

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

(21) **PI0802299-2 A2**

(22) Data de Depósito: 31/07/2008

(43) Data da Publicação: 23/03/2010
(RPI 2046)



(51) *Int.Cl.:*

C01B 13/14 (2010.01)

C01F 7/02 (2010.01)

C01F 5/14 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS**

(73) Titular(es): Contech Produtos Biodegradáveis Ltda.,
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

(72) Inventor(es): Cesar Henrique Pavam, Odair Pastor Ferreira,
Oswaldo Luiz Alves, Ricardo de Lima Barreto

(57) Resumo: PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS. O qual propõe a preparação de nanchidrotalcitas para serem utilizadas como sorventes na remoção de contaminantes ambientais presentes em matrizes aquosas, tais como efluentes industriais, esgotos doméstico e industrial, água bruta e tratada, água subterrânea, entre outras. As nanohidrotalcitas são produzidas com funções planejadas, apresentando os estágios de fabricação, aplicação, recuperação, reutilização e destinação final, o que as caracterizam como "nanoecomateriais". Fica evidenciada, através dos exemplos apresentados, a efetividade destes sorventes no tratamento de efluentes industriais e águas de processo, especialmente quanto ao aspecto da descoloração, muito embora propiciem outros benefícios ambientais, tais como a redução de TOC, DQO e DBO.



"PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS"

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente Patente de Privilégio de Invenção trata de um processo de fabricação, aplicação, recuperação, reutilização e destinação final de materiais porosos bidimensionais, configurados como nanoecomateriais especialmente úteis para o uso na remoção
10 de contaminantes ambientais.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção contempla a preparação de sólidos porosos bidimensionais nanoestruturados com tamanho de agregados menor do que 500
15 nm, mas preferencialmente, menor do que 100 nm. Tais sólidos são utilizados como sorventes na remoção de contaminantes ambientais presentes em matrizes aquosas, tais como efluentes industriais, esgoto doméstico e industrial, água bruta e tratada, água subterrânea, entre
20 outras. Esta invenção também prioriza a recuperação e reutilização do material sorvente em novos tratamentos. Mais especificamente os sólidos aqui preparados são hidróxidos duplos lamelares (HDL), também chamados de compostos do tipo hidrotalcita (HT) - em referência ao
25 mineral hidroxicarbonato de magnésio e alumínio que recebe

o nome de hidrotalcita, cuja fórmula química é $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

As indústrias são consideradas hoje as maiores fontes poluidoras de matrizes aquosas. De maneira geral, consomem grandes quantidades de água, produzindo elevados volumes de resíduos aquosos. Exemplos destas atividades são a produção de celulose e papel, a extração e refino de petróleo, a fabricação de tecidos, o processamento de couro, a fabricação de tintas, entre outras. A geração destes efluentes industriais vem do fato de que, nas etapas de processamento, são utilizadas e/ou geradas substâncias com elevado potencial de poluição (contaminantes ambientais), que se encontram solubilizadas e/ou dispersas em água. Deste modo, o descarte destes resíduos, sem tratamento prévio, pode prejudicar seriamente o meio-ambiente, afetando a qualidade da água dos rios e, conseqüentemente, dos sistemas de captação e abastecimento. Sem mencionar ainda os casos de vazamentos, em que os resíduos podem atingir os lençóis subterrâneos. Assim, considerando as questões relacionadas ao meio ambiente e saúde-pública, somado ao rigor da legislação ambiental, é extremamente recomendada a remoção destes contaminantes ambientais antes do seu descarte, ou até mesmo, em alguns casos, dependendo da qualidade da água tratada, esta pode ser reutilizada no processo, resultando numa importante economia.

Um exemplo de uma classe de substância que pode trazer sérios problemas ambientais, utilizada no acabamento de produtos das indústrias papelerias, têxteis, de beneficiamento de couro, entre
5 outras, é a dos corantes. No processo de tingimento das fibras têxteis e do papel, por exemplo, os corantes utilizados encontram-se geralmente dispersos e/ou solubilizados em água. Para uma boa eficiência do tingimento, há necessidade de se aplicar uma quantidade de
10 corante superior à capacidade de adsorção do material a ser tingido e, como consequência, ocorre à geração de resíduos aquosos altamente coloridos. Somado a tal fato, as lavagens das máquinas utilizadas no processo de tingimento também levam à obtenção de resíduos líquidos coloridos.

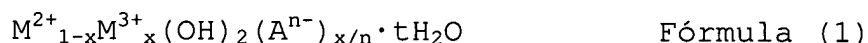
15 O descarte descontrolado de efluentes coloridos em fontes de água, além de problemas estéticos, pode provocar o bloqueio da luz solar, interferindo no desenvolvimento de organismos vegetais e animais no ambiente aquático. Adicionalmente, os corantes
20 comercializados podem apresentar a função azo-aromática como cromóforo e muitos deles apresentam potencialidades carcinogênicas ou mutagênicas, ou então, são transformados em intermediários com potencialidades carcinogênicas (H. Zollinger, Color Chemistry: Synthesis, properties and
25 applications of organic dyes and pigments. 2nd edition., VCH, Weinheim, p. 421-427, 1991). No limite, os corantes

podem manifestar um efeito cumulativo e atingir as estações de tratamento de água das cidades, sendo esta uma das preocupações ecológicas mais emergentes (Guratini e col. Quím. Nova, 23, 71, 2000). Existem vários outros exemplos, além dos corantes, de classes de substâncias nocivas que podem fazer parte de um efluente aquoso gerado pela atividade industrial.

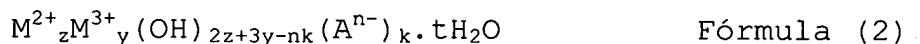
As principais técnicas de remediação de rejeitos aquosos envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, coagulação/floculação, entre outras (Slokar e col. Dyes Pigm., 37, 335, 1998; Robinson e col. Bioresour. Technol., 77, 247, 2001). Muitas substâncias como, por exemplo, os corantes, são produzidos para resistir à exposição ao sabão, água, luz ou agentes oxidantes. Desta forma, o tratamento por métodos convencionais como a biodegradação torna-se impraticável. Na busca de técnicas eficientes e de baixo custo, a adsorção oferece potencial significativo, pois é um processo flexível que pode ser completamente automatizado (Lambert e col. Water Sci. Technol., 36, 173, 1997). Os métodos de tratamento baseados na adsorção (ou sorção) não levam em conta a degradabilidade das substâncias químicas, mas sim as interações entre o adsorvente e a substância a ser adsorvida, o que pode representar uma vantagem no processo de tratamento. Desta forma, a produção de

adsorventes com elevado desempenho deve ser buscada e, de preferência, que estes adsorventes possam ser recuperados com baixo custo e reutilizados em novas remediações. Nesta patente demonstra-se que os hidróxidos duplos lamelares
 5 apresentam tais características, sendo que as nanohidrotalcitas obtidas apresentam uma interação potencializada.

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser representados pelas seguintes fórmulas
 10 gerais (Cavani e col. Catal. Today, 11, 173, 1991; Miyata e col. Chem. Lett., 8, 843, 1973).



ou



15 onde M^{2+} e M^{3+} são cátions di e trivalentes e A^{n-} é um ânion (orgânico ou inorgânico). Na fórmula 1, x representa a fração molar do cátion M^{3+} [$x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$], sendo que seu valor depende da razão M^{2+}/M^{3+} no sólido final. Na fórmula 2, z, y e k representam as quantidades molares do
 20 M^{2+} , M^{3+} e A^{n-} , respectivamente.

Do ponto de vista estrutural, os compostos do tipo hidrotalcita possuem lamelas construídas como na brucita - $Mg(OH)_2$: os metais (M^{2+} e M^{3+}) ocupam aleatoriamente o centro dos octaedros, que
 25 apresentam em seus vértices íons hidróxidos. Os octaedros compartilham arestas de modo a formar lamelas infinitas.

Entretanto, nos HDL, as camadas são carregadas positivamente, o que leva à necessidade de ânions interlamelares para neutralizar tais cargas. À distância interlamelar (d), geralmente da ordem de poucos ângstrons, dependente do tamanho, da geometria e da carga da espécie aniônica. Além de ânions, a região interlamelar também pode apresentar moléculas de água. Os ânions e as moléculas de água apresentam-se de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas. A coesão das camadas positivas e negativas alternadas é mantida por forças de Van der Waals, forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio (Cavani e col. *Catal. Today*, 11, 173, 1991; Newman e col. *New J. Chem.*, 22, 105, 1998; Crepaldi e col. *Quím. Nova*, 21, 300, 1998).

Os compostos do tipo hidrotalcitas podem ser preparados por três métodos distintos: método de coprecipitação, método sal-óxido e método de dois sólidos.

O método de coprecipitação pode ser conduzido em pH variável ou em pH constante. O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions M^{2+} e M^{3+} sobre uma solução contendo íons hidróxidos (OH^-) e o sal do ânion a ser intercalado, ou então, o próprio contra-íon do M^{2+} e/ou M^{3+} pode ser utilizado como ânion interlamelar. O produto final é um precipitado (sólido) com características

de um gel. Os parâmetros importantes na preparação das hidrotalcitas pelo método de coprecipitação em pH variável são: concentração das soluções dos metais e da base, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, pH final da suspensão formada, grau de agitação da solução da base e temperatura da mistura. Normalmente, a precipitação é realizada em temperaturas que variam de 0 a 50 °C e, posteriormente, faz-se um tratamento de "amadurecimento" do precipitado ("envelhecimento") na própria água de formação ("água-mãe") ou em água "pura", em temperaturas, geralmente, no intervalo de 60 a 250 °C, visando à cristalização e homogeneização do tamanho de partícula do HDL formado.

Para síntese por coprecipitação a pH constante, utiliza-se o recurso de adicionar, ao mesmo tempo, a solução dos sais dos cátions M^{2+} e M^{3+} e a solução alcalina/ânions interlamelares, a um meio aquoso, mantendo-se fixo o pH. Para formação dos compostos do tipo hidrotalcita, geralmente, o pH do meio reacional deve ser maior do que 8. Tal valor, mais precisamente, depende da natureza dos cátions e ânions. Neste método, as principais variáveis são: concentração das soluções, velocidade de agitação e adição das soluções e temperatura da precipitação. No método de coprecipitação a pH constante o gel final também sofre um tratamento de

"envelhecimento", como no método de coprecipitação a pH variável.

O método sal-óxido, geralmente, consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal do cátion M^{3+} e do ânion a ser intercalado. O próprio contra-íon do M^{3+} também poderá ser utilizado como ânion interlamelar e, deste modo, não haverá necessidade de adicionar um sal de outra natureza. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante. As limitações deste método residem em dois fatos principais: (i) primeiramente, deve ser possível obter o óxido do metal divalente e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não pode reagir rapidamente com água e (ii) o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado. O tempo para formação do HDL dependerá da cinética de reação entre o óxido do M^{2+} e a água na temperatura da reação. No método sal-óxido, geralmente, as preparações são realizadas em temperaturas acima de 80 °C (De Roy e col., Anionic clays: trend in pillaring chemistry. In: Synthesis of microporous materials, M. L. Ocelli, H. E. Robson (eds), 1st edition, Van Nostrand Reinhold, New York, vol. 2, cap. 7, p. 108-169, 1992).

O método de dois sólidos caracteriza-se pela reação entre dois sólidos suspensos em água, como, por exemplo, o óxido de metal M^{2+} e o óxido/hidróxido do M^{3+} . Este método é limitado pela reatividade dos sólidos, que é, com frequência, muito mais lenta do que quando as espécies ativas se encontram em solução e, por isso, necessita de tratamento hidrotérmico acima dos 100 °C e uso de pressões autogênicas (autoclave). As variáveis importantes do método de dois sólidos são: natureza e tamanho de partículas das matérias-primas, tempo e temperatura da reação.

Exemplos de preparação de hidrotalcitas por estes diferentes métodos podem ser encontrados em: US2007/0231243; WO2006/1232284; US2007/0053821; WO2006/066341; US2005/0261381; EP0989095; US5437720; WO93/22237; US4904547; WO92/11932; US3539306.

Em US2007/0231243 compostos do tipo hidrotalcita foram produzidos a partir do método de dois sólidos, onde o óxido do M^{2+} foi triturado juntamente com o óxido ou hidróxido do M^{3+} , até tamanho de partícula (D50) aproximado de 0,1 a 5 µm, com posterior tratamento hidrotérmico entre 1 e 20 h em temperaturas entre 100 a 200 °C. Em WO2006/1232284 o óxido de magnésio, obtido a partir da decomposição térmica do $MgCO_3$ (magnesita), foi misturado ao hidróxido de alumínio, em uma solução de $NaHCO_3$, e submetido ao tratamento hidrotérmico para a produção de

hidrotalcitas. O tratamento hidrotérmico foi realizado entre 140 e 200 °C com tempo de tratamento de 4 a 6 h e pressão entre 10 e 14 bar. Os métodos de preparação mostrados em US2007/0231243 e WO2006/1232284 têm as
5 desvantagens da baixa solubilidade das matérias primas e baixa taxa de conversão (baixa reatividade) o que, conseqüentemente, leva à produção de hidrotalcitas com baixa pureza de fase. Adicionalmente, devido às elevadas temperaturas e tempos das reações, o método de dois sólidos
10 leva a um grande consumo de energia.

Em US2007/0053821 compostos do tipo hidrotalcitas contendo magnésio, alumínio e nitrato foram produzidos a partir do método de coprecipitação em pH variável. A fonte de inicial de Mg^{2+} foi o $MgCO_3$ (magnesita)
15 ou MgO , que através de uma reação com HNO_3 , produziu o $Mg(NO_3)_2$. A fonte inicial do Al^{3+} foi o hidróxido de alumínio, que através de uma reação com ácido nítrico, produziu o $Al(NO_3)_3$ ou, então, a fonte de Al^{3+} foi o aluminato de sódio. O agente precipitante (a fonte de
20 hidroxila) foi o hidróxido de amônio concentrado. A utilização do hidróxido de amônio evita a contaminação por CO_2 (CO_3^{2-}) da hidrotalcita produzida, devido à atmosfera de amônia (NH_3) que é formada durante a precipitação. Por outro lado, a presença do NH_3 traz uma grande desvantagem
25 ao método de produção uma vez que esse componente será liberado à atmosfera após o processo sintético.

Em WO2006/066341 é apresentado um método de preparação de suspensão de nanopartículas de hidrotalcitas. As hidrotalcitas também foram preparadas pelo método de coprecipitação em pH variável. O HDL foi precipitado a partir de cloretos e/ou nitratos do M^{2+} (Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}), cloretos e/ou nitratos do M^{3+} (Al^{3+} e Fe^{3+}) e NaOH. Posteriormente, o gel obtido foi submetido a um tratamento hidrotérmico em autoclave (com pressão autogênica) em temperaturas variando de 80 a 150 °C, por um tempo compreendido no intervalo de 1 a 144 h. As nanopartículas de hidrotalcita apresentam tamanho de aproximadamente 100 nm e as suspensões resultantes possuem aproximadamente 0,5 % (m/m) de hidrotalcita. A desvantagem deste método de preparação está no fato de produzir dispersões com baixo teor de hidrotalcitas, necessitar de elevadas temperaturas e tempos prolongados para o tratamento de envelhecimento. Dispersões de argilas aniônicas nanoparticuladas também foram preparadas em US20050261381 utilizando-se o método de coprecipitação à pH constante. As soluções dos metais, preparadas a partir do $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $AlCl_3 \cdot 9H_2O$, e do hidróxido de sódio foram adicionadas, simultaneamente, sobre 200 mL de água com agitação mecânica de 2000 rpm. O pH foi mantido entre 8,5 e 9,0. Após a precipitação o sólido foi isolado e lavado até condutividade iônica de 0,2 mS. As dispersões resultantes apresentam-se estáveis por mais de uma semana. Neste caso,

novamente, a principal desvantagem reside no fato das dispersões apresentarem baixo teor de material.

Em EP0989095, hidrotalcitas de magnésio e/ou zinco, alumínio e carbonato, com baixo
5 teor de urânio, foram preparadas a partir do método de coprecipitação. Em todos os exemplos a hidrotalcita precipitada é tratada hidrotermicamente em temperaturas entre 90 e 200 °C por, no mínimo, 0,5 h para a cristalização do material, ou seja, para o aumento do
10 tamanho de partícula, uma vez que este material seria utilizado como aditivo para resina epóxi.

Deve-se ressaltar que a grande maioria dos métodos de preparação anteriormente relatados não possibilita a obtenção de nanohidrotalcitas.
15 Além do mais, dadas as características de cada um dos métodos de preparação, o método de coprecipitação torna-se muito mais flexível para preparação de hidrotalcitas com cristalitos e agregados da ordem de poucos nanômetros e aglomerados com elevada área superficial, de modo
20 que priorize as características essenciais para o uso como um bom sorvente. Ainda, tal método permitirá uma redução nos custos de produção, uma vez que a água produzida nas preparações poderá ser reutilizada ou, então, o resíduo aquoso gerado, contendo sais dissolvidos, poderá
25 ser concentrado e/ou o sal isolado para comercialização.

Devido às características estruturais dos compostos tipo hidrotalcita, estes podem interagir com substâncias aniônicas tanto através da região interlamelar (processo de troca iônica do ânion sintetizado originalmente) quanto através da superfície externa (adsorção na superfície externa - troca iônica superficial e interações fracas). A capacidade de sorção (troca iônica mais adsorção) nos HDLs será determinada pela natureza dos cátions e ânions formadores do material, pela razão molar entre o M^{2+} e M^{3+} e por parâmetros de preparação. Para aplicação dos compostos tipo hidrotalcita como sorventes em remediação ambiental, as propriedades de interesse são: troca iônica interlamelar e adsorção na superfície externa (explorando a área superficial e porosidade do material).

A propriedade de troca iônica dos compostos tipo hidrotalcita tem sua origem na desordem estrutural da região interlamelar (região de dimensões nanométricas). Quando os HDL são colocados em contato com uma solução aquosa contendo ânions de naturezas distintas daquela dos ânions presentes na região interlamelar originalmente, uma redistribuição das duas espécies deve acontecer via difusão. Desta forma, um processo de troca iônica acontecerá. Contudo, o ânion incorporado originalmente irá influenciar decisivamente na propriedade de troca iônica do HDL formado. Ademais, devido às dimensões da região interlamelar, o processo de troca

iônica é considerado um fenômeno nanoscópico (Williams e col. J. Mater. Chem., 16, 3065, 2006).

A superfície externa dos HDL também apresenta cargas positivas residuais permanentes e, quando suspensos em meio aquoso, apresenta cargas positivas variáveis em um grande intervalo de pH (Han e col. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 915, 1998). Desta forma, ânions também podem ser adsorvidos na superfície externa dos HDL via interação eletrostática. Moléculas neutras, dependendo de sua estrutura molecular, podem ser adsorvidas via ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas superficiais (grupos terminais). Assim, fatores como área superficial, morfologia, tamanho da partícula (do agregado), pH do meio e tempo de contato influenciam decisivamente na propriedade de adsorção dos HDL.

Baseado nas considerações colocadas acima a respeito da composição, estrutura e propriedades dos HDL, fica claro que seria possível produzir um HDL para que este desempenhe funções específicas como, por exemplo, a remoção de ânions tóxicos solubilizados em efluentes aquosos, tornando-se um ecomaterial funcional (Halada Curr. Opin. Solid State Mater. Sci, 7, 209, 2003, Hurt e col. MRS Bull., 26, 867, 2001.). Como os HDL podem remover ânions do meio aquoso tanto por troca iônica quanto por adsorção na superfície externa, estes levam vantagens sobre os demais adsorventes,

tais como o carvão ativado, onde a remoção é realizada somente por adsorção.

As hidrotalcitas podem ser aplicadas como sorventes para remediação ambiental ou então serem utilizadas em conjunto com outras tecnologias. Em PI0200354-6 já foi demonstrado que HDL constituídos de magnésio e alumínio, como cátions metálicos (razão Mg^{2+}/Al^{3+} igual a dois), e de nitrato, como ânion interlamelar, são eficientes na descoloração de efluentes têxteis contendo corantes aniônicos, em seu pH original. Adicionalmente, também se observou uma elevada redução da concentração de ânions inorgânicos presentes em tais efluentes. O processo descrito em PI0200354-6 permite atingir eficiências de descoloração acima dos 98 % e, ainda, reduções de até 35 % da DQO e 40 % de TOC.

Uma desvantagem dos métodos de adsorção é a geração de uma "poluição secundária" decorrente da transferência da molécula poluente para superfície do adsorvente. Contudo, em PI0200354-6, foi proposta uma metodologia de recuperação e reutilização dos compostos do tipo hidrotalcita em novas etapas de tratamento dos efluentes contendo corantes aniônicos, contornando o problema. Tal método tem sua base na decomposição térmica dos corantes e ânions inorgânicos sorvidos, seguida pela adição do produto de decomposição em uma nova amostra do efluente a ser remediado. A eficiência

de descoloração na reutilização fica acima dos 92 % e não há alterações significativas nas propriedades de sorção nos diferentes ciclos, sendo possível que o material de partida seja reutilizado, no mínimo, por cinco vezes.

Nesta patente, prioriza-se a utilização de nanohidrotalcitas devido ao fato de que as propriedades de adsorção na superfície externa e troca iônica estão diretamente relacionadas aos tamanhos dos agregados, aliada à porosidade dos aglomerados e do tamanho dos cristalitos, respectivamente. Entende-se como agregado as partículas formadas pela reunião dos cristalitos (partículas primárias de um sólido). Os cristalitos dos compostos tipo hidrotalcita, geralmente, apresentam tamanho da ordem de 5 a 50 nm, dependendo das condições de preparação. Por sua vez, os aglomerados são a reunião dos agregados em partículas com tamanhos superiores a 1 µm.

Como exemplo, foi demonstrado que cristalitos com tamanho de 9,1 nm (tamanho calculado pela Equação de Scherrer) foram mais eficientes na troca-iônica dos íons CrO_4^{2-} , B(OH)_4^- e F^- do que aqueles com 36 nm (Hongo e col., Chem. Lett., 35, 1296, 2006).

Desta forma, devido às dimensões físicas do material desenvolvido e os fenômenos envolvidos na sorção, esta patente encontra-se dentro do campo da nanotecnologia.

Com relação às metodologias de aplicação dos compostos tipo hidrotalcita como sorventes de contaminantes ambientais em matrizes aquosas, estes poderão ser aplicados das seguintes maneiras: suspensão da
5 hidrotalcita diretamente no efluente, coluna filtrante ou, então, através da geração do HDL diretamente no efluente (in situ).

A aplicação através da suspensão da hidrotalcita no efluente a ser remediado,
10 consiste em, simplesmente, suspender o pó (hidrotalcitas após procedimento de secagem) e/ou "massa pastosa" (hidrotalcita sem etapa de secagem) do material, através de agitação direta no efluente a ser tratado. Tal metodologia foi utilizada em PI0200354-6, onde um hidróxido duplo
15 lamelar contendo magnésio, alumínio e nitrato, foi suspenso em um efluente têxtil para sua completa descoloração. Em EP1762545 utilizou-se hidrotalcita de magnésio, alumínio e nitrato ou cloreto, em pó (seca) ou em pasta (sem secagem) para a imobilização de boro, arsênio, selênio, flúor e
20 cromo.

A aplicação em coluna filtrante, muito empregada no caso do carbono ativado granular, por exemplo, envolve a passagem do líquido a ser tratado por um leito do material adsorvente, empacotado num
25 reator (ou contator) (Tchobanoglous e col., Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Tata McGraw-Hill, 4th

edition, p. 1157, 2003). Existem vários tipos de contadores: com pressão ou pela gravidade, com fluxo para cima ou para baixo, ligados em série ou em paralelo, etc. Normalmente, pela facilidade de instalação, custo e eficiência, o contador mais empregado é do tipo paralelo, com pelo menos 3 contadores e fluxo por gravidade. Ao trabalhar no projeto destes contadores, vários parâmetros devem ser avaliados, tais como: vazão, volume de adsorvente, tempo de contato, etc. Nesse sentido, já existem faixas otimizadas de trabalho para cada um deles.

Em um procedimento de remediação, o composto do tipo hidrotalcita também poderia ser preparado diretamente (in situ) na matriz aquosa a ser remediada. Tal processo consistiria em, simplesmente, adicionar as soluções dos metais e/ou alcalina na matriz aquosa. Em EP1762545 tal procedimento foi utilizado para a imobilização de boro, arsênio, selênio, flúor e cromo em hidrotalcitas contendo magnésio, alumínio e nitrato ou cloreto.

Com relação à recuperação dos sorventes utilizados na remoção de contaminantes ambientais presentes em matrizes aquosas, esta poderia ser realizada de duas maneiras: através de decomposição térmica do produto sorvido e/ou através de sua degradação química.

Em PI0200354-6 já foi demonstrado que os HDL podem ser recuperados e aplicados em

novas remediações quando submetidos a tratamentos térmicos, onde se elimina os ânions sorvidos e gera-se um óxido-hidróxido como resíduo sólido. A adição do resíduo sólido final em uma nova amostra da matriz aquosa faz com que
5 ocorra a recuperação das propriedades sorventes dos HDL. Tal fato torna-se possível porque os compostos do tipo hidrotalcita apresentam uma propriedade chamada de "efeito memória", que se refere à capacidade de regenerarem a estrutura lamelar após uma etapa de decomposição térmica,
10 pela simples adição de água ou solução aquosa contendo um ânion de interesse ao produto final (Miyata, Clay Clay Miner., 28, 50, 1980).

Uma grande vantagem dos adsorventes, com relação a outras metodologias de
15 transferência de fase dos contaminantes, reside na possibilidade de recuperação química dos mesmos, podendo ser reutilizados com baixa perda de eficiência (4 a 10 % por ciclo). Esta regeneração pode ser feita de várias maneiras, tais como: uso de produtos químicos para oxidação
20 dos adsorvatos, arraste de vapor, eluição de solventes ou conversão biológica. Entretanto, no caso do carvão ativo, o processo mais utilizado envolve o aquecimento a temperaturas bastante elevadas em condições específicas de atmosfera inerte. Outros adsorventes, que apresentam uma
25 estrutura consideravelmente inerte, podem ser regenerados quimicamente com maior facilidade, inclusive através de

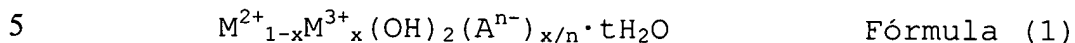
processos oxidativos avançados (POA), conforme apresentado, por exemplo, em US 6,663,781, que faz uso da reação de Fenton convencional. Na presente patente, considerando os HDL como sorventes específicos, aplica-se um POA diferenciado, fundamentado numa reação de Fenton modificada (reagente FENTOX[®]), conforme descrito em PI0501652-5, potencializada pela ação de um catalisador de transferência de fase, capaz de degradar compostos orgânicos recalcitrantes (exs. aromáticos, organoclorados, fenóis, etc.) sem afetar a integridade estrutural do material, o qual, desta forma, pode ser reutilizado.

Portanto, os compostos do tipo hidrotalcita podem ser reciclados por vários ciclos de tratamento, contudo, chegará um momento em que deve ocorrer uma perda mais significativa da eficiência, sendo necessária uma destinação final adequada, como, por exemplo, pigmentos coloridos, aditivos para polímeros, adição em concreto, matéria-prima para formação de nanocompósitos, entre outros.

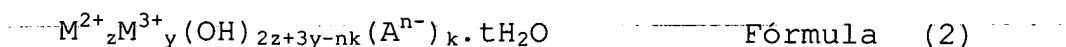
20 **BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO**

A presente invenção contempla um processo para fabricação, aplicação, recuperação, reutilização e destinação final de uma variedade de materiais porosos bidimensionais do tipo hidróxidos duplos lamelares (hidrotalcitas), em escala nanométrica (nanohidrotalcitas).

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser representados pelas seguintes fórmulas gerais (Cavani e col. Catal. Today, 11, 173, 1991; Miyata e col. Chem. Lett., 8, 843, 1973).



ou



onde M^{2+} e M^{3+} são cátions di e trivalentes e A^{n-} é um ânion (orgânico ou inorgânico). Misturas de cátions divalentes e/ou trivalentes também podem ser utilizadas. Na fórmula 1, x representa a fração molar do cátion M^{3+} [$x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$], sendo que seu valor depende da razão M^{2+}/M^{3+} no sólido final. Na fórmula 2, z, y e k representam as quantidades molares do M^{2+} , M^{3+} e A^{n-} , respectivamente.

15 Nesta nova patente expandiram-se as composições das hidrotalcitas preparadas em PI0200354-6 e buscou-se o controle do tamanho das partículas em escala nanométrica. As nanohidrotalcitas preparadas apresentam, portanto, tamanho de agregados
20 menores do que 500 nm, preferencialmente, menores do que 100 nm e tamanho de cristalitos menores do que 50 nm.

O controle do tamanho das partículas de hidrotalcitas em escala nanométrica leva a um grande aumento da área superficial do material se comparado
25 ao sólido estendido (obtido na grande maioria dos processos de preparação). O aumento da área superficial constitui

numa grande vantagem quando este material é aplicado como adsorvente. Ademais, os compostos do tipo hidrotalcita ainda podem sofrer um processo de troca iônica. O processo de troca é regido por um mecanismo de difusão, sendo que a
5 velocidade desta reação será mais rápida quanto menor o tamanho das partículas (neste caso, mais precisamente, os cristalitos). Nesta invenção utiliza-se tanto a propriedade de adsorção na superfície externa da partícula quanto a propriedade de troca iônica dos HDL (sorventes) para a
10 remoção de contaminantes de matrizes aquosas. Desta forma, o controle do tamanho das partículas em escala nanométrica traz uma grande vantagem aos materiais aqui preparados.

O método desenvolvido nesta patente, para alcançar o controle do tamanho das partículas
15 (agregados e cristalitos), consiste na adição rápida de uma solução aquosa contendo M^{2+} [$Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ e $MgCl_2$] e M^{3+} [$Al_2(SO_4)_3$ e $Al(NO_3)_3$] (ou misturas deles) sobre um solução aquosa de NaOH, até pH de aproximadamente 10. A adição rápida da solução dos metais sobre a solução de NaOH
20 seguida de seu isolamento ou aguardando-se um de curto tempo de envelhecimento (menor do que 2 h) em temperaturas brandas (menores do que 85 °C) permite o controle do tamanho das partículas, sendo este o principal diferencial do método de preparação desta patente. O método aqui
25 proposto também proporciona a redução dos tempos de preparação, o que significa maior produção (kg de

produto/h). Adicionalmente, reduz o consumo de energia, uma vez que não utiliza temperaturas e tempos elevados para a preparação como descrito em US2007/0231243 e WO2006/1232284.

5 As nanopartículas produzidas nesta patente são isoladas na forma de uma massa pastosa, por um processo de separação sólido/líquido, podendo ou não passar por uma etapa de secagem. Desta forma, as nanopartículas são estabilizadas numa massa pastosa ou na
10 forma de um pó, diferenciando-se dos métodos propostos em WO2006/066341 e US2005261381, nos quais produzem suspensões. A obtenção de massa pastosa ou pó das nanopartículas traz a vantagem de se utilizar um menor volume de material, se comparado às dispersões, quando
15 estes forem utilizados nas mais diferentes aplicações.

Os resíduos do método de preparação das hidrotalcitas aqui apresentados são sais do tipo NaNO_3 e Na_2SO_4 . Tais substâncias são consumidas em grandes quantidades nas indústrias de fertilizantes,
20 celulose, detergentes, entre outras. Assim, estes sais são isolados e comercializados, promovendo deste modo um processo "fechado" de produção de nanohidrotalcitas, sem geração de efluente e ambientalmente adequado.

Os compostos do tipo
25 hidrotalcita, com controle de tamanho de partículas em escala nanométrica, nesta patente, são aplicados de forma

inovadora como sorventes para remoção de contaminantes ambientais (remediação ambiental) de matrizes aquosas, com ênfase na descoloração de efluentes industriais, como, por exemplo, das indústrias papelreira, têxtil, de curtumes, entre outras, que empregam quantidades significativas de corantes e/ou pigmentos em seus processos de tingimento. Podem ainda ser aplicados para a remediação de esgotos domésticos e industriais, água bruta e tratada, água subterrânea, entre outras. Além da descoloração, a metodologia de remediação proposta nesta patente permite melhorias de parâmetros de qualidade da água como TOC (Carbono Orgânico Total), DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), entre outros. Uma vantagem de se utilizar nanopartículas de hidrotalcitas (ou nanohidrotalcitas) como sorvente para descoloração/remediação de efluentes industriais consiste no fato de se utilizar menores dosagens de material, mantendo-se as mesmas eficiências do que quando se utiliza o sólido estendido (bulk). Desta forma, ocorre economia de sorvente e, conseqüentemente, de matérias-primas (recursos minerais) e energia.

Os compostos tipo hidrotalcita produzidos, na forma de pó (secos) ou na forma de massa pastosa, podem ser aplicados como sorventes para remediação ambiental, em suspensão, na forma de colunas filtrantes ou gerados in situ no próprio efluente. As

dosagens a serem aplicadas em cada situação dependerão das eficiências desejadas para os parâmetros avaliados, tais como cor, DQO, DBO e TOC. Contudo, nesta patente, o processo de sorção é mais eficiente para efluentes contendo

5 substâncias carregadas negativamente.

Uma vez utilizado em um processo de remediação, o material sorvente poderá ser recuperado para uso em novas remediações. Tal possibilidade também configura uma grande vantagem dos processos

10 apresentados nesta patente, uma vez que ainda são praticamente inexistentes processos que fazem uso do conceito de "nanoecomaterial". Os sorventes utilizados nesta invenção podem ser recuperados térmica ou quimicamente. Na recuperação térmica, as substâncias

15 adsorvidas e/ou intercaladas são decompostas, sendo que o composto tipo hidrotalcita transforma-se num oxi-hidróxido misto, o qual, se colocado em água, solução aquosa contendo um ânion de interesse ou no próprio efluente a ser remediado, recupera a propriedade de sorção (efeito

20 "memória"). Na recuperação química, por sua vez, as substâncias sorvidas são degradadas por processos oxidativos avançados que são extremamente eficientes, promovendo a "mineralização" completa dos contaminantes orgânicos.

Outras vantagens apresentadas pelos processos descritos nesta patente estão relacionadas a seguir:

1. O material sorvente não agride o meio ambiente;
- 5 2. O material sorvente não possui elementos tóxicos;
3. Permite atingir eficiências de descoloração acima dos 99 %;
4. A versatilidade dos processos de obtenção das diferentes composições das nanohidrotalcitas impõe
- 10 eficiências singulares na aplicação em processos de manufatura distintos;
5. Mesmo para os casos em que a afinidade dos corantes, ou demais contaminantes orgânicos, não é muito pronunciada (ex. substância orgânica não-aniônica), consegue-se obter
- 15 resultados significativos, alternando-se os métodos de aplicação dos materiais sorventes ou fazendo-se misturas com adsorventes e/ou coagulantes convencionais;
6. Além da descoloração, as novas metodologias permitem melhorias de importantes parâmetros ambientais dos
- 20 efluentes industriais, chegando-se a atingir reduções dos valores de TOC, DQO e DBO acima dos 40 %;
7. Em todas as remediações efetuadas, não houve "dissolução" significativa dos metais das nanohidrotalcitas, sendo que a "lama química" gerada pode
- 25 ser recuperada química ou termicamente, inclusive in loco, por vários ciclos (conceito de nanoecomaterial);

8. Os métodos de aplicação dos novos sorventes podem ser efetuados em diferentes dosagens, mantendo-se níveis de eficiência de descoloração e remediação adequados;

5 9. A elevada eficiência do tratamento, aliada à versatilidade dos métodos de aplicação, pode viabilizar o tratamento de grandes volumes de efluentes industriais, assim como o reuso da água de processo em níveis bastante consideráveis;

10 10. As metodologias propostas nesta patente permitem ainda economia de água, energia e recursos naturais (matérias-primas de produção das hidrotalcitas);

Breve Descrição das Figuras

A presente patente de Privilégio de Invenção será pormenorizadamente descrita com
15 referência aos desenhos abaixo relacionados, nos quais:

a figura 1 é uma imagem tem do dept 2;

a figura 2 retrata difratogramas de raios x de (a) dept 2,

(b) dept 3 (c) dept 21 e (d) dept p01;

20 a figura 3 retrata os espectros de absorção uv-vis dos efluentes ep1 e ep2. o inset mostra em detalhes a região espectral de 350 a 750 nm;

a figura 4 ilustra os espectros de absorção uv-vis para a amostra de ep1, remediada por dept 2, dept 3 e
25 dept 2_500, sendo que o "inset" mostra em detalhes a região espectral de 350 a 750 nm;

- a figura 5 ilustra os espectros de absorção uv-vis para ep 2, remediado por dept 2, dept 3 e dept 2_500, sendo que o "inset" mostra em detalhes a região espectral de 350 a 750 nm;
- 5 a figura 6 ilustra os espectros de absorção uv-vis para a remediação de ep2 nas condições otimizadas;
- a figura 7 ilustra os espectros de absorção uv-vis dos efluentes ep3, ep4, ep5 e ep6 filtrados.
- a figura 8 ilustra os espectros de absorção uv-vis para o
10 efluente bruto ep3 remediado com dept 2 e dept 3;
- a figura 9 ilustra a redução de toc, dco e dbp em função das diferentes metodologias de remediação do efluente ep3;
- 15 a figura 10 ilustra os espectros de absorção uv-vis dos efluentes ep7, ep8, e ep9 filtrados, sendo que o "inset" mostra detalhes da região espectral de 200 a 450 nm;
- a figura 11 ilustra os espectros de absorção uv-vis para as
20 amostras do experimento de cinética de remediação de ep 9, empregando dept 13 como sorvente. o inset mostra os detalhes para a região espectral de 250 a 450 nm; e
- a figura 12 ilustra os espectros de absorção uv-vis do
25 experimento de dosagem de dept 13_500 em ep 9,

sendo que o "inset" mostra os detalhes da região espectral de 250 a 450 nm;

Descrição Detalhada da Invenção

Tendo-se em vista as inovações apresentadas anteriormente em PI 0200354-6, com o intuito de se ampliar o escopo dos processos de preparação de hidrotalcitas (incluindo nanohidrotalcitas), metodologias de aplicação, recuperação, reutilização e fim de ciclo, além de incrementar consideravelmente os benefícios da invenção, foram estudados em profundidade, nesta Patente, amostras de efluentes industriais coletadas em fábricas das áreas de papel e celulose, têxtil e de curtumes, as quais, por questões de sigilo, serão aqui denominadas fábricas A, B e C. Estes efluentes industriais foram selecionados neste trabalho, como exemplos ilustrativos, devido à severidade dos contaminantes ambientais apresentados, muito embora outras matrizes aquosas, tais como esgotos doméstico e industrial, água bruta e tratada, água subterrânea, entre outras, também possam ser consideradas pela abrangência dos métodos ora apresentados.

Nesta nova patente, comparativamente à PI 0200354-6, expandiu-se a composição química dos compostos do tipo hidrotalcita empregados como sorventes e ampliou-se a natureza química das matrizes aquosas que podem ser remediadas. Também são propostas

novas metodologias de aplicação, recuperação dos sorventes e para o fim de ciclo do material sorvente. Ainda, como grande diferencial, o material foi obtido em escala nanométrica (nanohidrotalcitas) controlando parâmetros de produção, o que permitiu o dimensionamento do tamanho dos agregados (em partículas menores do que 500 nm) e controlar sua organização nos aglomerados, o que lhes conferiu elevada capacidade de remediação.

Para os estudos de remedição, foram preparadas nanohidrotalcitas de diferentes composições, com proporções variáveis de Mg^{2+}/Al^{3+} e diversos ânions intercalares, as quais foram aplicadas de diferentes formas, tais como numa suspensão sólido-líquido, através de uma coluna filtrante ou pela formação in situ. Neste contexto, vale mencionar ainda os estudos para recuperação da "lama química" gerada nos tratamentos, inclusive in loco.

Para caracterização físico-química das nanohidrotalcitas preparadas, utilizaram-se técnicas de avaliação estrutural (difração de raios X e espectroscopia no infravermelho), de morfologia (microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão), de tamanho de partícula (espalhamento de luz dinâmico), de comportamento térmico (análise termogravimétrica e análise térmica diferencial) e

de análise quantitativa de metais (emissão ótica por plasma com acoplamento induzido).

O principal parâmetro utilizado para avaliar a interação entre os sorventes e os corantes presentes nos efluentes foi a eficiência de descoloração, muito embora tenham sido também avaliados outros parâmetros ambientais tais como: TOC, DQO e DBO. Para remediação dos efluentes, o seguinte protocolo padrão foi utilizado:

- i. Os efluentes foram separados de acordo com a empresa fornecedora, catalogados e caracterizados inicialmente por espectroscopia de absorção na região do Ultra-Violeta-Visível (UV-Vis) e medidas de pH;
- ii. Posteriormente, foram realizados testes prévios de descoloração. Nestes estudos iniciais, realizados com diferentes sorventes, foram encontrados os tempos e as quantidades ótimas para descoloração;
- iii. Encontradas as condições otimizadas, um determinado volume de efluente foi remediado para avaliação da descoloração, redução de TOC, DQO e DBO.

Preparação das Hidrotalcitas

A seguir, apresenta-se uma descrição mais detalhada dos processos laboratoriais e industriais para se obter e recuperar diversos sistemas de hidróxidos duplos lamelares, tais como [Mg-Al-NO₃], [Mg-Al-

CO₃], [Mg-Al-SO₄], entre outros. Pequenas alterações dos procedimentos experimentais para otimização dos processos ou visando à obtenção de outros sistemas devem ser consideradas, pelos especialistas na técnica, como

5 variações diretas dos processos aqui descritos.

Processo 1 - Preparação Laboratorial da Hidrotalcita de Carbonato [Mg-Al-CO₃]

Experimental: Prepararam-se duas soluções denominadas Solução A e Solução B. Para

10 preparar a solução A, 0,2 mol (52,32 g) de Mg(NO₃)₂·6H₂O (Ecibra, P.A.-ACS, 98%) e 0,1 mol (38,27 g) de Al(NO₃)₃·9H₂O (Synth, P.A.-ACS-98 %) foram dissolvidos em 140,0 mL de água deionizada. A razão molar nominal Mg²⁺/Al³⁺ dos metais na solução A foi igual a 2. Para o preparo da solução B,

15 0,6 mol (24,24 g) de NaOH (Synth, P.A, 99 %) e 0,2 mol (21,49 g) de Na₂CO₃ (Synth, P.A.-ACS, 99 %) foram dissolvidos em água, totalizando 300,0 mL de solução. A quantidade molar de CO₃²⁻ foi duas vezes superior a quantidade molar de Al³⁺. A hidrotalcita do sistema [Mg-Al-

20 CO₃] foi preparada pela adição de solução A (~ 30,0 mL/min) sobre a solução B a temperatura e atmosfera ambiente, mantendo-se agitação mecânica vigorosa constante. Após a completa adição da solução A, obteve-se um gel que foi, subseqüentemente, tratado por 2 h a 60 ± 3 °C (tratamento

25 de "envelhecimento"). O pH da "água mãe" final ficou entre 10-11,0. O sólido resultante do tratamento de

envelhecimento foi isolado por centrifugação. O gel foi lavado com 200,0 mL de água deionizada até pH do sobrenadante de aproximadamente 7,0. O sólido foi seco em estufa a 80 ± 10 °C em "atmosfera ambiente" até massa constante. A perda de massa durante a secagem foi de aproximadamente 90 % da massa inicial. O sólido seco foi triturado e peneirado (peneira de 100 mesh). A massa final de produto foi de aproximadamente 22,0 g. As hidrotalcitas preparadas por este procedimento foram nomeadas como: DEPT 02 (a sigla DEPT refere-se ao nome comercial da linha de produtos da tecnologia ora desenvolvida e a numeração 0X trata-se de um controle interno; adicionalmente, quando aparecer a nomenclatura DEPT 2_500, significa que a hidrotalcita de carbonato foi obtida via recuperação térmica a 500°C).

Caracterização: O procedimento descrito acima permitiu a obtenção de hidrotalcitas apresentando agregados entre 30 a 70 nm (Figura 1) com tamanho de cristalitos de aproximadamente 17 nm (cálculo realizado utilizando a Equação de Scherrer e difratograma mostrado na Figura 2a)

Processo 2 - Preparação Laboratorial da Hidrotalcita de Nitrato [Mg-Al-NO₃]

Experimental: Para a preparação do sistema [Mg-Al-NO₃] também foram preparadas

duas soluções denominadas Solução A e Solução B. A solução A foi preparada dissolvendo-se 0,1 mol (26,16 g) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ecibra, P.A.-ACS, 98%) e 0,05 mol (19,14 g) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, P.A.-ACS, 98 %) em 70,0 mL de água deionizada. A razão molar nominal $\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}$ dos metais na solução A foi igual a 2. Para o preparo da solução B, 0,3 mol (12,12 g) de NaOH (Synth, P.A., 99%) foram dissolvidos em água deionizada, totalizando 150 mL de solução alcalina. A precipitação foi realizada adicionando a solução A (~ 30,0 mL/min) sobre a solução B, sob agitação mecânica vigorosa. A temperatura de precipitação foi mantida em 45 ± 3 °C por toda a extensão da reação. Desde o início da adição da solução A sobre a solução B, observou-se a formação de um precipitado branco. Após adição total da solução A sobre a solução B, o sólido foi submetido ao tratamento de "envelhecimento" por 2 horas a 85 °C, mantendo-se o volume constante. Todos estes procedimentos foram realizados sob fluxo de N_2 (~ 100 mL/min). Ao final, o material foi isolado por centrifugação. O pH da "água mãe" ficou entre 6,0-10,0 para todas as preparações realizadas. O produto resultante foi lavado com 200,0 mL de água deionizada até atingir pH do sobrenadante entre 6 e 7. O último isolamento foi realizado por filtração para remover o máximo de água antes da secagem. O sólido foi seco a temperatura de aproximadamente 40 °C em "atmosfera ambiente", até massa constante. A perda de massa durante a

secagem foi de aproximadamente 70 % da massa inicial. A massa final do produto foi de aproximadamente 11,0 g. O sólido seco foi triturado e peneirado (peneira de 100 mesh). As hidrotalcitas assim preparadas foram nomeadas
5 DEPT 03.

Caracterização: Difrátogramas de raios X destas amostras indicam a formação da fase hidrotalcita contendo nitrato no ambiente interlamelar (Figura 2b). A distância interplanar calculada a partir da
10 reflexão associada ao plano basal (003) é igual 8,90 Å. Tal distância é típica da presença de nitrato no ambiente interlamelar para hidrotalcitas com razão M^{2+} / M^{3+} próxima de 2. O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de aproximadamente 15 nm.

15 Processo 3 - Preparação Laboratorial da Hidrotalcita de Sulfato [Mg-Al-SO₄]

Experimental: A solução A foi preparada dissolvendo-se 493 g de MgSO₄·7H₂O (Produquímica, grau técnico) e 297 g de Al₂(SO₄)₃·14H₂O (Brazmo, grau
20 técnico) em 1,5 L de água. A solução B foi preparada diluindo-se 250 mL de "soda 50 %" em 1,3 L de água (esta solução deve consistir-se de NaOH 2,0 mol/L). A solução A foi então adicionada sobre a solução B (~290 mL/min) à temperatura (25-30°C) e atmosfera ambiente sob agitação
25 mecânica (3300 rpm). Após o término da adição, o gel (coloração branca) obtido foi agitado nas mesmas condições

água num tempo de 60 minutos. Por outro lado, a solução B foi preparada diluindo-se 70,7 L de "soda 50%" em 368,1 L de água (solução de NaOH padronizada a 2,0 mol/L antes do início da reação). A solução A foi então adicionada sobre a

5 solução B através de uma bomba de transferência à temperatura ambiente e sob agitação mecânica. Após o término da adição, os 977,0 L do gel obtido (densidade de 1,1 g/mL) foram agitados nas mesmas condições por 10 min. Após este período, foi feito o desaguentamento/lavagem através

10 de um filtro-prensa (20-25 % de teor seco). Foram realizadas duas lavagens da massa pastosa com 198 L de água fresca em cada (foram obtidos 736 L da água-mãe com um teor seco de Na₂SO₄ em torno de 10 %, a qual foi estocada num tanque para futuro aproveitamento; os 396 L referentes à

15 união das águas de lavagem também foram estocados para reaproveitamento no processo). Finalmente, a torta úmida foi enviada diretamente para uma unidade de secagem do tipo turbo dryer (admite teor seco de entrada de até 24 %), com capacidade de processar 28 kg de material por hora

20 (evaporação de 50 L de água por hora). Alternativamente, a secagem da massa pastosa pode ser feita numa unidade de secagem do tipo spray dryer, levando-se em conta uma necessidade de redispersão da massa pastosa em água até atingir um teor seco máximo de 15 %. Este equipamento tem

25 uma capacidade de evaporar 83 kg de água por hora, o que corresponde a um processamento de 102 kg de material por

hora. Nestas condições de processamento, foi possível produzir 90 kg de hidrotalcita seca (menos de 10 % de umidade). O produto final, cujas especificações estão discriminadas abaixo, foi finalmente acondicionado em sacos
5 de papelão de 25 kg (DEPT P01; figura 2d).

Especificações:

Aparência: pó branco

Teor seco: > 90 %

Granulometria: > 10 μm e < 100 μm

10 Metodologias para Remediação dos Efluentes Industriais

As remediações dos efluentes foram realizadas através de diferentes formas de aplicação: empregando-se as hidrotalcitas sólidas suspensas no efluente líquido, passando-se o fluxo do efluente líquido
15 através de uma coluna filtrante, contendo o adsorvente sólido como fase estacionária, ou pela formação in situ (no próprio efluente) do nanoecomaterial pela adição concomitante das matérias-primas.

Todas as amostras de
20 efluentes, recebidas das fábricas A, B e C, apresentavam em suas composições sólidos dispersos. Sendo assim, para evitar problemas de espalhamento de luz durante as medidas dos espectros de absorção UV-Vis, os efluentes foram filtrados utilizando membranas de PVDF (da Millipore) ou
25 placas de vidro porosas.

Método 1 - Remediação de Efluentes através da Suspensão de Sólidos

Para escolha da amostra de efluente a ser submetida aos estudos completos de remediação, testes prévios de descoloração foram realizados.

Testes Prévios de Descoloração

Experimental: as hidrotalcitas (massas entre 0,1 - 0,2 g) foram adicionadas ao efluente (volumes de 10 - 20 mL) e a suspensão foi mantida sob agitação magnética por um tempo predeterminado (de 1 a 2 horas). O sólido foi então isolado por filtração e o líquido levado ao espectrofotômetro para medidas de absorção UV-Vis. A eficiência de descoloração foi calculada utilizando-se a seguinte relação:

$$E (\%) = (A_i - A_f) \cdot 100 / A_i \quad (\text{Equação 1}),$$

onde E (%) significa a eficiência de descoloração do efluente para um determinado comprimento de onda; A_i é a absorbância inicial do efluente bruto para o comprimento de onda escolhido e A_f é a absorbância do efluente remediado no mesmo comprimento de onda.

Após avaliação da descoloração, escolheu-se a amostra que seria submetida aos estudos completos de remediação. Tais estudos envolveram a otimização dos tempos de contato entre os sorventes e o efluente escolhido (cinética de adsorção), assim como a

espectrofotômetro para as medidas de absorção UV-Vis e ao pHmetro para medidas de pH. A eficiência de descoloração foi calculada empregando-se a Equação 1. A dosagem ótima de cada sorvente foi encontrada através de curvas de eficiência de descoloração versus dosagem.

Uma vez otimizados os tempos e as dosagens, foram, então, realizados os experimentos completos de remediação para avaliação da descoloração, TOC, DQO, DBO e "lixiviação" de metais. Em um experimento típico de remediação, utilizaram-se de 110 a 150 mL do efluente de interesse com tempos e dosagens predeterminados. Os sólidos foram isolados por filtração e os líquidos levados ao espectrofotômetro para as medidas de absorção UV-Vis e ao pHmetro para medidas de pH. A eficiência de descoloração foi calculada empregando-se a Equação 1.

As medidas de absorção UV-Vis, TOC, DQO, DBO e "lixiviação" de metais foram realizadas conforme descrito a seguir:

Espectroscopia de absorção UV-Vis: os espectros de absorção UV-Vis dos efluentes brutos e remediados foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV-1650 PC). As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Água destilada foi usada como referência.

Determinação do TOC: as medidas de TOC (Carbono Orgânico Total) foram realizadas utilizando um analisador Shimadzu (modelo TOC-5000A). A determinação de carbono total (CT) é feita através do
5 método de oxidação com aquecimento ($\sim 700^{\circ}\text{C}$). A quantificação do carbono inorgânico (CI) é realizada pela determinação de CO_2 gerado quando a amostra é acidificada. O TOC é determinado pela diferença de CT e CI.

Determinação das DQO e DBO:
10 para determinar a DQO (Demanda Química de Oxigênio) utilizou-se o método de refluxo fechado para o processo de oxidação e o método colorimétrico para as leituras. Tanto a DQO quanto a DBO (demanda biológica de oxigênio) foram determinadas por métodos descritos na literatura
15 (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater).

Determinação do teor de metais "lixiviados": os teores de Mg^{2+} e Al^{3+} nas amostras de efluentes remediados com os compostos do tipo
20 hidrotalcita foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES).

Método 2 - Remediação de Efluentes através de Coluna Filtrante

Experimental: a coluna de
25 vidro empregada para os testes laboratoriais possuía altura de 30 cm e diâmetro de 2,5 cm. Empregou-se 2,0 g da

hidrotalcita [Mg-Al-SO₄] em diferentes granulometrias para realização dos testes (altura de 1,0 cm de recheio), com uma altura de pérolas de vidro ("volume morto") de 3 cm. A saída da coluna foi obstruída com algodão, bem como a interface hidrotalcita/pérolas de vidro. Os ensaios foram realizados sob pressão positiva de ar.

Método 3 - Remediação de Efluentes através da Formação In Situ

Experimental: para estes experimentos foram preparadas duas soluções, denominadas Solução A e B. A Solução A foi preparada para conter 1,0 mol/L de Mg²⁺ e 0,5 mol/L de Al³⁺. As fontes de Mg²⁺ e Al³⁺ foram, neste caso específico, Mg(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O, respectivamente. A razão Mg²⁺ / Al³⁺ nas soluções dos metais, em ambas as aplicações, foi igual a 2. A solução B foi preparada de forma diferente, dependendo da hidrotalcita desejada. No caso do sistema [Mg-Al-NO₃] consistiu tão-somente na solução aquosa de NaOH 2,0 mol/L. Para remediação de um efluente através das aplicações in situ, primeiramente, deve ser realizada a otimização da relação volume da solução dos metais por litro de efluente tratado.

Otimização de Volume

Experimental: as aplicações in situ ocorreram através da adição simultânea das Soluções A (solução dos metais) e B (solução da base) na amostra do

efluente, mantendo-se o pH constante. Para os experimentos de otimização, os volumes de efluente utilizados foram de 50 a 250 mL. Primeiramente, elevaram-se os pHs dos efluentes para 10,0 com a solução alcalina. Em seguida, 5 adicionaram-se as soluções dos metais e da base, simultaneamente, de modo que o pH fosse mantido em torno de 10,0. O controle do pH foi realizado utilizando um pHmetro. O parâmetro utilizado para otimização das aplicações in situ foi também a eficiência de descoloração. A cada adição 10 de 2,5-10,0 mL da Solução A, o sistema era deixado sob agitação magnética por 5 min e, então, recolhida uma alíquota, a qual foi filtrada e levada ao espectrofotômetro para as medidas dos espectros UV-Vis. A adição da solução dos metais foi realizada até que a eficiência de 15 descoloração se tornasse constante ou atingisse a eficiência máxima. O volume ótimo da solução dos metais foi encontrado através das curvas eficiência de descoloração versus volume da solução dos metais.

Uma vez encontrada a relação 20 ótima do volume de efluente remediado pelo volume das soluções dos metais, então, foram realizados os experimentos de remediação para avaliação da descoloração, TOC, DQO, DBO e metais "lixiviados". Em um experimento típico de remediação, nas condições otimizadas, utilizaram-se 25 de 110 a 150 mL do efluente de interesse, empregando-se a relação volume de efluente por volume da solução dos

metais encontradas nos experimentos de otimização do volume. Os sólidos foram isolados por filtração e os líquidos levados ao espectrofotômetro para as medidas de absorção UV-Vis e ao pHmetro para medidas de pH.

5 Estudos de Caso: Remediação de Efluentes Reais

As amostras coletadas nas fábricas A, B e C foram condicionadas em geladeira ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) e retiradas apenas quando da realização dos experimentos de remediação. Os efluentes foram divididos de acordo com a
10 empresa onde as amostras foram coletadas. A remediação foi realizada através das metodologias descritas anteriormente. As amostras, em sua grande maioria, apresentavam resíduos sólidos dispersos em suas composições, que decantavam em função do tempo. As análises preliminares de eficiência de
15 descoloração foram realizadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e, deste modo, a presença de sólidos poderia prejudicar as medidas, devido ao espalhamento da luz promovido pelos sólidos dispersos. Para contornar tal problema, as amostras foram sempre filtradas
20 em membranas de PVDF antes das remediações.

Estudo de Caso 1: Remediação dos Efluentes da Fábrica A

Foram recebidas 2 amostras desta fábrica, denominadas EP1 e EP2, ambas correspondendo à saída de 2 máquinas em que foram realizados processos de
25 tingimento com corantes sintéticos distintos. Seus espectros de absorção na região do UV-Vis (figura 3)

mostraram perfis de absorção característicos, coerentes com a presença de diferentes corantes.

A princípio, foram realizados testes prévios de descoloração para as 2 amostras, segundo procedimento experimental relatado anteriormente (método 1; aplicação em suspensão). Ficou evidenciado, analisando-se os espectros de absorção no UV-Vis para amostra EP1, que todas hidrotalcitas testadas neste caso (DEPT 02, DEPT 03 e DEPT 2_500) promoveram acentuada descoloração, atingindo eficiências superiores aos 95 % (figura 4). Nestes níveis, acima dos 90 %, o efluente volta a ficar completamente translúcido. Já para o caso da amostra EP 2, os espectros UV-Vis (figura 5) também revelam considerável redução da coloração, muito embora tenham um comportamento bem distinto para as bandas em 437 e 530 nm. Em 530 nm, atingiu-se eficiência de descoloração superior aos 90 %, enquanto que, para 437 nm, esta não passou dos 45 %. Tal comportamento sugere que o efluente EP2 pode ser constituído por dois corantes com naturezas químicas distintas, sendo que um apresenta alta afinidade pela hidrotalcita, enquanto que o outro apresenta baixa afinidade. Pelos mecanismos específicos de sorção, sugere-se que o corante de maior afinidade deve possuir estrutura aniônica, sendo tanto adsorvido como intercalado, enquanto que o outro pode ser catiônico, apresentando baixa

afinidade pelas hidrotalcitas. Este é um fato muito interessante, que mostra claramente, no mesmo efluente, o diferencial dos materiais sorventes, como a hidrotalcita, em comparação com os adsorventes convencionais como o

5 carvão ativo (para uma remediação mais eficiente deste efluente específico, sugere-se utilizar uma mistura de hidrotalcita mais uma argila de carga invertida tal como, por exemplo, montmorilonitas).

Baseado nestas observações,

10 decidiu-se realizar os estudos completos de remediação somente com a amostra EP 2. Foram feitos os estudos de cinética e dosagem com diversas hidrotalcitas e diferentes formas de aplicação, segundo metodologias descritas anteriormente. Estes ensaios preliminares serviram para

15 encontrar as condições otimizadas de descoloração, conforme observado na figura 6. Apesar de não ter sido possível, neste caso, obter a descoloração completa (máximo de 72,5 % de eficiência para suspensão do DEPT 03), por conta da baixa afinidade de um dos corantes, houve consideráveis

20 melhorias de TOC, DQO e DBO, com reduções, para hidrotalcita de carbonato recuperada termicamente (DEPT 02_500), de até 57, 60 e 80 %, respectivamente.

Estudo de Caso 2: Remediação dos Efluentes da Fábrica B

Para esta fábrica, ao todo,

25 foram estudadas 4 amostras (EP3, EP4, EP5 e EP6), dentre as quais resolveu-se priorizar as três primeiras, devido à

indicação de que a forte coloração presente nas mesmas seria oriunda de um subproduto colorido do processo e não propriamente de um corante comercial sintético. Este fato pode ser constatado facilmente através das análises dos espectros UV-Vis destas amostras (figura 7), sendo estes caracterizados por absorções intensas na região de 190 a 400 nm e também em toda região do visível.

Para nossa surpresa, já nos ensaios prévios de descoloração (figura 8), conseguiu-se atingir eficiências de descoloração bem próximas dos 100 % para todas as amostras com a hidrotalcita de nitrato (DEPT 03), o que nos motivou, neste caso específico, a fazer um estudo completo dos principais parâmetros de controle ambiental (análises de TOC, DQO e DBO) para as amostras EP3 e EP5, que correspondem respectivamente à entrada e saída da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Esta análise propiciou uma comparação direta da eficiência de remediação dos novos produtos da linha DEPT com relação ao tratamento convencional empregado atualmente (físico-químico primário com floculantes em decantadores ou flotadores para remoção de sólidos suspensos, seguido do biológico secundário com lodo ativado para redução da DBO). A tabela 1 resume as condições experimentais otimizadas para remediação do efluente EP3 com materiais sorventes distintos:

Tabela 1. Condições experimentais otimizadas para a remediação do efluente EP3 utilizando os sorventes DEPT 2, DEPT 2 500 e DEPT 03.

Sorvente	Dosagem (g/L)	Tempo (h)	Volume de efluente (mL)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Diferença Massa (%)
DEPT 02	20,0	2,0	110,0	2,2061	2,1340	96,7
DEPT 02_500	5,0	4,0	110,0	0,5549	0,9881	178,1
DEPT 03	10,0	1,0	150,0	1,500	1,413	94,2

As remediações realizadas pelos compostos tipo hidrotalcita na amostra EP3 filtrada mostraram, para os parâmetros ecológicos, resultados superiores ao tratamento convencional, conforme evidenciado no gráfico disposto na figura 9, com reduções de TOC, DQO e DBO, para o tratamento com DEPT 10 (hidrotalcita de nitrato), de 44,8, 54,5 e 22,7 %, respectivamente. Já para o tratamento atual, checado pelas mesmas análises realizadas na amostra EP5 (saída da ETE), as melhorias não superaram os 38,3 % para a DQO e 13,1 % para a DBO. Ademais, o teor de metais lixiviados, após a remediação, não foi significativo na maioria dos casos. Estes fatos corroboram para a conclusão de que estamos diante de uma nova tecnologia para o tratamento terciário de efluentes, que pode gerar melhorias consideráveis na qualidade da água em diversos aspectos e não somente sua descoloração.

20 Estudo de Caso 3: Remediação dos Efluentes da Fábrica C

As amostras coletadas nesta fábrica (EP7, EP8 e EP9) visavam complementar os estudos com um caso em que o principal problema do efluente não

está propriamente na descoloração, mas sim na remoção de resíduos de alvejantes óticos, substâncias orgânicas capazes de absorver radiação na região do ultra-violeta e emitir no visível (faixa do azul). Ou seja, aparentemente o efluente está incolor, apesar de que, se apresentar um nível residual elevado de alvejante, quando exposto à luz solar, este se torna colorido (normalmente assume uma coloração entre o azul e violeta).

Na figura 10 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis de todas as amostras, sendo caracterizados por não possuírem absorção significativa na região do visível (400 a 750 nm) e apresentarem picos de absorção bem definidos na faixa do ultravioleta de 200 a 400 nm. Mostra-se também o espectro de absorção de um alvejante óptico padrão (LEUKOPHOR SHC da Clariant) diluído 10.000 vezes, com bandas características em 210, 227, 268 e 351 nm. Pode-se, então, concluir que a única amostra de efluente que continha alvejante ótico residual era a amostra EP9 e por isso esta foi escolhida para se aprofundar as análises.

Como, neste caso, nosso objetivo era tão-somente a remoção do alvejante ótico residual, não foram realizados os testes prévios de descoloração e partiu-se direto para otimização das condições experimentais. São apresentados, nas figuras 11 e 12, os respectivos gráficos correspondentes ao estudo

cinético de EP9 com DEPT 13 (hidrotalcita de carbonato) e a dosagem de EP9 com DEPT 13_500 (hidrotalcita de carbonato recuperada termicamente). No primeiro caso, atingiu-se eficiências de remoção médias de aproximadamente 70 % para
5 um tempo ótimo de 1 hora, enquanto que, no outro, a melhor dosagem ficou em 10 g/L para uma eficácia média de remoção em torno dos 90 %.

Um outro aspecto desejável, notado na remediação do efluente EP9, foi a melhoria de
10 vários parâmetros ambientais, dentre os quais pode-se destacar a redução de até 95,5 % do TOC e de 45,1 % da DQO para o tratamento com a hidrotalcita de carbonato recuperada termicamente.

Portanto, a linha de novos
15 produtos DEPT atua além da descoloração, sendo capaz de remover outras substâncias orgânicas consideradas contaminantes ambientais, tal como, por exemplo, os alvejantes óticos. Muitas vezes, um efluente industrial, apesar de estar completamente incolor, pode ter "mascarado"
20 em sua DQO, cargas orgânicas de elevada toxicidade (estes alvejantes óticos, por exemplo, são constituídos de substâncias aromáticas estilbênicas com elevada toxicidade).

Recuperação das hidrotalcitas contaminadas após remediação
25 ("lama química")

Com relação à recuperação dos sorventes utilizados nas remediações, que contêm elevadas concentrações de contaminantes sorvidos, esta pode ser realizada de duas maneiras: através de decomposição térmica do contaminante sorvido e/ou através de sua degradação química. Como a recuperação térmica do material já foi abordada em PI0200354-6, destacaremos a seguir somente o método de recuperação química da hidrotalcita.

Processo 5 - Recuperação Química da Hidrotalcita de Sulfato [Mg-Al-SO₄]

Experimental: os ensaios de recuperação química foram realizados empregando-se 1,0 g de hidrotalcita de sulfato após interação com efluente da fábrica B (amostra EP4, estudo de caso 2) segundo procedimento de aplicação em suspensão, descrito no método 1. Foram então adicionados num recipiente, sob agitação, certa quantidade de água destilada, FENTOX[®] e H₂O₂ 50%, permanecendo nestas condições por um tempo definido. Após este tratamento, o sólido em suspensão foi filtrado e seco em estufa. As dosagens e tempos praticados variam de acordo com a natureza e concentração dos contaminantes sorvidos na hidrotalcita. Neste caso específico, para 66 mL de água, 17 mL de FENTOX TPH[®] e 6,0 mL de H₂O₂ 50%. Este processo baseou-se na dessorção das moléculas orgânicas da superfície da hidrotalcita de sulfato, assistida por um catalisador de transferência de fase, seguida da oxidação

destas moléculas orgânicas, agora em solução, na presença de radicais hidroxilas $\text{HO}^\square$, gerados pela decomposição catalítica de H_2O_2 na presença do reagente FENTOX[®].

Reutilização das hidrotalcitas recuperadas

5 Os materiais que já tiverem sido utilizados para tratamento de um efluente específico, seja qual for o tipo de aplicação (suspensão, coluna ou formação in situ), após a recuperação térmica ou química, poderão ser reutilizados em novos ciclos de tratamento até
10 que seja observada uma forte redução da eficiência (consideramos aqui uma forte redução a queda superior a 10 pontos percentuais de um ciclo para o outro, respeitando-se o limite de 50 % da atividade inicial). Como a reutilização do material recuperado termicamente já foi abordada em
15 PI0200354-6, em que se comprovou a possibilidade de recuperação por mais de 5 vezes, destacaremos a seguir somente o método de reutilização da hidrotalcita recuperada quimicamente.

Método 4 - Reutilização da $[\text{Mg-Al-SO}_4]$ recuperada
20 quimicamente

Experimental: o sólido seco, recuperado quimicamente segundo o processo 5, foi submetido à avaliação de eficiência na descoloração em suspensão (método 1) do corante azul "reativo 19" a 50 mg/L (dosagem
25 de 5,0 g/L; 1 h), comparando com o sólido sem tratamento e também com o sistema Mg-Al-SO_4 "virgem" (sem nenhuma

utilização prévia). Ficou evidenciada, para este sistema, uma notória recuperação do sorvente, atingindo os mesmos níveis de eficiência do material "virgem".

Apesar das concretizações
5 particulares da presente invenção tenham sido aqui descritas, a presente patente não deve ser considerada limitada a tais descrições. Deve ser aparente que mudanças e modificações podem ser incorporadas e realizadas como parte da invenção e, ainda assim, estando dentro do escopo
10 das reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", caracterizado pelo fato
 5 de que o processo de fabricação permite o controle do tamanho das partículas para produção de materiais porosos bidimensionais nanoestruturados, mais especificamente nanohidrotalcitas, de fórmula geral $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot tH_2O$ (1) ou $M^{2+}_zM^{3+}_y(OH)_{2z+3y-nk}(A^{n-})_k \cdot tH_2O$ (2).

10 2. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que as nanohidrotalcitas preparadas devem apresentar tamanho de
 15 aglomerados maior do que 1 μm , preferencialmente entre 10 e 300 μm .

3. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o
 20 reivindicado em 1 e 2, caracterizado pelo fato de que as nanohidrotalcitas preparadas devem apresentar tamanho de agregados menor do que 500 nm, preferencialmente menor do que 100 nm.

4. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE
 25 MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o

reivindicado em 1, 2 e 3, caracterizado pelo fato de que as nanohidrotalcitas preparadas devem apresentar tamanho de cristalito compreendido entre 5 e 50 nm, preferencialmente menor do que 20 nm.

5 5. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 1, 2, 3 e 4, caracterizado pelo fato de que as nanohidrotalcitas preparadas devem apresentar
10 área superficial BET superior a 3 m²/g.

6. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que estas
15 nanohidrotalcitas são constituídas basicamente de dois ou mais metais, sendo um bivalente (ou mais de 2 metais bivalentes) e o outro trivalente (ou mais de 2 metais trivalentes), numa razão molar definida e diversos ânions intercalares orgânicos e/ou inorgânicos.

20 7. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 6, caracterizado pelo fato de que podem ser utilizados como metais bi e trivalentes M²⁺ e M³⁺,
25 respectivamente, Mg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e

Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , mas preferencialmente estes metais devem ser Mg^{2+} e Al^{3+} .

8. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 6 e 7, caracterizado pelo fato de que a razão molar $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$ pode estar compreendida entre 1 e 10, mas preferencialmente entre 1,5 e 5, ainda melhor quando esta for igual a 2.

9. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que estas nanohidrotalcitas podem conter ânions intercalares de natureza inorgânica ou orgânica, mas preferencialmente eles devem ser inorgânicos, ainda melhor se estes forem CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- ou NO_3^- .

10. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 6, caracterizado pelo fato de que estas nanohidrotalcitas podem estar formuladas, em qualquer proporção, com carvão ativo, montmorilonita, bentonita, sílica, resinas de troca iônica, resíduos agrícolas, alumina ou talco.

11. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 6, caracterizado pelo fato de que estas
5 nanohidrotalcitas podem estar formuladas, em qualquer proporção, com sulfato de alumínio, tanino, policloreto de alumínio, polímeros catiônicos, polímeros aniônicos, polímeros neutros e bioplímeros.

12. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que o processo de fabricação de nanohidrotalcitas consiste na
10 adição rápida de uma solução contendo os metais bi e trivalentes (solução A) em uma outra solução B com íons hidróxido (OH^-), contendo ou não outro adsorvente convencional, seguida do tratamento de "envelhecimento" do gel formado, separação sólido/líquido, lavagem da massa
15 pastosa, secagem e micronização para obtenção do produto sólido granular final.

13. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12, caracterizado pelo fato de que a adição
25 da solução A sobre a solução B pode ser feita em qualquer faixa de temperatura no estado líquido aquoso, mas

preferencialmente entre 10 e 90°C, ainda melhor na faixa de 20 a 40 °C.

14. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12 e 13, caracterizado pelo fato de que a adição da solução A sobre a solução B pode ser feita com ou sem agitação e com um fluxo de adição contínuo ou intermitente, em qualquer faixa, mas preferencialmente entre 70 e 90 L/min.

15. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12, 13 e 14, caracterizado pelo fato de que a adição da solução A sobre a solução B pode ser feita diretamente por uma mangueira apropriada sobre o vórtice da agitação, ou o líquido pode ser aspergido em toda área do reator através de um chuveiro com bicos de jato leque ou agulha, estacionários ou em movimento.

16. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12, caracterizado pelo fato de que o tratamento de "envelhecimento" do gel deve ser realizado num tempo inferior a 2 hora, preferencialmente de 5 a 15 minutos.

17. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12, caracterizado pelo fato de que a
5 separação sólido/líquido para obtenção da massa pastosa pode ser realizada em filtro-prensa, centrífuga e decanter, preferencialmente o filtro-prensa.

18. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE
10 MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 17, caracterizado pelo fato de que a "água-mãe" obtida após o desaguamento, com teor seco inicial de subproduto salino em torno de 5 a 15 %, assim como também as águas de lavagem, que apresentam teores seco dos
15 respectivos sais inferiores a 5 %, podem ser estocadas em tanques para reaproveitamento no processo até o limite de saturação do respectivo sal.

19. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE
20 MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 17 e 18, caracterizado pelo fato de que, ao ser atingido o limite de saturação do subproduto salino, deve-se destinar a mesma para uma unidade de evaporação com o intuito de obter o respectivo sal anidro e a água
25 destilada pode então ser recuperada novamente no processo na etapa de lavagem e/ou preparo das soluções.

20. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12, caracterizado pelo fato de que a
5 secagem da massa pastosa pode ser feita em estufa com passagem de ar, "spray dryer", "turbo dryer", preferencialmente o "turbo dryer".

21. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE
10 MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 12, caracterizado pelo fato de que a última etapa de micronização pode ser feita na própria unidade de secagem, dependendo do equipamento, ou num micronizador.

22. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE
15 MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que estas nanohidrotalcitas podem ser utilizadas como sorventes na forma de pó ou massa pastosa em processos de aplicação
20 visando a remoção de contaminantes ambientais de efluentes industriais, esgoto doméstico e industrial, água bruta e tratada, água subterrânea, entre outras, mas preferencialmente de efluentes industriais e/ou águas de processo.

25 23. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE

MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 22, caracterizado pelo fato de que estes sorventes são efetivos no tratamento de efluentes industriais e águas de processo, especialmente quanto ao
5 aspecto da descoloração, redução de TOC, DQO e DBO.

24. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 22 e 23, caracterizado pelo fato de que
10 estes sorventes atuam não somente na remoção de corantes e pigmentos comerciais sintéticos, mas também na remoção de diferentes tipos de contaminantes orgânicos, capazes de influir ou não na coloração do efluente.

25. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 22, 23 e 24, caracterizado pelo fato de que o processo de aplicação viabiliza, dependendo dos níveis de eficiência atingidos, o tratamento de efluentes industriais
15 e águas de processo voltados para o reuso parcial ou até mesmo total da água.
20

26. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 22, 23, 24 e 25, caracterizado pelo fato de
25 que os sorventes utilizados no processo de aplicação podem

ser suspensos na matriz aquosa a ser tratada, empacotados em uma coluna filtrante ou ainda podem ser formados in situ.

27. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 26, caracterizado pelo fato de que o processo de aplicação em suspensão na matriz aquosa deve compreender o contato de certa quantidade da nanohidrotalcita, com tempo e dosagens variáveis de acordo com os índices de coloração, TOC, DQO e DBO da matriz aquosa a ser tratada.

28. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 26, caracterizado pelo fato de que o processo de aplicação em coluna filtrante deve prever a passagem de um fluxo do efluente líquido através de uma coluna, contendo o sorvente sólido como fase estacionária, com pressão, vazão e tempo de contato variáveis de acordo com os índices de coloração, TOC, DQO e DBO da matriz aquosa a ser tratada.

29. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 26, caracterizado pelo fato de que

o processo de aplicação através da formação in situ prevê a adição concomitante das matérias-primas originais no próprio efluente líquido, mantendo-se o pH constante numa faixa de 6 a 12, mas preferencialmente em torno de 8 a 10, com tempo e dosagens variáveis de acordo com os índices de coloração, TOC, DQO e DBO da matriz aquosa a ser tratada.

30. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 26, 27, 28 e 29, caracterizado pelo fato de que nenhum dos diferentes processos de aplicação apresentados promove a "dissolução" significativa dos metais constituintes das nanohidrotalcitas.

31. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 22, caracterizado pelo fato de que estas nanohidrotalcitas, após serem utilizadas, podem passar por um processo de recuperação baseado num tratamento térmico e/ou químico.

32. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 31, caracterizado pelo fato de que o processo de recuperação através do tratamento térmico pode

promover a degradação total e/ou parcial da carga orgânica sorvida, sendo caracterizado por submeter o material a uma temperatura entre 200 °C e 800 °C, preferencialmente entre 400°C e 600 °C.

5 33. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 31, caracterizado pelo fato de que o processo de recuperação através do tratamento químico
10 compreende a dessorção das moléculas orgânicas da superfície da nanohidrotalcita, assistida por um catalisador de transferência de fase, seguida da oxidação destas moléculas orgânicas na presença de radicais hidroxila gerados pela decomposição catalítica de peróxido
15 de hidrogênio na presença do reagente comercialmente conhecido como FENTOX®.

34. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o
20 reivindicado em 31, 32 e 33, caracterizado pelo fato de que, após a recuperação, estas nanohidrotalcitas podem ser reutilizadas, permitindo que o material seja aplicado novamente por vários ciclos, sem perda significativa da eficiência da remediação.

25 35. "PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE

MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", de acordo com o reivindicado em 34, caracterizado pelo fato de que, após vários ciclos de recuperação e reutilização, quando houver perda significativa e irreversível da eficiência de
5 remediação, dependendo do contaminante sorvido, pode-se optar pela destinação final do material através da comercialização direta na forma de pigmento colorido, aditivo para polímeros, adição em concreto e matéria-prima para formação de nanocompósitos.

1/12

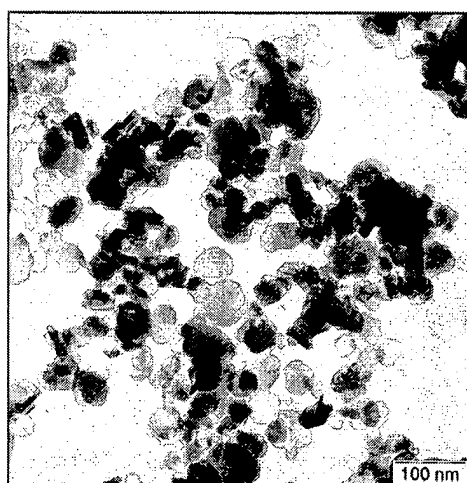


FIG.1

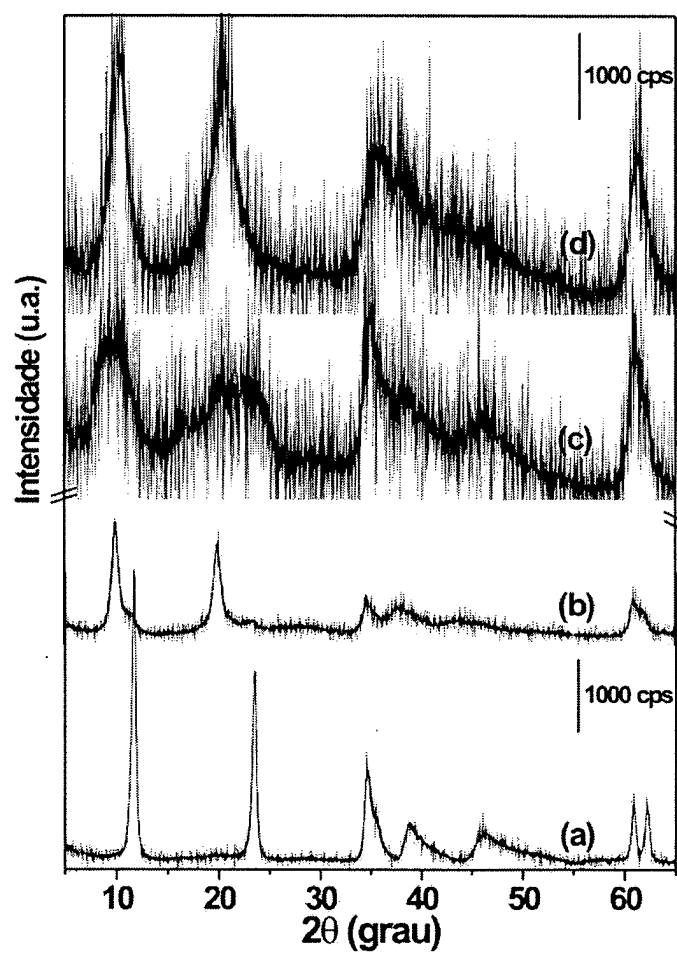


FIG.2

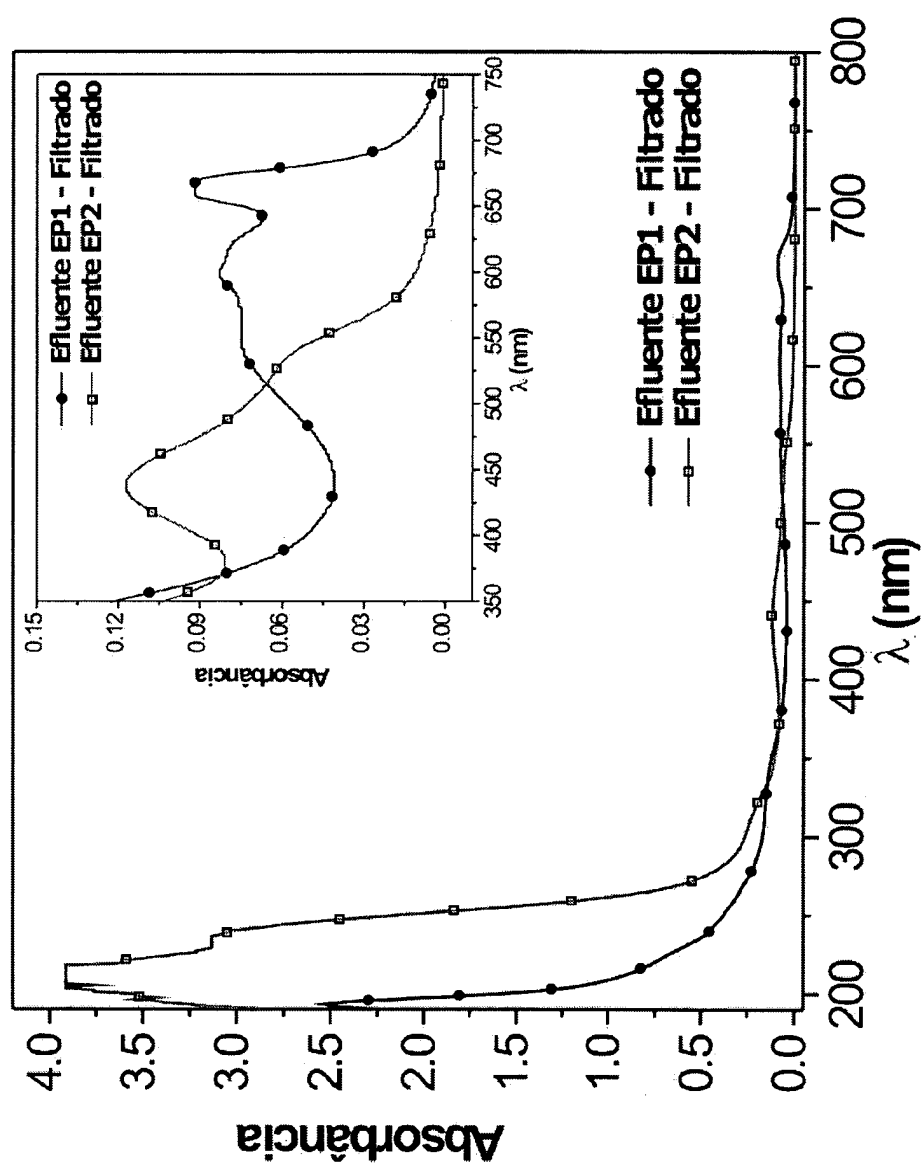


FIG.3

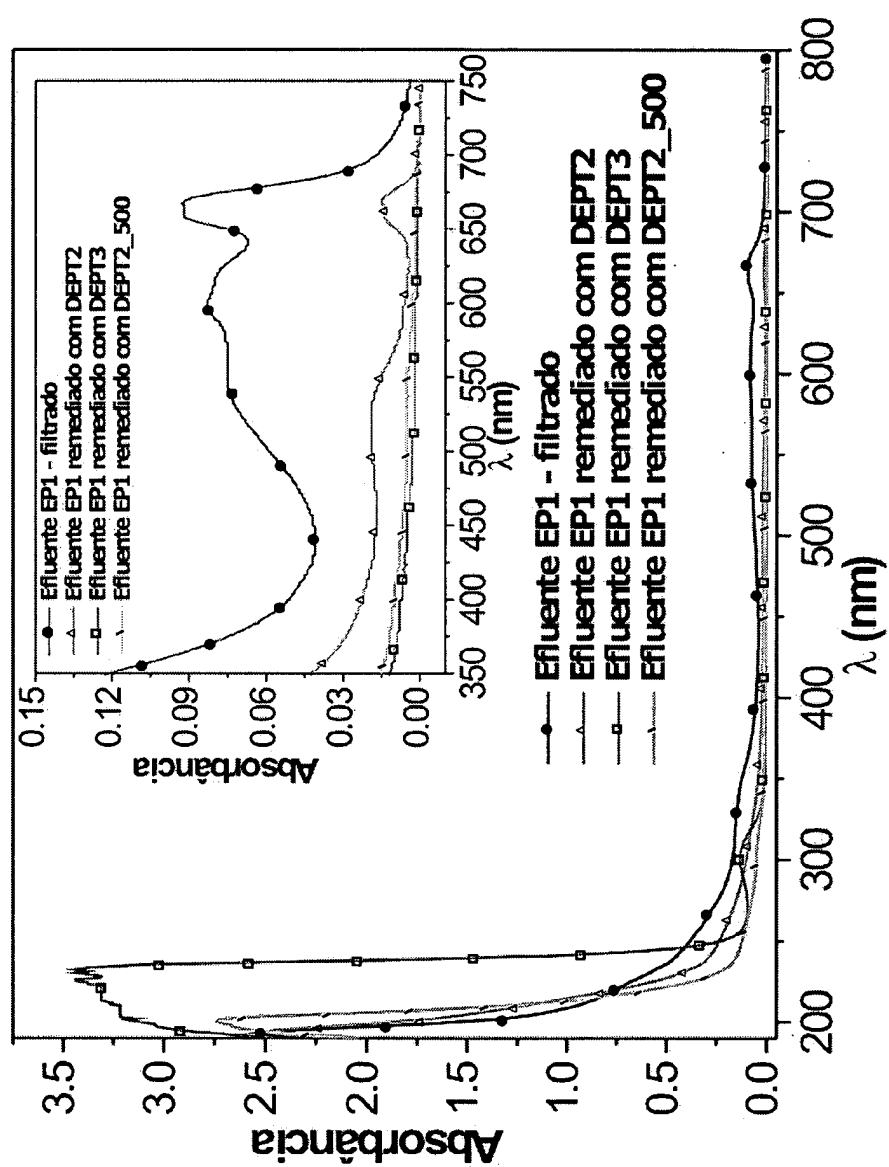


FIG.4

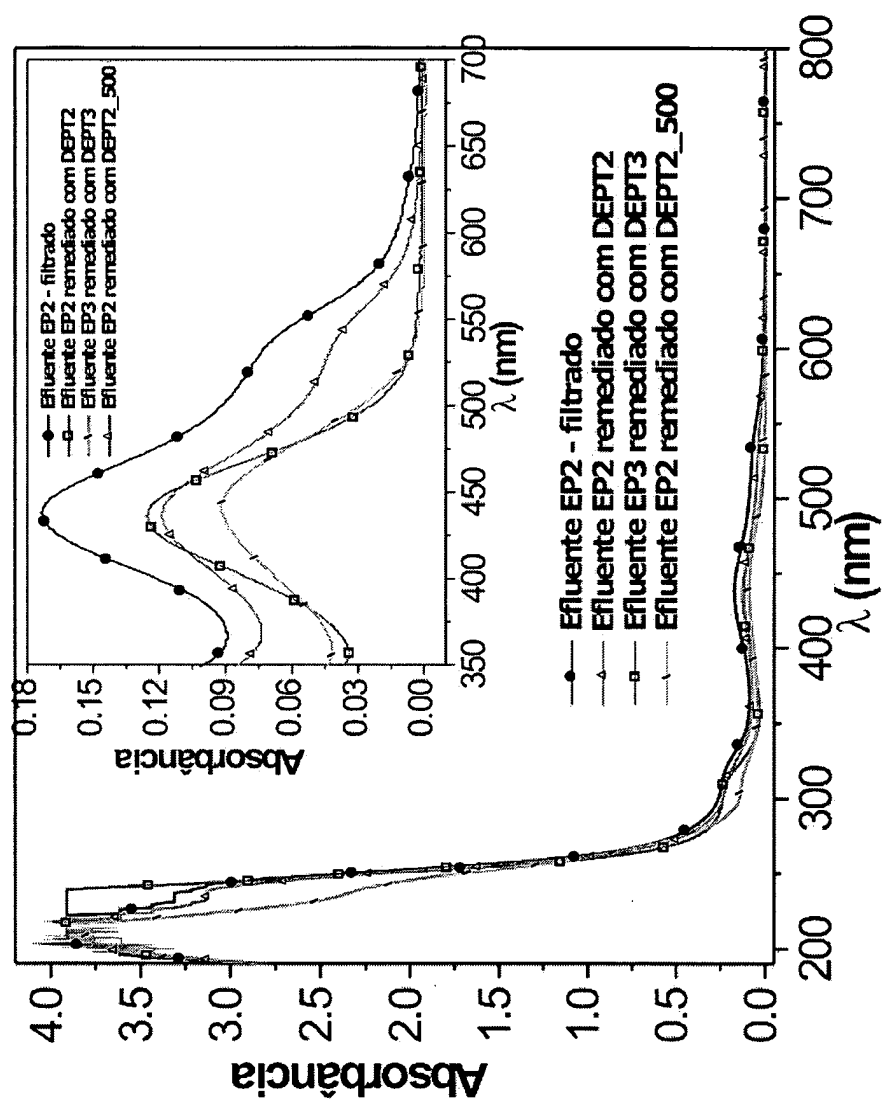


FIG.5

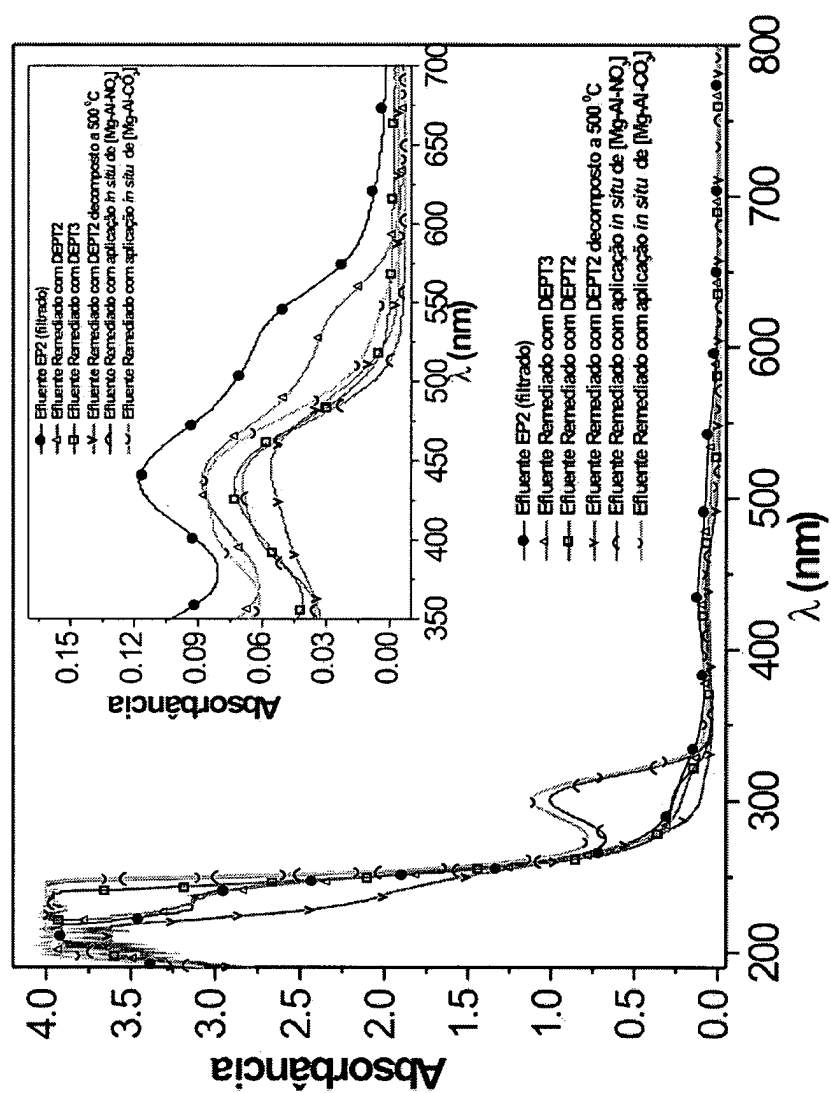


FIG.6

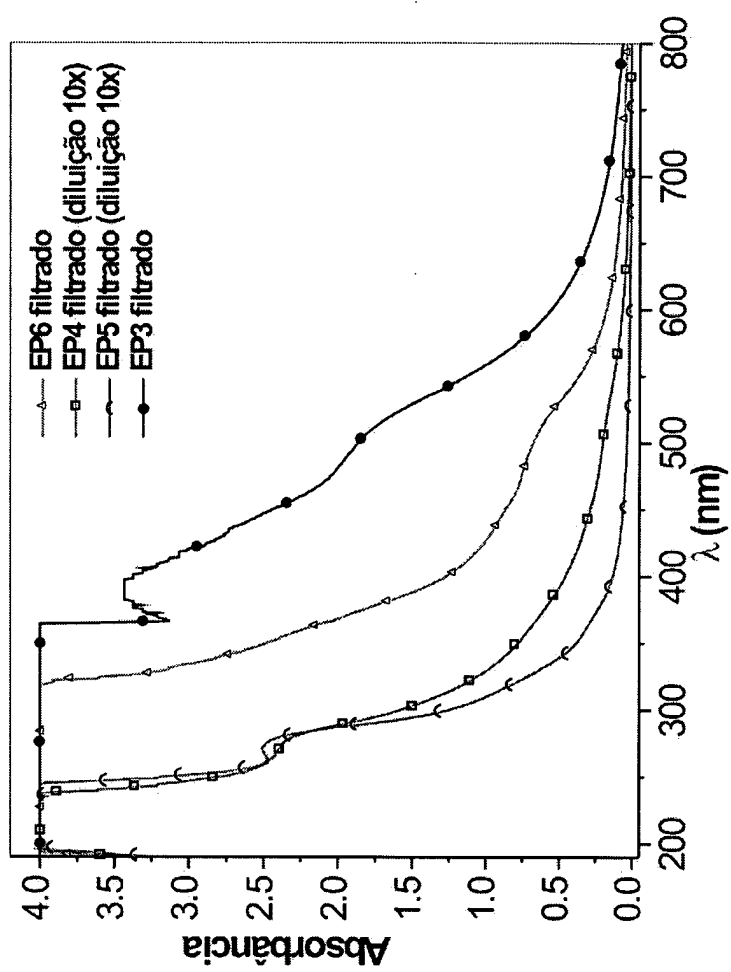


FIG.7

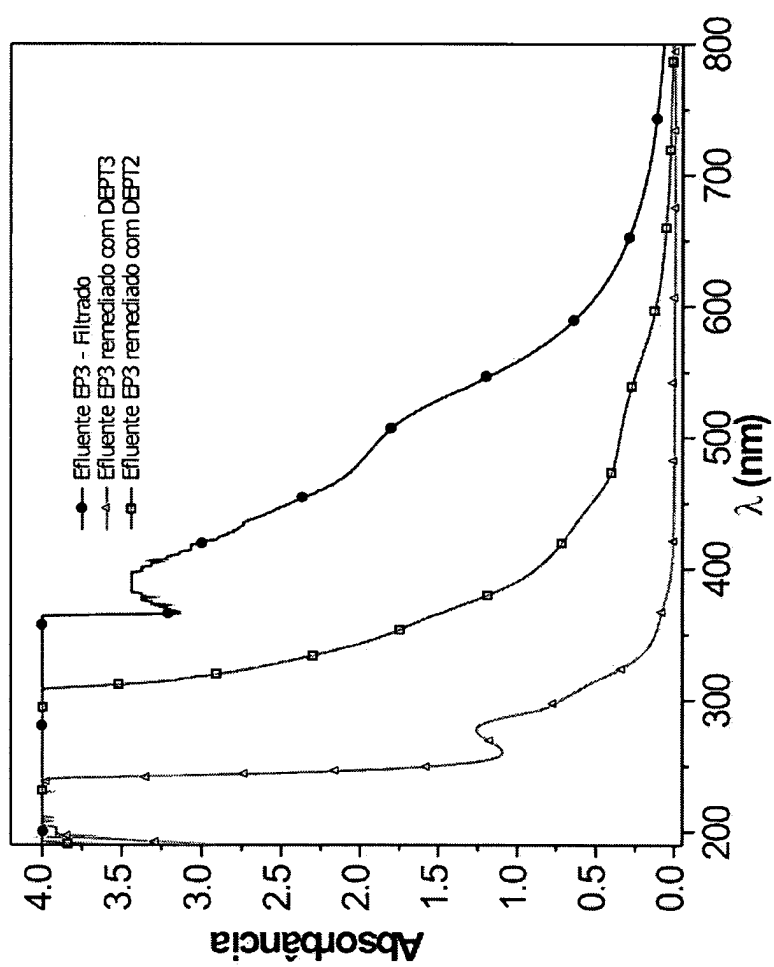


FIG.8

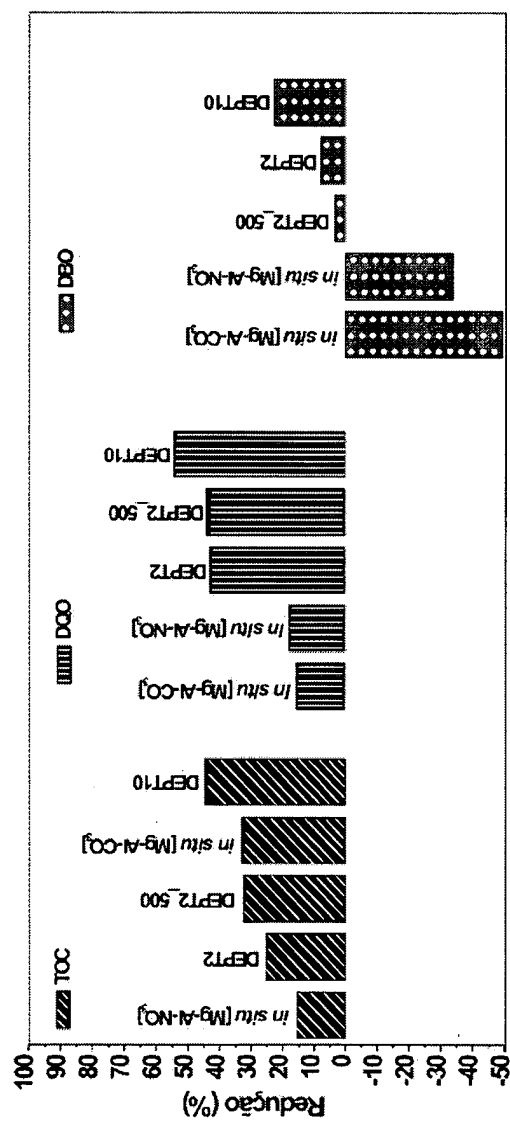


FIG.9

0

B

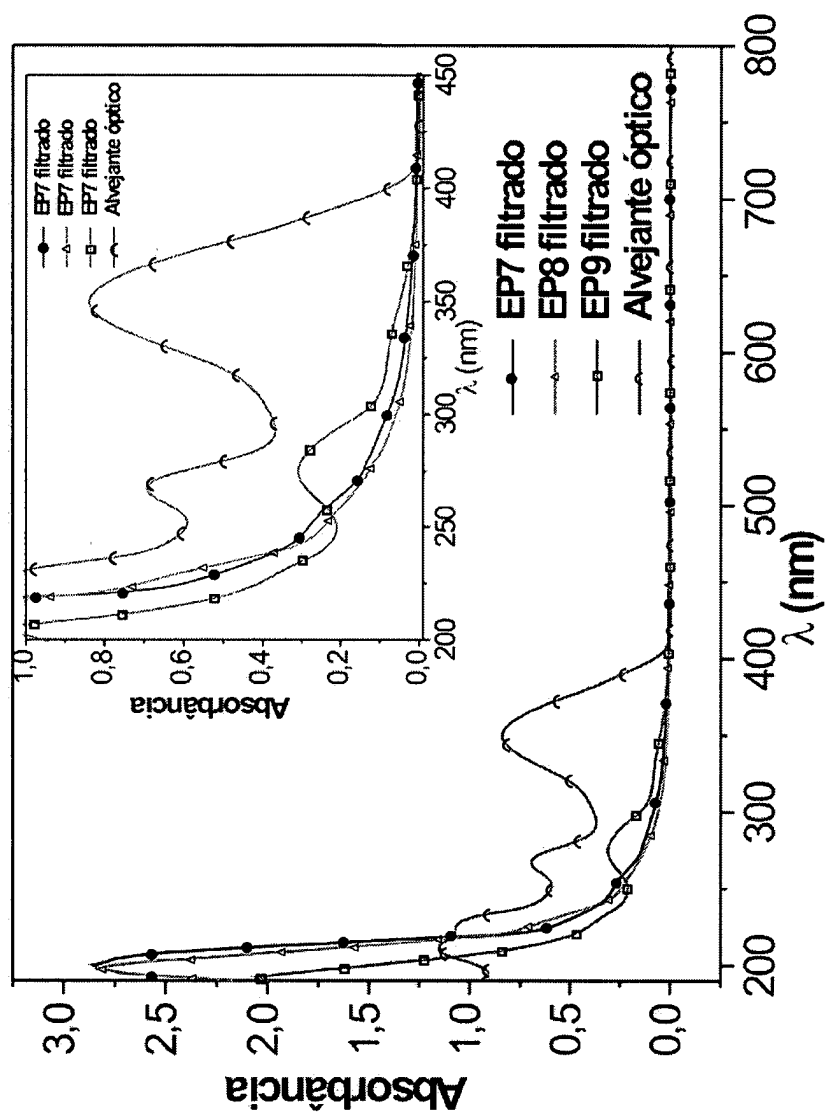


FIG.10

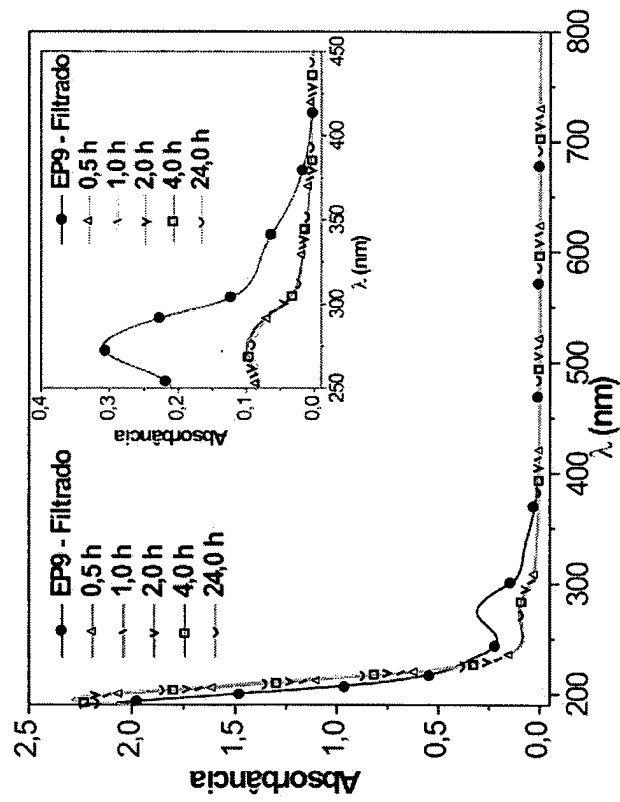


FIG.11

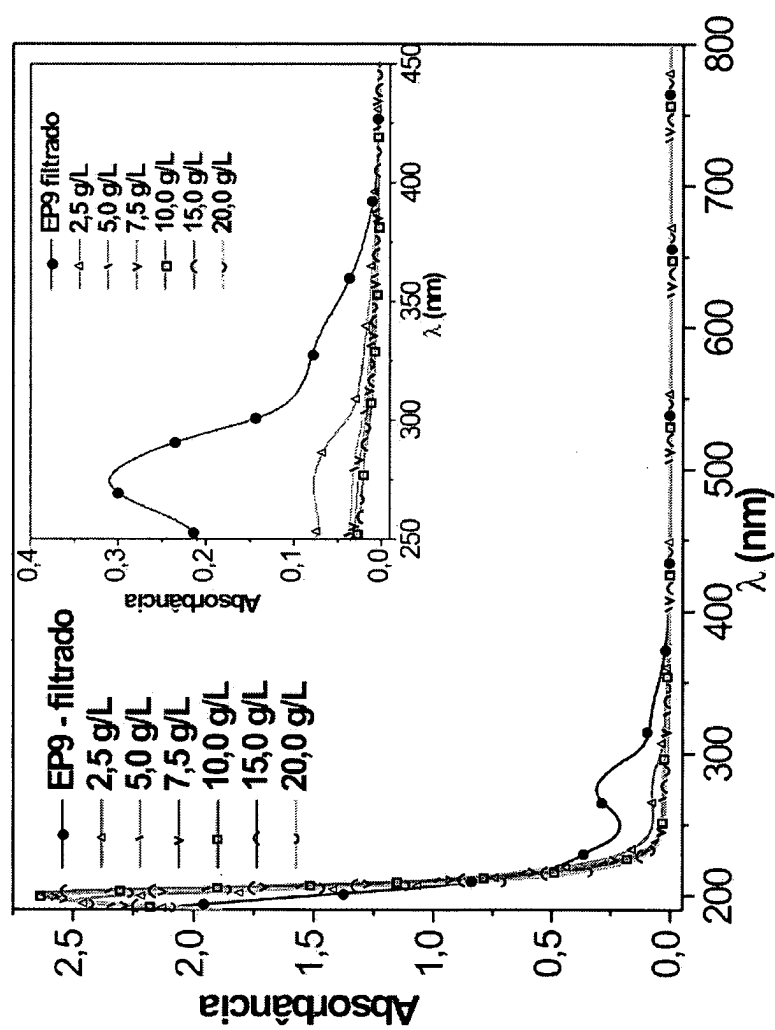


FIG.12

RESUMO

"PROCESSO DE FABRICAÇÃO, APLICAÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE MATERIAIS POROSOS BIDIMENSIONAIS", o qual propõe a

5 preparação de nanohidrotalcitas para serem utilizadas como sorventes na remoção de contaminantes ambientais presentes em matrizes aquosas, tais como efluentes industriais, esgotos doméstico e industrial, água bruta e tratada, água subterrânea, entre outras. As nanohidrotalcitas são

10 produzidas com funções planejadas, apresentando os estágios de fabricação, aplicação, recuperação, reutilização e destinação final, o que as caracterizam como "nanoecomateriais". Fica evidenciada, através dos exemplos

15 de efluentes industriais e águas de processo, especialmente quanto ao aspecto da descoloração, muito embora propiciem outros benefícios ambientais, tais como a redução de TOC, DQO e DBO.