(11) Número de Publicação: **PT 1621518 E**

(51) Classificação Internacional:
C01B 33/143 (2007.10) ***D21H 21/10*** (2007.10)
D21H 17/68 (2007.10) ***C02F 1/52*** (2007.10)

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

(22) Data de pedido: **1998.06.08**

(30) Prioridade(s): **1997.06.09 EP 97850092**
1997.06.09 US 49240

(43) Data de publicação do pedido: **2006.02.01**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.08.11**
220/2010

(73) Titular(es):
AKZO NOBEL N.V.
P.O. BOX 9300 6800 SB ARNHEM **NL**

(72) Inventor(es):
HANS JOHANSSON **SE**
BOZENA STANISLAWA TOKARZ **SE**
MICHAEL PERSSON **SE**
MAJ-LIS DAHLGREN **SE**

(74) Mandatário:
ELSA MARIA MARTINS BARREIROS AMARAL CANHÃO
RUA DO PATROCÍNIO 94 1399-019 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **MICROGELES DE POLISSILICATO**

(57) Resumo:
A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE GENERICAMENTE A MICROGELES DE POLISSILICATO. MAIS ESPECIFICAMENTE, A INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MICROGELES DE POLISSILICATO AQUOSOS QUE COMPREENDEM MISTURAR UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SILICATO DE METAL ALCALINO COM UMA FASE AQUOSA DE MATERIAL À BASE DE SÍLICA QUE TEM UM PH DE 11 OU INFERIOR, A MICROGELES DE POLISSILICATO PER SE E À SUA UTILIZAÇÃO COMO AGENTES DE FLOCULAÇÃO NO FABRICO DE PAPEL E PURIFICAÇÃO DE ÁGUA. A INVENÇÃO REFERE-SE, AINDA, A UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS, E CARGA OPCIONAL, QUE COMPREENDE ADICIONAR À SUSPENSÃO, PELO MENOS, UM POLÍMERO ORGÂNICO CATIÓNICO OU ANFÓTERO E UM MICROGEL DE POLISSILICATO, FORMAR E DRENAR A SUSPENSÃO NUMA TEIA.

RESUMO

"MICROGELES DE POLISSILICATO"

A presente invenção refere-se genericamente a microgeles de polissilicato. Mais especificamente, a invenção refere-se a um processo para a preparação de microgeles de polissilicato aquosos que compreendem misturar uma solução aquosa de silicato de metal alcalino com uma fase aquosa de material à base de sílica que tem um pH de 11 ou inferior, a microgeles de polissilicato *per se* e à sua utilização como agentes de floculação no fabrico de papel e purificação de água. A invenção refere-se, ainda, a um processo para a produção de papel a partir de uma suspensão de fibras celulósicas, e carga opcional, que compreende adicionar à suspensão, pelo menos, um polímero orgânico catiónico ou anfótero e um microgel de polissilicato, formar e drenar a suspensão numa teia.

DESCRIÇÃO

"MICROGELES DE POLISSILICATO"

A presente invenção refere-se genericamente a microgeles de polissilicato. Mais particularmente, a invenção refere-se a microgeles de polissilicato, à sua preparação e utilização no fabrico de papel e na purificação de água.

Antecedentes

Os microgeles de polissilicato, opcionalmente aluminados, são conhecidos na técnica como agentes de drenagem e retenção no fabrico de papel e produtos celulósicos semelhantes. Os microgeles compreendem soluções ou dispersões de partículas primárias à base de sílica muito pequenas, normalmente com um tamanho de 1 a 2 nm de diâmetro e possuindo uma área superficial específica elevada, tipicamente, pelo menos, cerca de 1000 m^2/g, que estão ligadas entre si em cadeias individuais para formar estruturas tridimensionais em rede.

A preparação de microgeles de polissilicato e de polissilicato aluminado compreende geralmente a acidificação de uma solução aquosa diluída de um silicato de metal alcalino utilizando um ácido ou um permutador iónico ácido, envelhecimento da mistura acidificada e depois mais diluição da mistura envelhecida até uma concentração de sílica não superior a 2% em peso. Os microgeles à base de sílica têm normalmente

pouca estabilidade e é normalmente necessária a diluição elevada para evitar a solidificação dos microgeles. Devido aos problemas de estabilidade associados a estes produtos e ao custo proibitivo de expedição de soluções estáveis mas extremamente diluídas, contendo cerca de 0,5% em peso ou menos de sílica, os microgeles de polissilicato são, de um modo preferido, preparados no local da utilização pretendida, por exemplo, na fábrica de papel. As unidades de produção ou geradores para a preparação contínua de microgeles de polissilicato que podem ser instaladas na fábrica de papel são conhecidos na técnica. Por meio destas, os microgeles obtidos podem ser preparados e introduzidos continuamente na pasta contendo fibras celulósicas e carga a ser drenada. Contudo, qualquer perturbação na unidade de produção, por exemplo, variações na qualidade e/ou quantidade do microgel produzido, vão alterar o desempenho de drenagem e retenção do produto, o que pode afectar de forma adversa o processo de fabrico de papel, produzindo-se, assim, produtos celulósicos de qualidade não uniforme.

A Invenção

De acordo com a presente invenção, verificou-se que os microgeles de polissilicato podem ser preparados de modo muito vantajoso por mistura de um silicato de metal alcalino com um material à base de sílica como definido nas reivindicações. Desta forma, é possível preparar microgeles de polissilicato e de polissilicato aluminado e precursores de microgeles de alta concentração. Mais especificamente, esta invenção refere-se a um processo para a preparação de um microgel de polissilicato aquoso que compreende misturar uma solução aquosa de silicato de metal alcalino com uma fase aquosa de material à base de sílica

que tem um pH de 11 ou menos, que é seleccionado de soles à base de sílica, sílica pirogenada, geles de sílica, sílicas precipitadas, soluções acidificadas de silicatos de metais alcalinos ou suspensões de argilas do tipo da esmectite contendo sílica e um composto adicional que é um sal de um metal que não um sal de alumínio, em que o sal do metal é baseado num metal alcalino ou num metal alcalino-terroso e tem um anião que é hidróxido, borato, nitrato, cloreto, formato ou acetato. A invenção refere-se, assim, a um processo para a preparação de microgeles de polissilicato, a microgeles de polissilicato *per se* e à sua utilização, como adicionalmente definido nas reivindicações.

Os microgeles de polissilicato desta invenção apresentam uma estabilidade muito elevada e podem ser facilmente preparados e expedidos em concentrações de sílica consideravelmente mais altas em comparação com os microgeles de polissilicato previamente conhecidos. Os microgeles de polissilicato de alta concentração desta invenção podem ser preparados em condições controladas numa instalação destinada a essa produção e expedidos como um produto concentrado para a fábrica de papel de um modo atractivo do ponto de vista económico. Deste modo não vai haver necessidade de instalação de unidades de produção ou de geradores para a preparação de auxiliares de drenagem e retenção de microgeles de polissilicato num grande número de fábricas de papel, o que oferece, assim, vantagens económicas e técnicas substanciais.

Se desejado, o microgel de polissilicato de alta concentração desta invenção pode ser diluído com água ou uma solução aquosa de ácido antes de ser utilizado, por exemplo, como um auxiliar de drenagem e retenção no fabrico de papel, de

modo a facilitar a dosagem do material à base de sílica a adicionar à pasta de fibras diluída. A este respeito, o microgel de polissilicato de alta concentração da invenção pode ser considerado como um precursor de microgeles de polissilicato de baixa concentração que podem ser formados pela adição de água, opcionalmente acidificada. Neste pedido, um tanque de armazenagem para o microgel de polissilicato de alta concentração pode ser instalado no local da utilização pretendida, o que é mais atractivo economicamente do que a instalação de uma unidade de produção completa ou gerador de microgel de polissilicato. É claro que os microgeles de polissilicato de baixa concentração também podem ser formados *in situ* na fase aquosa, em que produto à base de sílica de alta concentração está a ser incorporado como um aditivo de alto desempenho, por exemplo, por adição do produto de alta concentração a uma suspensão de fibras celulósicas para ser drenada no fabrico de papel ou a água residual a ser purificada. Esta aplicação utilizando microgeles de polissilicato de alta concentração desta invenção como um precursor para a formação *in situ* de microgeles de polissilicato de baixa concentração representa um progresso significativo na técnica.

O silicato de metal alcalino utilizado para preparar os microgeles de polissilicato de acordo com a invenção pode ser qualquer sal silicato solúvel em água, tal como silicato de sódio ou potássio, ou vidro solúvel de sódio ou potássio. Estes estão disponíveis com razões molares variáveis de SiO_2 para Na_2O ou K_2O e a razão molar está normalmente dentro da gama de 1,5:1 a 4,5:1, mais frequentemente de cerca de 2,5:1 a 3,9:1. O silicato de metal alcalino é, de um modo preferido, um silicato de sódio. Soluções aquosas de silicato de metal alcalino são alcalinas e

normalmente têm um pH de cerca de 13 ou superior a 13. A solução de silicato de metal alcalino normalmente tem uma concentração de sílica na gama de 5 a 35% em peso, vantajosamente acima de 10% em peso e, de um modo preferido, na gama de 15 a 30% em peso.

O material à base de sílica a ser misturado com a solução de silicato de metal alcalino de acordo com a invenção é seleccionado de soles à base de sílica, sílica pirogenada, geles de sílica, sílicas precipitadas, soluções acidificadas de silicatos de metais alcalinos e suspensões de argilas do tipo da esmectite contendo sílica. A fase aquosa de material à base de sílica pode ter um pH na gama de 1 a 11. Num aspecto preferido desta invenção, o pH do material aquoso à base de sílica está na gama de 1,5 a 4. Noutro aspecto preferido desta invenção, o pH do material aquoso à base de sílica está na gama de 4 a 11,0, normalmente de 4,5, vantajosamente de 6,5 e, de um modo mais preferido, de 7 a 11,0, de um modo preferido até 10,6.

Numa forma de realização preferida desta invenção, o material à base de sílica utilizado para misturar com a solução de silicato de metal alcalino é um sol à base de sílica, vantajosamente um sol de sílica estabilizado com álcali. Os soles deste tipo são conhecidos na técnica e geralmente compreendem uma fase aquosa e partículas com base em sílica, *i. e.*, SiO_2. É preferido que as partículas sejam coloidais, *i. e.*, estejam na gama coloidal do tamanho de partícula. As partículas deste tipo incluem sílica coloidal, sílica coloidal modificada com alumínio e silicato de alumínio coloidal. Os soles à base de sílica pode ter um pH como definido acima e normalmente é, pelo menos, 4. Os soles com partículas à base de

sílica adequados incluem os descritos nas Pat. U.S. 4388150; 4961825; 4980025; 5368833; 5447604; e 5603805.

As partículas à base de sílica contidas no sol podem ter um tamanho médio de partícula inferior a cerca de 100 nm e vantajosamente, inferior a cerca de 50 nm. Numa forma de realização preferida da invenção, as partículas do sol à base de sílica podem ter um tamanho médio de partícula inferior a cerca de 30 nm e, de um modo preferido, na gama de cerca de 1 a cerca de 15 nm. Como é convencional na química da sílica, o tamanho refere-se ao tamanho médio de partículas primárias, que podem estar agregadas ou não agregadas. As partículas à base de sílica presentes no sol devem, vantajosamente, ter uma área superficial específica de, pelo menos, 50 m^2/g. A área superficial específica pode ser medida por meio de titulação com NaOH de modo conhecido, *e. g.*, e como descrito por Sears em *Analytical Chemistry*, 28(1956):12, 1981-1983 e na Pat. U.S. Nº 5176891. A área obtida representa, assim, a área superficial específica média das partículas. Vantajosamente, a área superficial específica está na gama de 50 a 1200 m^2/g e, de um modo preferido, de 70 a 1000 m^2/g.

Noutra forma de realização preferida desta invenção, o material à base de sílica utilizado para misturar com a solução de silicato de metal alcalino é um silicato de metal alcalino acidificado. Os silicatos de metal alcalino acidificados adequados incluem ácido polissilícico, ácido silícico polimérico, sílica activa ou activada, e polissilicatos, opcionalmente aluminados. A solução de silicato de metal alcalino acidificada pode ser preparada de modo conhecido por acidificação de uma solução aquosa de silicato de metal alcalino

que pode ser qualquer sal silicato solúvel em água, tal como silicato de sódio ou potássio, ou vidro solúvel de sódio ou potássio, de um modo preferido, silicato de sódio. Os silicatos de metal alcalino apropriados estão disponíveis com razões molares variáveis de SiO_2 para Na_2O ou K_2O e a razão está normalmente na gama de 1,5:1 a 4,5:1, mais frequentemente de cerca de 2,5:1 a 3,9:1. A solução de silicato de metal alcalino acidificada pode ter um pH como definido acima. A acidificação pode ser realizada de muitos modos, por exemplo, por utilização de resinas de permuta iónica ácidas, ácidos minerais, *e. g.*, ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico, sais ácidos ou gases ácidos, vantajosamente, resinas de permuta iónica ou ácidos minerais ou uma sua combinação, opcionalmente em combinação com um sal de alumínio. Quando se deseja proporções mais elevadas de SiO_2 para Na_2O, é preferida a utilização de permutadores de iões ácidos. Os silicatos de metal alcalino acidificados adequados incluem os descritos nas Pat. U.S. Nº 4388150; 4954220; 5127994: 5279807; 5312595; e 5503820.

As soluções de silicato de metal alcalino acidificadas adequadas também podem ser seleccionadas de silicatos de metal alcalino que foram acidificados e aluminados. A aluminação pode ser realizada simultaneamente com ou após a acidificação. Os silicatos de metais alcalinos acidificados e aluminados adequados incluem polissilicatos aluminados ou polialuminossilicatos, por exemplo, como descrito nas Pat. U.S. Nº 5176891; 5470435; 5482693; 5543014; e 5626921.

Os silicatos de metal alcalino acidificados e opcionalmente aluminados para utilização no processo da invenção, vantajosamente, têm uma área superficial específica

elevada, vantajosamente, superior a cerca de 1000 m^2/g. A área superficial específica pode estar na gama de 1000 a 1700 m2/g, de um modo preferido, de 1050 a 1600 m^2/g. A área superficial específica pode ser medida como descrito acima.

O processo desta invenção compreende misturar o silicato de metal alcalino com o material à base de sílica como definido na reivindicação 1. A mistura pode ser realizada a uma temperatura de 0 a 300 °C, vantajosamente, de 5 a 150 °C e, de modo preferido, de cerca de 10 a cerca de 100 °C. O processo pode ser realizado por adição do material à base de sílica à solução aquosa de silicato de metal alcalino com agitação. De um modo preferido, o material à base de sílica é adicionado lentamente ao silicato de metal alcalino com mistura vigorosa. A fase aquosa de material à base de sílica pode ter uma concentração de sílica na gama de 0,1 a 60% em peso, dependendo do tipo de material utilizado. Quando se utiliza soles à base de sílica, tal como soles estabilizados com álcali, o teor de SiO_2 pode ser de 5 a 60% em peso, de um modo preferido, de 10 a 50% em peso. Quando se utiliza silicatos de metal alcalino acidificados como aqui descritos, o teor de SiO_2 pode ser de 0,1 a 10% em peso, de um modo preferido, de 0,5 a 6% em peso. A SiO_2 presente nos microgeles de polissilicato obtidos deste modo provém, assim, do silicato de metal alcalino e do material à base de sílica. A mistura pode ser realizada de modo que de 5 a 95% em peso e, vantajosamente, de 15 a 85% em peso da SiO_2 presente no microgel de polissilicato seja derivada do silicato de metal alcalino, e 95 a 5% em peso e, vantajosamente, de 85 a 15% de SiO_2 presente no microgel de polissilicato seja derivada

do material à base de sílica.

Como definido na reivindicação 1, um composto adicional é incorporado na mistura obtida no processo. Os compostos adicionais adequados incluem vários sais, tais como, por exemplo, sais de metais que não sal de alumínio. Estes compostos adicionais podem ter um efeito positivo na estabilidade na armazenagem e/ou no desempenho de drenagem e/ou retenção dos microgeles. Os sais de metais adequados que não os sais à base de Al incluem aqueles à base de metais alcalinos e alcalino-terrosos, tais como, por exemplo, Li, K, Mg e Ca. Os aniões adequados são seleccionados de hidróxido, borato, nitrato, cloreto, formato e acetato. Estes compostos adicionais são geralmente incorporados em quantidades tais que a razão de Na para esse metal adicional presente no sal de metal seja superior a 1, de um modo preferido superior a 5. Mesmo que possa ser utilizada uma ordem arbitrária de mistura ou adição, é geralmente preferido que o composto adicional seja incorporado na mistura de silicato de metal alcalino e material à base de sílica.

A solução aquosa resultante, ou dispersão, de microgel de polissilicato, ou material em micropartículas à base de sílica, opcionalmente aluminado, normalmente tem um teor de SiO_2 de, pelo menos, 5% em peso. O teor de SiO_2 pode depender de vários factores, tais como, por exemplo, os materiais de partida utilizados e o seu teor de SiO_2, a incorporação de sais de alumínio, etc. Vantajosamente, o teor de SiO_2 é, pelo menos, 10% em peso, de um modo preferido, pelo menos, 15% em peso e, de um modo mais preferido, pelo menos, 17,5% em peso. O limite

superior é normalmente de cerca de 50% em peso, vantajosamente, de cerca de 35% em peso e, na maior parte dos casos, de cerca de 30% em peso. Se desejado, após a preparação, o microgel de polissilicato aquoso pode ser submetido a tratamento adicional como permuta iónica e/ou concentração. Isto pode ser vantajoso, de modo a proporcionar produtos com melhor estabilidade na armazenagem e/ou concentração mais alta. A concentração pode ser realizada por métodos conhecidos, por exemplo por meio de processos de membrana ou por evaporação de água.

O microgel de polissilicato obtido pode ter uma razão molar de SiO_2:Na_2O na gama de 3:1, vantajosamente, de 4:1 e, de um modo preferido, de 5:1, até 50:1, vantajosamente, até 30:1 e, de um modo preferido, até 20:1. Esta razão pode depender de vários factores, tais como, por exemplo, tipo de materiais de partida, tipo de acidificação de materiais de partida, sais de metais adicionais, etc. O mesmo se aplica à razão molar de SiO_2:M_2O, em que M é um metal alcalino, *e. g.*, Li, Na, K e as suas misturas. O microgel de polissilicato pode ter uma razão molar de SiO_2:M_2O na gama de 2:1, vantajosamente, de 2,2:1 e, de um modo preferido, de 3:1, até 50:1, vantajosamente, até 30:1 e, de um modo preferido, até 20:1. De um modo preferido, o microgel de polissilicato tem natureza aniónica. O microgel de polissilicato aquoso obtido, ou material em micropartículas à base de sílica, geralmente tem um pH inferior a 14, vantajosamente, inferior a 13 e, de um modo preferido, inferior a 12. Normalmente o pH está acima de 6 e, vantajosamente, acima de 9.

O microgel de polissilicato de alta concentração desta invenção pode ser diluído ou misturado com soluções ou

suspensões aquosas antes da utilização ou em utilização. Deste modo, podem ser formados microgeles de polissilicato de baixa concentração e o microgel de polissilicato de alta concentração da invenção pode, assim, ser utilizado como um precursor para microgeles de polissilicato de baixa concentração. Numa forma de realização preferida, o microgel de polissilicato de alta concentração é misturado com uma solução ou suspensão aquosa tendo um pH inferior ao do microgel de alta concentração, com o que o microgel de alta concentração sofre uma transição de pH. As soluções e suspensões aquosas adequadas incluem as que contêm ácidos, fibras celulósicas e carga opcional, um ácido e sais de alumínio.

O microgel de polissilicato obtido pelo processo pode ser descrito como um material em micropartículas à base de sílica e compreendendo partículas muito pequenas, de um modo preferido, com 1-2 nm de diâmetro, que são ligadas entre si em cadeias ou redes para formar estruturas tridimensionais. Os microgeles de polissilicato aquosos também podem conter partículas maiores dependendo, *inter alia*, dos materiais de partida utilizados na preparação dos microgeles. A área superficial específica das micropartículas à base de sílica, o microgel é, vantajosamente, de pelo menos 1000 m^2/g e normalmente até cerca de 1700 m^2/g. Os métodos para medir a área superficial específica foram aqui descritos acima.

Os microgeles de polissilicato desta invenção são adequados para utilização como agentes de floculação, por exemplo, na produção de pasta e papel e no campo da purificação de água, tanto para purificação de diferentes tipos de águas residuais como especificamente para purificação da água branca

proveniente da indústria de pasta e papel. Os microgeles de polissilicato podem ser utilizados como agentes de floculação em combinação com polímeros orgânicos que podem ser seleccionados polímeros aniónicos, anfóteros, não iónicos e catiónicos e as suas misturas. A utilização desses polímeros como agentes de floculação é bem conhecida na técnica. Os polímeros podem ser derivados de fontes naturais ou sintéticas, e podem ser lineares ou ramificados. Exemplos de polímeros geralmente adequados incluem amidos aniónicos, anfóteros e catiónicos, gomas de guar aniónicas, anfóteras e catiónicas, e polímeros à base de acrilamida aniónicos, anfóteros e catiónicos, bem como poli(cloreto de dialildimetil amónio), polietileno iminas catiónicas, poliaminas catiónicas, poliamidoaminas e polímeros à base de vinilamida, resinas de melamina-formaldeído e ureia-formaldeído. Vantajosamente o microgel de polissilicato é utilizado em combinação com, pelo menos, um polímero catiónico ou anfótero, de um modo preferido, um polímero catiónico. O amido catiónico e a poliacrilamida catiónica são polímeros particularmente preferidos e podem ser utilizados sós, em conjunto entre si ou em conjunto com outros polímeros, *e. g.*, outros polímeros catiónicos ou poliacrilamida aniónica. Mesmo que possa ser utilizada uma ordem de adição arbitrária, é preferido que o polímero ou polímeros sejam adicionados à pasta, papel ou água antes dos microgeles de polissilicato.

O campo preferido de utilização para os microgeles de polissilicato, em combinação com polímero como descrito acima, é para o melhoramento da drenagem e/ou retenção no fabrico de papel, *i. e.*, a utilização como auxiliares de drenagem e/ou retenção no fabrico de papel. A presente invenção refere-se ainda a um processo para a produção de papel a partir de uma suspensão de fibras celulósicas, e opcionalmente cargas, que

compreende a adição à suspensão de, pelo menos, um polímero orgânico catiónico ou anfótero e microgel de polissilicato como aqui descrito, formando e drenando a suspensão numa teia. A invenção refere-se, assim, a um processo como adicionalmente definido nas reivindicações.

Quando se utiliza os microgeles de polissilicato em combinação com polímero(s) orgânico(s) como mencionado acima, é ainda preferido utilizar, pelo menos, um depurador aniónico (ATC). Os ATC são conhecidos na técnica como agentes de neutralização de substâncias aniónicas prejudiciais presentes na matéria prima. Assim, os ATC podem melhorar a eficiência dos outros aditivos utilizados no processo. Em conformidade, outras combinações de polímeros adequadas que podem ser co-utilizadas com os microgeles de polissilicato desta invenção incluem ATC em combinação com polímero(s) de peso molecular elevado, *e. g.*, amido catiónico e/ou poliacrilamida catiónica, poliacrilamida aniónica bem como amido catiónico e/ou poliacrilamida catiónica em combinação com poliacrilamida aniónica. Os ATC adequados incluem polielectrólitos catiónicos, especialmente polímeros orgânicos catiónicos altamente carregados de baixo peso molecular, tais como poliaminas, polietilenoiminas, homo- e co-polímeros à base de cloreto de dialildimetil amónio, (met)acrilamidas e (met)acrilatos. Normalmente, os ATC são adicionados à matéria prima antes do(s) outro(s) polímero(s). Alternativamente, o polímero ATC pode ser adicionado em simultâneo com o(s) outro(s) polímero(s), quer separadamente ou numa mistura, por exemplo, como descrito no Ped. de Pat. Europeia Nº 752496. As misturas compreendendo polímero ATC e polímero catiónico de alto peso molecular são particularmente preferidas.

A quantidade de microgel de polissilicato adicionado à pasta, ou suspensão de fibras celulósicas, pode variar dentro de limites amplos, dependendo, entre outras coisas, do tipo de pasta e do tipo de microgel de polissilicato utilizado. A quantidade é geralmente de, pelo menos, 0,01 kg/t e frequentemente, pelo menos, 0,05 kg/t, calculada como SiO_2 e com base em sistema de pasta seca, *i. e.*, fibras celulósicas e cargas opcionais. O limite superior pode ser de 8 kg/t e vantajosamente é de 5 kg/t. Habitualmente a dosagem de microgel de polissilicato está na gama de 0,1 a 2 kg/t.

A dosagem de polímero orgânico para a pasta pode ser variada ao longo de uma gama ampla dependendo, entre outras coisas, do tipo de polímero ou polímeros utilizados e se são desejados outros efeitos, *e. g.*, a resistência do papel em húmido e em seco. Normalmente utiliza-se, pelo menos, 0,005 kg de polímero por tonelada de fibras secas e cargas opcionais. Para polímeros catiónicos sintéticos, tais como, por exemplo, poliacrilamida catiónica, são normalmente utilizadas quantidades de, pelo menos, 0,005 kg/t, calculadas como peso seco de fibras secas e cargas opcionais, vantajosamente, de 0,01 a 3 e, de um modo preferido, de 0,03 a 2 kg/t. Para polímeros catiónicos à base de hidratos de carbono, tais como amido catiónico e goma de guar catiónica, são normalmente utilizadas quantidades de, pelo menos, 0,05 kg/t, calculadas como peso seco de fibras secas e cargas opcionais. Para estes polímeros, as quantidades são, vantajosamente, de 0,1 a 30 kg/t e de um modo preferido de 1 a 15 kg/t.

Numa forma de realização preferida desta invenção, os microgeles de polissilicato são utilizados como auxiliares de

drenagem e/ou retenção em associação com, pelo menos, um polímero orgânico, como descrito acima e, pelo menos, um composto de alumínio. Os compostos de alumínio podem ser utilizados para melhorar mais o desempenho de drenagem e/ou retenção de aditivos da pasta compreendendo microgeles de polissilicato e microgeles de polissilicato aluminado. Os sais de alumínio adequados incluem alúmen, aluminatos, cloreto de alumínio, nitrato de alumínio e compostos de polialumínio tais como cloretos de polialumínio, sulfatos de polialumínio, compostos de polialumínio contendo iões cloreto e sulfato, silicato-sulfatos de polialumínio e as suas misturas. Os compostos de polialumínio também podem conter outros aniões, por exemplo, aniões de ácido fosfórico, ácidos orgânicos, tais como ácido cítrico e ácido oxálico. Os sais de alumínio preferidos incluem aluminato de sódio, alúmen e compostos de polialumínio. O composto de alumínio pode ser adicionado antes, ao mesmo tempo ou depois da adição do microgel de polissilicato. Em muitos casos, é muitas vezes conveniente adicionar o composto de alumínio à pasta cedo no processo, por exemplo, antes dos outros aditivos. Alternativamente, ou adicionalmente, o composto de alumínio pode ser adicionado em simultâneo com o microgel de polissilicato, essencialmente no mesmo ponto, quer separadamente quer em mistura com ele, por exemplo, como descrito no Ped. de Pat. Europeia Nº 748897. A adição de microgeles de polissilicato e do composto de alumínio simultaneamente à pasta representa uma forma de realização preferida da invenção.

A quantidade de composto de alumínio adicionada à suspensão pode depender do tipo de composto de alumínio utilizado e se são desejados outros efeitos. É, por exemplo, bem conhecida na técnica a utilização de compostos de alumínio como precipitantes para colas à base de colofónia. A quantidade de

composto de alumínio adicionada à pasta deve ser, vantajosamente, pelo menos, 0,001 kg/t, calculada como Al_2O_3 e com base em fibras secas e cargas opcionais. Vantajosamente, a quantidade está na gama de 0,01 a 5 kg/t e, de um modo preferido, de 0,05 a 1 kg/t.

O processo de fabrico de papel de acordo com a invenção pode ser utilizado para a produção de produtos celulósicos na forma de folha ou bobina, tais como, por exemplo, folhas de pasta e papel. É preferido que o processo seja utilizado para a produção de papel. O termo "papel", como aqui utilizado, evidentemente inclui não só papel e a sua produção, mas também outros produtos em folha ou bobine, tais como, por exemplo, cartão e papelão, e a sua produção. O processo de fabrico de papel de acordo com a invenção pode ser utilizado na produção de produtos do tipo folha ou bobina a partir de diferentes tipos de suspensões contendo fibras celulósicas e a suspensão, ou pasta, deve vantajosamente conter, pelo menos, 50% em peso dessas fibras, com base na substância seca. A suspensão pode ser à base de fibras de pasta química, tal como pasta de sulfito e sulfato, pasta termomecânica, pasta quimiotermomecânica, pasta refinada ou pasta mecânica de desfribrador tanto de madeira de folhosas como de madeira resinosa, e também pode ser utilizada para suspensões à base em fibras recicladas. A suspensão também pode conter cargas minerais de tipos convencionais, tais como, por exemplo, caulino, dióxido de titânio, gesso, talco e carbonatos de cálcio naturais e sintéticos. A suspensão pode ter um pH dentro da gama de cerca de 3 a cerca de 10. O pH é vantajosamente superior a 3,5 e, de um modo preferido, está na gama de 4 a 9. A pasta pode, é claro, conter também aditivos de fabrico de papel de tipos convencionais, tais como agentes de

resistência em húmido, colas para pasta à base de colofónia, dímeros de cetena ou anidridos alcenilsuccínicos, e semelhantes.

A invenção é adicionalmente ilustrada nos Exemplos seguintes que, contudo, não pretendem limitá-la. Partes e % referem-se a partes em peso e % em peso, respectivamente, salvo indicação em contrário.

Exemplo 1

Microgeles de polissilicato desta invenção foram preparados adicionando lentamente um sol à base de sílica a vidro solúvel de sódio (daqui em diante silicato de Na) tendo um teor de SiO_2 de cerca de 28% em peso e uma razão molar de SiO_2:Na_2O de cerca de 3,3 a 50 °C com agitação vigorosa. Em alguns ensaios, introduziu-se na mistura assim obtida água e/ou um sal de metal alcalino adicional ou borato de potássio (KBO_2(aq); activo a 57%) e/ou hidróxido de lítio (LiOH (aq); $LiOH.H_2O$ a 97%). Os soles à base de sílica utilizados foram os seguintes:

A: Um sol de sílica coloidal do tipo descrito na Pat. U.S. Nº 4388150. O sol foi estabilizado com álcali numa razão molar de SiO_2:Na_2O de cerca de 40, tinha um pH de cerca de 8-9 e um teor de SiO_2 de cerca de 15% em peso e continha partículas de sílica com uma área superficial específica de cerca de 500 m^2/g.

B: Um sol de sílica coloidal com um teor de SiO_2 de 40% em

peso e contendo partículas de sílica com uma área superficial específica de 220 m^2/g. Este sol está disponível comercialmente com a marca Bindzil™ 40/220, Eka Chemicals.

C: Um sol de ácido silícico modificado com alumínio do tipo descrito nas Pat. U.S. N° 4961825 e 4980025. O sol tinha um pH de cerca de 8-9 e um teor de SiO_2 de cerca de 15% em peso e continha partículas de sílica com uma área superficial específica de cerca de 500 m^2/g.

A Tabela I seguinte mostra as quantidades (Qt. (g)) de materiais de partida utilizados no processo, e as razões molares de SiO_2:Na_2O e SiO_2:M_2O (SiO_2:Na_2O/SiO_2:M_2O), em que M é metal alcalino (Na + K + Li), e o teor de SiO_2 em % em peso (SiO_2 (%)) do microgel de polissilicato aquoso obtido. Os produtos N° 1-2 e 4-9 estão de acordo com a invenção reivindicada.

Tabela I

Produto N°	Silicato de Na Qt.(g)	Sol de SiO_2 Tipo/Qt.(g)	KBO_2(aq) Qt.(g)	LiOH(aq) Qt.(g)	SiO_2:Na_2O/ SiO_2:M_2O	SiO_2(%)
1	300	A/319	18,8	11,7	5,0/3,4	19,5
2	300	A/319	-	11,7	5,0/3,8	19,5
3	500	A/150	-	-	3,8/3,8	24,1
4	500	B/180	30,4	18,9	5,0/3,4	23,0
5	500	B/180	-	18,9	5,0/3,8	23,0
6	400	B/231	-	18,4	6,0/4,3	23,0
7	300	C/325	-	11,7	5,0/3,8	19,4
8	300	C/325	-	17,2	5,0/3,4	16,1
9	300	C/325	-	11,7	5,0/3,8	19,0
10	500	C/153	-	-	3,8/3,8	19,6

Exemplo 2

A estabilidade de microgeles de polissilicato de acordo com o Exemplo 1 foi avaliada medindo a viscosidade 1, 3, 5 ou 10 dias após a preparação. As medições de viscosidade foram realizadas a 20 °C com um viscosímetro Brookfield Modelo RTV, haste 61, 60 rpm. Os resultados estão apresentados na Tabela II.

Tabela II

Produto Nº	SiO_2(%)	Viscosidade (cP) a 20 °C			
		1 dia	3 dias	5 dias	10 dias
1	19,5	-	14	14	13
2	19,5	-	11	11	11
3	24,1	-	55	58	61
4	23,0	29	-	52	-
5	23,0	19	-	28	-
6	23,0	27	-	34	-
7	19,4	11	-	6	-
8	16,1	6	-	6	-
9	19,0	7	-	7	-
10	19,6	12	-	12	-

Exemplo 3

Nos ensaios seguintes, foi testado o desempenho de drenagem e retenção dos microgeles de polissilicato de acordo com o Exemplo 1. O desempenho de drenagem foi avaliado por meio de um Analisador Dinâmico de Drenagem (DDA), disponível de Akribi, Suécia, que mede o tempo de drenagem de um volume conhecido de pasta através de uma teia quando se retira um tampão e se aplica vácuo do lado da teia oposto ao lado em que está presente a pasta. O desempenho de retenção foi avaliado por

meio de um nefelómetro, medindo a turbidez do filtrado, da água branca, obtidos por drenagem da pasta.

Os ensaios foram realizados utilizando uma pasta alcalina a pH 8,0 e 0,25% de consistência, contendo fibras celulósicas (60% de bétula branqueada/40% de pinho ao sulfato) e 30% de giz, pasta a que se adicionou 0,3 g/L de $Na_2SO_4.10H_2O$. Nos ensaios, os microgeles de polissilicato foram testados em conjunto com um polímero catiónico, Raisamyl 142, que é um amido cationizado médio-alto convencional que tem um grau de substituição de 0,042, que foi adicionado à pasta numa quantidade de 12 kg/t, calculada com base em sistema de pasta seca, e um sal de alumínio, aluminato de sódio, que foi adicionado numa quantidade de 0,2 kg/t, calculada como Al_2O_3 e com base em sistema de pasta seca.

A pasta foi agitada num recipiente com deflectores a uma velocidade de 1500 rpm ao longo do ensaio e as adições químicas à pasta foram realizadas como se segue:

i) adição do amido catiónico seguida por agitação durante 30 segundos,

ii) adição de microgeles de polissilicato e sal de alumínio em simultâneo mas separadamente, seguida por agitação durante 15 segundos,

iii) drenagem da pasta registando automaticamente o tempo de drenagem.

A Tabela III mostra os resultados obtidos quando se

utiliza dosagens variáveis (kg/t, calculados como SiO_2 e com base em sistema de pasta seca) de microgeles de polissilicato. Sem a adição de produtos químicos, a pasta tinha um tempo de drenagem de 19,5 segundos e uma turbidez de 93 NTU.

Tabela III

Produto	Tempo de drenagem (s)/Turbidez (NTU)a uma dosagem de SiO_2 de				
Nº	0,5 kg/t	0,8 kg/t	1,2 kg/t	1,7 kg/t	2,2 kg/t
1	15,0/-	10,5/53	8,7/56	7,2/48	6,2/48
2	16,5/-	12,3/73	9,9/61	9,1/62	8,9/60
3	15,2/-	14,5/-	12,8/-	12,0/-	12,0/-
4	14,3/-	10,9/69	8,0/55	6,5/52	6,2/48
6	14,6/-	10,3/65	8,2/60	7,5/55	7,7/54
8	17,2/-	15,0/-	13,1/-	11,5/-	10,7/-

Exemplo 4

Microgeles de polissilicato desta invenção foram preparados por mistura à temperatura ambiente de vidro solúvel de sódio (daqui em diante silicato de Na) com um teor de SiO_2 de cerca de 23% em peso e uma razão molar de SiO_2:Na_2O de cerca de 3,3 com uma solução de silicato de sódio tratada com permutador de iões ácido (SiO_2 ácido) tendo um teor de SiO_2 de cerca de 5-6% em peso e um pH de cerca de 2,5 para se obter uma mistura com uma razão molar de SiO_2:Na_2O de cerca de 4,0, seguida por adição lenta de uma solução de aluminato de sódio (NaAl(aq)) contendo cerca de 2,5% em peso de Al_2O_3 com agitação vigorosa, ou por adição de uma solução aquosa de um sal alcalino-terroso

adicional, ou acetato de magnésio (M; 1,5% de $Mg(acetato)_2$) ou nitrato de cálcio (C; 2,5% de $Ca(NO_3)_2$).

A Tabela IV mostra as quantidades (Qt.(g)) dos materiais de partida utilizados no processo e o pH e o teor em sílica, em % em peso, dos microgeles de polissilicato obtidos. Os produtos N° 12-13 estão de acordo com a invenção reivindicada.

Tabela IV

Produto N°	Silicato de Na Qt.(g)	SiO_2 ácido Qt.(g)	NaAl(aq) Qt.(g)	Sal(aq) Tipo/Qt.(g)	pH	SiO_2(%)
11	320	237	34,3	-	11,3	18,8
12	140	250	-	M/57	10,9	12,1
13	129	100	-	C/21	11,5	13,9

Exemplo 5

Os microgeles de polissilicato de acordo com o Exemplo 4 foram testados quanto ao desempenho de drenagem e retenção, como no Exemplo 3, utilizando uma pasta semelhante de pH 8,4 e os mesmos amido catiónico, sal de alumínio, dosagens e ordem de adição.

A Tabela V mostra os resultados obtidos pela utilização de microgeles de polissilicato em quantidades variáveis, em kg/t, calculadas como SiO_2 e com base em sistema de pasta seca. Sem a adição de produtos químicos, a pasta tinha um tempo de drenagem de 21,2 segundos e uma turbidez de 104 NTU.

Tabela V

Produto Nº	Tempo de drenagem (s)/Turbidez (NTU) a uma dosagem de SiO_2 de			
	0,5 kg/t	0,8 kg/t	1,2 kg/t	1,7 kg/t
11	15,2/84	12,0/74	11,6/66	7,9/-
12	13,9/82	11,1/70	9,9/62	7,5/-
13	15,7/81	11,1/72	9,7/64	7,0/-

Lisboa, 8 de Novembro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de um microgel de polissilicato aquoso, caracterizado por compreender a mistura de

(i) uma solução aquosa de silicato de metal alcalino com

(ii) uma fase aquosa de material à base de sílica que tem um pH de 11 ou menos, que é seleccionado de soles à base de sílica, sílica pirogenada, geles de sílica, sílicas precipitadas, soluções acidificadas de silicatos de metal alcalino ou suspensões de argilas do tipo da esmectite contendo sílica, e

(iii) um composto adicional que é um sal de um metal diferente de um sal de alumínio, em que o sal de metal se baseia num metal alcalino ou metal alcalino-terroso e tem um anião que é hidróxido, borato, nitrato, cloreto, formato ou acetato.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase aquosa de material à base de sílica ter um pH dentro da gama de 1,5 a 4.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase aquosa de material à base de sílica ter um pH na gama de 7 a 11.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado por a solução aquosa de silicato de metal

alcalino ter um pH superior a 13.

5. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o sal ser à base de Li, K, Mg ou Ca.

6. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o sal compreender borato.

7. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o sal compreender hidróxido.

8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o microgel de polissilicato obtido ter uma razão molar SiO_2:M_2O, em que M é metal alcalino, entre 3:1 e 50:1.

9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o microgel de polissilicato obtido ter uma razão molar SiO_2:M_2O, em que M é metal alcalino, entre 5:1 e 20:1.

10. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o material à base de sílica aquoso ser um sol à base de sílica.

11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o material à base de sílica aquoso ser um silicato de metal alcalino acidificado.

12. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por microgel de polissilicato aquoso obtido ter um teor de SiO_2 de, pelo menos, 15%.

13. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o microgel de polissilicato aquoso obtido compreender partículas à base de sílica com um tamanho de cerca de 1 a 2 nm de diâmetro, que estão ligadas entre si em cadeias ou redes para formar estruturas tridimensionais.

14. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o microgel de polissilicato ter uma área superficial específica de, pelo menos, 1000 m^2/g.

15. Microgel de polissilicato obtido por um processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 14.

16. Utilização de um microgel de polissilicato de acordo com a reivindicação 15 como um agente de floculação em combinação com, pelo menos, um polímero catiónico ou anfótero na produção de pasta e papel e para purificação de água.

17. Utilização de acordo com a reivindicação 16, em que o microgel de polissilicato é utilizado como agente de floculação para melhorar a drenagem e/ou retenção no fabrico de papel.

18. Utilização de acordo com a reivindicação 16 ou 17, em que o microgel de polissilicato é utilizado em combinação com amido catiónico e/ou polímero catiónico à base de acrilamida.

19. Processo para a produção de papel a partir de uma suspensão de fibras celulósicas e carga opcional, caracterizado por compreender a adição à suspensão de, pelo menos, um polímero orgânico catiónico ou anfótero e um material em micropartículas à base de sílica, formando e drenando a suspensão numa teia, caracterizado por o material à base de sílica ser um microgel de polissilicato de acordo com a reivindicação 15.

Lisboa, 8 de Novembro de 2010