



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

(21) PI 0807109-8 A2



* B R P I 0 8 0 7 1 0 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 15/02/2008
(43) Data da Publicação: 06/05/2014
(RPI 2261)

(51) *Int.Cl.*:
C02F 1/42
B01J 41/04

(54) Título: SISTEMA E PROCESSO PARA A
REMOÇÃO DE FLUOROQUÍMICOS DA ÁGUA

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 16/02/2007 US 60/890.211

(66) Prioridade Interna: 860446

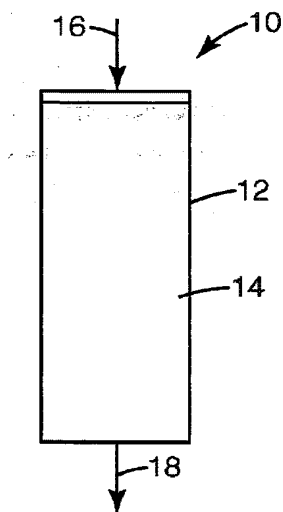
(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

(72) Inventor(es): BRIAN T. MADER, SURESH S. IYER,
THOMAS P. KLUN

(74) Procurador(es): Alexandre Ferreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2008054042 de
15/02/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/101137de
21/08/2008



“SISTEMA E PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE FLUOROQUÍMICOS DA ÁGUA”

A presente invenção refere-se a um sistema e um método para a remoção de fluoroquímicos da água.

Antecedentes

5 Os fluoroquímicos têm sido usados em uma ampla variedade de aplicações, inclusive na impermeabilização de materiais, em revestimentos protetores para metais, em espumas para combate a incêndios com chamas de origem elétrica ou de gordura, na gravação de semicondutores e em lubrificantes. As razões para o uso tão difundido de fluoroquímicos incluem suas propriedades físicas favoráveis, as quais incluem inércia
10 química, baixos coeficientes de atrito e baixas polarizabilidades (isto é, fluorofilicidade). Os tipos de fluoroquímicos incluem tensoativos perfluorados, perfluoroctano sulfonato (PFOS) e perfluoroctanoato (PFOA).

Embora sejam valiosos como produtos comerciais, os fluoroquímicos podem ser difíceis de tratar com o uso de estratégias convencionais de remediação ambiental ou
15 tecnologias de tratamento de rejeitos. Os fluoroquímicos podem ser removidos da água mediante o uso de um meio adsorvente, como carvão ativado granular (GAC). Entretanto, são desejadas melhorias nos sistemas e métodos para a remoção de fluoroquímicos da água.

Sumário

20 A presente invenção apresenta melhorias nos sistemas e métodos para a remoção de fluoroquímicos da água. Em um aspecto, a invenção apresenta um sistema para a remoção de fluoroquímicos da água, compreendendo:

Um recipiente contendo a resina de troca iônica, a qual compreende uma matriz insolúvel a que estão ligados grupos funcionais que compreendem aminas com a seguinte
25 fórmula:



Em que:

N é nitrogênio; e

R₁, R₂ e R₃ são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais,
30 ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos (por exemplo, fluorados), tendo um comprimento da cadeia carbônica de C₁ ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares (por exemplo, O, N, S);

Uma entrada destinada a dirigir um fluxo de água para dentro do recipiente, para que entre em contato com a resina de troca iônica; e

35 Uma saída destinada a dirigir um fluxo de água para fora do recipiente.

Em outro aspecto, a invenção apresenta um processo para a remoção de fluoroquímicos da água, sendo que o dito processo compreende:

Expor a água compreendendo fluoroquímicos a uma resina de troca iônica, a qual compreende uma matriz insolúvel a que estão ligados grupos funcionais que compreendem aminas com a seguinte fórmula:



5 Em que:

N é nitrogênio; e

R_1 , R_2 e R_3 são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais, ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos (por exemplo, fluorados), tendo um comprimento da cadeia carbônica de C_1 ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares (por exemplo, O, N, S);

Manter a água em contato com a resina durante um período de tempo; e

Separar a água da resina.

Os termos usados na presente invenção terão seu significado costumeiro, conforme conhecido pelo versado na técnica. Entretanto, determinados termos serão compreendidos como tendo os significados aqui apresentados.

O termo “fluoroquímico” significa um composto de halocarboneto em que o flúor substitui algumas ou todas as moléculas de hidrogênio.

Breve Descrição dos Desenhos

Na descrição das modalidades da invenção, no presente documento, é feita referência aos vários desenhos, em que:

A FIGURA 1 é uma vista esquemática de um sistema para a remoção de fluoroquímicos, de acordo com a presente invenção;

A FIGURA 2 é uma isoterma para a remoção de PFOA da água mediante o uso de diferentes adsorventes, de acordo com a presente invenção;

A FIGURA 3 é uma isoterma para a remoção de PFH_xS da água mediante o uso de diferentes adsorventes, de acordo com a presente invenção;

A FIGURA 4 é uma isoterma para a remoção de PFOA da água mediante o uso de diferentes adsorventes, de acordo com a presente invenção;

A FIGURA 5 é uma isoterma para a remoção de PFOS da água mediante o uso de diferentes adsorventes, de acordo com a presente invenção; e

A FIGURA 6 é uma isoterma para a remoção de PFOS da água mediante o uso de diferentes adsorventes, de acordo com a presente invenção.

Descrição Detalhada

A presente invenção apresenta sistemas e processos para facilitar a remoção de fluoroquímicos da água. Em algumas modalidades, a invenção apresenta materiais adsorventes (“adsorventes”) sob a forma de resinas de troca iônica que são úteis para a remoção de fluoroquímicos da água. Em outras modalidades, a invenção apresenta um

sistema para o tratamento de água que inclui a incorporação, à mesma, dos adsorventes supracitados. Em ainda outras modalidades, são apresentados métodos para a remoção de fluoroquímicos da água usando os adsorventes e o sistema supracitados.

A troca iônica é um processo no qual são trocados íons entre uma solução e um trocador de íons, tipicamente um sólido ou gel insolúvel que pode ser tratado para incluir grupos funcionais. Trocadores de ânions são usados para ânions negativamente carregados. Trocadores de cátions são usados para cátions positivamente carregados. A troca iônica pode ser um processo reversível no qual o trocador iônico pode ser regenerado ou carregado mediante a lavagem da resina de troca iônica com um excesso dos íons a serem trocados (por exemplo, íons cloreto, íons potássio, etc.).

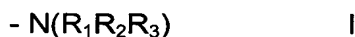
Em algumas modalidades da invenção, são usadas uma ou mais resinas de troca iônica. Essas resinas de troca iônica incluem uma matriz, substrato ou estrutura de suporte insolúvel. Em algumas modalidades, a estrutura de suporte está sob a forma de pequenas cápsulas esféricas com um diâmetro médio na faixa de cerca de 1 mm a cerca de 2 mm. Em algumas modalidades, a estrutura de suporte consiste em um substrato polimérico. A superfície do substrato polimérico inclui sítios que aprisionam e liberam íons. Em algumas modalidades, as resinas de troca iônica úteis à presente invenção podem ter por base um ou mais materiais poliméricos, os quais podem ou não ser reticulados. Em algumas modalidades, os substratos tem por base estireno que foi reticulado com um reticulador, por exemplo divinil benzeno. Os substratos poliméricos reticulados podem, também, ser porosos, e um substrato reticulado tenderá a ser rígido e não maleável. Os substratos poliméricos que não são reticulados podem ser mais macios e mais maleáveis que um substrato reticulado, e podem ter uma consistência semelhante a gel, dependendo do material usado.

Em algumas modalidades, a resina de troca iônica pode compreender um material de matriz sob a forma de partículas não-esféricas. Em ainda outras modalidades, a matriz pode compreender um material que é mais amorfo ou semelhante a gel, como gel de sílica, terra diatomácea, argila ou similares.

Em algumas modalidades da invenção, resinas de troca iônica são usadas em sistemas e processos para a remoção de fluoroquímicos da água. Exemplos de fluoroquímicos incluem aqueles que são total ou parcialmente saturados com flúor. Os fluoroquímicos podem variar no comprimento de sua cadeia principal de carbono, tendo uma cadeia principal de C_1 até C_8 e mais longa. Alguns fluoroquímicos que são removíveis da água incluem, por exemplo, perfluorobutanoato (PFBA), perfluorobutano sulfonato (PFBS), perfluorooctanoato (PFOA), perfluoroexano sulfonato (PFHxS) e perfluorooctano sulfonato (PFOS). Esses fluoroquímicos são derivados de ácidos fluoroquímicos fortes (por exemplo, o perfluorobutanoato é derivado de ácido perfluorobutanóico), e existem sob a forma de ânions em solução aquosa. Em algumas modalidades, os sistemas e processos da invenção usam resinas de troca iônica capazes de

remover fluoroquímicos da água em teores na faixa de partes por bilhão (ppb) (por exemplo, ng/mL) a partes por milhão (ppm) (por exemplo, mg/L). Em algumas modalidades, os sistemas e processos removerão os fluoroquímicos a concentrações menores que cerca de 1 ppb. Deve-se compreender que os limites exatos irão variar, dependendo da identidade química específica do fluoroquímico, bem como do equipamento de medição sendo usado.

Em algumas modalidades da invenção, as resinas de troca iônica compreendem resinas de troca aniônica que têm uma matriz (ou porosa, ou semelhante a gel) com grupos funcionais ligados à mesma. Os grupos funcionais adequados incluem um ou mais aminas quaternárias com a Fórmula I:



Em que:

N é nitrogênio; e

R_1 , R_2 e R_3 são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais, ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos (por exemplo, fluorados), tendo um comprimento da cadeia carbônica de C_1 ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares (por exemplo, O, N, S).

Em algumas modalidades, os grupos funcionais adequados incluem aminas quaternárias de Fórmula I, em que R_1 , R_2 e/ou R_3 são grupos alquila de C_1 a C_{18} , em algumas modalidades grupos alquila de C_1 a C_4 . Em algumas modalidades, os grupos alquila são iguais. Exemplos desses grupos funcionais são trimetil amina, trietil amina, tripropil amina e tributil amina. São contempladas, também, combinações dos grupos funcionais supracitados em que R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquila de C_1 a C_{18} , em algumas modalidades grupos alquila de C_1 a C_4 , mas os grupos alquila são alguma combinação de metila, etila, propila e butila. Em todas as modalidades, uma cadeia de hidrocarbonetos pode, opcionalmente, incluir grupos polares (por exemplo, O, N, S).

Em algumas modalidades da invenção, as resinas de troca iônica adequadas incluem aminas quaternárias de Fórmula I, em que R_1 , R_2 e/ou R_3 são grupos hidrocarboneto que têm um comprimento da cadeia carbônica maior que C_4 , em algumas modalidades na faixa de C_5 a C_{18} , sendo que os grupos hidrocarboneto podem tanto ser idênticos como diferentes uns dos outros, e qualquer dos grupos hidrocarboneto pode, opcionalmente, incluir grupos polares (por exemplo, O, N, S).

Em ainda outras modalidades, os grupos funcionais adequados incluem aminas quaternárias com a Fórmula I, em que pelo menos um dos grupos hidrocarboneto R_1 , R_2 e R_3 pode ser um grupo alquila de C_1 a C_4 , enquanto outro dentre R_1 , R_2 e R_3 consiste em grupos hidrocarboneto que tem um comprimento da cadeia carbônica maior que C_4 . Qualquer dos grupos hidrocarboneto pode, opcionalmente, incluir grupos polares (por exemplo, O, N, S).

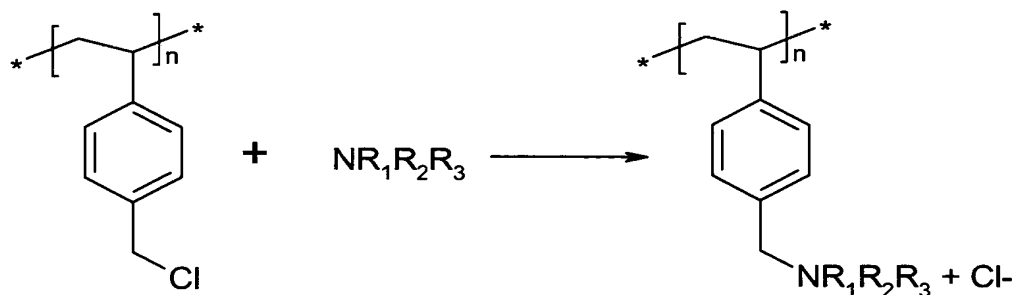
Em ainda outras modalidades, a resina de troca iônica da presente invenção consiste em uma resina 'difuncional' compreendendo dois ou mais diferentes grupos amina quaternária. Por exemplo, uma única resina de troca iônica pode compreender os grupos amina quaternária $+N(C_2H_5)_3$ e $+N(C_6H_{13})_3$. Qualquer dos grupos hidrocarboneto pode, 5 opcionalmente, incluir grupos polares (por exemplo, O, N, S).

As resinas de troca iônica adequadas para uso nos sistemas e processos da invenção estão disponíveis comercialmente, como aquelas disponíveis junto à Dow Chemical Company sob as designações comerciais DOWEX 1, DOWEX 1x8, DOWEX NSR-1, DOWEX PSR-2 e DOWEX PSR-3. Uma resina de troca iônica difuncional ($N(C_2H_5)_3$ 10 e $N(C_6H_{13})_3$) adequada está disponível comercialmente junto à Purolite Company de Philadelphia, PA, EUA, sob a designação comercial "Purolite A530 E". Um outro adsorvente de troca iônica à base de sílica comercialmente disponível pode ser obtido junto à Silicycle de Quebec, Canadá, sob a designação comercial "Silicycle TBA Chloride".

Em algumas modalidades, as resinas de troca iônica úteis ao sistema e ao processo 15 incluem grupos funcionais de amina quaternária selecionados do grupo consistindo em: $+N(C_8H_{17})_3$, $+N(C_6H_{13})_3$, $+N(CH_3)_2(C_6H_{13})$, $+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$, $+N(CH_3)_2(C_{16}H_{33})$, $+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$, $+N(CH_3)_2CH_2CH_2C_6F_{13}$, $+N(CH_3)_2CH_2CH_2N(CH_3)SO_2C_4F_9$, $+N(C_4H_9)_3$, $+N(C_2H_5)_3$, $+N(CH_3)_3$, e combinações de dois ou mais dos itens supracitados.

As resinas de troca iônica adequadas podem ser preparadas mediante a 20 modificação química de qualquer dentre várias resinas. Em algumas modalidades, uma resina adequada pode ser preparada mediante síntese usando-se um material de resina como reagente. Em uma modalidade, uma resina de troca iônica adequada é preparada mediante a reação de uma microesfera de estireno clorometilado (ou outra resina contendo um grupo eletrofílico) com uma amina terciária, como trimetil amina, trietil amina, tri-n- 25 butilamina, tri-n-hexilamina, tri-n-octil amina e $C_4F_9SO_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$, frequentemente em um solvente aprótico polar, como N,N-dimetil formamida. A reação da amina terciária com a microesfera de estireno clorometilado é representada pela reação A:

Reação A:

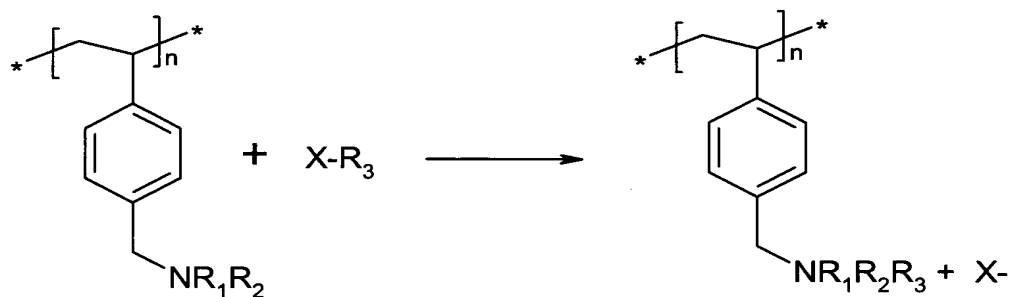


Em que:

R_1 , R_2 e R_3 são conforme anteriormente descritos.

Em algumas modalidades, uma resina adequada pode ser preparada mediante síntese a partir da quaternização de uma amina terciária baseada em resinas de troca iônica. As mesmas modalidades, resinas de troca iônica são preparadas mediante a reação de uma resina funcional de amina terciária com um eletrófilo como haleto orgânico (1-bromo hexano, 1-cloro hexano, 1-bromododecano, 1-clorododecano, 1-cloro hexadecano e 1-bromo octadecano) ou outros eletrófilos como mesilatos e tosilatos de alcoóis, como $C_6F_{13}CH_2CH_2OSO_2CH_3$, frequentemente em um solvente aprótico polar como N,N-dimetil formamida. A reação de uma resina funcional de amina terciária com um eletrófilo é representada pela reação B:

Reação B:



10 Em que:

R_1 , R_2 e R_3 são conforme anteriormente descritos; e

X é halogênio.

As reações supracitadas são ilustradas em uma matriz de estireno, e são apresentadas unicamente como exemplos no preparo de resinas de troca iônica para uso na presente invenção. Os versados na técnica compreenderão que as resinas dentro do escopo da invenção podem compreender outros materiais de matriz além do estireno. Os materiais de matriz adequados incluem, sem limitação, polímeros, géis, argilas, terra diatomácea e combinações de dois ou mais dos itens supracitados. Em algumas modalidades, uma matriz de polímero adequada consiste em poliestireno. Em algumas modalidades, uma matriz de gel adequada consiste em gel de sílica.

A invenção permite a remoção de fluoroquímicos da água mediante o uso de resinas de troca iônica que têm uma capacidade de adsorção surpreendentemente maior que os adsorventes tradicionais, como carvão ativado granular.

Agora com referência às FIGURAS, a FIGURA 1 ilustra esquematicamente um sistema de troca iônica 10 para a remoção de fluoroquímicos da água, de acordo com a presente invenção. O sistema 10 inclui um recipiente de fluxo passante 12 que pode ser obtido em qualquer dentre várias configurações. Na modalidade representada, o recipiente 12 é uma coluna cilíndrica dotada de um leito de troca iônica 14 que compreende resina de troca iônica contida no dito recipiente 12. As resinas de troca iônica contidas no leito 14 são aquelas descritas na presente invenção. Uma entrada 16 em uma primeira extremidade do

recipiente 12 permite a introdução de água não-tratada no dito recipiente 12. A água é bombeada para dentro do recipiente 12 através da entrada 16 e através do leito de troca iônica 14. Os fluoroquímicos e outros contaminantes presentes no fluxo de água são removidos pelo mecanismo de troca iônica proporcionado pelas resinas no leito de troca iônica 14. A água tratada é encaminhada para fora do recipiente 12 através de uma válvula de saída 18 na extremidade oposta do dito recipiente, em relação à entrada 16.

Em todas as modalidades, a água não-tratada compreendendo fluoroquímicos é exposta a uma resina de troca iônica durante um período de tempo suficiente para que os fluoroquímicos presentes na água não-tratada sejam adsorvidos pelas resinas, em um processo de troca iônica que substitui os fluoroquímicos por outro ânion, por exemplo cloreto. A exposição da água não-tratada às resinas pode ser realizada de qualquer maneira. Em um processo que incorpora o sistema de troca iônica 10 da FIGURA 1, é apresentado um leito de troca iônica no interior de um recipiente que inclui uma válvula de entrada e uma válvula de saída. A água não-tratada é direcionada para dentro do recipiente através da válvula de entrada e através do leito de troca iônica em que os fluoroquímicos são removidos. A água assim tratada compreende um teor reduzido de fluoroquímicos e sai do recipiente através da válvula de saída. O fluxo pode ser dirigido da válvula de saída para outra estação de tratamento, para reduzir ainda mais o teor de fluoroquímicos, ou para remoção ou tratamento para remover ou neutralizar outras impurezas.

Em outras modalidades, uma quantidade de água não-tratada pode ser colocada no interior de um recipiente, juntamente com uma quantidade adequada de resina de troca iônica. A quantidade de resina dentro do recipiente é, tipicamente, selecionada de modo a proporcionar uma capacidade adequada de troca iônica para adsorver uma carga esperada de fluoroquímico. O recipiente pode ser agitado, ou ter seu conteúdo mexido ou agitado de alguma forma, de modo que os fluoroquímicos sejam adequadamente adsorvidos pelas resinas e o processo de troca iônica se complete. A água e a resina podem, então, ser separadas (por exemplo, mediante centrifugação, filtração e/ou decantação) para produzir um volume de água tratada.

O uso das resinas de troca iônica supracitadas em sistemas e processos para a remoção de fluoroquímicos resultou em materiais que apresentam uma capacidade de adsorção pelo menos equivalente a, e frequentemente maior que, aquela do carvão granulado. Em algumas modalidades, a capacidade de adsorção exibida é maior que aquela do carvão granulado por um fator de até cerca de 3, em algumas modalidades até cerca de 5 e, em algumas modalidades, até cerca de 35. Em comparação ao carvão granulado tradicional, estima-se que as resinas de troca iônica usadas na presente invenção ofereçam um período de efetividade mais longo, permitindo assim um tempo de operação mais longo por um fator de até pelo menos cerca de 3 (*isto é*, tratando 3 vezes mais água). Em qualquer coluna de troca de íons, deve-se tomar um cuidado razoável para lidar com a

precipitação de minerais de carbonato, bem como de óxidos de ferro. As resinas de troca iônica podem alterar a composição iônica da água, com íons como Cl^- ou OH^- substituindo CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e NO_3^- presentes na água não-tratada. Mediante o uso de sistemas e processos de acordo com a presente invenção, os fluoroquímicos podem ser removidos pelas resinas de troca iônica mesmo após o primeiro surgimento de alcalinidade e sulfato da coluna de troca de íons, indicando que os fluoroquímicos foram capazes de competir pelos sítios de ligação para troca iônica, apesar das diferenças nos teores de alcalinidade e sulfato (teores em ppm), em comparação aos dos fluoroquímicos (teores em ppb).

Em algumas modalidades, o desempenho pode, também, ser uma função do grau em que o material de matriz é reticulado. Conforme aumenta o grau de reticulação, também aumenta o desempenho da resina de troca iônica. Para um determinado tipo de grupo funcional (isto é, uma trimetil amina quaternária) quanto maior o grau de reticulação, maior a capacidade de adsorção. Portanto, a estrutura da resina tem um efeito sobre a adsorção da mesma. Um desempenho otimizado das resinas de troca iônica tem sido observado, também, conforme aumenta o número de carbonos presentes no grupo amina quaternária. Em algumas modalidades, a capacidade de adsorção das resinas em unidades de massa de fluoroquímico adsorvido por massa de adsorvente corresponde a um fator de 2 a 4 vezes mais alto que aquela do carvão ativado granular comumente usado. Em algumas modalidades, a capacidade de adsorção das resinas em unidades de massa de fluoroquímico adsorvido por massa de adsorvente corresponde a um fator mais de 4 vezes mais alto que aquela do carvão ativado granular comumente usado. Em algumas modalidades (por exemplo, resina à base de tri-hexil amina quaternária para PFOA), as resinas em unidades de massa de fluoroquímico adsorvido por massa de adsorvente apresentam um fator 35 vezes maior que a capacidade de adsorção do carvão ativado granular. Isso permite o tratamento de maiores volumes de água com o uso dessas resinas de troca iônica, em vez de carvão ativado granular.

Devido à capacidade de adsorção mais alta das resinas de troca iônica, em comparação àquela do carvão ativado granular para um sistema para tratamento de água com uma determinada quantidade de adsorvente, o tempo para tratamento eficaz ou o volume de água tratado pelo sistema será maior quando funcionar mediante o uso de resinas de troca iônica, em vez do carvão ativado granular por si só. Isso se mostrou verdadeiro somente para resinas com grupos funcionais de amina quaternária e macroporosos, ou substratos à base de microesferas altamente reticuladas (por exemplo, resinas Dow NSR-1 e PSR-3). As resinas de tipo gel, e/ou as resinas sem funcionalidades de amina quaternária, e/ou funcionalidades de amina quaternária com grupos alquila tendo menos de dois carbonos, apresentam desempenho adequado porém não excessivamente melhor que aquele do carvão ativado granular.

Adicionalmente, as resinas de troca iônica da presente invenção podem ser mais eficazes que o carvão ativado granular devido, em parte, à distribuição de tamanho mais

uniforme das resinas de troca iônica, em comparação ao carvão ativado. Isso resulta em uma curva de carregamento mais íngreme para um determinado composto em questão, e pode estender o tempo de operação (ou o volume de água tratado) para uma determinada massa de resina.

5 Exemplos

Detalhes sobre as modalidades adicionais da invenção são apresentados nos seguintes exemplos não-limitadores.

Exemplos de 1 a 5

Procedimento 1: Método de isoterma por lote

10 Para cada adsorvente mencionado na Tabela 1, foram preparadas soluções dos ditos adsorventes em água para teste, em tubos de centrifugação plásticos de 60 mL. As soluções foram preparadas em quatro a cinco diferentes concentrações de adsorvente em água. Foram preparadas duas amostras de água experimentais, sendo uma amostra de 'água de manancial subterrâneo' (Tabela 2) e uma amostra de 'água de superfície' (Tabela 3). Os ácidos que
15 ionizam para PFBA, PFBS, PFOA e PFOS podem ser obtidos junto à VWR, West Chester, PA, EUA. A mistura de água (água de manancial subterrâneo ou de superfície) e adsorvente foi preparada, colocada em um agitador e deixada equilibrar durante 34 a 95 horas, a 20°C. As amostras foram, então, centrifugadas e uma amostra da solução sobrenadante foi reservada para análise usando-se cromatografia líquida/espectroscopia de massa (LC/MS).

20 A capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes foi determinada usando-se as dosagens de adsorvente medidas e as diferenças entre as concentrações de fluoroquímicos iniciais e de equilíbrio medidas para cada dose de resina de troca iônica.

Os cálculos são conforme exposto a seguir:

25 C_{inicial} = concentração inicial (ng/mL) de um dado composto presente na água, antes do experimento de adsorção.

C_{eq} = concentração de equilíbrio (ng/mL) de um dado composto presente no sobrenadante, após exposição da água ao adsorvente.

V = volume (mL) de água no tubo de centrifugação.

M_{ads} = massa (gm) de adsorvente no tubo de centrifugação.

30 M_{FC} = massa (ng) de fluoroquímico adsorvido para o adsorvente.

Em que

$$M_{\text{FC}} = V \times (C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}})$$

e

C_s = a concentração adsorvida (ng/gm) no dado composto.

35 Em que

$$C_s (\text{ng/gm}) = \left(\frac{M_{\text{FC}}}{M_{\text{ads}}} \right)$$

Uma plotagem de isoterma no formato $\log C_s$ versus $\log C_{eq}$ pode ser preparada a partir desses dados. O coeficiente angular dessa plotagem tem uma equação com o seguinte formato:

$$\log C_s = \log K + \frac{1}{n} \log C_{eq}$$

Em que

5 K = o coeficiente de adsorção em equilíbrio, que é determinado a partir da interceptação Y da plotagem,

$1/n$ = o coeficiente angular da plotagem. No caso de $n = 1$, diz-se que a isoterma é linear.

10 Foram preparadas plotagens de isotermas individuais para a adsorção de PFHxS, PFOA e PFOS em vários adsorventes.

Tabela 1

Materiais (Exemplos de 1 a 5)

Adsorvente	Funcionalidade	Matriz
Dowex 1	Amina quaternária (trimetil amina)	Gel
Dowex NSR1	Amina quaternária (triethylamina)	Macroporoso
Dowex PSR2	Amina quaternária (tri-n-butilamina)	Gel
Dowex PSR3	Amina quaternária (tri-n-butilamina)	Macroporoso
Dowex M43	Amina terciária	Macroporoso
Dowex Monosphere 77	Amina terciária	Macroporoso
XUS-43594	n-metil-D-glucamina	Macroporoso
XUS-43600	tiourônio	Macroporoso
Calgon F600	Carvão ativado granular virgem	N/A
Norit 830 RS	Carvão ativado granular regenerado	N/A

Tabela 2

Concentrações iniciais de fluoroquímicos na água (água de manancial subterrâneo)

Composto	Concentração média (ng/mL)	Desvio padrão residual (RSD) (%)
PFBA	114	6%
PFBS	18	5%
PFOA	103	6%
PFOS	16	10%

15

Tabela 3

Concentrações iniciais de fluoroquímicos na água (água de superfície)

	Concentração média (ng/mL)	
	Média	RSD
PFHxS	318	6%
PFOS	1.705	6%

Exemplo 1:

As soluções de adsorventes mencionadas na Tabela 1 foram preparadas e testadas de acordo com o Procedimento 1, usando água formulada conforme a Tabela 2. As concentrações dos adsorventes foram aquelas mencionadas na Tabela 4. O adsorvente

5 Calgon F600 (carvão ativado) foi incluído como comparativo.

Tabela 4Preparação do frasco

Frasco	Massa nominal do adsorvente seco (mg)	Volume de água (mL)	Concentração nominal de adsorvente (mg/L)
1	20	30	667
2	50	30	1.667
3	100	30	3.333
4	1.000	30	33.333

As isotermas para PFOA e PFOS são demonstradas nas FIGURAS 2 e 5.

Exemplo 2:

10 Soluções de cada um dos adsorventes Dow NSR-1, Dow PSR-2 e Dow PSR-3, bem como do carvão ativado Calgon F600, foram preparadas e testadas de acordo com o Procedimento 1, usando água formulada conforme a Tabela 2. As concentrações dos adsorventes foram aquelas mencionadas na Tabela 5. O adsorvente Calgon F600 (carvão ativado) foi incluído como comparativo.

15

Tabela 5Preparação do frasco

Frasco	Massa nominal do adsorvente seco (mg)	Volume de água (mL)	Concentração nominal de adsorvente (mg/L)
1	4	30	133
2	30	30	1.000
3	150	30	5.000
4	3.000	30	100.000

As isotermas para PFOA e PFOS são demonstradas nas FIGURAS 2, 4 e 5.

Exemplo 3:

Soluções de cada um dos adsorventes Dow NSR-1, Dow PSR-2 e Dow PSR-3, bem como do Calgon F600, foram preparadas e testadas de acordo com o Procedimento 1, usando água conforme apresentado na Tabela 2. As concentrações dos adsorventes foram aquelas mencionadas na Tabela 6. O adsorvente Calgon F600 (carvão ativado) foi incluído como comparativo.

As isotermas para PFOA e PFOS são demonstradas nas FIGURAS 2, 4 e 5.

Tabela 6

Preparação do frasco

Frasco	Massa nominal do adsorvente seco (mg)	Volume de água (mL)	Concentração nominal de adsorvente (mg/L)
1	1	30	33
2	10	30	333
3	50	30	1.667
4	1.000	30	33.333

Exemplo 4:

Soluções de cada um dos adsorventes Dowex PSR 2, Calgon F600 e Norit 830RS foram preparadas e testadas de acordo com o Procedimento 1, usando água formulada conforme a Tabela 3. As concentrações dos adsorventes foram aquelas mencionadas na Tabela 7. Os adsorventes Calgon F600 e Norit 830RS (carvão ativado) foram incluídos como comparativos.

As isotermas para PFH_xS e PFOS são demonstradas nas FIGURAS 3 e 6.

Tabela 7

Preparação do frasco

Frasco	Concentração de adsorvente (mg/L)	Massa de adsorvente (g)	Massa de adsorvente (mg)	Volume de água (mL)
0	0	0	0	30
1	200	0,006	6	30
2	2.000	0,06	60	30
3	10.000	0,3	300	30
4	200.000	3	3.000	15
5	400.000	6	6.000	15

Exemplo 5

Foram usadas três resinas de troca iônica ou adsorventes: Dowex 1, Dow NSR-1 e Dow PSR-2. Foram preparadas três colunas de troca de íons, cada qual tendo uma série de portas de amostragem de A a N, com uma distância de 5 cm entre cada porta de amostragem. O comprimento do leito fixo dentro de cada coluna era de 71 cm, e o diâmetro de cada coluna era de 3,2 cm. O volume vazio de cada coluna era de 571 mL.

Os testes das colunas foram conduzidos primeiro mediante a hidratação individual das resinas de troca iônica durante 72 horas, usando água tratada preparada a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q obtido junto à Millipore Corporation of Billerica, Massachusetts, EUA. Cada resina de troca iônica foi colocada em uma garrafa limpa de 2 L com aproximadamente 1,2 L da água purificada. As colunas individuais foram preenchidas mediante o bombeamento de água purificada em um modo de fluxo ascendente (isto é, a partir do fundo da coluna e até o topo da mesma), adicionando-se ao topo da coluna uma pasta fluida da resina de troca iônica hidratada em água purificada. A pasta fluida decantou-se suavemente para o fundo da coluna, e tomou-se cuidado para permitir que o leito se formasse de modo homogêneo, com o nível de água mantido acima do topo do leito de resina de troca iônica. O leito de adsorvente de troca iônica foi formado a partir do fundo da coluna e até a Porta A. O espaço entre o topo da coluna e a Porta A foi preenchido com um material de lã plástica à base de polietileno não-tecido, para impedir que o topo do leito se deformasse devido à energia da água afluyente.

A água usada para o estudo de coluna foi aquela de acordo com a Tabela 2. O experimento teve início mediante o bombeamento de água contendo fluoroquímico, de um tambor de 208 L (55 galões) para o topo de uma coluna, usando-se uma bomba modelo QD FMI (Fluid Metering Inc., Syosset, NY, EUA). Uma porção da água que não fluiu através da coluna foi deixada transbordar a cabeça da coluna e fluir de volta para o tambor de 208 L (55 galões), para fornecer uma pressão constante na cabeça da coluna. A vazão de água através da coluna era, nominalmente, de 40 mL/min. Amostras podiam ser removidas do sistema nos locais de entrada e saída da coluna, bem como nas portas de amostragem de A a N.

O experimento em colunas foi realizado ao longo de um período de 10 dias. Um dia depois do início, notou-se que as colunas se tornaram manchadas por uma coloração laranja-acastanhado. Acredita-se que essa alteração de cor se deva, principalmente, à precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Uma análise da água afluyente e do material de lã não-tecido no topo do leito indicou a presença de quantidades significativas de Ca, Fe e Mn.

O PFBA passou através da coluna com a maior velocidade. A capacidade das diferentes resinas de troca iônica (em comparação ao carvão granulado) para remoção desse composto é sumarizada na Tabela 8. As velocidades às quais a curva de carregamento de PFBA passou através da coluna são apresentadas na Tabela 8, e foram

calculadas presumindo-se que a distância média que a curva de carregamento percorreu é a distância na qual a concentração de PFBA corresponde a 50% da concentração afluente. Da Tabela 8, estima-se que o Dow PSR-2 permita um funcionamento mais longo por um fator de 3,3 vezes (isto é, o tratamento de 3,3 vezes mais água) que o carvão ativado Calgon F600, incluído como comparativo.

Tabela 8

Tempo de remoção estimado para PFBA em água de manancial subterrâneo

Adsorvente	Velocidade de PFBA MTZ (cm/dia (pés/dia))	Estimativa de dias de operação com capacidade total ^a
F600	3,4 (0,11)	90 ^b dias
Dowex 1	4,9 (0,16)	42
Dow NSR 1	1,8 (0,059)	116
Dow PSR 2	1 (0,033)	208

^a Presume-se o adsorvente usado em um único equipamento Calgon modelo 10 com profundidade do leito de 208 cm (6,82 pés), funcionando até um carregamento de 50%.

^b Poderia funcionar por até 90 dias, com base em outro método para estimar o tempo de operação.

Exemplos de 6 a 23

Os materiais usados para o preparo de resinas de troca iônica nos Exemplos de 6 a 20 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9

Materiais (Exemplos de 6 a 20)

Dow XVR	resina reticulada de estireno-divinil benzeno clorometilada, Dow Chemical, Midland, Michigan, EUA.
Dowex 66	resina reticulada de estireno-divinil benzeno N,N-dimetilamino metilada, Dow Chemical, Midland, Michigan, EUA.
Tri-n-hexilamina	Alfa Aesar, Ward Hill, MA, EUA
Tri-n-octil amina	Alfa Aesar, Ward Hill, MA, EUA
Diisopropil etil amina ("DIPEA")	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, EUA
1-bromo hexano, 1-cloro hexano, 1-bromododecano, 1-clorododecano, 1-cloro hexadecano e 1-bromo octadecano	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, EUA.
N,N-dimetil formamida (DMF)	EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, EUA

N,N-dimetil acetamida (DMAc)	EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, EUA
Isopropanol	EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, EUA
Diclorometano	EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, EUA
Éter metil-t-butilico	EMD Chemicals, Gibbstown, NJ, EUA
$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	Clariant Corp., Mount Holly, NC, EUA
Fluoreto de ácido perfluoro butilsulfônico (PBSF)	3M Company, St. Paul, MN, EUA
HFE-7100	Éter hidrofluorado ($C_4F_9OCH_3$), 3M Company, St. Paul, MN, EUA
$C_4F_9SO_2N(CH_3)H$	Preparado de acordo com o Exemplo 1 da patente US n° 2.809.990, usando-se metilamina e PBSF

Exemplo 6

Foi preparada uma resina de troca iônica. Um frasco de fundo redondo de 250 mL, equipado com barra de agitação magnética, foi carregado com 30,0 g (66 meq, 2,2 meq/g) de resina de clorometil estireno Dow XVR, 23,34 g (66 meq) de tri-n-octil amina, e 150 mL de N,N-dimetil formamida, sendo colocado em um banho de aquecimento a 90°C com agitação, sob nitrogênio, durante 48 horas. A resina foi isolada da mistura de reação mediante remoção por filtração do solvente, usando-se um funil de Buchner vitrificado com porosidade 'C', seguido de lavagem da resina sucessivamente com cerca de 100 mL de água, 50 mL de isopropanol, 100 mL de água e 250 mL de éter metil-t-butilico, e de secagem da resina durante cerca de 30 minutos a 120°C. Os materiais de partida e as condições de reação são sumarizados na Tabela 10.

Exemplos de 7 a 16:

As resinas de troca iônica foram preparadas mediante o uso de um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 6. Os materiais de partida e as condições de reação são dados na Tabela 10.

Exemplo 17:

A resina de troca iônica foi preparada mediante um procedimento em duas etapas que inclui (i) a síntese de um intermediário do grupo funcional e (ii) sua subsequente reação com a resina, para formar uma amina quaternária.

(i) Síntese de intermediário do grupo funcional N-2-dimetil amino etil-N-metil perfluorobutano sulfonamida - $\{C_4F_9SO_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-N(CH_3)_2\}$ - Uma mistura de 62,6 g (0,163 mol) de N-metil perfluorobutano sulfonamida, 28,8 g (0,2 mol) de cloridrato de cloreto de 2-dimetil amino etila (Aldrich Chemical) e 100 mL de tetraidrofurano foi tratada com 40 g (0,5 mol) de hidróxido de sódio a 50% em água, e aquecida até o refluxo. Após 2,5 horas, a

análise por cromatografia de gás/líquido mostrou uma conversão completa, e a mistura foi lavada com água e extraída com cloreto de metileno. A camada orgânica seca foi concentrada e destilada por processo de uma só placa até se obter 45,0 g (0,119 mol, 59%) de um sólido amarelo pálido, com ponto de ebulição a 120°C/26,7 Pa (0,2 mmHg).

- 5 (ii) Síntese de resina de troca iônica à base de amina quaternária - Um frasco de fundo redondo de 250 mL foi equipado com barra de agitação magnética, condensador de refluxo e entrada para N₂, sendo carregado com resina DOW-XVR (5 g, 0,01 moles), C₄F₉SO₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-N(CH₃)₂ (1) (3,84 g, 0,01 moles), 25 g de DMF seca e DIPEA (1,2925 g, 0,01 moles). A mistura de reação foi aquecida a 90°C durante 48 horas. O sólido
- 10 funcionalizado foi lavado com HFE-7100, isopropanol, cloreto de metileno e água (50 g x 2 vezes) e seco em um forno de ar a 80°C, durante 48 horas. Os materiais de partida e as condições de reação são sumarizados na Tabela 10.

Exemplo 18:

- A resina de troca iônica foi preparada mediante um procedimento em duas etapas
- 15 que inclui (i) a síntese de um intermediário do grupo funcional e (ii) sua subsequente reação com a resina, para formar uma amina quaternária.

- (i) Síntese de intermediário do grupo funcional: C₆F₁₃CH₂CH₂OSO₂CH₃ (C₆F₁₃CH₂CH₂OMs) - Um frasco de 500 mL com fundo redondo e 3 gargalos foi equipado com um agitador mecânico e um tubo para entrada de nitrogênio conectado a um borbulhador. O
- 20 frasco foi carregado com C₆F₁₃CH₂CH₂OH (72,86 g), trietilamina (23,27 g) e éter ter-butil metílico (121,29 g). O frasco foi resfriado em um banho de gelo com o conteúdo sob uma atmosfera de nitrogênio. O frasco foi equipado com um funil de adição e, então, o cloreto de metanossulfonil (25,20 g) foi adicionado através do funil ao longo de um período de tempo de aproximadamente 120 minutos. A mistura foi deixada aquecer até a temperatura ambiente de um dia para outro. A
- 25 mistura foi, então, lavada com 1 N HCl (120 g) aquoso e, então, com carbonato de sódio aquoso (120 g) a 2%, em peso. A mistura foi seca sobre sulfato de magnésio anidro. A mistura foi, então, filtrada. A remoção de solvente foi obtida mediante o uso de um evaporador giratório para produzir um produto intermediário sob a forma de um sólido.

- (ii) O produto intermediário foi reagido para produzir uma resina de troca iônica à
- 30 base de amina quaternária. A síntese foi similar àquela descrita no Exemplo 17, e os materiais de partida e as condições de reação são dados na Tabela 10.

Exemplo 19:

- A resina de troca iônica foi preparada em duas etapas separadas: (i) a síntese do intermediário do grupo funcional e (ii) sua subsequente reação com a resina, para formar a
- 35 amina quaternária. O procedimento foi similar àquele descrito na preparação do Exemplo 18. Os materiais de partida e as condições de reação são dados na Tabela 10.

Exemplo 20:

A resina de troca iônica foi preparada como no Exemplo 6. Os materiais de partida e as condições de reação são dados na Tabela 10.

Exemplo 21:

O Exemplo 21 era um adsorvente Dowex PSR3.

5

Exemplo 22:

O Exemplo 22 era um adsorvente Purolite A530 E, obtido junto à Purolite Company de Philadelphia, PA, EUA.

Exemplo 23:

10 O Exemplo 23 era um adsorvente Silicycle à base de cloreto de TBA, obtido junto à Silicycle de Quebec, Canadá.

Tabela 10

Exemplo	Resina de partida	Massa da resina (g)	Nucleófilo ou haleto	Equivalentes de reagente/grupo funcional	Solvente	Quantidade de solvente (g)	Temperatura de reação (C)
6	Dow XVR clorometil estireno	30	Tri-n-octil amina	1	Dimetilformamida	150	90
7	Dow XVR clorometil estireno	30	Tri-n-octil amina	2	Dimetilformamida	150	90
8	Dow XVR clorometil estireno	30	Tri-n-hexilamina	2	Dimetilformamida	150	90
9	Dowex 66	20	C ₆ H ₁₃ Cl	1,3	Dimetilformamida	60	90
10	Dowex 66	20	C ₁₂ H ₃₅ Cl	1,3	Dimetilformamida	60	90
11	Dowex 66	20	C ₁₆ H ₃₃ Cl	1,3	Dimetilformamida	60	90
12	Dow XVR clorometil estireno	30	Tri-n-hexilamina	1,3	Dimetilformamida	90	90
13	Dowex 66	30	C ₆ H ₁₃ Br	1,3	Dimetilformamida	60	90
14	Dowex 66	30	C ₁₂ H ₃₅ Br	1,3	Dimetilformamida	60	90
15	Dowex 66	30	C ₁₈ H ₃₇ Br	1,3	Dimetilformamida	60	90
16	Dow XVR clorometil estireno	30	Tri-n-hexilamina	1,3	Dimetilformamida	90	120
17	Dow XVR clorometil estireno	5	C ₄ F ₉ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	1	Dimetilformamida	90	90
18	Dowex 66	15	MsOCH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃	1	Dimetilformamida	100	90
19	Dowex 66	7,5	MsOCH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃	1	DMAc	90	140
20	Dow XVR clorometil estireno	30	tri-n-hexilamina	2	Dimetilformamida	90	90

Caracterização de resinas (Exemplos de 6 a 23)

Procedimento 2: Capacidades de adsorção

Foram preparadas soluções dos adsorventes dos exemplos de 6 a 23. O adsorvente e a água foram colocados em tubos de centrifugação plásticos de modo a se obter uma gama de concentrações de adsorvente em água. Todos os tubos continham a mesma concentração inicial de fluoroquímicos na água. Os tubos contendo uma mistura de água e adsorvente foram colocados em um agitador orbital, e foram agitados durante pelo menos 44 a 48 horas, a uma temperatura de 20°C. Depois disso, as amostras de adsorvente foram centrifugadas. Uma amostra da solução sobrenadante foi tomada e analisada por LC/MS, para determinar-se a concentração dos fluoroquímicos individuais presentes na água nominalmente equilibrada com o adsorvente. Os três tubos de centrifugação foram preenchidos com a mesma solução inicial, mas não continham qualquer adsorvente. Essas amostras foram usadas para determinar a concentração inicial. A partir desses dados, foi determinada a massa de um dado fluoroquímico adsorvido pelo adsorvente, e o valor foi normalizado para a massa de adsorvente seco adicionado ao tubo de centrifugação. Esses dados foram usados para construir uma plotagem de isoterma da quantidade (massa adsorvida/massa de adsorvente) versus aparente concentração de equilíbrio do fluoroquímico. As dosagens-alvo de adsorvente são sumarizadas na Tabela 11.

Tabela 11

Dosagens nominais de adsorvente para estudos de isoterma por lote

Dose de adsorvente (mg/L)	Dose de adsorvente (g)	Dose de adsorvente (mg)
0	0	0
100	0,003	3
1.000	0,03	30
5.000	0,3	300
100.000	3	3.000
Volume inicial de água	30 mL	

As amostras foram analisadas por LC/MS, usando-se ionização por electrospray e operação em modo de íon negativo. A razão entre massa e carga (m/z) usada para quantificar a concentração de um fluoroquímico individual na água é sumarizada na Tabela 12. Para cada lote de experimentos em isoterma, foram preparadas curvas de calibração em água, de modo que a faixa de concentrações abrangesse a faixa de concentrações de fluoroquímico esperadas em um dado experimento. Ao longo dos cinco lotes de

experimentos em isoterma, as curvas de calibração situaram-se na faixa entre 0,01 ng/mL a 500 ng/mL para cada fluoroquímico- alvo, isto é, PFBA, PFOA, PFBS, PFH_xS ou PFOS, etc.

Tabela 12

5 Razões entre massa e carga para compostos em água

Composto	m/z
PFBA	213
PFBS	299
PFOA	413
PFOS	499

Para cada amostra, foi preparada uma adição de reforço da matriz para testes (LMS, ou lab matrix spike), tomando-se uma segunda alíquota da amostra e reforçando-a (isto é, fortificando-a) com uma quantidade conhecida de um determinado fluoroquímico. O teor de reforço consistiu em um reforço baixo ou alto. Para amostras das quais se esperava que apresentassem pequenas quantidades de fluoroquímicos, a amostra LMS foi reforçada com teores relativamente baixos de fluoroquímicos. A quantidade de reforço representa a concentração esperada que resulta do reforço de uma dada massa de fluoroquímico em um determinado volume de amostra. Por exemplo, um reforço baixo de 3 ppb indica que, na ausência de qualquer determinado fluoroquímico endógeno, a concentração do mesmo na LMS será de 3 ppb. Caso existam teores endógenos de fluoroquímico, a concentração esperada seria a concentração endógena mais a concentração reforçada. Por exemplo, se o teor endógeno fosse de 2 ppb e o teor de reforço fosse de 3 ppb, a concentração da LMS seria 2 ppb + 3 ppb = 5 ppb.

A recuperação de fluoroquímico em uma LMS foi calculada conforme exposto a seguir:

20
$$\text{Recuperação(\%)} = \frac{C_{LMS}}{(C_{\text{reforço}} + C_{\text{endógeno}})} \times 100$$

Em que

C_{LMS} = a concentração (ng/mL) de um determinado produto químico observada na análise da amostra LMS.

25 $C_{\text{reforço}}$ = o teor de reforço (ng/mL) que resulta do ato de reforçar uma solução de amostra com uma quantidade conhecida de um determinado produto químico.

$C_{\text{endógeno}}$ = a concentração endógena (ng/mL) de fluoroquímico, conforme determinada a partir da amostra não-reforçada.

Neste estudo, se a recuperação de uma LMS estivesse fora da faixa de 70 a 130%, os dados da amostra seriam rejeitados. A capacidade de adsorção dos diferentes

adsorventes foi determinada usando-se as dosagens de adsorvente medidas e as diferenças entre as concentrações de fluoroquímicos iniciais e de equilíbrio medidas para cada dose de adsorvente. Os cálculos são conforme exposto a seguir:

C_{inicial} = concentração inicial (ng/mL) de um dado composto presente na água, antes do experimento de adsorção.

C_{eq} = concentração de equilíbrio (ng/mL) de um dado composto presente no sobrenadante, após exposição da água ao adsorvente.

V = volume (mL) de água no tubo de centrifugação.

M_{ads} = massa (gm) de adsorvente no tubo de centrifugação.

10 M_{FC} = massa (ng) de fluoroquímico adsorvido para o adsorvente.

Em que

$$M_{\text{FC}} = V \times (C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}})$$

e

C_s = a concentração adsorvida (ng/gm) no dado composto.

15 Em que

$$C_s = \left(\frac{M_{\text{FC}}}{M_{\text{ads}}} \right)$$

Uma plotagem Freundlich no formato $\log C_s$ versus $\log C_{\text{eq}}$ pode ser preparada a partir desses dados. O coeficiente angular dessa plotagem tem uma equação com o seguinte formato:

$$\log C_s = \log K + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}}$$

20 Em que

K = o coeficiente de adsorção em equilíbrio, que é determinado a partir da interceptação Y da plotagem,

$1/n$ = o coeficiente angular da plotagem. No caso de $n = 1$, diz-se que a isoterma é linear.

25 As eficácias de remoção a uma determinada concentração de adsorvente são apresentadas na Tabela 13 para os fluoroquímicos-alvo oriundos de amostras de água de manancial subterrâneo descritas na Tabela 2, para os adsorventes dos Exemplos de 6 a 16, 18 e 19, e para aqueles usados para os Exemplos de 21 a 23. O adsorvente Calgon F600 (carvão ativado) foi incluído como comparativo. Múltiplas determinações foram feitas para cada uma das amostras.

30

Tabela 13

		% DE REMOÇÃO
--	--	--------------

Exemplo (adsorvente)	Concentração de adsorvente em água de manancial subterrâneo (gm/L)	PFBA	PFBS	PFOA	PFOS
Comparativo (Calgon F600)	0,16	25%	39%	36%	28%
Comparativo (Calgon F600)	1,0	71%	92%	94%	97%
Comparativo (Calgon F600)	11	98%	100%	99%	---
Comparativo (Calgon F600)	97	100%	100%	---	100%
21	0,06	20%	20%	19%	29%
21	0,19	54%	62%	59%	69%
21	2,9	98%	99%	98%	---
21	30	100%	---	100%	---
6	0,08	27%	56%	56%	70%
6	0,42	82%	98%	97%	98%
6	4,5	99%	100%	100%	---
6	47	100%	---	---	---
7	0,4	35%	75%	70%	81%
7	0,36	87%	---	97%	99%
7	4,1	100%	100%	---	---
7	45	100%	---	---	100%

8	0,07	60%	92%	88%	93%
8	0,31	93%	---	99%	99%
8	4,1	100%	100%	100%	100%
8	40	100%	---	---	100%
9	0,08	8%	16%	16%	17%
9	0,27	57%	68%	62%	73%
9	3,4	98%	100%	99%	---
9	34	100%	100%	100%	---
10	0,08	22%	31%	31%	30
10	0,33	50%	64%	60%	69%
10	3,6	99%	100%	100%	---
10	38	100%	100%	100%	98%
11	0,06	22%	40%	38%	53%
11	0,33	57%	69%	67%	81%
11	3,8	99%	100%	---	---
11	37	100%	100%	---	---

12	0,13	29%	50%	44%	54%
12	0,40	85%	93%	90%	90%
12	4,6	98%	99%	98%	100%
12	46	100%	---	---	---
13	0,11	7%	17%	12%	20%
13	0,34	55%	66%	63%	70%
13	3,9	97%	100%	99%	100%
13	40	99%	100%	99%	---
14	0,13	2%	4%	3%	30
14	0,24	54%	70%	91%	---
14	4,0	98%	100%	99%	97%
14	41	100%	100%	---	---
15	0,07	14%	62%	62%	67%
15	0,44	74%	---	99%	100%
15	4,4	96%	100%	100%	---
15	44	100%	100%	100%	---
16	0,08	48%	93%	91%	94%

16	0,33	87%	98%	98%	98%
16	3,6	99%	100%	100%	---
16	37	100%	100%	99%	86%
18	0,4	17%	32%	26%	38%
18	0,13	40%	56%	53%	62%
18	3,3	94%	99%	98%	---
18	36	95%	100%	---	---
19	0,05	6%	14%	15%	19%
19	0,25	59%	72%	70%	---
19	3,3	98%	100%	99%	---
19					
19	35	98%	100%	---	---
Comparativo (Calgon F600)	0,0064	37%	74%	68%	---
Comparativo (Calgon F600)	0,0298	94%	100%	100%	---
Comparativo (Calgon F600)	0,3159	100%	100%	100%	---
Comparativo (Calgon F600)	3,1	99%	100%	100%	---
21	0,0021	22%	43%	19%	---

PSR 3					
21 PSR 3	0,0155	97%	99%	97%	---
21 PSR 3	0,106	100%	100%	100%	---
21 PSR 3	1,0048	100%	100%	100%	---
6	0,0018	27%	70%	60%	---
6	0,0126	92%	99%	99%	---
6	0,1499	100%	100%	100%	---
6	1,5047	100%	100%	100%	---
8	0,0039	83%	100%	98%	---
8	0,0151	99%	100%	100%	---
8	0,1247	100%	100%	100%	---
8	1,1749	100%	100%	100%	---
22	0,0029	40%	72%	52%	---
22	0,0152	91%	99%	97%	---
22	0,1448	100%	100%	100%	---
22	1,0145	100%	100%	100%	---
23	0,0029	0%	0%	0%	---
23	0,0297	4%	15%	19%	---

23	0,3046	100%	56%	73%	---
23	3	100%	97%	99%	---

Várias modalidades da invenção foram descritas em detalhes neste documento. Os versados na técnica compreenderão que podem ser feitas alterações às modalidades descritas, sem que ocorram limitações ou desvios do verdadeiro escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES:

1. Sistema para a remoção de fluoroquímicos da água, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

Um recipiente contendo a resina de troca iônica, a qual compreende uma matriz insolúvel a que estão ligados grupos funcionais que compreendem aminas quaternárias com a seguinte fórmula:



Em que:

N é nitrogênio; e

R₁, R₂ e R₃ são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais, ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos, tendo um comprimento da cadeia carbônica de C₁ ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares;

Uma entrada destinada a dirigir um fluxo de água para dentro do recipiente, para que entre em contato com a resina de troca iônica; e

Uma saída destinada a dirigir um fluxo de água para fora do recipiente.

2. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R₁, R₂ e R₃ são iguais.

3. Sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dentre R₁, R₂ ou R₃ inclui, ainda, um grupo polar selecionado dentre O, N e S.

4. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R₁, R₂ e R₃ são grupos hidrocarboneto que têm um comprimento da cadeia carbônica na faixa de C₁ a C₁₈.

5. Sistema, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R₁, R₂ e R₃ são iguais.

6. Sistema, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dentre R₁, R₂ ou R₃ inclui, ainda, um grupo polar selecionado dentre O, N e S.

7. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dentre R₁, R₂ ou R₃ é fluorado.

8. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as aminas quaternárias são selecionadas a partir do grupo consistindo em +N(C₈H₁₇)₃, +N(C₆H₁₃)₃, +N(CH₃)₂(C₆H₁₃), +N(CH₃)₂(C₁₂H₂₅), +N(CH₃)₂(C₁₆H₃₃), +N(CH₃)₂(C₁₈H₃₇), +N(CH₃)₂CH₂CH₂C₆F₁₃, +N(CH₃)₂CH₂CH₂N(CH₃)SO₂C₄F₉, +N(C₄H₉)₃, +N(C₃H₇)₃, +N(C₂H₅)₃, +N(CH₃)₃ e combinações de dois ou mais dos itens supracitados.

9. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de troca iônica compreende uma resina difuncional consistindo em uma primeira amina quaternária e uma segunda amina quaternária.

10. Sistema, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matriz compreende poliestireno, sendo que a primeira amina quaternária é trietil amina quaternária e a segunda amina quaternária é trietil amina quaternária.

5 11. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matriz é selecionada do grupo consistindo em polímeros, géis, argilas, terra diatomácea e combinações de dois ou mais dos itens supracitados.

12. Sistema, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero consiste em poliestireno.

10 13. Sistema, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o gel consiste em gel de sílica.

14. Processo, destinado à remoção de fluoroquímicos da água, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

15 Expor a água compreendendo fluoroquímicos a uma resina de troca iônica, a qual compreende uma matriz insolúvel a que estão ligados grupos funcionais que compreendem aminas quaternárias com a seguinte fórmula:



Em que:

N é nitrogênio; e

20 R_1 , R_2 e R_3 são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais, ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos, tendo um comprimento da cadeia carbônica de C_1 ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares;

Manter a água em contato com a resina durante um período de tempo; e

Separar a água da resina.

25 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R_1 , R_2 e R_3 são iguais.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dentre R_1 , R_2 ou R_3 inclui, ainda, um grupo polar selecionado dentre O, N e S.

30 17. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R_1 , R_2 e R_3 são grupos hidrocarboneto que têm um comprimento da cadeia carbônica na faixa de C_1 a C_{18} .

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R_1 , R_2 e R_3 são iguais.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dentre R_1 , R_2 ou R_3 inclui, ainda, um grupo polar selecionado dentre O, N e S.

35 20. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dentre R_1 , R_2 ou R_3 é fluorado.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as aminas quaternárias são selecionadas a partir do grupo consistindo em $+N(C_8H_{17})_3$, $+N(C_6H_{13})_3$, $+N(CH_3)_2(C_6H_{13})$, $+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$, $+N(CH_3)_2(C_{16}H_{33})$, $+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$, $+N(CH_3)_2CH_2CH_2C_6F_{13}$, $+N(CH_3)_2CH_2CH_2N(CH_3)SO_2C_4F_9$, $+N(C_4H_9)_3$, $+N(C_3H_7)_3$, $+N(C_2H_5)_3$, $+N(CH_3)_3$ e combinações de dois ou mais dos itens supracitados.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de troca iônica compreende uma resina difuncional consistindo em uma primeira amina quaternária e uma segunda amina quaternária.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matriz compreende poliestireno, sendo que a primeira amina quaternária é trietil amina quaternária e a segunda amina quaternária é trietil amina quaternária.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matriz é selecionada do grupo consistindo em polímeros, géis, argilas, terra diatomácea e combinações de dois ou mais dos itens supracitados.

25. Sistema, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero consiste em poliestireno.

26. Sistema, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o gel consiste em gel de sílica.

27. Resina de troca iônica, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender uma matriz à qual estão ligados grupos funcionais que compreendem aminas quaternárias com a seguinte fórmula:



Em que:

N é nitrogênio; e

R_1 , R_2 e R_3 são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais, ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos, tendo um comprimento da cadeia carbônica de C_1 ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares, em que pelo menos um de R_1 , R_2 ou R_3 é fluorado.

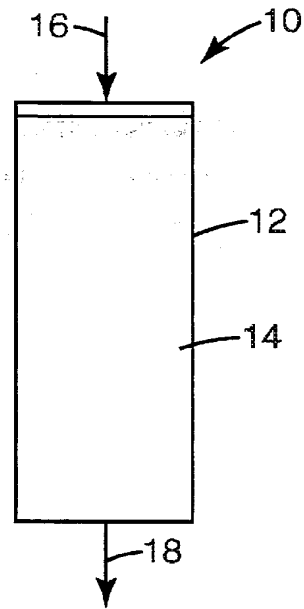


Fig. 1

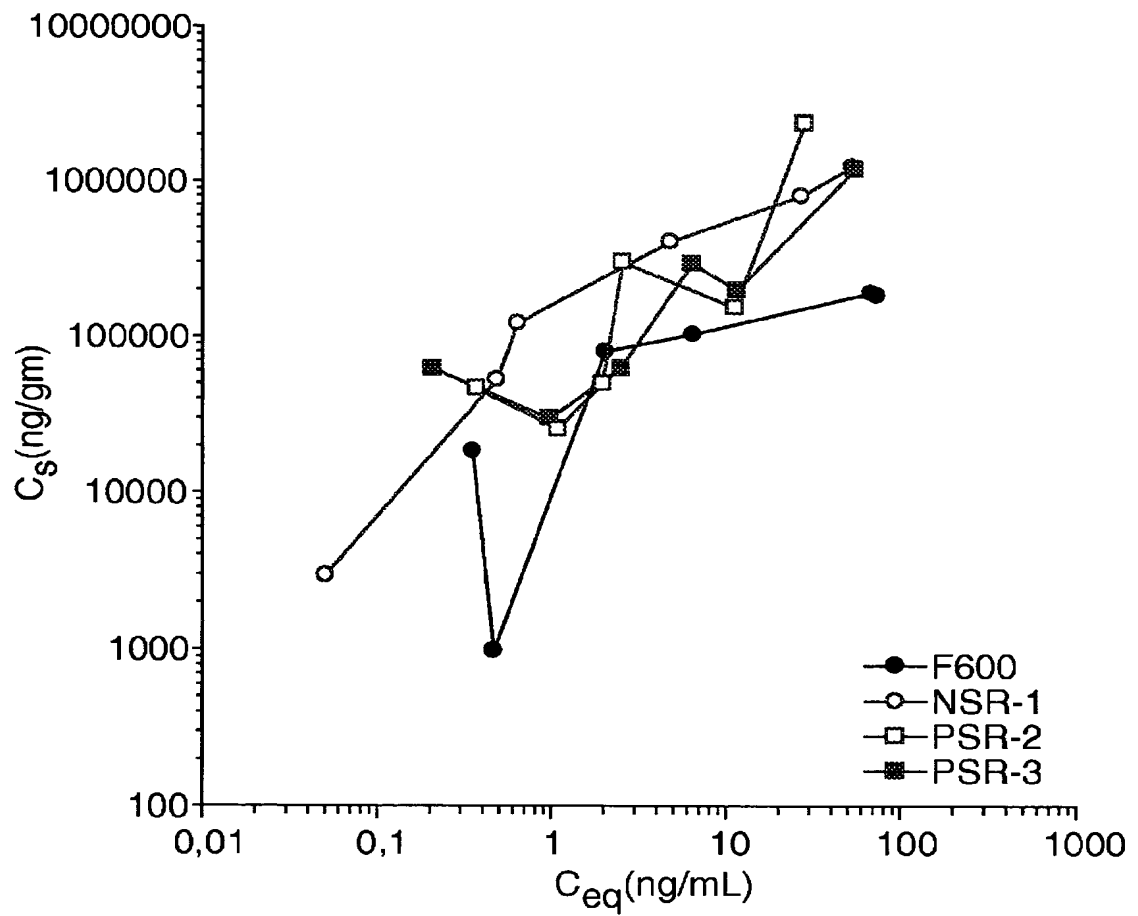


Fig. 2

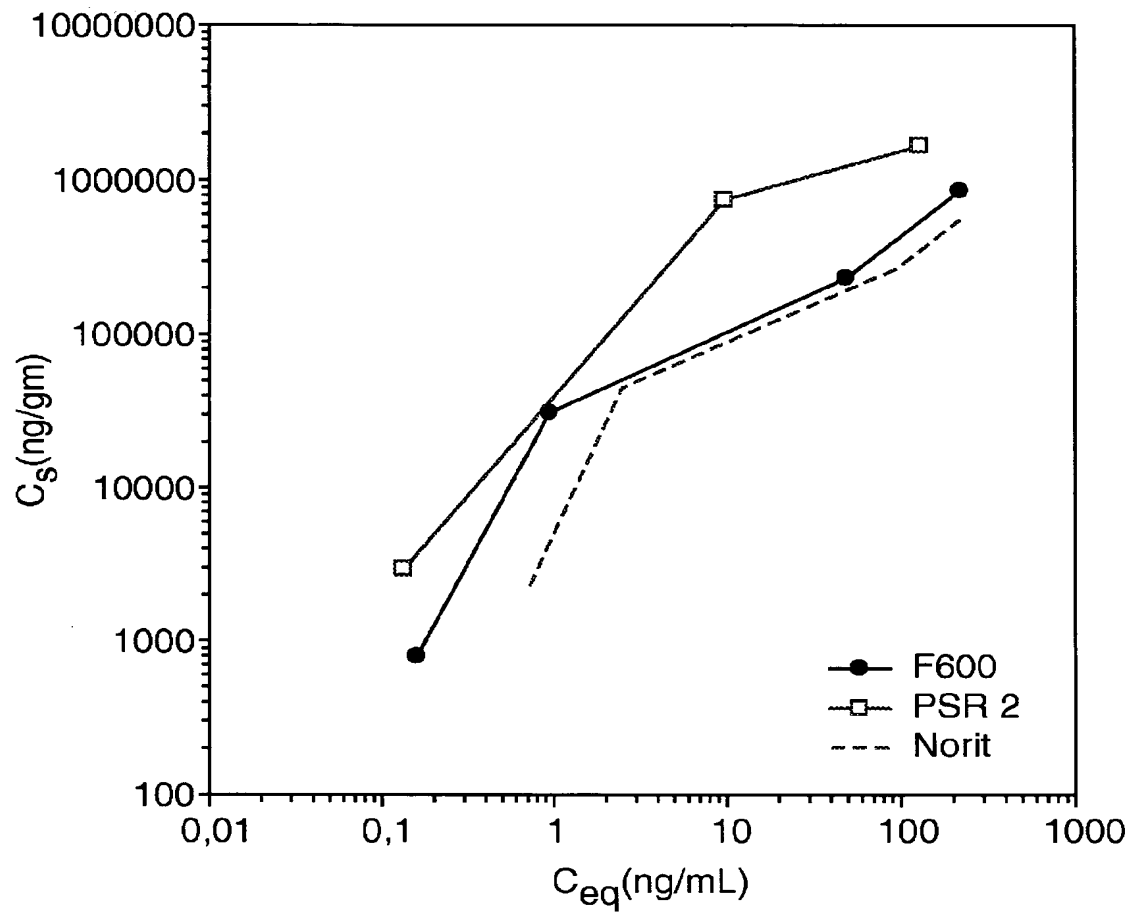
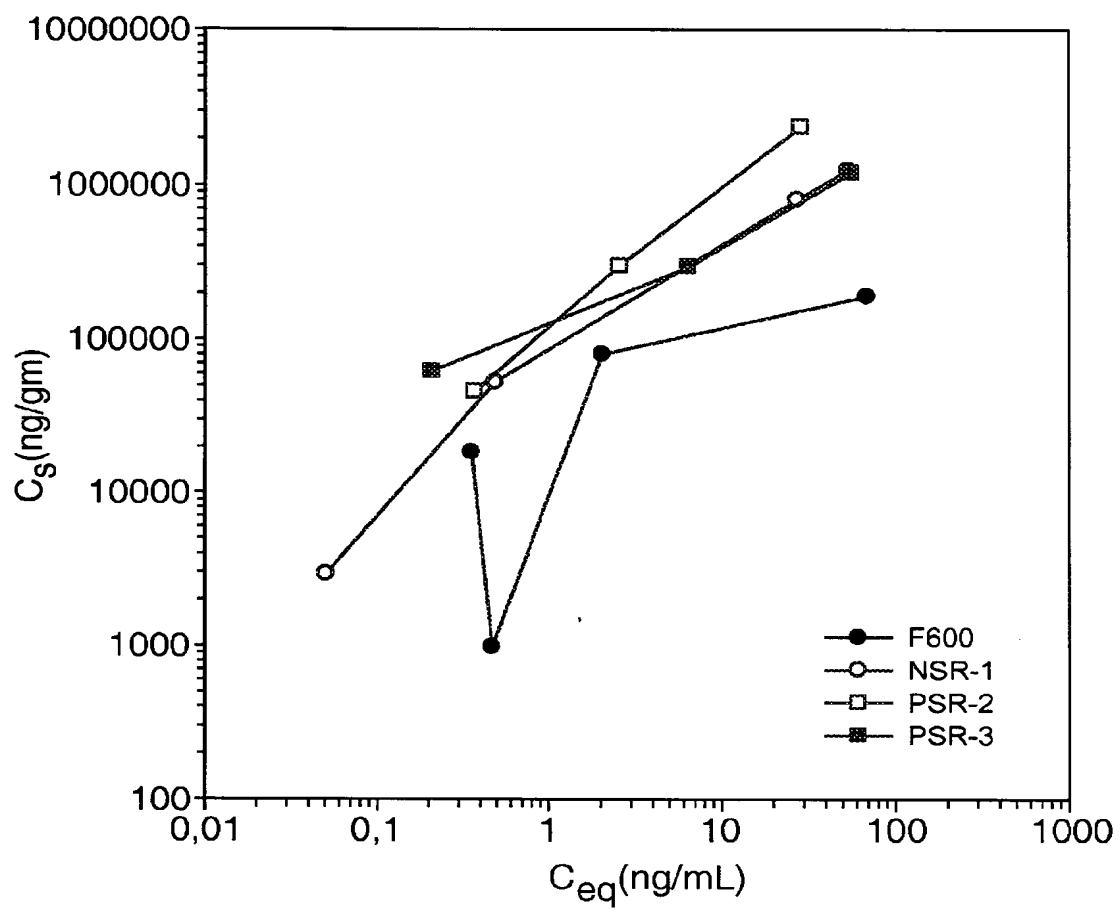


Fig. 3

*Fig. 4*

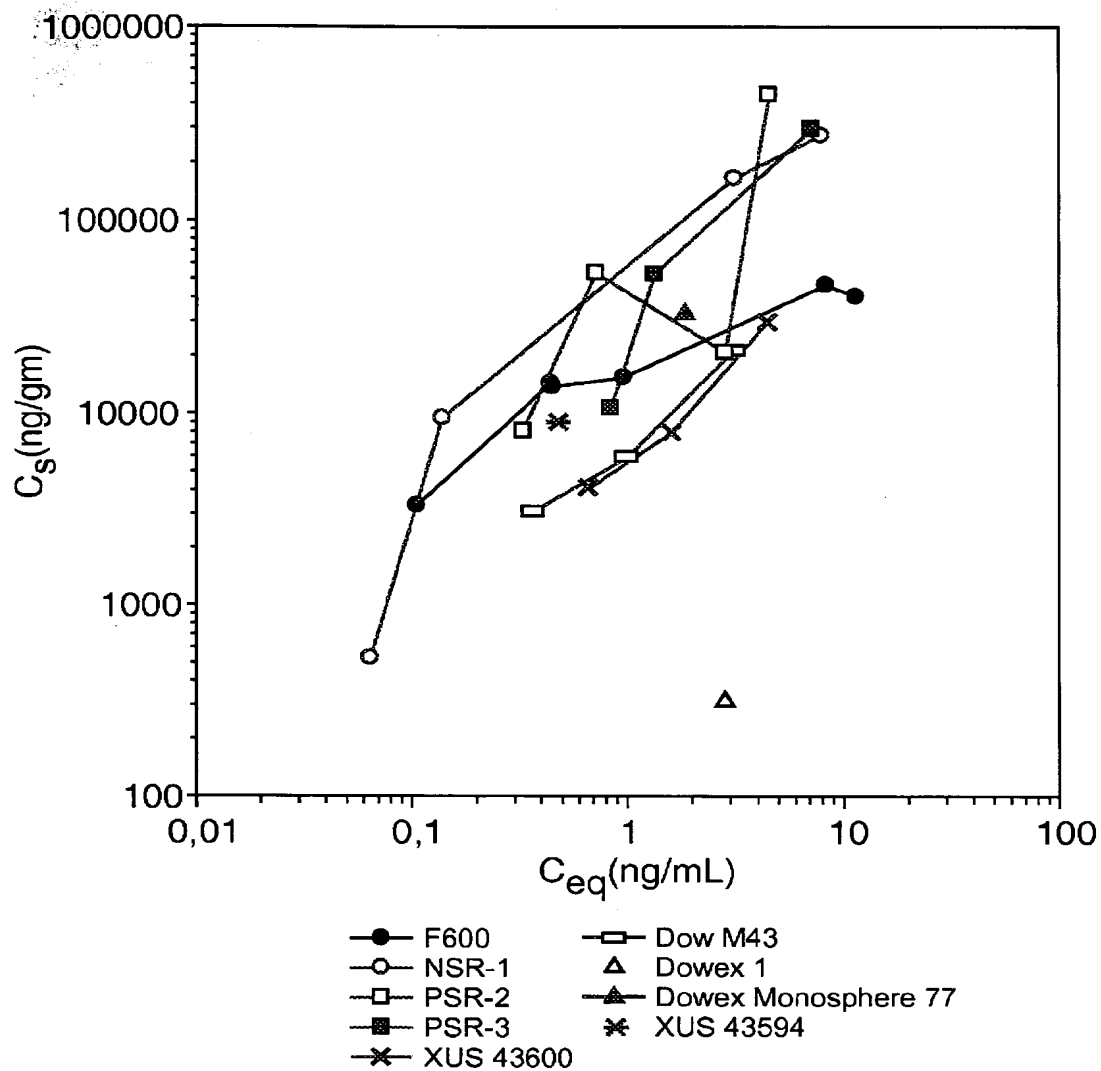
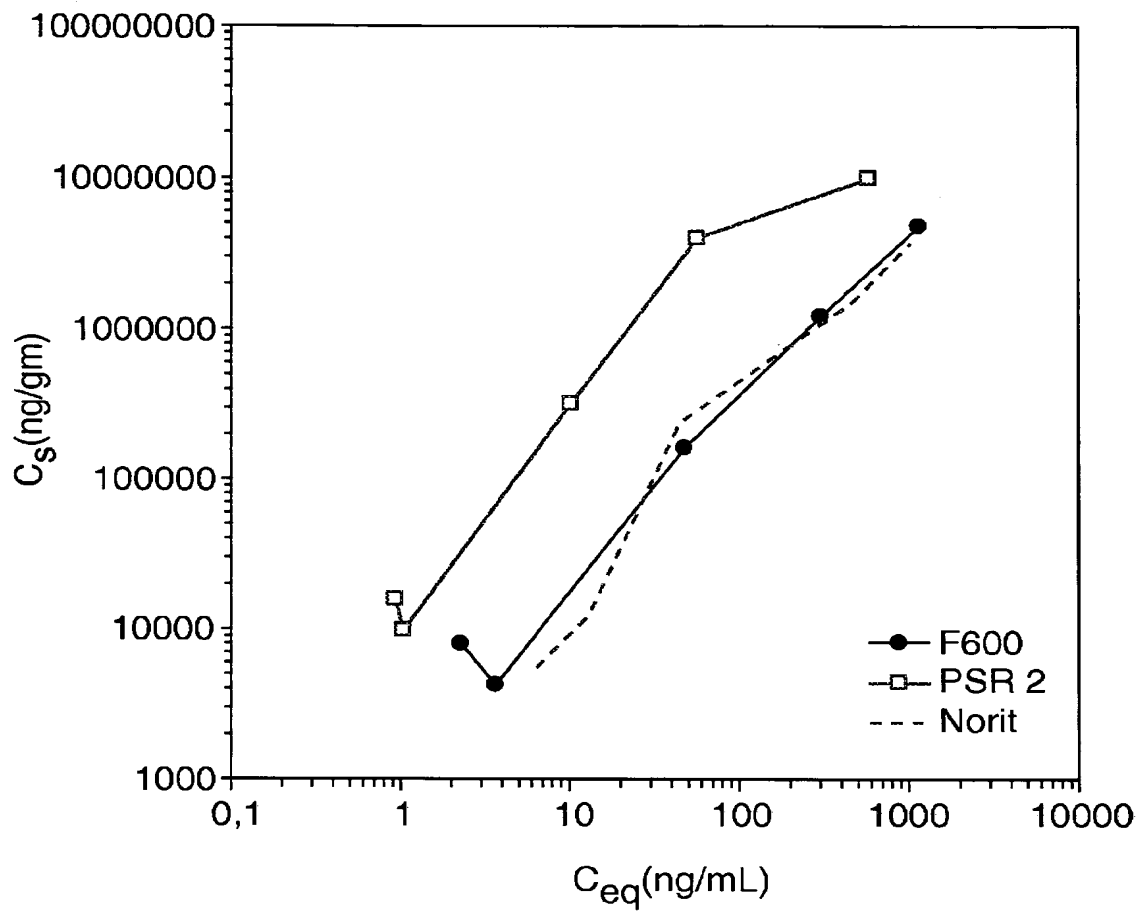


Fig. 5

**Fig. 6**

RESUMO

“SISTEMA E PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE FLUOROQUÍMICOS DA ÁGUA”

São apresentados sistemas e processos para a remoção de fluoroquímicos da água. Os sistemas de acordo com a presente invenção incluem um recipiente contendo a
5 resina de troca iônica, a qual inclui uma matriz insolúvel a que estão ligados grupos funcionais que são aminas com a seguinte fórmula:



Em que:

10 N é nitrogênio; e R_1 , R_2 e R_3 são grupos hidrocarboneto, e podem ser iguais ou diferentes, normais, ramificados e/ou parcial ou totalmente substituídos (por exemplo, fluorados), tendo um comprimento da cadeia carbônica de C_1 ou maior, sendo que a cadeia de hidrocarbonetos inclui, opcionalmente, grupos polares (por exemplo, O, N, S). São apresentadas uma entrada destinada a dirigir um fluxo de água para dentro do recipiente, de modo a facilitar o contato entre a água e a resina de troca iônica, e uma saída destinada
15 a dirigir um fluxo de água para fora do recipiente, após a água ter sido tratada. É apresentado, também, um processo para a remoção de fluoroquímicos da água mediante a exposição da mesma à resina de troca iônica supracitada, mantendo-se a água em contato com a resina durante um período de tempo e, então, separando-se a água da resina.