



- (51) **Classificação Internacional de Patentes :**
C02F 1/32 (2006.01)
- (21) **Número do Pedido Internacional :**
PCT/IB2015/052213
- (22) **Data do Depósito Internacional :**
25 de Março de 2015 (25.03.2015)
- (25) **Língua de Depósito Internacional :** Português
- (26) **Língua de Publicação :** Português
- (30) **Dados Relativos à Prioridade :**
BR1320140070981
25 de Março de 2014 (25.03.2014) BR
BR1320140114997
13 de Maio de 2014 (13.05.2014) BR
BR1320150066766
25 de Março de 2015 (25.03.2015) BR
- (71) **Requerente : UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS - UFMG [BR/BR];** Avenida Antônio Carlos,
6627, Unidade Administrativa II, 2º andar, sala 2012,
Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte (BR).
- (72) **Inventores : DOS SANTOS OLIVEIRA, Henrique;**
Avenida Antônio Carlos, 6627, Unidade Administrativa II,
2º andar, sala 2012, Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte
(BR). **ALVES DE OLIVEIRA, Luiz Carlos;** Avenida

Antônio Carlos, 6627, Unidade Administrativa II, 2º andar,
sala 2012, Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte (BR). **CLAUDIO BELCHIOR, Jason;** Avenida Antônio
Carlos, 6627, Unidade Administrativa II, 2º andar, sala
2012, Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte (BR). **VOGA
PEREIRA, Geison;** Avenida Antônio Carlos, 6627,
Unidade Administrativa II, 2º andar, sala 2012, Pampuha,
31270-901 Belo Horizonte (BR). **AUGUSTO ARAUJO
DE FREITAS, Victor;** Avenida Antônio Carlos, 6627,
Unidade Administrativa II, 2º andar, sala 2012, Pampuha,
31270-901 Belo Horizonte (BR). **MAGELA DE LIMA,
Geraldo;** Avenida Antônio Carlos, 6627, Unidade
Administrativa II, 2º andar, sala 2012, Pampuha, 31270-
901 Belo Horizonte (BR). **AUGUSTI, Rodinei;** Avenida
Antônio Carlos, 6627, Unidade Administrativa II, 2º andar,
sala 2012, Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte (BR). **GUIMARÃES COELHO, Marcio;** Avenida Antônio
Carlos, 6627, Unidade Administrativa II, 2º andar, sala
2012, Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte (BR). **VIEIRA
DE ANDRADE, Fabrício;** Avenida Antônio Carlos, 6627,
Unidade Administrativa II, 2º andar, sala 2012, Pampuha,
31270-901 Belo Horizonte (BR).

- (74) **Mandatário : DE CASTRO LEITE GORI, Ana Luiza;**
Avenida Antônio Carlos, 6627, Unidade Administrativa II,
2º andar, sala 2012, Pampuha, 31270-901 Belo Horizonte
(BR).

(Continua na página seguinte)

- (54) **Title : FLOATING PHOTOCATALYTIC DEVICE FOR ERADICATING LARVAE, AND USES THEREOF**
- (54) **Título : DISPOSITIVO FLUTUANTE FOTOCATALÍTICO PARA ERRADICAÇÃO DE LARVAS E USOS**

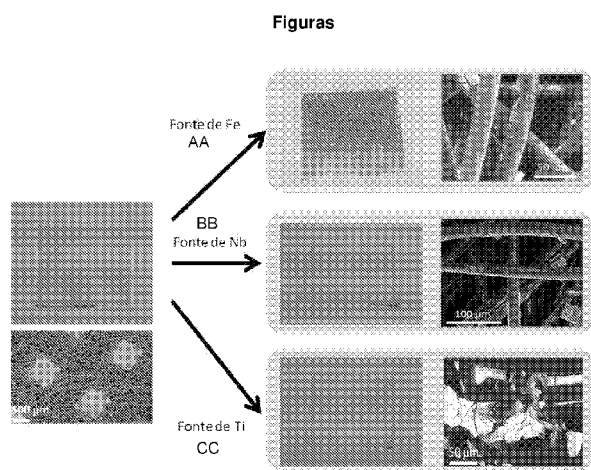


Figura 1

AA Fe source
BB Nb source
CC Ti source

(57) **Abstract :** The present invention relates to floating photocatalytic devices made of autoclaved cellular concrete or micro-crosslinked polymeric microfibre, such as TNT (nonwoven fabric) by way of non-limiting example, containing Fe, Nb, Zn and Ti oxides, alone or in combination, and to the uses thereof. The uses include photocatalysis, hence with *in situ* generation of free radicals, the hydroxyl radical (OH•) and the O₂• and HO₂• radicals. The devices oxidise all organic materials in the water, eradicating insect larvae, including larvae of *Aedes aegypti* mosquitoes which transmit yellow fever, dengue or chikungunya (*Aedes aegypti*), or Western Nile fever or malaria (Anopheles). The invention can be efficiently used in domestic containers and in areas where water accumulates.

(57) **Resumo :** A presente invenção trata de dispositivos flutuantes fotocatalisadores, constituídos de concreto celular autoclavado ou microfibras poliméricas microreticuladas, como exemplo, não limitante, o TNT (tecido não tecido), contendo óxidos de Fe, Nb, Zn e Ti, separados ou combinados entre si e usos. As aplicações abrangem fotocatalise, portanto com a geração *in situ* de radicais, o radical hidroxila (OH•), como também os radicais O₂• e HO₂•. Os dispositivos oxidam toda a matéria orgânica na água, erradicando larvas de insetos, inclusive larvas de mosquitos do

(Continua na página seguinte)



(81) **Estados Designados** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*) : ARIPO

(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— *sem relatório de pesquisa internacional; será republicado após receção do mesmo (Regra 48.2(g))*

DISPOSITIVO FLUTUANTE FOTOCATALÍTICO PARA ERRADICAÇÃO DE LARVAS E USOS

[001] A presente invenção trata de dispositivos flutuantes fotocatalisadores, constituídos de concreto celular autoclavado ou microfibra polimérica microreticulada, como exemplo, não limitante, o TNT (tecido não tecido), contendo óxidos de Fe, Nb, Zn e Ti, separados ou combinados entre si e usos. As aplicações abrangem fotocatalise, portanto com a geração *in situ* de radicais, o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), como também os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{HO}_2^\bullet$. Portanto, o radical formado atua como um oxidante forte, atacando diretamente a larva, e sendo assim permitindo erradicação das mesmas.

[002] Esse processo e método podem ser usados onde possa existir acúmulo de água como caixas d'água, lajes de residências e sistemas aquáticos que permitam o desenvolvimento de larvas. Este material pode ser utilizado para degradar microorganismos, tais como bactérias, fungos, plancton que servem como base de alimentação para larvas de insetos vetores de doenças tais como dengue, febre amarela, malária, leishmaniose, dentre outros. O catalisador quando em contato com o ambiente aquoso sob incidência de luz solar ou iluminação artificial na faixa do ultravioleta produz o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) com um potencial padrão de oxidação de 2,8 eV. Esse radical degrada os compostos orgânicos podendo chegar ao nível de mineralização total. A presente invenção tem eficiência onde possa existir acúmulo de água como caixas d'água, lajes de residências e/ou sistemas aquáticos que permitam o desenvolvimento de larvas.

[003] A densidade, porosidade e resistência mecânica dos suportes contendo o(s) óxido(s) tornam-os bastante apropriados para o emprego no processo de degradação de material orgânico dissolvido em ambientes aquáticos com forte potencial de aplicação para evitar a proliferação de vetores transmissores de doenças que têm como etapa inicial de desenvolvimento o ambiente aquático.

[004] A atividade dos catalisadores determina a operacionalização de reações químicas importantes para diversos setores industriais na produção de substratos, remoção de impurezas, descontaminação de rejeitos industriais, descontaminação de ambientes que haja acúmulo de água, dentre outros.

Entretanto, adição do catalisador ao meio reacional deve levar em consideração aspectos físicos e químicos, tais como a área de contato do catalisador com os substratos, e o processo de recuperação do catalisador ou descarte do mesmo.

[005] As Nações Unidas estimam que 884 milhões de pessoas não possuam acesso a água potável e, ainda, um cenário ainda mais desalentador surge quando 2,6 bilhões de pessoas não possuem qualquer tipo de serviços sanitários. Estima-se que investimentos da ordem de U\$ 11 bilhões são necessários para recuperar e proteger os aquíferos que suprem os centros urbanos e U\$ 140 bilhões para prover os serviços sanitários básicos à população brasileira (Conejo Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2009, Relatório 978-85-89629-48-5, Agência Nacional de Águas, Brasília). Esse montante representa cerca de 7% do produto interno bruto brasileiro. Sendo assim, fica claro que a remediação/recuperação de fontes naturais de águas poluídas demandam o desenvolvimento de novas tecnologias, as quais devem ser aplicadas de forma economicamente viável.

[006] A fotocatalise é uma alternativa e/ou um complemento a muitos processos conhecidos para o tratamento e descontaminação de aquíferos e águas residuais. Para Robert e Malato, 2002 e Ravelli et al., 2009 uma tecnologia inovadora é aquela que atende aos princípios de química verde e apresenta baixo custo, particularmente, se possível, é capaz de contemplar a utilização de radiação solar (D. Robert, S. Malato, Sci. Total Environ., 2002, 291, 85–97; D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1999–2011).

[007] Diversos estudos têm mostrado excelentes resultados na remoção de uma variedade de contaminantes orgânicos, através da fotocatalise, como pigmentos industriais (A. R. Khataee, M. B. Kasiri, J. Mol. Catal. A: Chem., 2010, 328, 8–26; C. M. Teh, A. R. Mohamed, J. Alloys Compd., 2011, 509, 1648–1660; F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, Appl. Catal., A, 2009, 359, 25–40; A. Batista, H. Carvalho, G. Luz, P. Martins, M. Gonçalves, L. C. A. Oliveira, Environ. Chem. Lett., 2010, 8, 63–67); contaminantes emergentes (V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. D. Rocca, G.

Lofrano, A. Nikolaou, V. Naddeo, S. Meric, *Desalination*, 2007, 215, 166–176); microorganismos patogênicos (M. A. Mahmood, S. Baruah, A. K. Anal, J. Dutta, *Environ. Chem. Lett.*, 2012, 10, 145–151; e agroquímicos (S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hashib, *J. Environ. Manage.*, 2011, 92, 311–330).

[008] Desde a primeira observação da atividade fotocatalítica do TiO_2 de lise da água reportada no início da década de 1970 por Fujishima, 1972 (A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, 238, 37–38) diversos trabalhos vem sendo investigados para a remoção de compostos orgânicos de ar e água poluídos. Outros trabalhos científicos buscam aumentar a eficiência desse processo e dos fotocatalisadores. Algumas possibilidades alternativas estão sendo propostas incluindo a preparação de compósitos semicondutores relatado por Woan e Sigmund, 2009 (K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 2233–2239); mudança na morfologia dos materiais e dopagem com nitrogênio relatado nos trabalhos de Xiang et al., 2012 (Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 782–796); metais de transição relatado por Chen et al., 2008 (J. Chen, M. Yao, X. Wang, *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10, 163–171); e dispersão de metais nobres relatado por Yu et al., 2010 (J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 13118–13125).

[009] Além disso, o TiO_2 é um semicondutor com espaçamento entre bandas de 3,2 V (para o polimorfo anatásio), valor esse incompatível para absorção da radiação visível, sendo ativo somente para a radiação ultravioleta próxima, especificamente com comprimentos de onda menores que 385 nm conforme descrito por Zhang et al., 1994 (Y. Zhang, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 435–442). Já, os óxidos de ferro são candidatos promissores no desenvolvimento de fotocatalisadores sensíveis à luz visível. Óxidos de ferro (III) são semicondutores tipo-n com um espaçamento entre bandas de 2,1 V, possuem alta estabilidade sob condição ambiente e em solução aquosa com pH 4,3, baixa toxicidade, absorbância na região da luz visível, capacidade de coletar até 45% do espectro de radiação solar, amplamente disponíveis e uma fonte acessível de materiais semicondutores.

[010] Assim, nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por exemplo, com elevado

valor de área específica e estrutura porosa foram obtidas e apresentaram boa atividade fotocatalítica conforme proposto por Li e Koshizaki, 2010 (L. Li; N. Koshizaki, J. Mater. Chem., 2010, 20, 2972–2978). Portanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes requer a combinação de características como alta capacidade de absorção de radiação, alta eficiência catalítica e baixo custo.

[011] Além disso, o projeto de novos fotoreatores frequentemente requer um desenvolvimento meticuloso em escala laboratorial antes de qualquer operação em larga escala (U. I. Gaya, A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol., C, 2008, 9, 1–12). Pesquisas científicas e desenvolvimento tecnológico na área de reatores fotocatalíticos possuem grande interesse por inovação ao utilizar filmes suspensos ou fixos contendo o fotocatalisador em arranjos variados desenvolvidos por Shchukin, 2006 (D. G. Shchukin, D. V. Sviridov, J. Photochem. Photobiol., C, 2006, 7, 23–39) e Mozia, 2010 (S. Mozia, Sep. Purif. Technol., 2010, 73, 71–91). Por possuir melhor absorção e atividade fotocatalítica a configuração mais comum para fotocatalisadores é baseada na utilização de materiais sólidos, geralmente em escala nanométrica, dispersa ou suportada em matrizes com elevada área específica. Contudo a obtenção de um fotocatalisador eficiente apresenta desafios. A maior dificuldade está associada com a possibilidade de ciclos de reutilização dos materiais. Uma característica desejável que comumente impõe limitações prática é a tendência dos fotocatalisadores de serem facilmente desativados após algumas reações subsequentes. Também, qualquer consequência prejudicial do material ao meio ambiente deve ser rigorosamente evitada.

[012] Em casos onde o catalisador está fixo em um material de suporte (vidro e quartzo) a redução da área fotocataliticamente ativa acessível aos componentes da solução aquosa promove redução substancial na atividade catalítica conforme relatado por Hoffmann et al., 1995 (M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev., 1995, 95, 69–96). A fim de aumentar a aplicabilidade do sistema, o fotoreator deve possuir a versatilidade de abranger uma série de configurações do fotocatalisador nanoescala, membranas, leito fluidizado, impregnado em cabo de fibra ótica, pratos

ondulados e reatores flutuantes relatado por Huo et al., 2010 (P. Huo, Y. Yan, S. Li, H. Li, W. Huang, *Desalination*, 2010, 256, 196–200), e Castro et al., 2009 (C. S. Castro, M. C. Guerreiro, L. C. A. Oliveira, M. Goncalves, A. S. Anastacio, M. Nazzarro, *Appl. Catal., A*, 2009, 367, 53–58).

[013] Dispositivos desenvolvidos para melhorar a eficiência de descontaminação de matéria orgânica nos processos de tratamento de efluentes industriais com membranas porosas de TiO_2 foi requerida em US005779912. A inovação afirma possibilitar a difusão de fluido por entre os poros da membrana de titânio tornando possível a oxidação de substrato orgânico no local por ativação do fotocatalisador com radiação UV. A utilização de materiais semicondutores e mistura de óxidos contendo elementos Ta, La e Co é descrita em US007763149. O emprego de óxidos contendo elétrons d^0 (NaTaO_3) e uma mistura de óxidos fornecendo elétrons d^6 na estrutura eletrônica ($\text{NaTaO}_3/\text{LaCoO}_3$) fornece aplicação diferenciada para fotocatalise nas diferentes faixas de energia da região do UV e VIS de acordo com a lacuna energética do fotocatalisador.

[014] Han e Bai, 2010 propuseram o uso de catalisador de TiO_2 depositado em tecido flutuante para degradação de alaranjado de metila. Para redução da hidrofobicidade do tecido, a tecnologia utilizou tratamento com dicromato de potássio e ácido sulfúrico para facilitar a impregnação, utilizando método hidrotérmico, $150^\circ\text{C}/4\text{h}$, para impregnação do fotocatalisador (*Sep. Purif. Technol.*, 2010, 73, 142–150).

[015] O trabalho publicado por Xu et al., 2013 faz utilização da centrifugação para recuperação do catalisador (*Appl. Catal. B-Environ.*, 2013, 142–143, 377–386).

[016] Trabalhos com fotocatalisadores que possuem propriedades magnéticas e utilizam o magnetismo para recuperação do catalisador é relatado por Wang, 2013 (*Catal. Commun.*, 2013, 37, 92–95) ao final do processo. O material é disposto na forma de tela que pode apresentar diversas dimensões conforme a necessidade de aplicação local.

[017] O pedido de patente BR0504197-0, "Processo de tratamento de efluentes aquosos com contaminantes orgânicos utilizando catalisadores a

base de minério de ferro e peróxido de hidrogênio”, com data de depósito em 09/08/2005, utiliza a hematita (Fe_2O_3) na forma de pó aplicada diretamente para a degradação de contaminantes orgânicos pelo processo Fenton para a geração de radicais hidroxila.

[018] O pedido de patente PI0601465-8, “Processo para preparação de um catalisador de óxido de ferro suportado através de impregnação física”, com data de depósito em 27/04/2006, descreve um material catalisador formado por óxido de ferro (III) suportado em alumina, α -zeólita ou sílica que pode ser empregado na degradação catalítica de compostos orgânicos com elevada resistência à degradação biológica.

[019] Outro pedido de patente com a mesma aplicação, PI0405915-8, “Processo catalítico para a destruição de contaminantes em água utilizando peróxido de hidrogênio e catalisador heterogêneo”, com data de depósito em 21/12/2004, utiliza o carvão mineral betuminoso como material de suporte.

[020] Portanto, conforme exposto neste documento, há vários processos e métodos para a aplicação e uso da fotocatalise. Entretanto, nenhum dos suportes descritos no estado da técnica até o momento se aplica para reduzir ou mesmo eliminar matéria orgânica de seres vivos com o foco em larvas que geram doenças como febre amarela ou dengue ou chinkungunya (*Aedes aegypti*) ou febre do Nilo ocidental, ou malária (*Anopheles*).

[021] A presente invenção vem justamente suprir essa lacuna para contribuir com a redução ou até mesmo a eliminação de vetores de doenças cujo vetor tem origem de seu desenvolvimento numa de suas fases na fase aquática.

[022] Diversos meios para reduzir a proliferação do mosquito *Aedes aegypti*, principal vetor da dengue, tem sido estudado. A técnica do inseto estéril tem sido utilizada com sucesso há mais de 50 anos para o controle a erradicação de várias pragas e doenças vetores. Estudos de liberação de mosquitos machos esterilizados tiotepa enjaulados com *A. aegypti* foi realizado por Gato, 2014 (Acta Trop., 2014, 132S, S164–S169) se mostrou eficaz na redução da capacidade reprodutiva de fêmeas *Aedes*. O trabalho desenvolvido por Melo-Santos et al. 2010 (Acta Trop., 2010, 113, 180–189) aborda a questão da resistência de inseticidas organofosforados em algumas cepas de *Aedes*

aegypti.

[023] A presente invenção consiste em utilizar as vantagens de baixa densidade de material polimérico comercial, capaz de flutuar em água, por exemplo, poliestireno e/ou poliuretano, não limitantes, para atuar como suporte de materiais semicondutores como óxidos de ferro, nióbio e titânio. O material sofre ativação com uso da radiação eletromagnética na faixa do UV e visível para gerar radicais hidroxilas, que são eficientes na oxidação de matéria orgânica como os que existem nas larvas do mosquito *Aedes aegypti* ou *Anopheles* em sua fase inicial de desenvolvimento na água.

[024] Os dispositivos e os seus usos, objetos da presente invenção, apresentam eficiência, facilidade e praticidade no seu processo de manufatura, pois parte da matéria-prima pode ser encontrada no comércio. A inovação consiste em fazer uso da propriedade flutuante do suporte que permite maior incidência de radiação solar, importante para eficiência luminosa para ativação do fotocatalisador, além da sua fácil recuperação ao final do processo e ter alto grau de eficiência no ataque às larvas, por exemplo, não limitante, do *Anopheles* e *Aedes aegypti*.

LISTA DE FIGURAS

[025] A Figura 1 apresenta as imagens antes e após a impregnação com ferro, nióbio e titânio e respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura com o material preparado utilizando a matriz TNT.

[026] A Figura 2 mostra a remoção de AM por fotocatalise utilizando TNT-Fe (a) e remoção de AM por fotocatalise utilizando TNT-Nb (b).

[027] A Figura 3 apresenta a evolução semanal da contagem média de larvas vivas de *Aedes aegypti* em diferentes meios aquáticos contendo solução de sacarose para alimentação das larvas para o material TNT-Fe.

[028] A Figura 4A mostra uma representação esquemática da geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pelo catalisador. A Figura 4B apresenta imagens óticas indicando o resultado do experimento de ataque do radical hidroxila

(catalisador) à membrana celular de larvas de mosquitos da dengue antes e após o processo reacional.

[029] A Figura 5 apresenta o espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe .

[030] A Figura 6 mostra a distribuição das fases de ferro (III), onde a) concreto celular autoclavado e b) catalisador Fe_2O_3 /concreto celular autoclavado.

[031] A Figura 7 apresenta a evolução semanal da contagem média de larvas vivas de *Aedes aegypti* em diferentes meios aquáticos contendo solução de sacarose para alimentação das larvas para o material catalisador Fe_2O_3 /concreto celular autoclavado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[032] A presente invenção compreende dispositivos flutuantes fotocatalisadores, constituídos a partir de óxidos de metais de transição tais como óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) ou óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) combinados ou não que são fixados na matriz de microfibras polimérica microreticulada, por exemplo, não limitante, TNT (tecido não tecido) ou concreto celular autoclavado. Os dispositivos oxidam toda a matéria orgânica na água, consumindo assim as fontes de alimento para larvas, como por exemplo, material orgânico suspenso e microorganismos, erradicando larvas de inseto, de doenças tais como dengue, febre amarela, malária, leishmaniose, dentre outras, inclusive larva do mosquito *Aedes aegypti* ou do *Anopheles*, não limitante. Portanto, o material também pode promover a degradação das células de larvas de vetores de doenças, tais como: dengue, febre amarela, malária, leishmaniose, dentre outras. A invenção pode ser empregada em ambientes aquáticos domésticos ou industriais com incidência de luz em recipientes domésticos. Além disso, a presente invenção também pode ser caracterizada por não liberar compostos orgânicos tóxicos no ambiente aquático que prejudiquem animais superiores, tais como moluscos, peixes, répteis mamíferos, dentre outros.

[033] Portanto, a invenção aqui proposta caracteriza-se por processos para a aplicação e uso da fotocatalise. Nenhum dos suportes descritos no estado da técnica acima apontados até o momento se aplica para reduzir ou mesmo

eliminar matéria orgânica de seres vivos com o foco em larvas que geram doenças como febre amarela ou dengue ou chinkungunya (*Aedes aegypti*) ou febre do Nilo ocidental, ou malária (*Anopheles*). A presente invenção vem, dessa forma, justamente suprir essa lacuna para contribuir com a redução ou até mesmo a eliminação de vetores de doenças cujo vetor tem origem de seu desenvolvimento numa de suas fases na fase aquática. A Figura 1 mostra o dispositivo quando a matriz é o tecido TNT.

[034] Uma vez que o tecido TNT foi imerso nas soluções de óxido de Ti, Nb e/ou de Fe, o mesmo foi submetido a tratamento térmico brando para formação de óxidos metálicos. A alta atividade fotocatalítica desse material permite a remoção de moléculas orgânicas, apresentando baixa toxicidade, alta absorção de luz solar, versatilidade pela flutuação, além da facilidade difusional dos contaminantes e totais eliminações das larvas de insetos como por exemplo, mosquito *Aedes aegypti*.

[035] Os materiais foram preparados impregnando com diferentes elementos como Fe, Nb, Zn e/ou Ti uma tela (por exemplo, tecido não tecido/TNT) utilizando diferentes soluções contendo os respectivos metais. O suporte polimérico foi mantido em contato com uma solução 1,0 mol/L de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, uma solução 1,0 mol/L de $[\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ e/ou uma solução 1,0 mol/L TiCl_3 . A tela foi deixada em contato e, em agitação, por 1 hora. Após o tempo de contato o material foi seco em estufa a 150 °C por 12 horas. A amostra foi nomeada de TNT-Fe, TNT-Nb e TNT-Ti. O material polimérico a base de polipropileno (TNT) foi adquirido no comércio e antes de ser impregnado foi lavado com solução 1,0 mol/L de HCl por 24 horas e, em seguida, com solução 5,0 mol/L de NaOH por 24 horas para remoção de impurezas, e finalmente em água destilada.

[036] A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela degradação de 20 mg/L de corante orgânico Azul de Metileno (AM), a uma temperatura constante de 298K em um fotoreator cilíndrico. Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (HPK 125 W-Philips) com um filtro refrigerado a água serviu de fonte de luz. O volume total da solução reacional foi de 20 mL. A descoloração do corante AM foi monitorada no tempo por espectroscopia UV-Vis utilizando o

modo varredura.

[037] Após a impregnação, a tela apresentou uma coloração avermelhada característica de óxido de ferro (III), quando a tela foi tratada com solução desse elemento. Além de observar a morfologia da tela com e sem ferro, ela foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A tela consiste de uma microfibras flutuante com tramas, a partir das imagens de MEV; após a impregnação com soluções de ferro, nióbio e/ou titânio podem ser observadas partículas dos respectivos elementos aderidos à superfície ao longo das microfibras (Figura 1), com uma distribuição relativamente homogênea no material. As imagens mostram claramente aglomerados de partículas de óxido de ferro com formato de esponjas.

[038] O presente pedido de patente também trata de um novo uso do catalisador formado por óxido de ferro (III), não limitante, suportado em uma matriz de concreto celular autoclavado. O método de preparação consiste em impregnar um precursor da espécie catalítica na matriz do suporte e em seguida realizar o tratamento térmico em uma atmosfera apropriada para a formação da espécie catalisadora (método descrito e reivindicado no pedido de patente PI1002600-2).

[039] Para a preparação do material catalisador a matriz de suporte pode ser pré-moldada em esferas ou formato cúbico (tijolo) com granulometria variando entre 1cm^3 e 10cm^3 sendo que o tamanho reduzido proporciona uma maior atividade fotocatalítica.

[040] A fabricação do catalisador apresenta duas etapas: impregnação do catalisador e ativação do mesmo. O processo de impregnação consiste em mergulhar o concreto celular autoclavado em uma solução de cloreto férrico com concentração entre 0,3 e 1 mol/L, por um período entre 10 e 30 minutos. A segunda etapa do processo de preparação do catalisador consiste em aquecer o concreto celular autoclavado embebido na solução precursora até uma temperatura entre 100°C e 500°C por um período entre 1 e 4 horas com atmosfera de ar.

[041] A tecnologia pode ser melhor compreendida através dos seguintes exemplos, não limitantes.

EXEMPLO 1: Síntese do catalisador Fe_2O_3 /concreto celular autoclavado e caracterização do produto

[042] Na síntese do catalisador de Fe_2O_3 utilizou-se 25g de concreto celular autoclavado mergulhado em 100 mL de uma solução de cloreto de ferro (III) de concentração 1 mol/L por 30 minutos; em seguida o material foi tratado termicamente à temperatura de 200 C° por 2 horas.

[043] A formação do óxido de ferro (III) impregnado na matriz de concreto celular autoclavado foi caracterizada através da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe (Figura 5).

[044] A Tabela 1 apresenta os parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe para as amostras do concreto celular autoclavado antes e após a impregnação e tratamento térmico.

[045] De acordo com a análise de distribuição das fases de ferro (III) (Figura 5) observa-se que o teor das fases oxidadas aumentaram na amostra após a fixação do catalisador. O concreto celular autoclavado apresenta antes da impregnação e do tratamento térmico quatro fases de ferro (Figura 5, Figura 6): ferro (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_7S_8 e $\alpha\text{-Fe}$, sendo que, as mais abundantes são: ferro (III) (42%) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (26%). Após a impregnação do catalisador e tratamento térmico o material passa a apresentar apenas duas fases de ferro (Figura 5): ferro (III) (60%) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40%).

[046] Tabela 1: Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe para o concreto celular autoclavado puro e impregnado com Fe_2O_3

Amostra	δ (mm/s) ($\pm 0,05$)	QS (mm/s) ($\pm 0,05$)	$H_{\text{hf}}(\text{T})$ ($\pm 0,5$)	Área(%) (± 1)	Atribuição
concreto celular autoclavado	0,33	0,53	-	42	(Fe(III))
	0,35	-0,19	51,6	26	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	0,25	0,00	20,3	21	Fe_7S_8
	0,00	0,00	33,0	11	$\alpha\text{-Fe}$
catalisador Fe_2O_3 /concreto celular autoclavado	0,35	0,80	-	59	(Fe(III))
	0,36	-0,21	51,3	41	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\delta \rightarrow$ Desvio isométrico, QS $\rightarrow$ desdobramento quadrupolar, Hhf $\rightarrow$ campo hiperfino, área $\rightarrow$ área subespectral relativa.

[047] A determinação do teor de ferro no concreto celular antes do processo de impregnação da hematita é de 1,89% m/m e após a fixação do Fe_2O_3 na matriz o teor de ferro é de 3,53% m/m. Embora o teor de ferro seja apenas o dobro em relação à quantidade pré-existente, a atividade catalítica do concreto celular autoclavado é imperceptível, pois de acordo com a análise de distribuição das espécies contendo ferro, observa-se na Figura 5 que 40% do ferro inicial encontra-se nas formas de sulfeto de ferro ou ferro metálico. Outra característica importante refere-se à distribuição espacial do ferro impregnado que se encontra na superfície da matriz de suporte. Por outro lado, o ferro pré-existente encontra-se misturado de forma homogênea no concreto celular autoclavado.

[048] **EXEMPLO 2: Degradação de sacarose utilizando o catalisador Fe_2O_3 /concreto celular autoclavado**

[049] Para demonstrar o potencial de aplicação do material fotocatalisador para erradicação de larvas de mosquitos esse foi submetido a um teste de degradação de uma solução nutritiva constituída por glicose e sacarose com um teor total de 200 ppm. A solução nutritiva foi exposta a atividade catalítica por 24 horas em um reator de UV/vis. Após 24 horas as soluções foram submetidas à análise de carbono orgânico total (TOC), carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). Como medida de referencia da atividade catalítica 3 amostras de solução também foram colocadas no reator, sem a presença do material catalisador. A Tabela 2 apresenta os resultados de degradação para o material preparado de acordo com o exemplo 1. Os experimentos foram realizados em triplicata e, portanto, 3 experimentos com o “branco” e 3 experimentos denominados Catalisador. Claramente pode ser visto que após 24 horas de atividade o material foi capaz de degradar 90% de toda a matéria orgânica presente, tornando o ambiente aquoso um meio escasso de nutrientes para o desenvolvimento de larvas de mosquitos, restando em média 10% da

matéria orgânica presente inicialmente, como pode ser visto na coluna TOC(%).

[050] Tabela 2: Análise do teor de matéria orgânica degradada pelo catalisador

Amostra	CT* (ppm)	CI**(ppm)	TOC***(ppm)	TOC(%)
Branco 1	39,08	14,05	25,05	64,1
Branco 2	36,07	08,91	27,06	75,0
Branco 3	36,58	14,08	22,50	61,5
Catalisador 1	36,71	33,21	3,50	09,53
Catalisador 2	36,6	33,04	3,56	09,72
Catalisador 3	37,15	33,12	4,03	10,84

* CT= carbono total; ** CI= carbono inorgânico; ***TOC= carbono orgânico total

EXEMPLO 3: Teste de aplicação de campo para o catalisador Fe_2O_3 /concreto celular autoclavado

[051] Para determinar a eficiência na erradicação de larvas de mosquitos o material catalisador foi submetido a um teste preliminar que consiste em expor a atividade fotocatalítica em diferentes ambientes aquosos propícios à proliferação de vetores transmissores de doenças tais como, dengue e febre amarela. A eficiência do material foi comparado com a atividade oxidativa do hipoclorito de sódio, denominado comercialmente como água sanitária, sendo este um dos compostos mais utilizados na erradicação de larvas de insetos. Como solução nutritiva foi utilizada uma solução de sacarose com 1 mg/L. Para estes testes foram preparadas 4 tipos de soluções: i) solução de sacarose, ii) solução de sacarose + água sanitária, iii) solução de sacarose + 25 g de material catalisador e iv) solução de sacarose + 12 g de material catalisador. Uma amostra de cada tipo foi colocada por 8 semanas em diferentes condições naturais, sendo estas: sombra ao ar livre, sombra com proteção contra pluviosidade e exposição direta a luz solar. Para avaliar a eficiência de cada componente (catalisador e água sanitária) foi utilizada a média de larvas presentes em cada tipo de ambiente aquoso.

[052] A Figura 7 apresenta a evolução semanal da quantidade média de larvas desenvolvidas para cada tipo de solução. O gráfico da Figura 7 demonstra a eficiência do catalisador ao consumir a matéria orgânica do meio aquoso, inibindo a proliferação de larvas de insetos. Para as amostras com catalisador, durante as semanas 7 e 9, foram observadas a formação de algumas larvas, provavelmente devido a menor incidência de luz, decorrida pela presença de chuvas neste período. As amostras com água sanitária, foram eficiente até 8 semanas, quando começaram a surgir as primeiras larvas, sendo que na semana 10 o comportamento destas amostras passou a ser semelhante a amostra de controle, sem adição de qualquer agente oxidante.

Exemplo 4: Teste de aplicação utilizando o catalisador TNT (tecido não tecido), contendo óxidos de Fe, Nb, Zn e Ti, na oxidação de matéria orgânica

[053] Inicialmente, foram realizados testes de oxidação do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso (Figura 2). Esse teste serve como balizador para os estudos empregando as larvas. A degradação do AM na presença de catalisador, na concentração entre 0,1 e 5 % m/m e luz UV promove remoção de 45% de cor após 200 min de reação utilizando somente Nb impregnando a tela. O espectro de absorção da molécula apresentou uma significativa diminuição na banda (664 nm) característico da cor do AM. A fim de verificar a eficiência do catalisador contendo os elementos suportados foram feitos testes de remoção de corante utilizando apenas luz UV e utilizando a tela não impregnada, sendo que não foi observado remoção de cor. O fotocatalisador contendo ferro foi claramente mais eficiente que os materiais contendo Nb e Ti. Diante desses resultados a tela impregnada com Fe foi utilizada nos testes com as larvas.

Exemplo 5: Teste de aplicação de campo para o catalisador TNT-Fe na erradicação da dengue

[054] Para determinar a eficiência na erradicação de larvas de mosquitos o catalisador TNT-Fe foi submetido a um teste preliminar que consistiu em expor a atividade fotocatalítica em diferentes ambientes aquosos propícios à

proliferação de vetores transmissores de doenças, tais como, dengue e febre amarela; comparando com a atividade oxidativa do hipoclorito de sódio, denominado comercialmente como água sanitária, sendo este um dos compostos mais utilizados na erradicação de larvas de insetos. Como solução nutritiva foi utilizada uma solução de sacarose com 1 mg/L. Para estes testes foram preparadas 4 tipos de soluções: i) solução de sacarose, ii) solução de sacarose + água sanitária, iii) solução de sacarose + material catalisador. Para a solução III o material catalisador foi colocado sobre a superfície com formato de tiras quadradas com arresta de 2 cm. Uma amostra de cada tipo foi colocada por 8 semanas em diferentes condições naturais, sendo estas: sombra ao ar livre, sombra com proteção contra pluviosidade e exposição direta a luz solar. Para avaliar a eficiência de cada componente (catalisador e água sanitária) foi utilizada a média de larvas presentes em cada tipo de ambiente aquoso. A Figura 3 apresenta a evolução semanal da quantidade média de larvas desenvolvidas para cada tipo de solução.

[055] O gráfico da Figura 3 demonstra a eficiência do catalisador ao consumir a matéria orgânica do meio aquoso, inibindo a proliferação de larvas de insetos. Para as amostras com catalisador, a partir da semana 6, foram observadas a formação de algumas larvas, entretanto a população de larvas manteve-se estável em uma faixa entre 17 a 23 larvas. Em contra partida as amostra com água sanitária, foram eficientes até 8 semanas, quando começaram a surgir as primeiras larvas, sendo que na semana 10 o comportamento destas amostras passou a ser semelhante a amostra de controle, sem adição de qualquer agente oxidante. A adição do catalisador de TNT-Fe inibiu de forma constante a formação de 100% das larvas que poderiam se desenvolver em na solução I sem perda de eficiência como acontece com a solução II.

[056] Em síntese, um novo sistema baseado em uma tela fotocatalítica flutuante atóxica, barato, estável e com alta atividade fotocatalítica foi desenvolvido. As estruturas de ferro foram aderidas nas microfibras nos formatos de esponjas que são constituídas de pequenas partículas proporcionando uma área relativamente grande, contribuindo substancialmente

pela atividade fotocatalítica da tela. O fotocatalisador flutuante foi capaz de remover 75% da cor de AM utilizando o material TNT-Nb em 200 min de reação com auxílio de luz UV. Foi mostrado que o material TNT-Fe com auxílio da luz foi altamente eficiente na remoção de larvas de mosquito. A partir da semana 8 de desenvolvimento do vetor o catalisador inibiu 100% o desenvolvimento da larva do mosquito, esse resultado é superior quando se utiliza o hipoclorito de sódio. O design apresentado pelos autores propõe um diferente ponto de vista no futuro dos materiais empregados na remoção de contaminantes orgânicos. Telas flutuantes são particularmente interessantes para emprego na remediação ambiental por dispensar agitação e oxigenação mecânica em grandes reservatórios. A morfologia em trama das fibras confere boa área iluminada que favorece uma alta taxa de formação de radicais hidroxila e consequentemente eficiente oxidação. A tela a base de vidro e/ou polímero bidirecional, por exemplo, fibra de vidro, contendo ferro foi disposta em banho ultrassônico por 30 min e o líquido foi analisado por espectrometria de absorção atômica. Os resultados não mostraram presença de ferro ou a concentração do mesmo foi abaixo do limite da detecção da técnica.

REIVINDICAÇÕES

1. **Dispositivo flutuante fotocatalítico, caracterizado por** compreender óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) isolados ou combinados entre si, suportados em uma matriz de microfibras polimérica microreticulada e /ou de materiais à base de vidro tecido bidirecional e/ou polimérica.
2. **Dispositivo flutuante fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela** matriz de microfibras polimérica microreticulada, ser preferencialmente, de tecido não tecido (TNT) e pela matriz à base de vidro tecido bidirecional ser, preferencialmente, fibra de vidro e pela matriz polimérica ser, preferencialmente, poliestireno ou poliuretano.
3. **Dispositivo flutuante fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por** compreender catalisadores nas concentrações entre 0,1 e 5 % m/m.
4. **Uso do dispositivo flutuante fotocatalítico, definido nas reivindicações 1 a 3, caracterizado por** ser na eliminação de larvas, inclusive larvas de mosquitos compreendendo febre amarela ou dengue ou chikungunya (*Aedes aegypti*) ou febre do Nilo ocidental, ou malária (*Anopheles*).
5. **Uso do dispositivo flutuante fotocatalítico, definido nas reivindicações 1 a 3, caracterizado por** decompor compostos orgânicos presentes em ambientes aquáticos.
6. **Dispositivo flutuante fotocatalítico, caracterizado por** compreender óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), suportado em uma matriz de concreto celular autoclavado.
7. **Dispositivo flutuante fotocatalítico, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por** compreender catalisadores nas concentrações entre 0,1 e 5 % m/m.
8. **Uso do dispositivo flutuante fotocatalítico, definido nas reivindicações 7 e 8, caracterizado por ser** na erradicação de larvas

inclusive larvas de mosquitos compreendendo febre amarela ou dengue ou chinkungunya (*Aedes aegypti*) ou febre do Nilo ocidental, ou malária (*Anopheles*).

9. Uso do dispositivo flutuante fotocatalítico, caracterizado por ser na oxidação de estruturas celulares, tais como membrana plasmática, de larvas de insetos ou microorganismos.

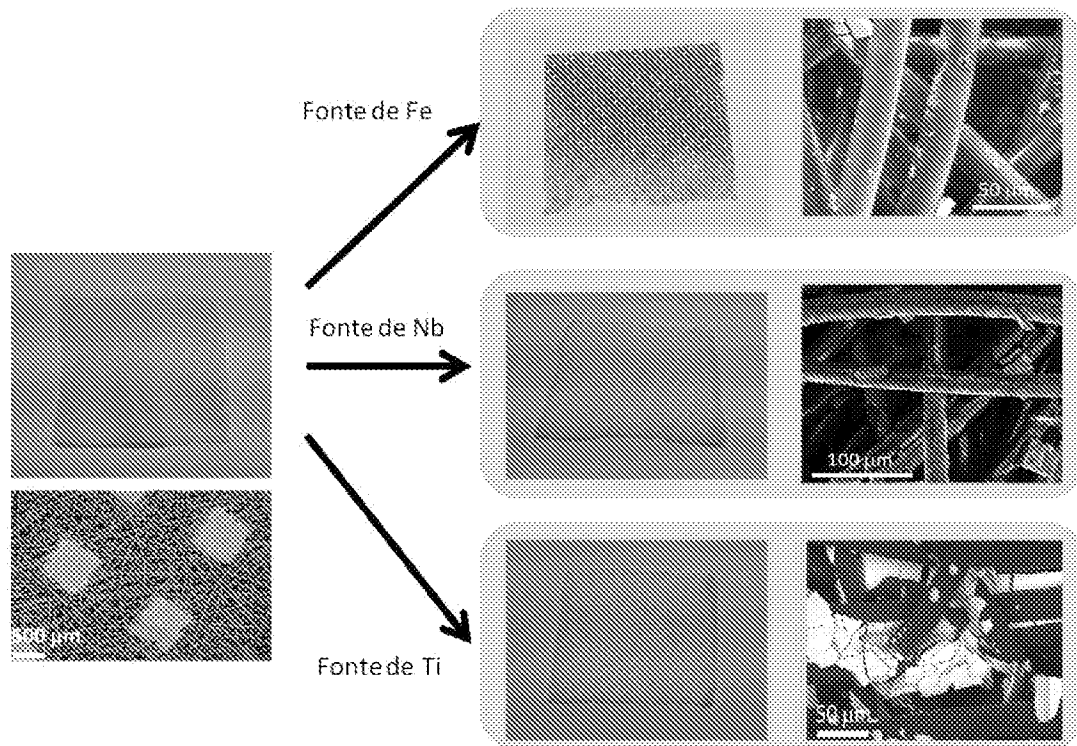


Figura 1

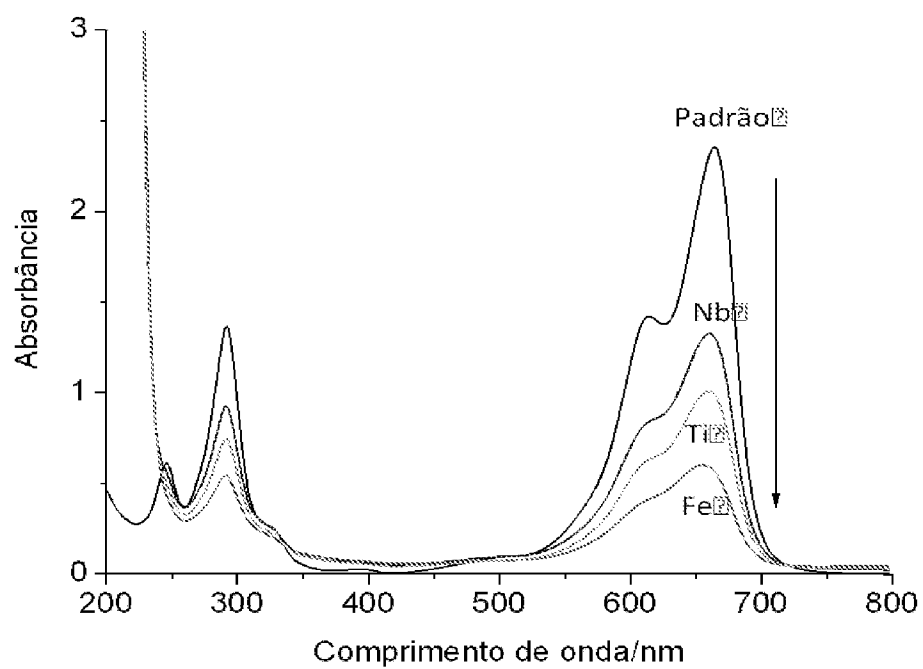


Figura 2

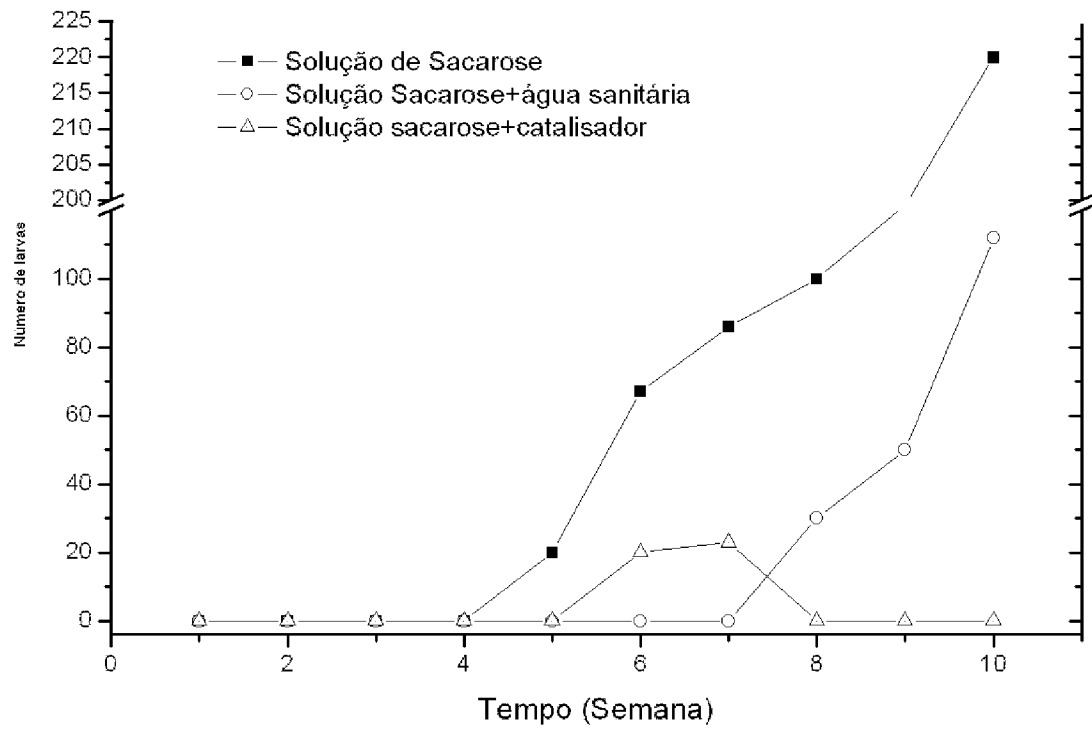
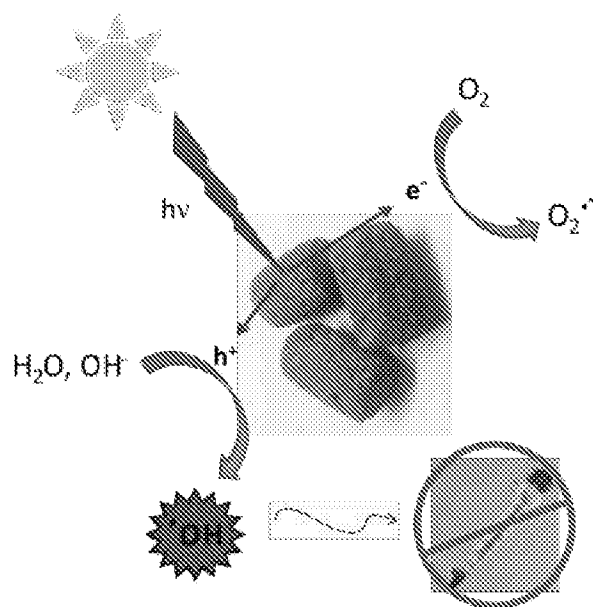


Figura 3

(A)



(B)

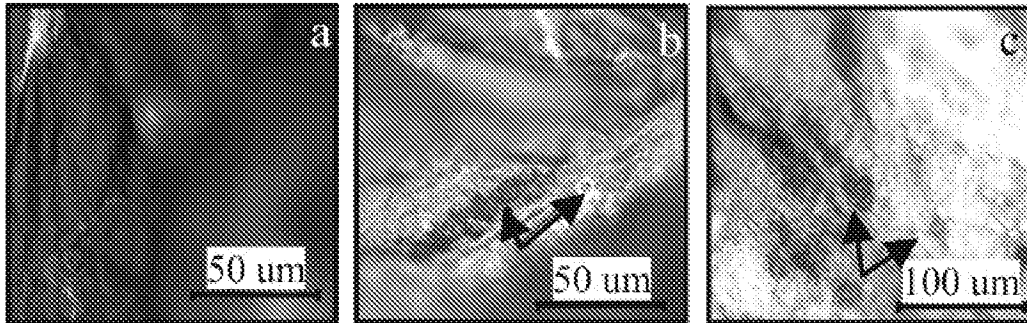


Figura 4

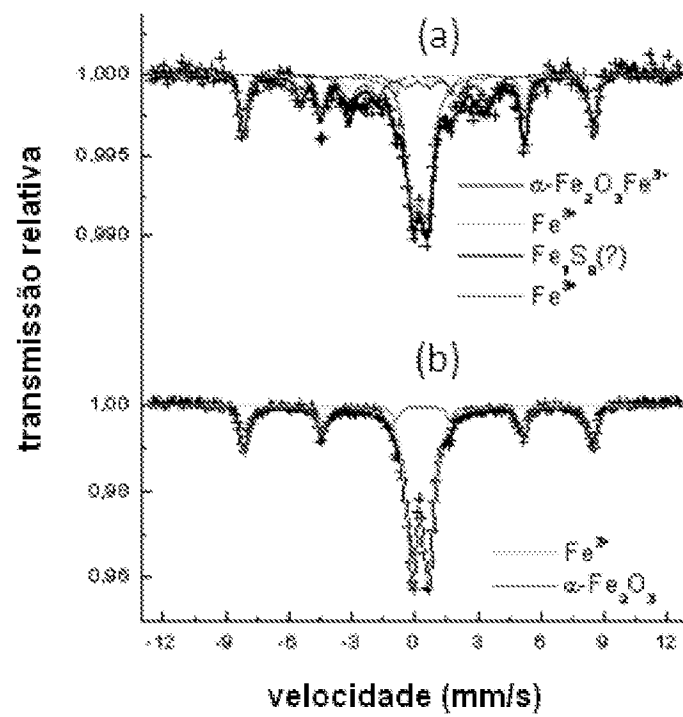


Figura 5

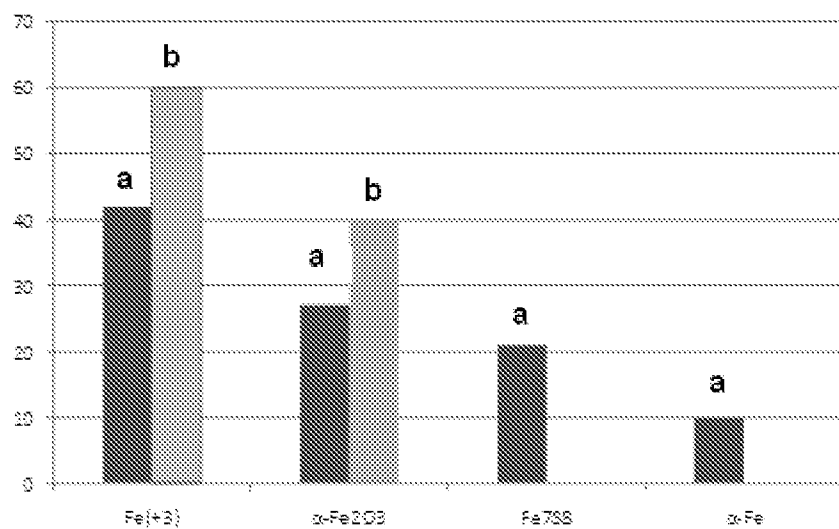


Figura 6

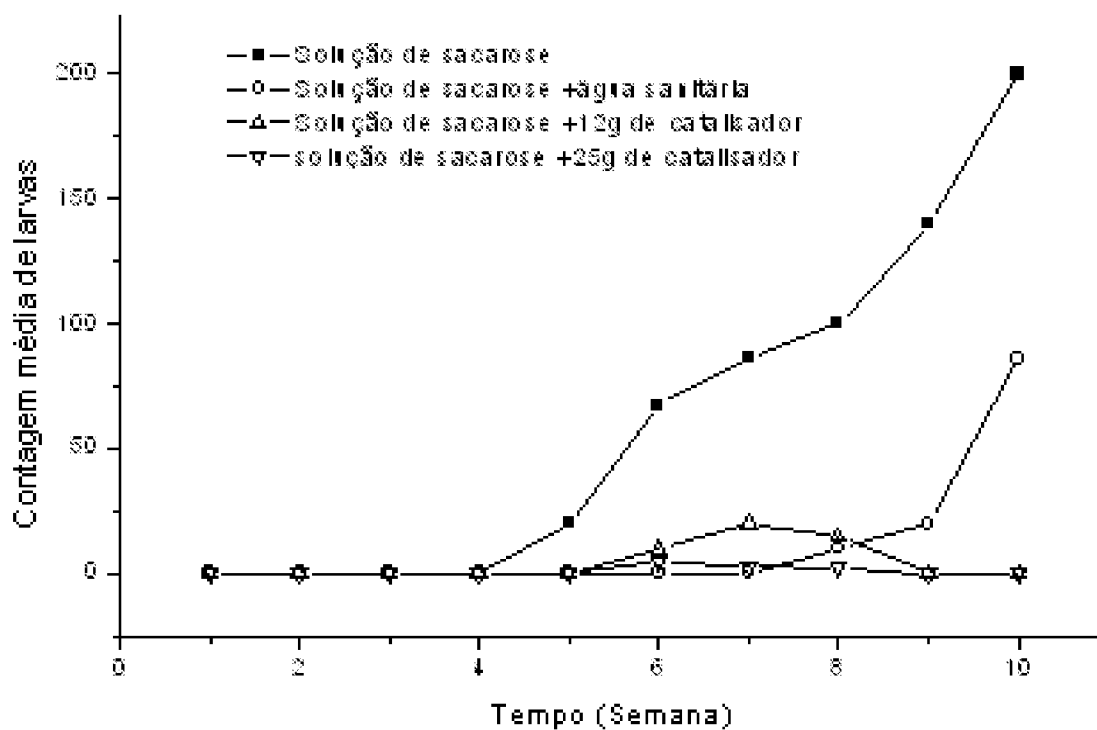


Figura 7