

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

(22) Data de pedido: 2009.06.15	(73) Titular(es): OMYA DEVELOPMENT AG BASLERSTRASSE 42 4665 OFTRINGEN CH
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2010.12.22	(72) Inventor(es): PATRICK ARTHUR CHARLES GANE CH DANIEL E. GERARD CH
(45) Data e BPI da concessão: 2012.02.15 099/2012	(74) Mandatário: ELSA MARIA MARTINS BARREIROS AMARAL CANHÃO RUA DO PATROCÍNIO 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA PREPARAR UM CARBONATO DE CÁLCIO FEITO REAGIR EM SUPERFÍCIE UTILIZANDO UM ÁCIDO FRACO**

(57) Resumo:

O PRESENTE PEDIDO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CARBONATO DE CÁLCIO FEITO REAGIR EM SUPERFÍCIE NUM AMBIENTE AQUOSO. O PROCESSO DE ACORDO COM A PRESENTE INVENÇÃO VISA EVITAR A UTILIZAÇÃO OBRIGATÓRIA DE ÁCIDOS MÉDIO-FORTES A FORTES. UM OUTRO ASPECTO DA PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE CARBONATO DE CÁLCIO FEITO REAGIR EM SUPERFÍCIE QUE É OBTENÍVEL PELO PROCESSO DA INVENÇÃO.

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UM CARBONATO DE CÁLCIO FEITO REAGIR EM SUPERFÍCIE UTILIZANDO UM ÁCIDO FRACO"

O presente pedido refere-se a um processo para a preparação de um carbonato de cálcio feito reagir em superfície num ambiente aquoso. O processo de acordo com a presente invenção visa evitar a utilização obrigatória de ácidos médio-fortes a fortes. Um outro aspecto da presente invenção refere-se a uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio feito reagir em superfície que é obtenível pelo processo da invenção.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA PREPARAR UM CARBONATO DE CÁLCIO FEITO REAGIR EM SUPERFÍCIE UTILIZANDO UM ÁCIDO FRACO"

A presente invenção refere-se ao campo técnico dos produtos de carbonato de cálcio feitos reagir em superfície, baseados em carbonato de cálcio natural moído (GNCC).

Na prática, o carbonato de cálcio é utilizado em grandes quantidades nas indústrias do papel, tinta, borracha e plásticos para várias finalidades, tais como revestimentos, enchimentos, diluentes e pigmentos para produzir papel, assim como vernizes e tintas aquosas e no tratamento de água e, nomeadamente, como um meio para remover materiais inorgânicos, tais como metais pesados e/ou resíduos farmacêuticos, tais como compostos policíclicos, colesterol e/ou compostos perturbadores endócrinos (EDC).

Na década passada, foi desenvolvida uma nova classe de derivados de carbonato de cálcio designados como "carbonato de cálcio feito reagir em superfície" e proporciona várias propriedades vantajosas na aplicação.

Um "carbonato de cálcio feito reagir em superfície" é um material compreendendo carbonato de cálcio e um sal de cálcio não carbonato insolúvel, pelo menos parcialmente cristalino, estendendo-se a partir da superfície de, pelo menos, parte do carbonato de cálcio. Os iões de cálcio que formam o referido sal

de cálcio não carbonato, pelo menos parcialmente cristalino, originam significativamente do material de carbonato de cálcio inicial que também serve para formar o núcleo de carbonato de cálcio feito reagir em superfície.

Foram propostos na técnica, vários métodos para a preparação desses produtos de carbonato de cálcio feitos reagir em superfície.

O documento US 6666953 B1 refere-se a um pigmento, enchimento ou mineral contendo um carbonato de cálcio natural, tratado com um ou mais proporcionadores de iões H_3O^+ tendo um pKa inferior a 2,5 e CO_2 gasoso, permitindo uma redução no peso do papel para uma área superficial constante, sem perda de propriedades físicas quando o mesmo é utilizado como um pigmento ou enchimento de revestimento para o referido papel.

O documento WO 2005/121257 A2 variante divulga um método para produzir um pigmento mineral seco caracterizado por este conter um produto formado *in situ* pela reacção múltipla de um carbonato de cálcio com um ácido médio-forte a forte e com CO_2 gasoso formado *in situ* e/ou a partir de uma fonte externa, juntamente com, pelo menos, um composto de fórmula R-X.

Do mesmo modo, o documento WO 2004/083316 A1 refere-se a pigmentos minerais contendo um produto formado *in situ* pela reacção dupla e/ou múltipla entre um carbonato de cálcio e o produto ou produtos de reacção do referido carbonato com um ou mais dadores de iões H_3O^+ moderadamente fortes a fortes e o produto ou produtos de reacção do referido carbonato com CO_2 gasoso formado *in situ* e/ou proveniente de uma fonte externa e, pelo menos, um silicato de alumínio e/ou, pelo menos, uma sílica

sintética e/ou, pelo menos, um silicato de cálcio e/ou, pelo menos, um silicato de um sal monovalente, tais como silicato de sódio e/ou silicato de potássio e/ou silicato de lítio, de um modo preferido, tal como silicato de sódio e/ou, pelo menos, um hidróxido de alumínio e/ou, pelo menos, um aluminato de sódio e/ou potássio, utilizados em aplicações de produção de papel, tais como enchimento de massa e/ou revestimento de papel.

As tecnologias acima são de interesse particular para o especialista na técnica dado que estas proporcionam um meio para estruturar a superfície e aumentar significativamente a área superficial específica do material inicial de GNCC pela deposição controlada de um sal de cálcio, pelo menos parcialmente, cristalino sobre esta e de forma a que a fonte de cálcio para este material depositado seja o próprio mineral de GNCC.

No entanto, cada um envolve a utilização de ácidos médio-fortes a fortes caracterizados por um pK_a inferior a 2,5 quando medido a 20 °C. Muitos dos ácidos listados como ácidos médio-fortes a fortes úteis são ácidos minerais e os ácidos preferidos incluem nomeadamente o ácido fosfórico.

Em primeiro lugar, o especialista na técnica está constantemente interessado em novos processos para preparar materiais de carbonato de cálcio feitos reagir em superfície utilizando adutos alternativos, dado que a disponibilidade e preço de um determinado aduto estão sujeitos a alterações ao longo do tempo, incluindo mudanças inesperadas que o especialista na técnica deve prever.

Em segundo lugar, no que respeita aos limites da exposição ocupacional estabelecidos por uma cooperação entre o *International Programme on Chemical Safety* e a Comissão Europeia e nomeadamente de acordo com o *International Chemical Safety Card* (ICSC) do ácido fosfórico publicado pelo *International Occupational Safety and Health Information Centre* (CIS), este ácido está associado com um valor limite de limiar muito baixo (TLV) correspondente a menos de 1 ppm como uma média ponderada de tempo (TWA). Isto implica que devem ser tomadas precauções particulares e frequentemente onerosas quando utilizando este ácido, nomeadamente à escala industrial. O especialista na técnica está, além disso, consciente do risco que as regulamentações que abrangem essa substância de TLV baixo se tornem mais restritas com o tempo, tornando potencialmente a sua utilização impraticável.

Confrontado com o acima, a Requerente desenvolveu surpreendentemente um processo para preparar um carbonato de cálcio feito reagir em superfície tendo um potencial de desenvolvimento da área superficial específica comparável ao do carbonato de cálcio feito reagir em superfície preparado de acordo com o documento US 6666953 B1, mas evitando a utilização obrigatória de ácidos médio-fortes a fortes, tal como o ácido fosfórico.

Este processo da invenção consiste numa selecção particular, inesperada de adutos, doseados de acordo com uma ordem específica de passos.

Nomeadamente, este processo para a preparação de um carbonato de cálcio feito reagir em superfície num ambiente aquoso compreende os seguintes passos:

a) proporcionar, pelo menos, um carbonato de cálcio natural moído (GNCC);

b) proporcionar, pelo menos, um ácido solúvel em água;

c) proporcionar CO₂ gasoso;

d) fazer contactar o referido GNCC do passo a) com o referido ácido do passo b) e com o referido CO₂ do passo c);

caracterizado por:

(i) o(s) referido(s) ácido(s) do passo b) tendo cada, um pK_a superior a 2,5 e inferior ou igual a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do seu primeiro hidrogénio disponível e um anião correspondente formado aquando da perda deste primeiro hidrogénio disponível capaz de formar sais de cálcio solúveis em água;

(ii) após fazer contactar o(s) referido(s) ácido(s) com o referido GNCC, é adicionalmente proporcionado, pelo menos, um sal solúvel em água, que no caso de um sal contendo hidrogénio tem um pK_a superior a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do primeiro hidrogénio disponível e o anião do sal do qual é capaz de formar sais de cálcio insolúveis em água.

Quando a técnica anterior faz referência a fazer contactar carbonato de cálcio com um ácido fraco, tem em perspectiva um objectivo totalmente diferente e de acordo com processos que diferem fundamentalmente do processo da presente invenção.

Nomeadamente, os documentos US 5584923, US 5647902, US 5711799, WO 97/08247 A1 e WO 98/20079 A1, respectivamente, descrevem carbonatos de cálcio que são tornados resistentes a ácido para permitir a sua utilização como um material de enchimento na produção de papel neutro a fracamente ácido e um processo para produzir esses carbonatos de cálcio resistentes a ácido. A Requerente irá indicar que a resistência a ácidos está totalmente em contradição com o objectivo da presente invenção, em que o processo utiliza ácido para actuar e libertar os iões de cálcio do GNCC, que após isso são utilizados no desenvolvimento de área superficial.

O documento US 5043017 refere-se, do mesmo modo, a carbonato de cálcio estabilizado para ácidos por adição de um agente quelante de cálcio e de uma base conjugada, tal como hexametafosfato de sódio, seguida por adição de um ácido, que pode ser um ácido fraco. Este documento refere-se não apenas, como acima, ao objectivo de formar carbonato de cálcio resistente a ácido, mas além disso salienta a importância de proporcionar o agente quelante de cálcio ou a base conjugada ao carbonato de cálcio antes do ácido fraco.

O documento WO 99/02608 A1 descreve um método para produzir uma suspensão com teor elevado em sólidos de um carbonato de cálcio precipitado resistente a ácido, em que uma suspensão lívida é tratada com um aditivo químico, tal como aluminato de sódio, de forma a proporcionar resistência a ácidos ao carbonato de cálcio.

Para abrangência completa, a Requerente gostaria de referir o pedido a patente Europeia não publicada que tem o número de

pedido 07123077.5, que se refere a um processo para preparar um carbonato de cálcio feito reagir em superfície baseado em PCC.

A técnica anterior parece ser, deste modo, omissa sobre métodos económicos para a preparação de materiais de carbonato de cálcio feitos reagir em superfície com área superficial elevada baseados em GNCC, evitando simultaneamente a utilização de ácidos médio-fortes a fortes tendo um pK_a inferior a 2,5 como medido a 20 °C, tal como ácido fosfórico.

A presente invenção visa proporcionar um tal processo para a preparação de carbonato de cálcio feito reagir em superfície como descrito no presente Pedido e definido nas reivindicações.

Consequentemente, um objectivo do presente pedido é um processo para a preparação de um carbonato de cálcio feito reagir em superfície num ambiente aquoso compreendendo os seguintes passos:

- a) proporcionar, pelo menos, um carbonato de cálcio natural moído (GNCC);
- b) proporcionar, pelo menos, um ácido solúvel em água;
- c) proporcionar CO₂ gasoso;
- d) fazer contactar o referido GNCC do passo a) com o referido ácido do passo b) e com o referido CO₂ do passo c);

caracterizado por:

- (i) o(s) referido(s) ácido(s) do passo b) tendo cada, um pK_a superior a 2,5 e inferior ou igual a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do seu primeiro hidrogénio disponível e um anião correspondente formado aquando da perda deste primeiro hidrogénio disponível capaz de formar sais de cálcio solúveis em água;
- (ii) após fazer contactar o(s) referido(s) ácido(s) com o referido GNCC, é adicionalmente proporcionado, pelo menos, um sal solúvel em água, que no caso de um sal contendo hidrogénio tem um pK_a superior a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do primeiro hidrogénio disponível e o anião do sal do qual é capaz de formar sais de cálcio insolúveis em água.

“Carbonato de cálcio natural moído” (GNCC) no significado da presente invenção é um carbonato de cálcio obtido a partir de fontes naturais, mármore, gesso ou pedra calcária e processado através de um tratamento, tais como moagem, com ou sem auxiliares de moagem, peneiramento e/ou fraccionamento húmido e/ou seco, por exemplo com um ciclone.

Para o objectivo do presente pedido, materiais “insolúveis em água” são definidos como materiais que, quando misturados com água desionizada e filtrados num filtro que tem um tamanho de poro de 0,2 μm a 20 °C para recuperar o filtrado líquido, proporcionam menos ou igual a 0,1 g de material sólido recuperado após evaporação a 95 a 100 °C de 100 g do referido filtrado líquido. Materiais “solúveis em água” são definidos como materiais que originam a recuperação de mais 0,1 g de

material sólido recuperado após evaporação de 95 a 100 °C de 100 g do referido filtrado líquido.

Um “ácido” no significado da presente invenção é definido como um ácido de Bronsted-Lowry ou seja, este é um proporcionador de iões H_3O^+ . Um “sal ácido” é definido como um sal contendo hidrogénio que é parcialmente neutralizado por um elemento electropositivo para além do hidrogénio. Um “sal” é definido como um composto iónico electricamente neutro formado por aniões e catiões.

Para o objectivo do presente pedido, pK_a é o símbolo que representa a constante de dissociação ácida associada a um determinado hidrogénio ionizável num determinado ácido e é indicador do grau de dissociação natural deste hidrogénio a partir deste ácido em equilíbrio em água a uma determinada temperatura. Esses valores de pK_a podem ser encontrados em livros de texto de referência, tal como Harris, D. C. *“Quantitative Chemical Analysis: 3ª Edição”*, 1991, W. H. Freeman & Co. (USA), ISBN 0-7167-2170-8.

De acordo com a presente invenção, um “carbonato de cálcio feito reagir em superfície” é um material compreendendo carbonato de cálcio e um sal de cálcio insolúvel, pelo menos parcialmente cristalino, de um ou mais aniões do referido sal solúvel em água sob (ii) acima. Numa forma de realização preferida, o sal de cálcio insolúvel estende-se a partir da superfície de, pelo menos, parte do carbonato de cálcio. Os iões de cálcio que formam o referido sal de cálcio, pelo menos parcialmente cristalino, do referido anião originam significativamente a partir do material de carbonato de cálcio

inicial. Esses sais podem incluir aniões OH⁻ e/ou água de cristalização.

Formas de realização preferidas relativas ao passo a)

No passo a) do processo da presente invenção, é proporcionado, pelo menos, um carbonato de cálcio natural moído (GNCC).

De um modo preferido, o referido GNCC é seleccionado do grupo consistindo em mármore, gesso, calcite, dolomite, pedra calcária e suas misturas.

Numa forma de realização preferida, o referido GNCC do passo a) tem um diâmetro mediano ponderado de 0,01 a 10 µm e, de um modo mais preferido, de 0,5 a 2 µm, como medido de acordo com o método de medição proporcionado na secção de Exemplos aqui abaixo.

Numa outra forma de realização preferida, o GNCC é proporcionado na forma de uma suspensão aquosa de GNCC.

Nesta forma de realização preferida, a referida suspensão tem um pH inferior a 11 e, de um modo mais preferido, inferior a 10,5, como medido de acordo com o método de medição descrito na secção de exemplos aqui abaixo.

De um modo preferido, a suspensão de carbonato de cálcio aquosa tem um teor em sólidos superior a ou igual a 10% em peso e, de um modo mais preferido, entre 10% em peso e 80% em peso, baseado no peso da suspensão. A requerente referirá que no caso

de teor em sólidos muito elevado, é um requisito ter água suficiente para as reacções durante e subsequentemente à etapa d) ocorrerem. De um modo mais preferido, a suspensão de carbonato de cálcio aquosa tem um teor em sólidos na gama de 16% em peso a 60% em peso e, de um modo ainda mais preferido, na gama de 16% em peso a 40% em peso, baseado no peso da suspensão.

A suspensão pode ser além disso estabilizada por adição de dispersantes. Podem ser utilizados dispersantes convencionais conhecidos do especialista na técnica. O dispersante pode ser aniónico, catiónico ou não iónico. O ácido poliacrílico é um dispersante preferido.

Formas de realização preferidas relativas ao passo b)

O passo b) do processo da presente invenção refere-se ao fornecimento de, pelo menos, um ácido solúvel em água. Cada um do(s) referido(s) ácido(s) tem um pK_a superior a 2,5 e inferior ou igual a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do seu primeiro hidrogénio disponível e um anião correspondente formado aquando da perda deste primeiro hidrogénio disponível capaz de formar sais de cálcio solúveis em água.

Numa forma de realização preferida, o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água têm um pK_a entre 2,6 e 5.

Numa forma de realização mais preferida, o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água é(são) seleccionado(s) do grupo consistindo em ácido acético, ácido fórmico, ácido propanóico e suas misturas. Numa forma de realização ainda mais preferida, o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água é(são)

seleccionado(s) do grupo consistindo em ácido acético, ácido fórmico e suas misturas. Numa forma de realização muito preferida, o referido ácido solúvel em água é o ácido acético.

O(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água do passo b) é(são), de um modo preferido, doseado(s) numa quantidade total correspondendo a, pelo menos, $1,5 \times 10^{-4}$ mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a), de um modo mais preferido, numa quantidade total correspondendo a 2×10^{-4} a 12×10^{-4} mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a) e, de um modo muito preferido, de 3×10^{-4} a 10×10^{-4} mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a).

Se o sal solúvel em água feito contactar com o referido GNCC compreender um ou mais átomos de hidrogénio, o ácido solúvel em água do passo b) pode ser doseado numa quantidade menor tendo em consideração os átomos de hidrogénio em moles equivalentes do sal - calculado assumindo a dissociação completa do ião de hidrogénio, independente do pKa real associado com os átomos de hidrogénio do sal. Nesse caso o ácido solúvel em água irá ser doseado numa quantidade de forma a que as moles equivalentes totais de átomos de hidrogénio, baseadas no ácido solúvel em água e no sal contendo hidrogénio, corresponde a, pelo menos, $1,5 \times 10^{-4}$ mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a), de um modo mais preferido, numa quantidade total corresponde de 2×10^{-4} a 12×10^{-4} mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a) e, de um modo muito preferido, de 3×10^{-4} a 10×10^{-4} mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a).

Alternativamente, o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água do passo b) são, de um modo preferido, doseado(s) numa quantidade total correspondendo a 5 a 40% em peso de ácido puro equivalente baseado no peso seco de GNCC proporcionado no passo a), de um modo mais preferido, numa quantidade total correspondendo a 10 a 30% em peso de ácido puro equivalente baseado no peso seco de GNCC proporcionado no passo a) e, de um modo muito preferido, numa quantidade total correspondendo a 15 a 25% em peso de ácido puro equivalente baseado no peso seco de GNCC proporcionado no passo a).

O(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água do passo b) são, de um modo preferido, proporcionado(s) na forma de uma solução aquosa tendo uma concentração de ácido, determinada como o peso equivalente de ácido puro no peso da solução total, correspondendo a 25 a 75% e, de um modo mais preferido, de 40 a 60%.

Formas de realização preferidas relativas ao passo c)

De acordo com o passo c) do processo da presente invenção, é proporcionado CO₂ gasoso.

O dióxido de carbono necessário pode ser formado *in situ* a partir do carbonato como resultado de fazer contactar o ácido com GNCC. Alternativa ou adicionalmente, o dióxido de carbono pode ser proporcionado a partir de uma fonte externa.

De um modo preferido, a concentração de dióxido de carbono gasoso na suspensão aquosa ao longo da reacção é, em termos de volume, tal que a razão (volume de suspensão):(volume de CO₂

gasoso) seja de 1:0,05 a 1:20, de um modo ainda mais preferido, de 1:0,05 a 1:5.

Formas de realização preferidas relativas à etapa d)

O passo d) do processo da presente invenção refere-se a fazer contactar o referido GNCC do passo a) com o referido ácido do passo b) e com o referido CO₂ do passo c).

É preferido que o(s) referido(s) ácido(s) seja(m) adicionado(s), em um ou mais passos, ao referido GNCC.

No caso em que o referido GNCC é adicionado ao(s) referido(s) ácido(s), é necessário prosseguir adicionando uma fracção do referido GNCC a uma fracção do(s) referido(s) ácido(s) e repetir este processo adicional até que todo o referido GNCC tenha sido feito contactar com todos o(s) referido(s) ácido(s).

Podem ser realizados simultaneamente tratamento ácido e tratamento com dióxido de carbono e ocorrem automaticamente quando é utilizado ácido. É também possível realizar inicialmente um tratamento ácido da invenção, seguido por tratamento com dióxido de carbono proporcionado a partir de uma fonte externa.

A adição de ácido ao GNCC pode ser realizada gota a gota ou num passo. No caso da adição gota a gota, esta adição ocorre, de um modo preferido, dentro de um período de tempo de 10 minutos. É mais preferido adicionar o referido ácido num passo.

Formas de realização preferidas relativas ao sal solúvel em água

Após fazer contactar o(s) referido(s) ácido(s) do passo b) com o referido GNCC do passo a) durante o passo d), pelo menos, um sal solúvel em água, que no caso de um sal contendo hidrogénio tem um pK_a superior a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do primeiro hidrogénio disponível e é proporcionado adicionalmente o anião do sal do qual é capaz de formar sais de cálcio insolúveis em água.

O catião do referido sal solúvel em água é, de um modo preferido, seleccionado do grupo consistindo em potássio, sódio, lítio e suas misturas. Numa forma de realização mais preferida, o referido catião é sódio. É de referir que dependendo da carga do anião, pode estar presente mais de um dos referidos catiões para proporcionar um composto iónico electricamente neutro.

O anião do referido sal solúvel em água é, de um modo preferido, seleccionado do grupo consistindo em fosfato, di-hidrogeno fosfato, mono-hidrogeno fosfato, oxalato, silicato, suas misturas e seus hidratos. Numa forma de realização mais preferida, o referido anião é seleccionado do grupo consistindo em fosfato, di-hidrogeno fosfato, mono-hidrogeno fosfato, suas misturas e seus hidratos. Numa forma de realização muito preferida, o referido anião é seleccionado do grupo consistindo em di-hidrogeno fosfato, mono-hidrogeno fosfato, suas misturas e seus hidratos.

O referido anião do(s) referido(s) sal(is) solúvel(is) em água é, de um modo preferido, doseado numa quantidade total correspondendo a, pelo menos, 5×10^{-5} mol de anião/m² de GNCC

proporcionado no passo a). De um modo mais preferido, o referido anião do(s) referido(s) sal(is) solúvel(is) em água é doseado numa quantidade total correspondendo a 5×10^{-5} a 50×10^{-5} mol de anião/m² de GNCC proporcionado no passo a) e, de um modo ainda mais preferido, numa quantidade total correspondendo a 10×10^{-5} a 30×10^{-5} mol de anião/m² de GNCC proporcionado no passo a).

A adição de sal solúvel em água pode ser realizada gota a gota ou num passo. No caso da adição gota a gota, esta adição ocorre, de um modo preferido, dentro de um período de tempo de 10 minutos. É mais preferido adicionar o referido sal num passo.

Ambiente da reacção

O passo d) e a adição do referido sal solúvel em água ocorrem, de um modo preferido, num reactor agitado sob condições de agitação, tais como para desenvolver um fluxo essencialmente laminar.

O passo d) e a adição do referido sal solúvel em água ocorrem, de um modo preferido, num ambiente aquoso tendo uma temperatura acima de 50 °C e, de um modo preferido, acima de 60 °C.

Produto obtido a partir do processo

Subsequentemente à adição do referido, pelo menos um, sal solúvel em água, o pH da suspensão aquosa, medido a 20 °C, pode atingir normalmente 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. Por outras palavras, é obtido um carbonato de cálcio feito reagir em superfície como uma suspensão aquosa tendo 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. Se é permitido à suspensão aquosa atingir o equilíbrio, o pH é normalmente superior a 7. Um pH superior a 6,0 pode ser ajustado sem a adição de uma base quando a agitação da suspensão aquosa é prosseguida durante um período de tempo suficiente, de um modo preferido, de 1 hora a 10 horas, de um modo mais preferido, de 1 a 5 horas.

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

A suspensão de carbonato de cálcio feito reagir em superfície obtida pode ser concentrada, opcionalmente até o ponto da obtenção de produto de um carbonato de cálcio feito reagir em superfície seco. Se a suspensão aquosa descrita acima for desidratada, o carbonato de cálcio sólido feito reagir em superfície obtido (*i. e.*, contendo suficientemente pouca água de modo a que o mesmo não esteja numa forma fluida ou mesmo nenhuma água) pode estar na forma de um bolo, grânulos ou um pó. Este produto sólido pode ser tratado, adicionalmente, com ácidos gordos ou outros agentes hidrofobizantes/oleofilizantes. Este produto sólido pode ser lavado com água.

Deste modo, é obtida uma suspensão de carbonato de cálcio feito reagir em superfície, em que o referido carbonato de cálcio feito reagir em superfície compreende um sal de cálcio insolúvel, de um modo preferido, pelo menos parcialmente cristalino, de anião(ões) do referido, pelo menos, um sal solúvel em água que, de um modo preferido, se estende a partir da superfície de, pelo menos, parte do carbonato de cálcio; proporcionado no passo a).

De acordo com um aspecto, o carbonato de cálcio feito reagir em superfície obtido pelo processo da invenção tem uma área superficial específica superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, e. g., de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, de um modo mais preferido, superior a $30 \text{ m}^2/\text{g}$, e. g., de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ e, de um modo ainda mais preferido, superior a $80 \text{ m}^2/\text{g}$, medido de acordo com o método de medição proporcionado na secção de exemplos abaixo.

De acordo com um outro aspecto, o carbonato de cálcio feito reagir em superfície tem uma área superficial BET específica dentro da gama de 20 a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ou de 30 a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e um diâmetro mediano do grão dentro da gama de 0,1 a $50 \mu\text{m}$.

Além disso, o carbonato de cálcio feito reagir em superfície pode ter um diâmetro mediano do grão de 0,1 a $50 \mu\text{m}$, de um modo preferido, de 1 a $25 \mu\text{m}$, de um modo mais preferido, de 3 a $15 \mu\text{m}$, de um modo ainda mais preferido, de 5 a $12 \mu\text{m}$ como medido de acordo com o método de medição proporcionado na secção de exemplos abaixo.

O carbonato de cálcio natural feito reagir em superfície pode ter uma porosidade intrapartícula dentro da gama de 20% em vol a 40% em vol, medido por porimetria de mercúrio. A

porosidade intrapartícula por porimetria de mercúrio é determinada de acordo com o seguinte protocolo: são preparadas pastilhas a partir de suspensões de carbonato de cálcio natural feito reagir em superfície por aplicação de uma pressão constante à suspensão durante várias horas de forma a que seja libertada água por filtração através de uma membrana de filtração apertada de 0,025 μm resultando numa pastilha compactada do pigmento. As pastilhas são removidas do aparelho e secas numa estufa a 80 °C, durante 24 horas. Uma vez secas, são caracterizadas porções únicas de cada um dos blocos de pastilha por porimetria de mercúrio em termos de porosidade e de distribuição de tamanho de poro utilizando um porímetro de mercúrio Micromeritics Autopore IV. A pressão máxima de mercúrio aplicada é de 414 MPa, equivalente a um diâmetro de colo de Laplace de 0,004 μm (*i. e.*, ~nm). As medições de intrusão de mercúrio são corrigidas para a compressão do mercúrio, expansão do penetrómetro e compressibilidade da fase sólida da amostra. Os poros intrapartícula têm que ser distinguidos dos poros interpartícula. Para isto, a estrutura da pastilha tem que ser confirmada como sendo separável discretamente na distribuição do tamanho de poro, *i. e.*, de tamanho essencialmente não sobreposto, de forma a que os tamanhos de poro inter e intrapartícula sejam distinguíveis. Em *Transport in Porous Media* (2006) **63**:239–259 são descritos detalhes adicionais do método de medição.

O carbonato de cálcio feito reagir em superfície ou uma suspensão do referido carbonato de cálcio feito reagir em superfície podem ser utilizados em papel, lenços de papel, plásticos, tintas ou como um agente de libertação controlada ou de tratamento de água.

O carbonato de cálcio feito reagir em superfície obtido pelo processo da presente invenção pode ser levado ao contacto com água a ser purificada, e. g., água residual industrial, água potável, água residual urbana, água residual proveniente de cervejeiras ou água na indústria de papel, por qualquer meio convencional conhecido do especialista na técnica.

O carbonato de cálcio feito reagir em superfície pode ser adicionado como uma suspensão aquosa, e. g., a suspensão descrita acima. Alternativamente, esta pode ser adicionada à água a ser purificada em qualquer forma sólida adequada, e. g., na forma de grânulos ou de um pó ou na forma de um bolo.

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

Os exemplos seguintes pretendem ilustrar a invenção sem restringir o seu âmbito.

EXEMPLOS

Métodos de medição

São utilizados os seguintes métodos de medição para avaliar os parâmetros proporcionados nos exemplos e reivindicações.

Área Superficial Específica (SSA) de um material

A área superficial específica é medida através do método BET de acordo com a ISO 9277 usando azoto, após o condicionamento da amostra por aquecimento a 250 °C durante um período de 30 minutos. Antes de cada uma das medições, a amostra é filtrada, enxaguada e seca a 90 a 100 °C numa estufa durante, pelo menos, 12 horas antes de ser fragmentada em almofariz e pilão e depois colocada numa balança de massa a 130 °C até ser observado um peso constante.

Distribuição do tamanho da partícula (% em massa das partículas com um diâmetro < X) e diâmetro mediano ponderado (d_{50}) de material particulado de carbonato de cálcio não feito reagir em superfície (i. e., GNCC)

O diâmetro mediano ponderado do grão e a distribuição em massa do diâmetro do grão de um material particulado, tal como GNCC, são determinados através do método de sedimentação, i. e., uma análise do comportamento da sedimentação num campo gravimétrico. A medição é realizada com um Sedigraph™ 5120.

O método e o instrumento são conhecidos do especialista na técnica e são normalmente utilizados para determinar o tamanho do 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 dispersadas usando um agitador de alta velocidade e ultrassónico.

Diâmetro mediano do grão (d_{50}) de carbonato de cálcio feito reagir em superfície

O diâmetro mediano do grão de carbonato de cálcio feito reagir em superfície é determinado utilizando um Sistema de Difracção Laser Malvern Mastersizer 2000.

pH de uma suspensão aquosa

O pH da suspensão aquosa é medido usando um medidor de pH convencional a aproximadamente 25 °C.

Teor em sólidos de uma suspensão aquosa

O teor em sólidos da suspensão (também conhecido como “peso seco”) é determinado utilizando um Moisture Analyser HR73 comercializado por Mettler-Toledo com as seguintes regulações: temperatura de 120 °C, desligamento automático 3, secagem convencional, 5 a 20 g de suspensão.

Exemplo 1

O Exemplo seguinte é ilustrativo da técnica anterior e envolve fazer contactar GNCC com ácido fosfórico.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **gesso não dispersado** (tendo um d_{50} de 1 μm , em que 90% das partículas têm um diâmetro inferior a 2 μm (Sedigraph)) a um reactor de aço inoxidável de 20 L, de forma a que a suspensão

aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em peso seco em relação ao peso total da suspensão. A temperatura desta suspensão é de seguida levada e mantida em 70 °C.

É adicionado **ácido fosfórico** na forma de uma solução a 10% à suspensão de carbonato de cálcio através de uma bomba peristáltica ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **10% em peso do peso de carbonato de cálcio seco e aproximadamente 3×10^{-4} mol equivalentes** de hidrogénio/m² de GNCC, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO₂ e a passagem para cima através da suspensão.

A suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um SSA = 24,0 m²/g e um d₅₀ = 3,5 µm (Malvern).

Exemplo 2

O Exemplo seguinte é ilustrativo da técnica anterior e envolve fazer contactar GNCC com ácido fosfórico.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **gesso não disperso** (tendo um d₅₀ de 3 µm, em que 33% das partículas têm um diâmetro inferior a 2 µm (Sedigraph)) a um reactor de aço inoxidável de 100 L, de forma a que a suspensão aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em

peso seco em relação ao peso da suspensão total. A temperatura desta suspensão é seguidamente levada e mantida a 70 °C.

É adicionado **ácido fosfórico** na forma de uma solução a 30% à suspensão de carbonato de cálcio através de uma bomba peristáltica ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **25% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e aproximadamente $2,6 \times 10^{-4}$ mol equivalentes de hidrogénio/m²** de GNCC, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO₂ e a passagem para cima através da suspensão.

A suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um SSA = 34,5 m²/g e um d₅₀ = 3,9 µm (Malvern).

Exemplo 3

O Exemplo seguinte é ilustrativo da técnica anterior e envolve fazer contactar GNCC com ácido fosfórico.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **mármore dispersado** (tendo um d₅₀ de 0,7 µm, em que 90% das partículas têm um diâmetro inferior a 2 µm (Sedigraph)) num reactor de aço inoxidável de 20 L, de forma a que a suspensão aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em peso seco em relação ao peso da suspensão total. A temperatura desta suspensão é seguidamente levada e mantida a 70 °C.

É adicionado **ácido fosfórico** na forma de uma solução a 10% à suspensão de carbonato de cálcio através de uma bomba peristáltica ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **30% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e aproximadamente 9×10^{-4} mol equivalentes** de hidrogénio/m² de GNCC, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO₂ e a passagem para cima através da suspensão.

A suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um SSA = 35,0 m²/g e um d₅₀ = 3,9 µm (Malvern).

Exemplo 4

O Exemplo seguinte é ilustrativo da invenção.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **gesso não disperso** (tendo um d₅₀ de 3 µm, em que 33% das partículas têm um diâmetro inferior a 2 µm (Sedigraph)) num reactor de aço inoxidável de 20 L, de forma a que a suspensão aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em peso seco em relação ao peso da suspensão total. A temperatura desta suspensão é seguidamente levada e mantida a 70 °C.

É adicionado **ácido acético** na forma de uma solução a 50% à suspensão de carbonato de cálcio através de um funil de separação ao longo de um período de 1 minuto numa quantidade

correspondendo a **18,4% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e 3×10^{-4} mol equivalentes de hidrogénio/m² GNCC**, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO₂ e a passagem para cima através da suspensão.

Subsequentemente, é adicionado **NaH₂PO₄.2H₂O** na forma de uma solução a 30% à suspensão de carbonato de cálcio através de uma bomba peristáltica ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **47,8% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e 3×10^{-4} mol de anião H₂PO₄/m² de GNCC**. Após esta adição, a suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um SSA = 72,4 m²/g e um d₅₀ = 7,1 µm (Malvern).

Exemplo 5

O Exemplo seguinte é ilustrativo da invenção.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **mármore dispersado** (tendo um d₅₀ de 0,7 µm, em que 90% das partículas têm um diâmetro inferior a 2 µm) num reactor de aço inoxidável de 20 L, de forma a que a suspensão aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em peso seco em relação ao peso da suspensão total. A temperatura desta suspensão é seguidamente levada e mantida a 70 °C.

É adicionado **ácido acético** na forma de uma solução a 50% à suspensão de carbonato de cálcio através de um funil de separação ao longo de um período de 1 minuto numa quantidade correspondendo a **18,4% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e 3×10^{-4} mol equivalentes de hidrogénio/m² de GNCC**, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO₂ e a passagem para cima através da suspensão.

Subsequentemente, é adicionado **NaH₂PO₄.2H₂O** na forma de uma solução a 30% através de uma bomba peristáltica à pasta de carbonato de cálcio ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **47,8% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e 3×10^{-4} mol de anião H₂PO₄ /m² de GNCC**. Após esta adição, a suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um SSA = 81,6 m²/g e um d₅₀ = 6,8 µm (Malvern).

Exemplo 6

O Exemplo seguinte é ilustrativo da invenção.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **gesso não disperso** (tendo um d₅₀ de 3 µm, em que 33% das partículas têm um diâmetro inferior a 2 µm (Sedigraph)) num reactor de aço inoxidável de 20 L, de forma a que a suspensão aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em

peso seco em relação ao peso da suspensão total. A temperatura desta suspensão é seguidamente levada e mantida a 70 °C.

É adicionado **ácido acético** na forma de uma solução a 50% à suspensão de carbonato de cálcio através de um funil de separação ao longo de um período de 1 minuto numa quantidade correspondendo a **36,8% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e 6×10^{-4} mol equivalentes de hidrogénio/m² de GNCC**, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO₂ e a passagem para cima através da suspensão.

Subsequentemente, é adicionado **Na₂HPO₄** na forma de uma solução/pasta a 30% através de uma bomba peristáltica à suspensão de carbonato de cálcio ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **43,5% em peso do peso de carbonato de cálcio e 3×10^{-4} mol de HPO₄ anião/ m² de GNCC**. Após esta adição, a suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um SSA = 69,6 m²/g e um d₅₀ = 7,5 µm (Malvern).

Exemplo 7

O Exemplo seguinte é ilustrativo da invenção.

É preparada uma suspensão de carbonato de cálcio por adição de água e **gesso não disperso** (tendo um d₅₀ de 3 µm, em que 33%

das partículas têm um diâmetro inferior a 2 μm (Sedigraph)) num reator de aço inoxidável de 20 L, de forma a que a suspensão aquosa obtida tenha um teor em sólidos correspondendo a 16% em peso seco em relação ao peso da suspensão total. A temperatura desta suspensão é seguidamente levada e mantida a 70 °C.

É adicionado **ácido acético** na forma de uma solução a 50% à suspensão de carbonato de cálcio através de um funil de separação ao longo de um período de 1 minuto numa quantidade correspondendo a **6,1% em peso do peso do carbonato de cálcio seco e 1×10^{-4} mol equivalentes de hidrogénio/ m^2 de GNCC**, sob agitação a aproximadamente 1000 rpm de forma a que seja estabelecido um fluxo essencialmente laminar. Após esta adição, foi observada a formação de bolhas de gás CO_2 e a passagem para cima através da suspensão.

Subsequentemente, é adicionado **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** na forma de uma solução a 30% à suspensão de carbonato de cálcio através de uma bomba peristáltica ao longo de um período de 10 minutos numa quantidade correspondendo a **15,9% em peso do peso de carbonato de cálcio e 1×10^{-4} mol de anião $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{m}^2$ de GNCC**. Após esta adição, a suspensão é agitada durante mais 5 minutos.

A suspensão resultante é deixada sedimentar de um dia para o outro. O produto tem um $\text{SSA} = 33,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e um $d_{50} = 6,0 \mu\text{m}$ (Malvern).

Tabela 1**

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7
Técnica anterior (PA) / invenção (IN)	PA	PA	PA	IN	IN	IN	IN
Ácido	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH
TLV	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
pKa	2,12	2,12	2,12	4,76	4,76	4,76	4,76
Quantidade de ácido adicionada	3 x 10 ⁻⁴ mol	2,6 x 10 ⁻⁴ mol	9 x 10 ⁻⁴ mol	3 x 10 ⁻⁴ mol	3 x 10 ⁻⁴ mol	6 x 10 ⁻⁴ mol	1 x 10 ⁻⁴ mol
Sal solúvel em água	nenhum	nenhum	nenhum	NaH ₂ PO ₄ . 2H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ . 2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄	NaH ₂ PO ₄ . 2H ₂ O
Quantidade de sal adicionada	n/a	n/a	n/a	3 x 10 ⁻⁴ mol	3 x 10 ⁻⁴ mol	3 x 10 ⁻⁴ mol	1 x 10 ⁻⁴ mol
Equivalente total de átomos de H adicionado ***	3 x 10 ⁻⁴ mol	7,7 x 10 ⁻⁴ mol	9 x 10 ⁻⁴ mol	9 x 10 ⁻⁴ mol	9 x 10 ⁻⁴ mol	9 x 10 ⁻⁴ mol	3 x 10 ⁻⁴ mol
SSA do final produto (m ² /g)	24,0	34,5	35,0	72,4	81,6	69,6	33,5

** todas as quantidades de ácido são proporcionadas em moles equivalentes de hidrogénio/m² de GNCC e todas as quantidades de sal são proporcionadas em mole de anião correspondente/m² de GNCC

*** átomos de hidrogénio equivalentes em todo o ácido e sal adicionado a GNCC em moles equivalentes de hidrogénio/m² de GNCC

Lisboa, 10 de Maio de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um carbonato de cálcio feito reagir em superfície num ambiente aquoso compreende os seguintes passos:

a) proporcionar, pelo menos, um carbonato de cálcio natural moído (GNCC);

b) proporcionar, pelo menos, um ácido solúvel em água;

c) proporcionar CO₂ gasoso;

d) fazer contactar o referido GNCC do passo a) com o referido ácido do passo b) e com o referido CO₂ do passo c);

caracterizado por:

(i) o(s) referido(s) ácido(s) do passo b) tendo cada, um pKa superior a 2,5 e inferior ou igual a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do seu primeiro hidrogénio disponível e um anião correspondente formado aquando da perda deste primeiro hidrogénio disponível capaz de formar sais de cálcio solúveis em água;

(ii) após fazer contactar o(s) referido(s) ácido(s) com o referido GNCC, pelo menos, um sal solúvel em água, que no caso de um sal contendo hidrogénio tem um pKa superior a 7, quando medido a 20 °C, associado à ionização do primeiro hidrogénio

disponível e é adicionalmente proporcionado o anião do sal do qual é capaz de formar sais de cálcio insolúveis em água.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido GNCC ser seleccionado do grupo consistindo em mármore, gesso, calcite, dolomite, pedra calcária e suas misturas.
3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o referido GNCC do passo a) ter um diâmetro mediano ponderado de 0,01 a 10 μm e, de um modo mais preferido, de 0,5 a 2 μm .
4. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o referido GNCC ser proporcionado na forma de uma suspensão aquosa de GNCC.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a referida suspensão ter um pH inferior a 11 e, de um modo mais preferido, inferior a 10,5.
6. Processo de acordo com a reivindicação 4 ou 5, caracterizado por a referida suspensão ter um teor em sólidos superior a ou igual a 10% em peso, de um modo preferido, entre 10% em peso e 80% em peso, de um modo mais preferido, na gama de 16% em peso a 60% em peso e, de um modo ainda mais preferido, na gama de 16% em peso a 40% em peso, baseado no peso da suspensão.

7. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4 a 6, caracterizado por a referida suspensão ser estabilizada por adição de dispersantes.
8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água do passo b) ter(em) um pKa entre 2,6 e 5.
9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água ser(em) seleccionado(s) do grupo consistindo em ácido acético, ácido fórmico, ácido propanóico e suas misturas, de um modo mais preferido, ser(em) seleccionado(s) do grupo consistindo em ácido acético, ácido fórmico e suas misturas e, de um modo mais preferido, é ácido acético.
10. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água ser(em), de um modo preferido, doseado(s) numa quantidade total correspondendo a, pelo menos, $1,5 \times 10^{-4}$ mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a), de um modo mais preferido, numa quantidade total correspondendo a 2×10^{-4} a 12×10^{-4} mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a) e de um modo muito preferido, 3×10^{-4} a 10×10^{-4} mol de átomos de hidrogénio no ácido/m² de GNCC proporcionado no passo a).
11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água do passo b) ser(em) doseado(s) numa quantidade total correspondendo a 5 a 40% de peso equivalente de ácido puro

baseado no peso seco de GNCC proporcionado no passo a), de um modo mais preferido, numa quantidade total correspondendo a 10 a 30% de peso equivalente de ácido puro baseado no peso seco de GNCC proporcionado no passo a) e, de um modo muito preferido, numa quantidade total correspondendo a 15 a 25% de peso equivalente de ácido puro baseado no peso seco de GNCC proporcionado no passo a).

12. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11, caracterizado por o(s) referido(s) ácido(s) solúvel(is) em água do passo b) ser(em) proporcionado(s) na forma de uma solução aquosa tendo uma concentração de ácido, determinada como o peso equivalente de ácido puro no peso da solução total, correspondendo a 25 a 75% e, de um modo mais preferido, de 40 a 60%.
13. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, caracterizado por durante o passo d), o(s) referido(s) ácido(s) do passo b) ser(em) adicionado(s), em um ou mais passos, de um modo preferido, num passo, ao referido GNCC.
14. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, caracterizado por o catião do referido sal solúvel em água ser seleccionado do grupo consistindo em potássio, sódio, lítio e suas misturas e, de um modo mais preferido, é sódio.
15. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 14, caracterizado por o anião do referido sal solúvel em água ser seleccionado do grupo consistindo em fosfato, di-hidrogeno fosfato, mono-hidrogeno fosfato, oxalato, silicato, suas misturas e seus hidratos, de um modo mais

preferido, do grupo consistindo em fosfato, di-hidrogeno fosfato, mono-hidrogeno fosfato, suas misturas e seus hidratos e, de um modo muito preferido, do grupo consistindo em di-hidrogeno fosfato, mono-hidrogeno fosfato, suas misturas e seus hidratos.

16. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 15, caracterizado por o anião do(s) referido(s) sal(is) solúvel(is) em água ser doseado numa quantidade total correspondendo a, pelo menos, 5×10^{-5} mol de anião/m² de GNCC proporcionado no passo a), de um modo preferido, numa quantidade total correspondendo a 5×10^{-5} a 50×10^{-5} mol de anião/m² de GNCC proporcionado no passo a) e, de um modo mais preferido, numa quantidade total correspondendo a 10×10^{-5} a 30×10^{-5} mol de anião/m² de GNCC proporcionado no passo a).
17. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 16, caracterizado por o(s) referido(s) sal(is) solúvel(is) em água ser(em) adicionado(s) num passo.
18. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17, caracterizado por o passo d) e a adição do referido sal solúvel em água ocorrer, de um modo preferido, num reator agitado sob condições de agitação, tal como para desenvolver um fluxo essencialmente laminar.
19. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 18, caracterizado por o passo d) e a adição do referido sal solúvel em água ocorrer, de um modo preferido, num ambiente aquoso tendo uma temperatura acima de 50 °C e, de um modo preferido, acima de 60 °C.

20. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 19, caracterizado por a suspensão aquosa ser concentrada após o passo d).

Lisboa, 10 de Maio de 2012