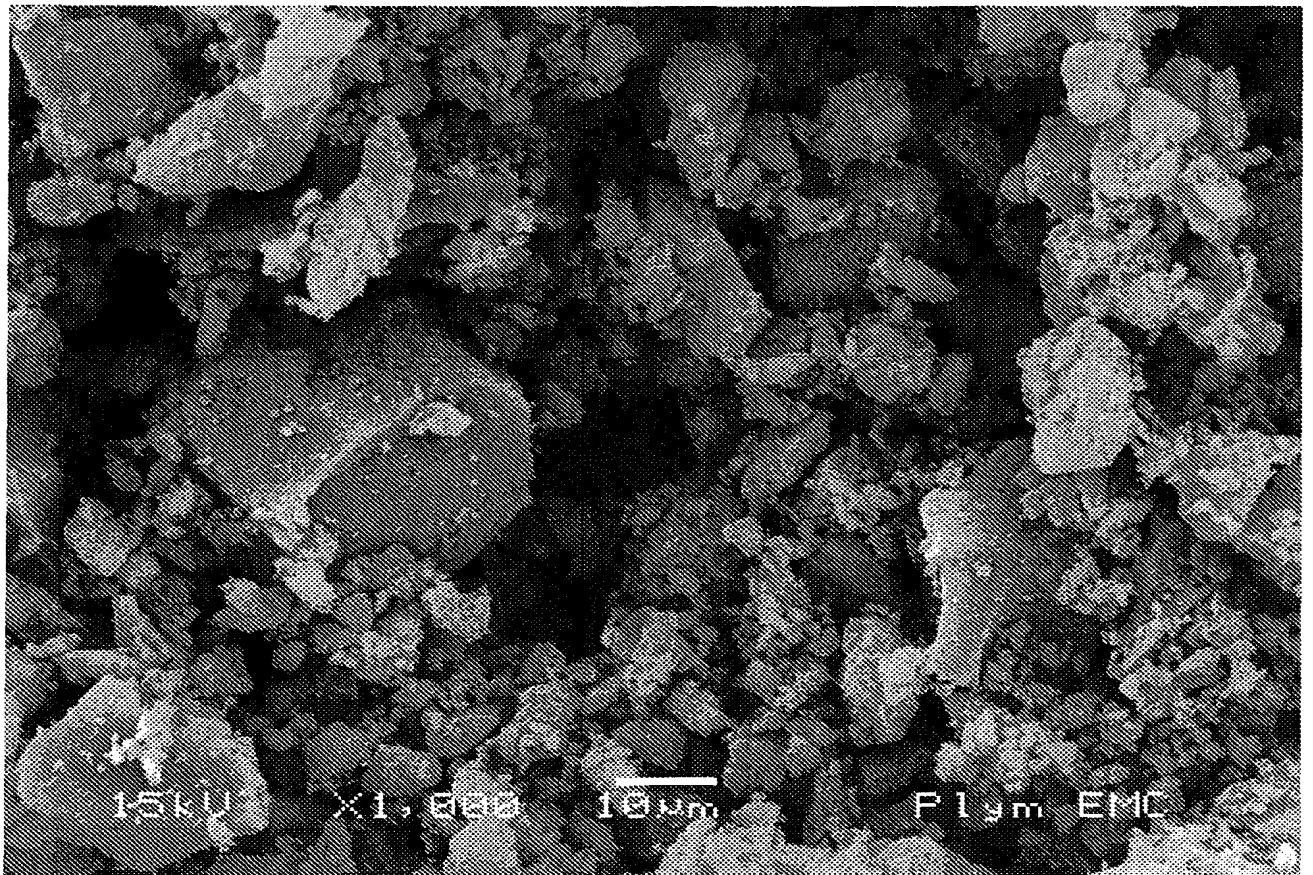


Figura 6

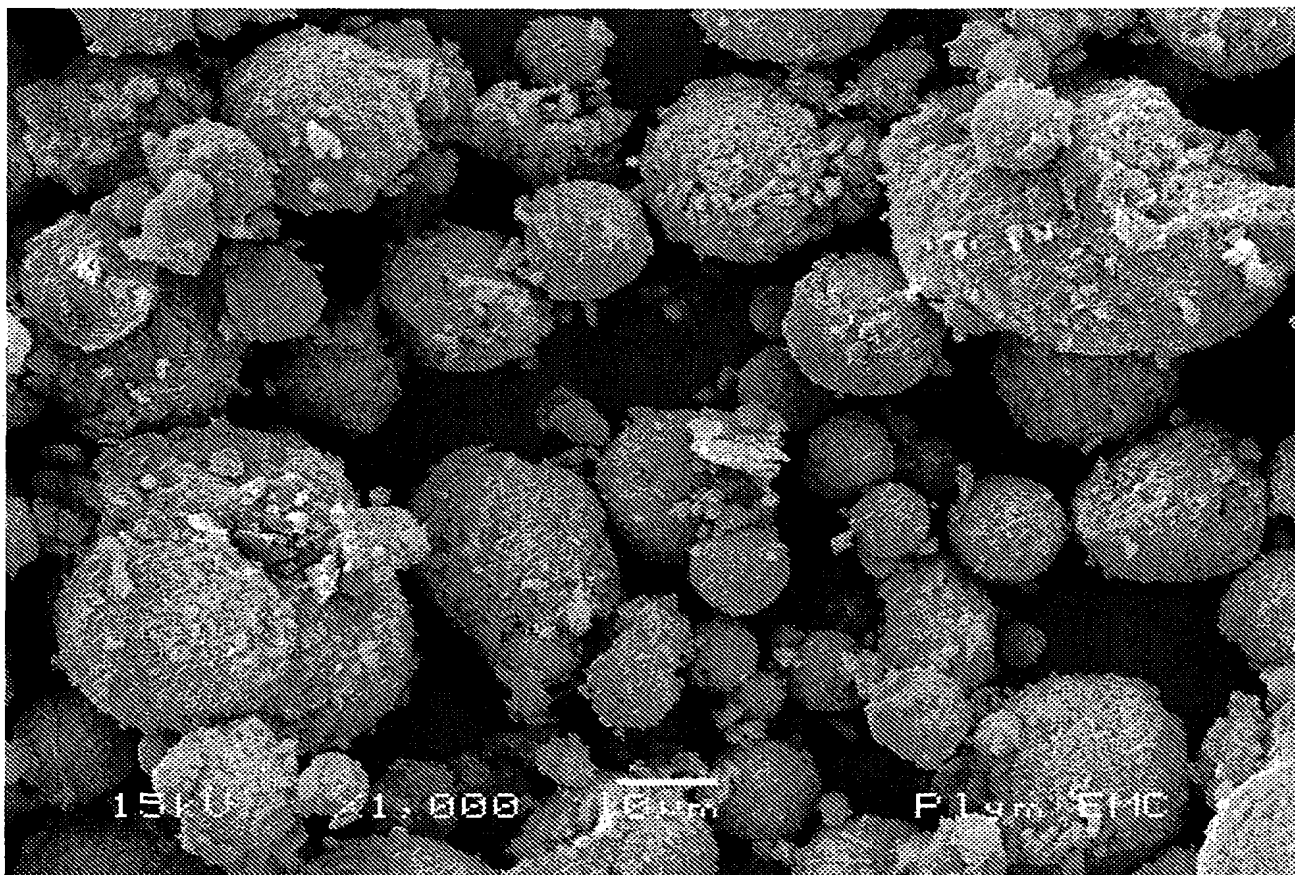
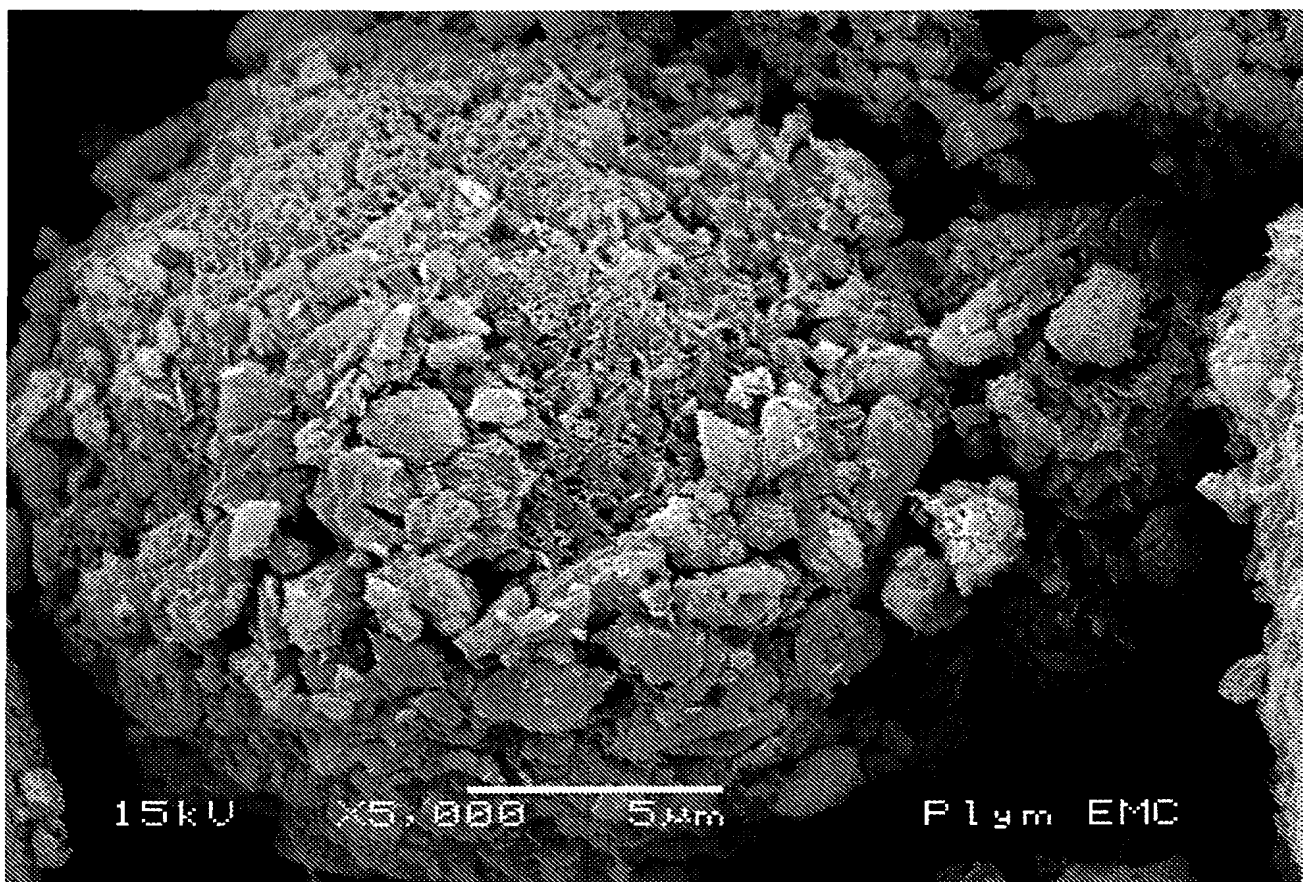


Figura 7

RESUMO

“PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE ÁGUA, USO DO CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL REAGIDO NA SUPERFÍCIE, E, COMPÓSITO”

5 A presente invenção refere-se a um processo para a purificação de água pela adição de carbonato de cálcio natural reagido na superfície ou de uma suspensão aquosa compreendendo carbonato de cálcio reagido na superfície e tendo um pH de mais do que 6,0 medido a 20°C, ao meio, em que o carbonato de cálcio reagido na superfície é um produto de reação de
10 carbonato de cálcio natural com dióxido de carbono e um ou mais ácidos e o uso do carbonato de cálcio natural reagido na superfície para este processo.