



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

(21) **PI 1003664-4 A2**



(22) Data de Depósito: 05/05/2010  
(43) Data da Publicação: 07/02/2012  
(RPI 2144)

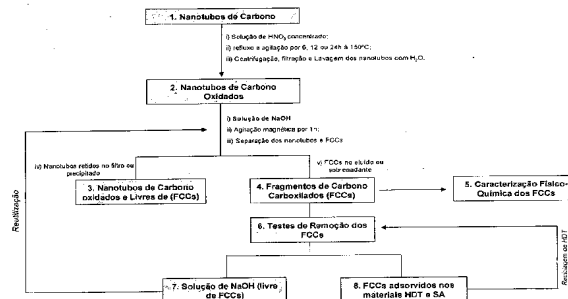
(51) *Int.Cl.:*  
C02F 1/28  
C02F 1/38  
B01D 15/00

(54) **Título:** PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FRAGMENTOS DE CARBONO CARBOXILADOS PROVENIENTES DE NANOTUBOS DE CARBONO

(73) **Titular(es):** Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

(72) **Inventor(es):** Antonio Gomes de Souza Filho, Diego Stéfani Teodoro Martinez, Natália Valenga Parizotto, Oswaldo Luiz Alves

(57) **Resumo:** PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FRAGMENTOS DE CARBONO CARBOXILADOS PROVENIENTES DE NANOTUBOS DE CARBONO. Trata-se a presente Invenção de um processo para tratamento/remediação do efluente contendo os fragmentos de carbono carboxilados (FCCs), oriundos de nanotubos de carbono oxidados, que estão dissolvidos em solução de NaOH através da utilização dos materiais inorgânicos hidrotalcita (HDT) e sulfato de alumínio. A reutilização desta solução básica (água de processo) é também proposta como parte da reivindicação dado resultar em: economia de água, NaOH e redução de efluentes. Também é demonstrado que os materiais tipo HDT podem ser reciclados via decomposição térmica, levando a economia destes materiais e diminuição de resíduo sólido. Este processo de reciclagem dos materiais tipo HDT foi demonstrado e pedido de patente solicitado pelo nosso grupo de pesquisa, porém visando aplicações na remoção de corantes da indústria têxtil.



## PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FRAGMENTOS DE CARBONO CARBOXILADOS PROVENIENTES DE NANOTUBOS DE CARBONO

### 5 CAMPO DA INVENÇÃO

Trata-se de um processo para tratamento/remediação do efluente contendo os fragmentos de carbono carboxilados (FCCs), oriundos de nanotubos de carbono oxidados, que estão dissolvidos em solução de NaOH através da utilização dos materiais inorgânicos do tipo hidrotalcita (HDT) e sulfato de alumínio. A indústria de nanotubos de carbono está em crescente expansão com a produção da ordem de milhares de toneladas por ano. A purificação e a funcionalização dos nanotubos de carbono, etapa usada após a síntese, utilizando tratamento com ácido nítrico e outros agentes oxidantes geram fragmentos de carbono carboxilados que são espécies com características similares às substâncias húmicas. Estas substâncias são misturas complexas de espécies orgânicas, sendo amplamente reconhecida a interferência destas espécies na qualidade da água para consumo humano, no bloqueio da luz solar, interação com nutrientes e toxicantes, e como precursores de espécies mutagênicas e carcinogênicas. Para diversas aplicações dos nanotubos de carbono é necessária a remoção dos FCCs através da lavagem em meio básico usando NaOH. Esse processo gera um grande volume de água com FCCs dispersos.

Essa invenção tem como finalidades: i) Tratamento de efluentes de uma das etapas de modificação de nanotubos de carbono, via remoção dos fragmentos de carbono carboxilados (FCCs) presentes em soluções de NaOH; ii) Reutilização da solução de NaOH (água de processo) durante o processamento de nanotubos de carbono e reciclagem do material sorvente HDT.

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

30 Nanotubos de carbono (NTC) apresentam um amplo potencial tecnológico, com aplicação nos setores de eletrônica, materiais, biotecnologias (medicina, agricultura e meio ambiente), entre outros. No entanto, a maioria

destas aplicações exigem processos de modificação destes nanomateriais. A oxidação dos NTC com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) é um dos métodos mais empregados para modificação química, purificação, funcionalização e encurtamento dos nanotubos de carbono. Todavia, este tratamento com  $\text{HNO}_3$  concentrado leva a formação de fragmentos de carbono carboxilados (FCCs). Estes fragmentos são resíduos de paredes dos NTC ou de carbono amorfo que ficam adsorvidos na superfície dos NTC após o ataque ácido. Uma eficiente preparação e melhoria da qualidade dos NTC oxidados demandam a remoção destes FCCs. Recentemente, tem sido demonstrado que o tratamento dos nanotubos de carbono oxidados com soluções de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) sob refluxo, agitação ou banho ultrasônico leva a dessorção dos FCCs da superfície dos nanotubos, e em seguida os NTC podem ser facilmente separados desta solução básica através de filtração ou centrifugação. A eliminação dos FCCs da superfície dos NTC é uma etapa crucial para uma efetiva aplicação destes nanomateriais. Por outro lado, este processo introduz um problema ambiental em potencial e necessidade de tratamento deste efluente. Após a caracterização físico-química dos FCCs verificamos que estes apresentam características similares às substâncias húmicas. Estas são misturas complexas de espécies orgânicas, sendo amplamente reconhecida sua interferência na qualidade da água para consumo humano, no bloqueio da luz solar, interação com nutrientes e toxicantes, e como precursores de espécies mutagênicas e carcinogênicas. Assim, considerando as questões relacionadas ao meio ambiente, somadas ao aumento do rigor na legislação ambiental, é enfaticamente recomendado o tratamento dos efluentes antes de seu descarte e, sobretudo, a reutilização da água envolvida no processo. Dentro deste contexto, considerando o aumento exponencial da produção mundial de nanotubos de carbono, os FCCs devem ser encarados como potenciais problemas no descarte e tratamento dos efluentes dentro da emergente indústria das nanotecnologias. No Brasil, a Petrobras já está com uma comissão montada para avaliar a instalação de uma planta de produção de nanotubos de carbono. Diversas companhias (Nanocyl, Bayer, Showa

Denko,entre outras) já estão produzindo nanotubos de carbono em larga escala.

Algumas tecnologias já são utilizadas no mercado para o tratamento de água e remediação de efluentes provenientes de vários processos industriais. A tecnologia nacional licenciada pela empresa CONTECH através de convênio com a INOVA (PI0200354-6 referente a material poroso bidimensional para a descoloração de efluentes têxteis contendo corantes aniônicos e sua reciclagem) é uma das soluções disponíveis no mercado. Esta tecnologia envolve a utilização de sólidos com estrutura do tipo hidrotalcita contendo nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como íon interlamelar na remediação de efluentes têxteis. No entanto, a tecnologia aqui proposta reivindica o uso de hidrotalcita (tecnologia PI0200354-6) para a remediação de efluentes provenientes do processamento de nanotubos de carbono.

Adicionalmente, existe a tecnologia PI0802299-2 (relativa ao processo de fabricação, aplicação, recuperação, reutilização, e destinação final de materiais porosos bidimensionais) que trata da fabricação e aplicação de materiais com estrutura do tipo hidrotalcita contendo os ânions interlamelares  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . A presente proposta reivindica também a aplicação das hidrotalcitas contendo os ânions sulfato e carbonato (PI0802299-2) para a remediação dos efluentes resultantes do processamento de nanotubos de carbono. Em todo o processo inventivo o material tipo hidrotalcita pode ser utilizado no estado sólido ou na forma de "gel" (hidrotalcita após a síntese, sem a etapa de secagem).

A tecnologia proposta antecipa a solução para um problema ambiental eminente que surgirá devido a franca expansão da produção mundial (e em breve também nacional) de nanotubos de carbono e da utilização dessa matéria prima em vários setores industriais. Em particular, a indústria de polímeros será um dos maiores demandadores de nanotubos de carbono e esse setor é relevante na economia brasileira. Estima-se que o mercado de nanotubos de carbono em 2014 será de 2 bilhões de dólares.

Oferecemos nesse processo soluções para um problema emergente ligado a indústria de nanotubos de carbono que é a geração de

resíduos advindos do processamento dessa matéria prima usando uma tecnologia nacional (tecnologia PI0200354-6 e PI0802299-2) e também um floculante comercialmente competitivo que é o sulfato de alumínio.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

5 A indústria envolvendo nanotubos de carbono está em crescente expansão (a Petrobrás está discutindo a instalação de uma fábrica no Brasil) e a modificação destes nanomateriais com ácido nítrico é uma etapa largamente empregada nos processos de purificação e oxidação. Todavia, este tratamento ácido oxidante gera fragmentos de carbono carboxilados (FCCs), que são  
10 resíduos de paredes de nanotubos de carbono ou carbono amorfo dissolvidos em solução de hidróxido de sódio (efluente). Nesta invenção, demonstramos um processo para tratamento deste efluente, reutilização da água de processo e reciclagem do material sorvente tipo hidrotalcita. Demonstramos também o processo que usa o floculante sulfato de alumínio para a remoção dos FCCs.

15 O processo de remoção dos FCCs do efluente gerado pelo processo de oxidação dos NTC, dá-se basicamente pelas seguintes etapas:

i. Para cada 1,0 mL do efluente contendo FCCs adiciona-se uma massa entre 0,1 e 50 mg do adsorvente.

20 ii. O processo de remoção dos FCCs se dá sob agitação mecânica ou magnética da mistura efluente-adsorvente por 10 a 90 min à temperatura ambiente.

iii. A separação da mistura ocorre via repouso e decantação ou filtração ou centrifugação.

25 iv. A solução de NaOH livre de FCCs pode ser reutilizada no processo para tratamento de NTC oxidados.

v. Caso o adsorvente utilizado seja a hidrotalcita, este pode ser submetido a tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 700°C em atmosfera oxidante por 1 a 3 horas para reutilização na remoção de FCCs de novo efluente.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS ANEXOS

30 O Anexo 1.1 demonstra o fluxo esquemático ilustrando o processo de geração e remoção dos FCCs.

O Anexo 1.2 demonstra, do lado esquerdo os nanotubos de carbono oxidados em solução de NaOH 0,1M (A); e do lado direito demonstra a filtração da solução de NaOH 0,1M contendo os nanotubos de carbono oxidados para obtenção dos FCCs (eluído=efluente) (B).

5 O Anexo 1.3 (A) Efluente-estoque de FCCs; (B) FCCs no estado sólido.

O Anexo 1.4 demonstra os espectros na região ultravioleta-visível (UV-vis) da Solução-estoque de FCCs e do NaOH.

10 O Anexo 1.5 demonstra a espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR) dos FCCs no estado sólido.

O Anexo 1.6 demonstra a espectroscopia Raman dos FCCs no estado sólido.

O Anexo 1.7 demonstra a espectrometria de massas (ESI ICR FT-MS) da Solução-estoque de FCCs.

15 O Anexo 1.8 demonstra o difratograma de raios-X da hidrotalcita de magnésio-alumínio (HDT-Mg/Al).

O Anexo 1.9 demonstra a remoção dos FCCs da solução de NaOH (Efluente) em função da quantidade HDT-Mg/Al. (A) 1 mg HDT; (B) 5 mg HDT; (C) 10 mg HDT; (D) 15 mg HDT; (E) 20 mg HDT; (F) 25 mg HDT e (G) 30 mg HDT. Todos os sistemas foram submetidos a 90 minutos de agitação magnética com 5 mL de Solução-estoque de FCCs.

O Anexo 1.10 demonstra a remoção dos FCCs da solução de Sulfato de Alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$  (Efluente) em função da quantidade  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ . (A) 50 mg Sulfato de Alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ ; (B) 75 mg Sulfato de Alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ ; (C) 100 mg Sulfato de Alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ ; (D) 125 mg Sulfato de Alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ ; (E) 150 mg Sulfato de Alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ . Todos os sistemas foram submetidos a 90 minutos de agitação magnética com 5 mL de solução-estoque de FCCs.

30 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os materiais usados no processo para o tratamento dos efluentes resultantes do processamento dos nanotubos de carbono são: hidrotalcita e sulfato de alumínio.

Os hidróxidos duplos lamelares ou materiais tipo hidrotalcita, pertencem à família das argilas aniônicas. Estes compostos são representados pela fórmula geral:  $M^{2+}_xM^{3+}_y(OH)_{2x+3y-nz}(A^{n-})_z \cdot tH_2O$ . Uma grande variedade de materiais tipo hidrotalcita pode ser sintetizada através da combinação de diferentes cátions metálicos ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ) e ânions inorgânicos ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ), ou ânions orgânicos (sulfonatos, carboxilatos e fosfonatos), além da possibilidade de variar a razão  $M^{2+}/M^{3+}$ . Há vários exemplos de aplicações tecnológicas destas argilas para remoção de espécies carregadas negativamente de meio aquoso através de sorção química (troca iônica e adsorção superficial). O sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3]$  é o coagulante/floculante inorgânico mais empregado mundialmente no tratamento de águas e efluentes industriais, e nesta invenção demonstramos pela primeira vez a possibilidade de aplicação em um processo de tratamento de efluentes provenientes de nanotubos de carbono modificados.

As etapas do processo e condições empregadas nesta invenção estão ilustradas no Fluxograma 1. Descrevemos a seguir detalhadamente as etapas do processo que geram os efluentes e a remediação dos mesmos usando três exemplos de utilização desse invento.

1. Nanotubos de carbono: Os NTC utilizados foram obtidos comercialmente da empresa CNT Co. Ltd. (Coréia, 5029010C 1KG) e são do tipo de parede múltiplas (MWNT – *multiwall carbon nanotubes*). Segundo os dados da empresa fornecedora, os nanotubos foram sintetizados pela técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD), com tamanhos variando de 10-40 nm (diâmetro) e 5-20  $\mu m$  (comprimento), apresentam pureza em torno de 93% e apresentam baixo teor de carbono amorfo (<1%). Os nanotubos (1 grama) foram submetidos ao tratamento oxidante com ácido nítrico concentrado (9M) por 6, 12 e 24 horas a 150°C sob refluxo e agitação. Em seguida, centrifugados, filtrados e lavados com  $H_2O$  deionizada até pH > 6.0.

Os NTC oxidados foram secos por 24h horas em sistema de vácuo e armazenado em dessecador à temperatura ambiente.

5 2. Nanotubos de carbono oxidados: Os nanotubos de carbono oxidados (0,5 g), conforme descrito no item 1., foram submetidos ao tratamento com a solução de hidróxido de sódio 0,1M (200mL) e deixados sob agitação magnética por 1 hora. Em seguida, foram filtrados utilizando sistema de microfiltração, com membrana de PVDF (Millipore) que possui diâmetro médio de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ . Na Figura 2 está ilustrada a retenção dos nanotubos de carbono na membrana e o líquido de coloração marrom-amarelada é a solução de NaOH (efluente) contendo os Fragmentos de Carbono Carboxilados (FCCs).

3. Nanotubos de carbono oxidados (Livres de FCCs): Estes materiais são NTC oxidados e livres de FCCs, que seguirão para suas aplicações de destino.

15 4. Fragmentos de carbono carboxilados: A solução de NaOH contendo os FCCs (200 mL) foi dividida em duas partes iguais. 100 mL foram dialisados contra água destilada e liofilizado para obtenção dos FCCs no estado sólido (Figura 3). Os outros 100 mL foram estocados (Efluente-estoque contendo os FCCs) para os testes de remoção dos fragmentos utilizando os materiais tipo hidrotalcita e sulfato de alumínio.

20 5. Caracterização Físico-Química dos FCCs: Os FCCs foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas físico-químicas: Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis); Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia Raman; Potencial-Zeta (PZ) e Espectrometria de Massas com Transformada de Fourier (ESI ICR FT-MS).

25 Na Figura 4 mostramos os espectros de absorção (UV-Vis) da solução de FCCs. O espectro é caracterizado por um “ombro” em torno de 280 nm típico de sistemas cromóforos contendo ligações conjugadas (duplas e triplas) ou substâncias aromáticas. Este espectro identifica que os FCCs foram gerados durante a oxidação dos nanotubos de carbono usando ácido nítrico concentrado.

30

Na Figura 5 mostramos o espectro infravermelho dos FCCs. As banda larga em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a grupos OH. O pico intenso em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração C-C em diferentes vizinhanças. O pico localizado em torno de  $1728$  é atribuído à vibração C=O dos grupos carboxílicos. O espectro de infravermelho mostra que os FCCs são sistemas do tipo poliaromáticos oxigenados.

Na Figura 6 mostramos o espectro Raman dos FCCs. Podemos observar no espectro os dois modos vibracionais característicos de carbono desordenado: em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (desordem) e a banda do anel aromático em  $1590\text{ cm}^{-1}$ . A banda D apresenta-se larga e com intensidade elevada. Tal banda só aparece no espectro Raman de carbono desordenado e, quanto maior a intensidade dessa banda, maior o grau de desordem. A Figura 6 nos permite concluir que os FCCs são altamente desordenados.

Na Figura 7 mostramos o espectro de massas dos FCCs onde verificamos uma enorme quantidade de compostos com larga distribuição de tamanho (100-800 massa/carga).

Através da análise de potencial-Zeta dos FCCs ( $200\text{ }\mu\text{g}/1\text{mL}$  de água deionizada) verificamos valores de carga superficial negativos, variando de  $-40$  a  $-47\text{ mV}$ . Estes resultados corroboram os resultados obtidos no infravermelho que indicam a presença de grupos carboxílicos e hidroxilas.

6. Processo geral de remoção dos FCCs. Para todos os adsorventes indicados no presente processo, estão envolvidas as seguintes etapas para a remoção dos FCCs:

i. Para cada  $1,0\text{ mL}$  do efluente contendo FCCs adiciona-se uma massa entre  $0,1$  e  $50\text{ mg}$  do adsorvente.

ii. O processo de remoção dos FCCs se dá sob agitação mecânica ou magnética da mistura efluente-adsorvente por  $10$  a  $90\text{ min}$  à temperatura ambiente.

iii. A separação da mistura ocorre via repouso e decantação ou filtração ou centrifugação.

iv. A solução de NaOH livre de FCCs pode ser reutilizada no processo para tratamento de NTC oxidados.

v. Caso o adsorvente utilizado seja a hidrotalcita, este pode ser submetido a tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 700°C em atmosfera oxidante por 1 a 3 horas para reutilização na remoção de FCCs de novo efluente.

5 Exemplo 1: Testes de Remoção dos FCCs usando Hidrotalcita e reutilização da solução de NaOH livre de FCCs

Primeiramente, o material tipo hidrotalcita (HDT) foi sintetizado e caracterizado. Na Figura 8 mostramos o difratograma de raios-X que identifica a estrutura da hidrotalcita como sendo uma fase cristalina com estrutura romboédrica pertencendo ao grupo espacial R3m. A distância entre as lamelas ( $d_{003} = 7,7 \text{ \AA}$ ) foi estimada a partir da posição angular da reflexão de Bragg 003. Usando a equação de Scherrer estimamos o tamanho do cristalito como sendo da ordem de 8,6 nm.

Os experimentos de adsorção foram realizados em tubos de centrífuga contendo 5mL de solução Efluente-estoque de FCCs e quantidades crescentes de hidrotalcita (1 a 30 mg). Estes tubos foram submetidos à agitação magnética por 90 minutos em temperatura ambiente e em seguida centrifugados a 3500 rpm por 10 min. A porcentagem de remoção dos FCCs foi avaliada através de Espectroscopia UV-Vis (400 nm). Foi verificado um aumento na capacidade de remoção em função da concentração crescente de HDT, com eficiência de 99% nas concentrações acima de 25 mg de HDT (Figura 9). Desse modo, a massa de HDT pode variar de acordo com a concentração de FCCs contidos na solução básica (efluente). Foi verificado que o pH e concentração da solução de NaOH após a remoção dos FCCs com HDT permanece praticamente inalterada. Estes resultados permitem a reutilização desta solução (água de processo) em posteriores tratamentos de NTC oxidados.

Exemplo 2: Testes de Remoção dos FCCs usando sulfato de alumínio

Utilizamos também o sulfato de alumínio com a mesma finalidade de remover os FCCs da solução. O sulfato de alumínio  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$  foi obtido comercialmente (Indústria Química Cataguases Ltda).

Os experimentos de adsorção foram realizados em tubos de centrífuga contendo 5mL de solução Efluente-estoque de FCCs e quantidades crescentes de sulfato de alumínio (50 a 150 mg). Estes tubos foram submetidos à agitação mecânica ou magnética por, em média, 90 minutos em temperatura ambiente e em seguida centrifugados at 3000 a 4000 rpm por em média 10 min. A porcentagem de remoção dos FCCs foi avaliada através de Espectroscopia UV-Vis (400 nm). Na Figura 10 mostramos a capacidade de remoção dos FCCs da solução Efluente-estoque usando o Sulfato de Alumínio.

Por outro lado, quando utilizamos o sulfato de alumínio para remoção dos FCCs não é possível a reutilização desta solução (água de processo) dado que ocorre uma reação de neutralização e o pH final da água de processo está na faixa de 6-8.

### Exemplo 3: Testes de remoção dos FCCs e reciclagem da hidrotalcita

Na condição ótima de remoção dos FCCs (50 mg HDT para 10 mL de solução estoque de FCCs), foi realizada a coleta do precipitado e secagem deste em sistema de vácuo para comprovar a capacidade de reciclagem dos materiais tipo HDT nesta invenção. Em seguida, esta amostra foi submetida ao tratamento térmico em forno (650°C) por 3 horas. O pó de partida possuía cor marrom escura e, após à calcinação, obteve-se um pó branco (óxido misto de magnésio-alumínio), comprovado por Difractometria de raios-X. A amostra calcinada foi colocada em contato com 10 mL da solução estoque de FCCs e mantidos sob agitação magnética à temperatura ambiente, por 24 horas. Após o término do processo, foi realizada a centrifugação e a eficiência de remoção calculada por espectrofotometria (400 nm). Verificamos uma eficiência de 95% de remoção dos FCCs. O difratograma de raios-X do sólido obtido demonstrou que ocorreu o processo reconstrução da HDT. Estes resultados suportam a reivindicação da reciclagem destes materiais tipo HDT, durante o processo de remoção dos FCCs, conforme demonstrado no pedido de patente número PI30200354-6, de nossa autoria. Os resíduos sólidos finais (HDT/FCCs ou Sulfato de Alumínio/FCCs) também podem ser encaminhados para tratamentos em lodos biológicos, operações de rotina em estações de tratamento de água e esgoto.

A invenção aqui descrita não está limitada a essa concretização e, aqueles com habilidade na técnica irão perceber que, qualquer característica particular nela introduzida, deve ser entendida apenas como algo que foi descrito para facilitar a compreensão e não podem ser realizadas sem se afastar do conceito inventivo descrito. As características limitantes do objeto da presente invenção estão relacionadas às reivindicações que fazem parte do presente relatório.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de efluente contendo fragmentos de carbono carboxilados, CARACTERIZADO pelo fato de compreender as seguintes etapas:

5 a. adição de uma massa dentre 0,1 e 50 mg de adsorvente para cada 1,0 mL do efluente;

b. agitação mecânica ou magnética da mistura resultante por um período de tempo de 10 a 90 minutos à temperatura ambiente;

10 c. separação da mistura resultante, gerando uma solução de NaOH livre de FCCs e um precipitado de adsorvente impregnado com FCCs;

d. coleta e secagem do precipitado, e

15 e. tratamento térmico do precipitado resultante em atmosfera oxidante.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que o adsorvente é selecionado dentre hidrotalcita e sulfato de alumínio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a referida separação da mistura é realizada por repouso e decantação, filtração ou centrifugação.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, CARACTERIZADO pelo fato de que a referida separação é preferencialmente realizada por centrifugação.

25 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, CARACTERIZADO pelo fato de que a referida centrifugação é preferivelmente realizada a 3500 rpm, durante um período de tempo de 10 minutos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a referida agitação é preferivelmente magnética

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que a referida agitação magnética é realizada preferivelmente durante um período de tempo de 90 minutos.

5 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que o tratamento térmico do precipitado é realizado a uma temperatura dentre 300 e 700 °C.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que o tratamento térmico do precipitado é realizado por um período de tempo de 1 a 3 horas.

10 10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, CARACTERIZADO pelo fato de que o referido tratamento térmico é preferivelmente realizado a uma temperatura de 650 °C.

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, CARACTERIZADO pelo fato de que o referido tratamento térmico é preferivelmente realizado por um período de tempo de 3 horas.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, CARACTERIZADO pelo fato de o adsorvente resultante do tratamento térmico ser hábil para reutilização na remoção de FCCs de mais efluente.

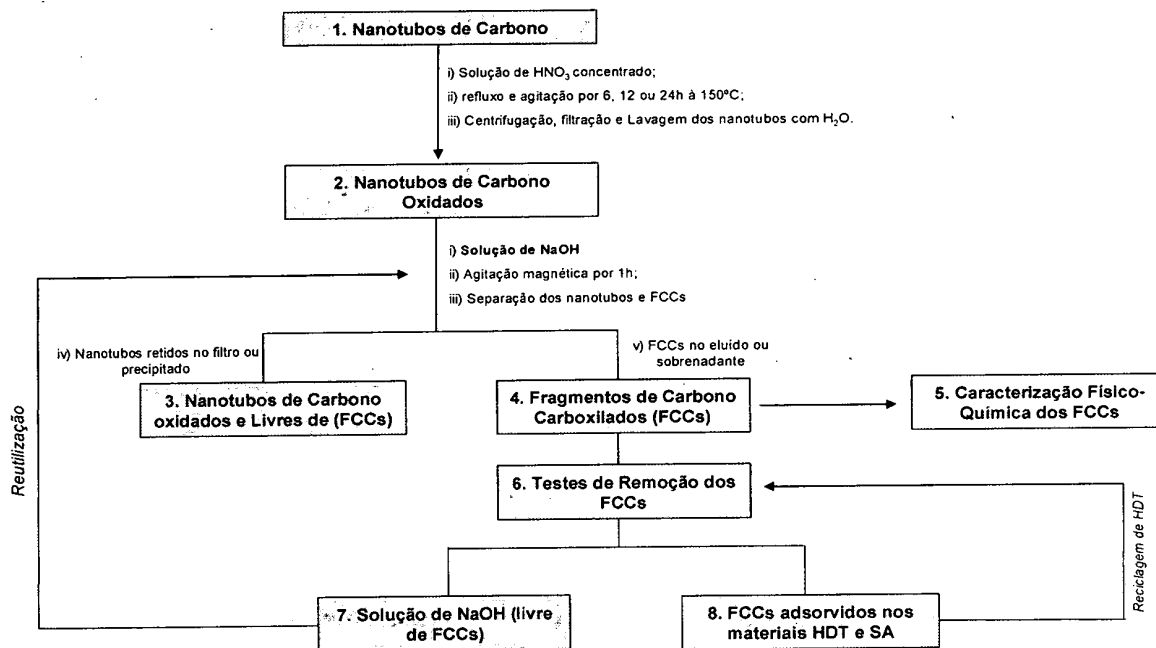
20 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, CARACTERIZADO pelo fato da solução de NaOH livre de FCCs resultante da separação, poder ser reutilizada no processamento de NTC oxidados, contendo os FCCs adsorvidos.

25 14. Processo de tratamento de efluente contendo fragmentos de carbono carboxilados utilizando Hidrotalcita CARACTERIZADO por dar-se da seguinte forma: adiciona-se de 1 a 30 mg de hidrotalcita para cada 5 mL de efluente; promove-se a agitação magnética ou mecânica por 50 a 90 minutos em temperatura ambiente; faz-se a centrifugação do material com em torno de 3000 rpm por em média 10 minutos.

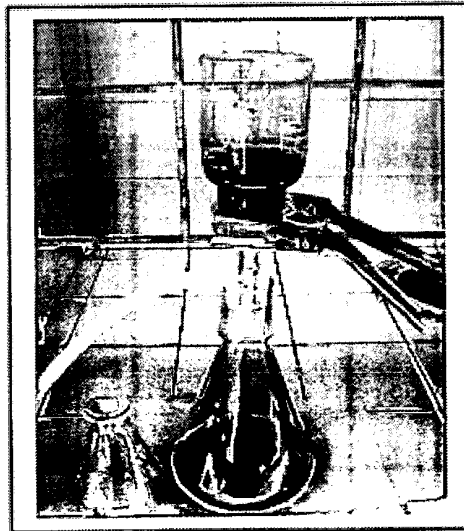
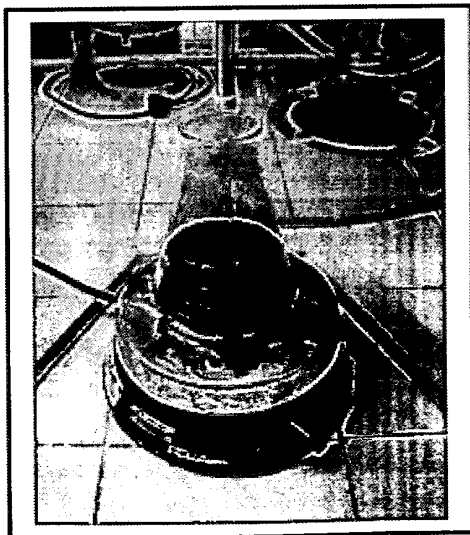
15. Processo de tratamento de efluente contendo fragmentos de carbono carboxilados utilizando sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$  como floculante CARACTERIZADO por dar-se da seguinte forma: para cada 5 mL de efluente adiciona-se quantidades crescentes do adsorvente (50 a 150 mg); agita-se mecânica ou magneticamente por em média 90 minutos em temperatura ambiente; em seguida, faz-se a centrifugação da solução com 3.500 rpm por em média 10 minutos.

16. Uso da Hidrotalcita CARACTERIZADO por poder ser o agente adsorvente no processo descrito nas reivindicações de 1 a 13.

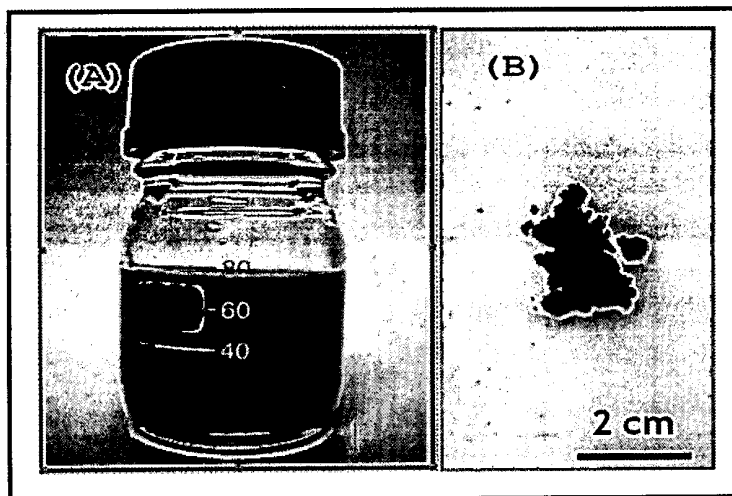
17. Uso do sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$  CARACTERIZADO por poder ser o agente floculante no processo descrito nas reivindicações de 1 a 7.

**ANEXOS**

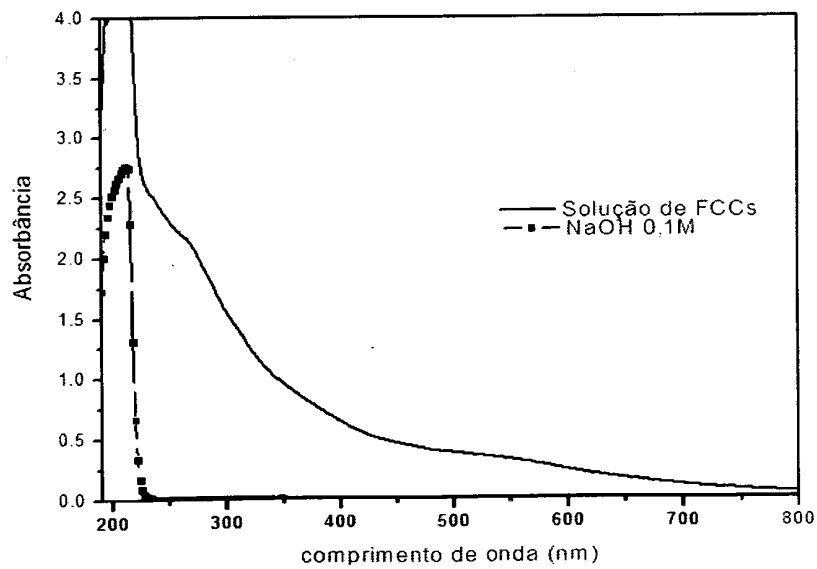
## Anexo 1.1



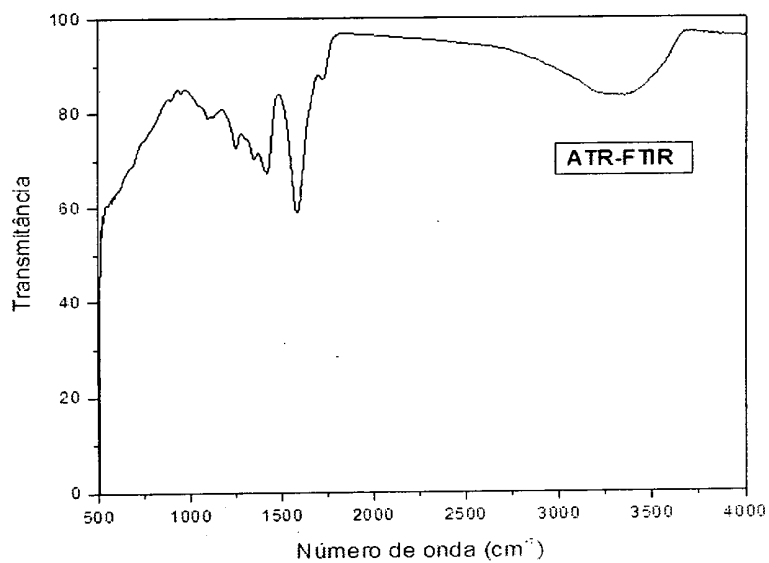
## Anexo 1.2



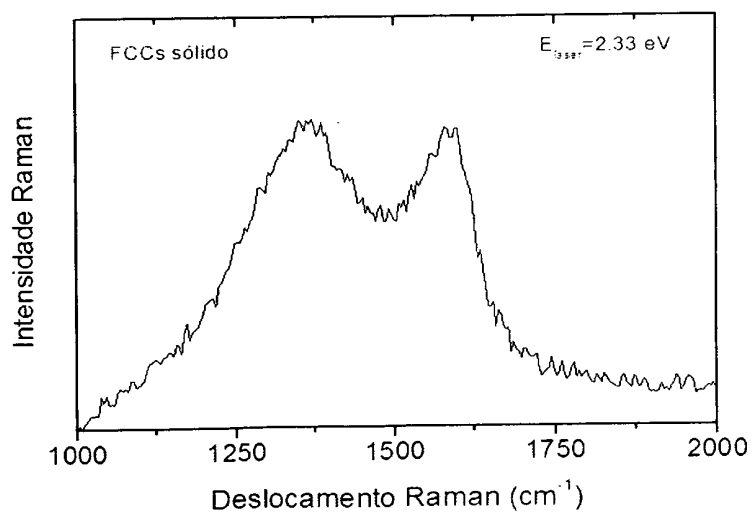
Anexo 1.3



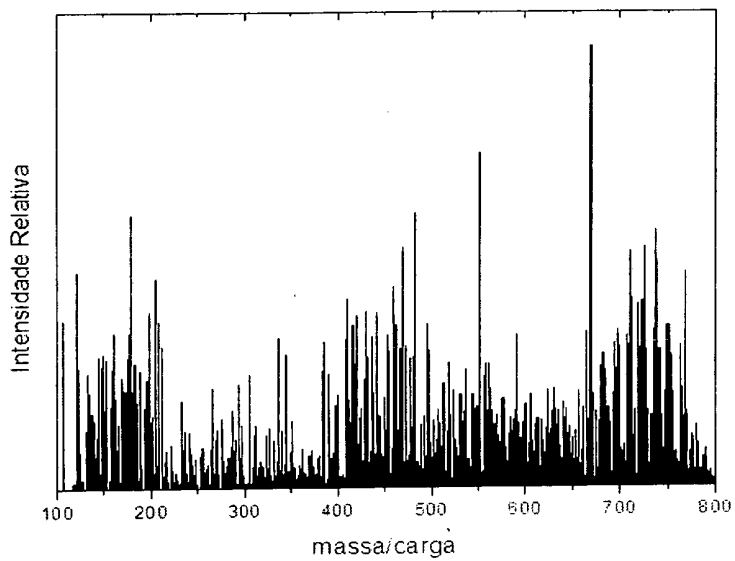
Anexo 1.4



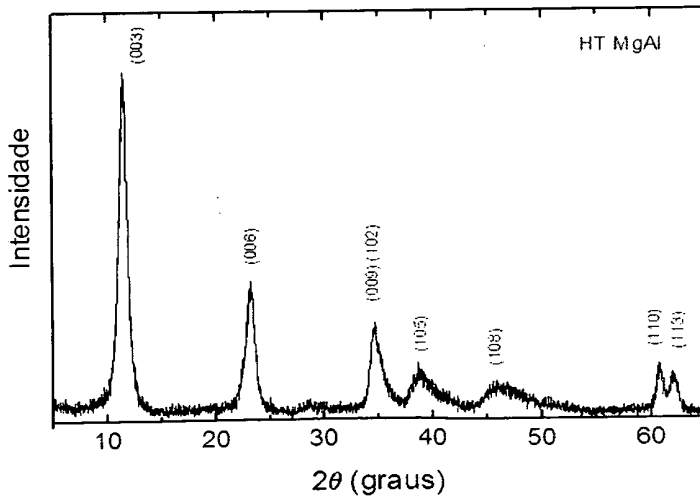
Anexo 1.5



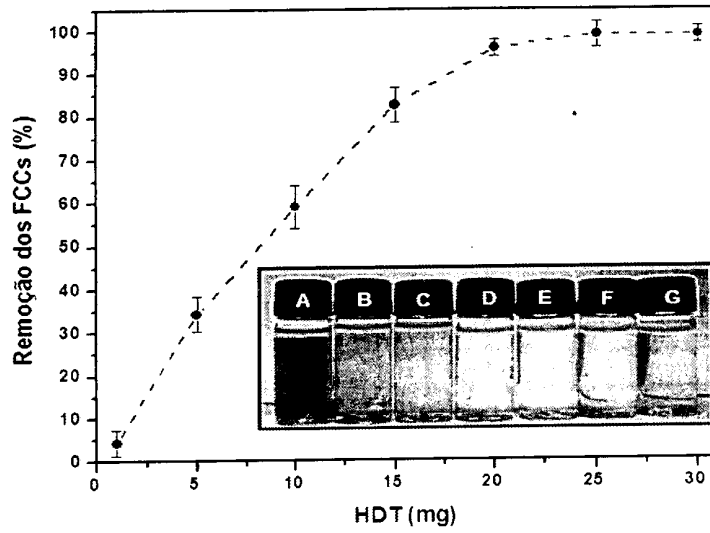
Anexo 1.6



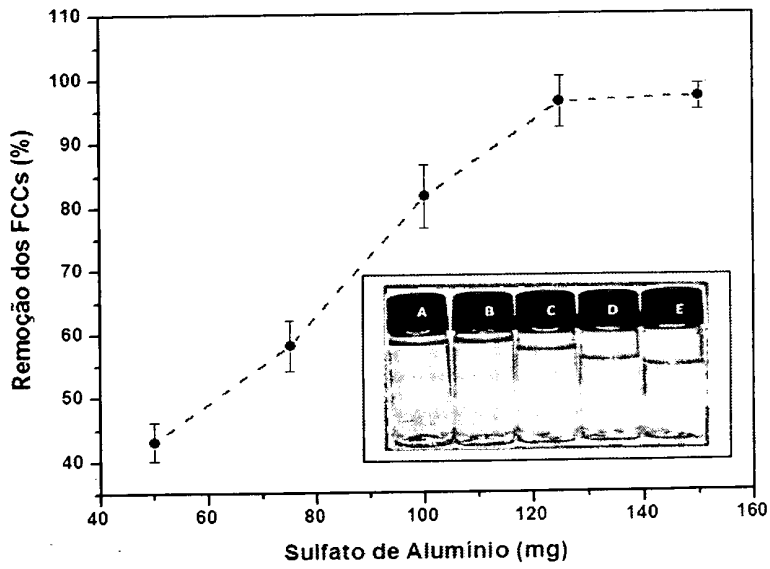
Anexo 1.7



Anexo 1.8



Anexo 1.9



Anexo 1.10

**RESUMO****PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FRAGMENTOS DE CARBONO CARBOXILADOS PROVENIENTES DE NANOTUBOS DE CARBONO**

5            Trata-se a presente Invenção de um processo para  
tratamento/remediação do efluente contendo os fragmentos de carbono  
carboxilados (FCCs), oriundos de nanotubos de carbono oxidados, que estão  
dissolvidos em solução de NaOH através da utilização dos materiais  
inorgânicos hidrotalcita (HDT) e sulfato de alumínio. A reutilização desta  
10 solução básica (água de processo) é também proposta como parte da  
reivindicação dado resultar em: economia de água, NaOH e redução de  
efluentes. Também é demonstrado que os materiais tipo HDT podem ser  
reciclados via decomposição térmica, levando a economia destes materiais e  
diminuição de resíduo sólido. Este processo de reciclagem dos materiais tipo  
15 HDT foi demonstrado e pedido de patente solicitado pelo nosso grupo de  
pesquisa, porém visando aplicações na remoção de corantes da indústria têxtil.