



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0114166-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0114166-0

(22) Data do Depósito : 14/09/2001

(43) Data da Publicação do Pedido : 04/04/2002

(51) Classificação Internacional : C02F 1/28; C01G 49/02; B01J 20/06; B01D 53/26

(30) Prioridade Unionista : 26/09/2000 DE 100 47 996.0; 26/09/2000 DE 100 47 997.9; 29/03/2001 DE 101 15 414.3

(54) Título : UNIDADES SUSCEPTÍVEIS AO ESCOAMENTO DE MEIOS E USO DAS MESMAS

(73) Titular : LANXESS DEUTSCHLAND GMBH. Endereço: 51369 Leverkusen, Alemanha (DE).

(72) Inventor : ANDREAS SCHLEGEL. Endereço: Bodelschwinghstr. 12, 47800 Krefeld, Alemanha. Cidadania: Alemã.; JUERGEN KISCHKEWITZ. Endereço: Deckersweide 22, 40883 Ratingen, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 14/10/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 14 de Outubro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"UNIDADES SUSCEPTÍVEIS AO ESCOAMENTO DE MEIOS E USO DAS MESMAS"**.

A presente invenção se refere a pellets ou granulados à base de óxido de ferro e/ou oxihidróxidos de ferro de qualquer modificação, que contêm uma pequena quantidade de óxidos ou (óxi)hidróxidos de Al e/ou Mg inorgânicos como aglutinantes, com elevada superfície específica (50 até mais do que 200 m²/g segundo BET), processo para sua preparação, e sua transformação em forma de pellets com elevada estabilidade mecânica, assim como a seu emprego como agente de adsorção e/ou de contato/agente de reação para catálise de reações químicas, para remoção de materiais estranhos (impurezas) de líquidos, e/ou para purificação de gás.

Já foram descritos granulados de contato e granulados adsorvedores, e também aqueles à base de óxidos de ferro e/ou oxihidróxidos de ferro. Eles são empregados, principalmente, em processos contínuos os quais ocorrem normalmente em unidades do tipo torre, ou em colunas, através dos quais fluem os meios a serem tratados, e sendo que os processos de reação e de adsorção química e física, se iniciam na superfície externa e interna dos granulados. Para esse propósito, materiais em pó não podem ser empregados porque eles se adensam na direção ao escoamento do meio e, assim, aumentam a resistência a fluxo até o bloqueio da unidade. Caso uma unidade seja limpa por retrolavagem (ver abaixo), grandes quantidades do pó são removidas, se perdem, ou levam a uma carga não tolerável da água residual.

Os meios que fluem, entretanto, também exercem nos granulados forças que podem levar à abrasão e/ou a um movimento até uma agitação enérgica dos granulados. Com isso, os granulados se chocam uns nos outros, e conseqüentemente origina-se uma fricção indesejada. Isto leva à perda de material de contato e material adsorvedor, e a impurezas do meio a ser tratado.

Agentes de adsorção/agentes de reação contendo óxido de ferro e oxihidróxido de ferro são empregáveis vantajosamente, por exemplo, no âmbito da purificação de água ou purificação de gás. Na purificação de água, esse agente é empregado em filtros com escoamento horizontal ou vertical, a saber colunas de adsorvedores, ou adicionado na água a ser tratada para a precipitação de compostos orgânicos ou inorgânicos, dissolvido ou suspenso, ou emulsificado, de fósforo, arsênio, antimônio, enxofre, selênio, telúrio, berílio, assim como compostos de ciano, e compostos de metal pesado, por exemplo, de água potável, água de rejeitos, resíduos industriais, resíduos comunais, água mineral, água benta, e água de cura, assim como água de rio, água de lagos de jardim, e água para uso agrícola. Também é possível o emprego nas denominadas paredes reativas para precipitação dos materiais nocivos mencionados, das tubulações de água do subsolo e condutores de água de infiltração de locais padrão contaminados (depósitos de lixo).

Na purificação de gás o agente é empregado em adsorvedores para a aglutinação de constituintes indesejados, como ácido sulfídrico, mercaptanos, e ácido cianúrico, assim como, dos demais compostos de fósforo, arsênio, antimônio, enxofre, selênio, telúrio, assim como, compostos de ciano e de metal pesado, em gases de exaustão. Também é possível absorver gases como HF, HCl, H₂S, SO₂, NO_x.

Também é possível a remoção de compostos de fósforo, de arsênio, de antimônio, de selênio, de telúrio, assim como de compostos de ciano e compostos de metais pesados de óleos velhos e demais solventes orgânicos contaminados.

Granulados de contato e adsorvedores à base de óxidos de ferro e/ou oxihidróxidos de ferro também são empregados para a catálise de reações químicas na fase gasosa ou na fase líquida.

Também são conhecidos diversos processos para, com o auxílio de agentes de adsorção, remover traços e materiais nocivos de sistemas aquosos.

Assim, na DE-A 3 120 891 é descrito um processo, segundo o

qual, para a separação especialmente de fosfatos de águas superficiais, ocorre uma filtração através de alumina ativa com uma granulação de 1 até 3 mm.

5 Para remoção de materiais nocivos da água a DE-A 3 800 873 descreve um agente de adsorção à base de materiais porosos, como por exemplo giz hidrófobo com granulação fina até média.

10 Na DE-A 3 703 169 é divulgado um processo para preparação de um material filtrante, granulado, para tratamento de água natural. O adsorvente é preparado por granulação de uma suspensão aquosa de caulim com adição de dolomita em pó em uma camada fluidizada. Em seguida as granalhas são queimadas a 900 até 950° C.

15 A partir da DE-A 40 34 417 é conhecido um processo e o emprego de reagentes altamente reativos para a purificação de gás de exaustão e águas de rejeitos. São descritas aqui misturas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com aditivos de terras argilosas, pós de pedra, poeiras e lanugens, que são preparadas porosamente e possuem uma superfície de cerca de 200 m²/g.

20 Os processos mencionados ou os contatos empregados aqui têm a desvantagem geral, de que os respectivos componentes responsáveis pela adsorção seletiva dos conteúdos dos meios a serem purificados, portanto o próprio adsorvente, devem ser reagidos com elevadas quantidades de materiais aditivos para permitir uma modelagem em granulados. Com isso reduz-se em escala visível a capacidade de aglutinação das impurezas que deveriam ser removidas em água. Além disso, é problemático o processamento e posterior avaliação do material, já que as matérias-primas impu-
25 ras empregadas como aglutinantes devem ser separadas novamente.

Na DE – A 4 214 487 são descritos um processo e um reator para remoção de impurezas da água. Um reator cônico, no qual é empregado, como absorvente para impurezas da água, hidróxido de ferro finamente distribuído na forma de flocos, é percorrido horizontalmente. A desvantagem
30 neste processo é o emprego do hidróxido de ferro em flocos, já que devido a diferenças de densidade entre a água e o hidróxido de ferro tem-se que um reator deste tipo só pode ser operado com velocidades de fluxo muito redu-

zidas e que existe o perigo de que o sorvente, opcionalmente já carregado com impurezas, seja removido do reator juntamente com a água.

Na JP-A 55 132 633 é descrita lama vermelha granulada como subproduto da produção de alumínio como adsorvente para arsênio. Esta
5 compõe-se de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 . Sobre a estabilidade dos granulados e sobre o processo de granulação não é relatado nada aqui. Uma outra desvantagem neste adsorvente é a deficiente constância na composição do produto e a incerta disponibilidade.

Na DE-A 19 826 186 é descrito um processo para preparação de
10 um agente de adsorção contendo hidróxido de ferro. Uma dispersão polimérica aquosa é misturada na forma dispergível em hidróxido de ferro em água. Essa mistura então, ou é secada com obtenção de um estado sólido e o material sólido em seguida é mecanicamente triturado na forma e/ou tamanho desejados, ou a mistura é opcionalmente submetida a uma moldagem com
15 uma pré-secagem e em seguida finalmente secada com obtenção de um estado sólido. Assim obtém-se um material, com o qual o hidróxido de ferro é aleitado fixamente no polímero e deve apresentar uma elevada capacidade de ligação para as impurezas contidas em águas residuais ou nos gases de exaustão.

20 A desvantagem neste processo é o emprego de aglutinantes orgânicos, que adicionalmente poluem a água a ser preparada por lavagem e/ou fricção de produtos orgânicos. Além disso não está assegurada uma resistência, para emprego mais longo, da liga de adsorvente. Bactérias e outros microorganismos podem, além disso, se servir de um aglutinante or-
25 gânico como um meio nutriente, de modo que existe o perigo de colonização por contato com microorganismos e a contaminação do meio com esses mesmos.

Basicamente, a presença de coadjuvantes de tipos diferentes, requisitados para preparação dos adsorventes na preparação, na reciclagem
30 e a regeneração posterior de adsorventes gastos é desvantajosa, porque a utilização de matérias-primas puras é menos problemática do que no caso de misturas de matérias-primas misturadas. Assim, por exemplo aglutinantes

poliméricos no processamento posterior de materiais adsorventes à base de óxido de ferro são desvantajosos como pigmentos para tingimento de cimento, já que esses aglutinantes podem impedir a dispersão do pigmento no cimento líquido.

- 5 Na DE-A 4 320 003 é descrito um processo para remoção de arsênio dissolvido no lençol freático por meio de hidróxido de ferro coloidal ou granulado. Para o emprego de produtos de hidróxido de ferro (III) finos, suspensos, é aconselhado primeiramente introduzir a suspensão de hidróxi-
- 10 do de ferro em filtros de leito fixo, que são preenchidos com material granulado ou outros carreadores com elevada porosidade externa ou interna. Também esse processo traz consigo a desvantagem de, com relação ao adsorvente "substrato + hidróxido de ferro", serem alcançáveis apenas ca-
- 15 pacidades de carga específicas reduzidas. Além disso, existe apenas uma fraca ligação entre o substrato e hidróxido de ferro, de modo que em um tratamento subsequente com água contendo arsênio existe o perigo do arraste para fora de hidróxido de ferro ou arsenato de ferro. Neste pedido de patente é além disso mencionado o emprego de hidróxido de ferro granulado como material adsorvente para um reator de leito fixo. A preparação do hidróxido
- 20 de ferro granulado ocorre sobre um condicionamento de congelamento (secagem por congelamento) de hidróxido de ferro obtido por neutralização de soluções ácidas de sal de ferro (III) a temperaturas abaixo de menos 5°C. Esse processo de preparação em grande escala apresenta elevados gastos de energia e leva a águas residuais fortemente salgadas. Além disso, como resultado desse processo de preparação, são obtidos apenas grânulos muito
- 25 pequenos com reduzida estabilidade mecânica. Isto leva, em um emprego em um reator de leito fixo, a que o espectro do grão se reduza visivelmente por abrasão mecânica das partículas no decorrer do funcionamento, o que novamente tem como consequência que partículas finamente dispersas de agentes de adsorção, carregadas ou não-carregadas, sejam retiradas do
- 30 reator. Uma outra desvantagem desses grânulos é que a capacidade de adsorção perante compostos de arsênio é altamente reduzida, quando os granulados perdem água por exemplo através de tempos de exposição mais

longos no estado seco.

Para tratamento de água são empregados de preferência adsorvedores que funcionam continuamente, que freqüentemente são acionados em grupos paralelamente dispostos. Para, por exemplo, livrar água filtrada de impurezas orgânicas, estes tipos de adsorvedores são expostos a carvão ativo. Para tempos de uso de ponta, então o adsorvedor disponível é acionado em paralelo, para não deixar aumentar a velocidade de fluxo acima do máximo condicionado pelo projeto. Durante épocas de menor consumo de água, adsorvedores individuais são retirados de funcionamento e podem, enquanto isso, por exemplo, sofrer manutenção, sendo que o material adsorvido é submetido a cargas especiais, como é minuciosamente indicado abaixo.

Também já se avaliou o emprego de granulados, que podem ser preparados por compactação por exemplo de óxido de ferro em pó através do emprego de forças lineares mais elevadas. Este tipo de granulados já foram descritos, para tingir homogeneamente cimento líquido. O emprego de forças lineares maiores na compactação em grande escala tem elevado gasto de energia e custo, e a estabilidade nos compactados é insuficiente no emprego mais extenso em adsorvedores. Portanto, interessam limitadamente para o emprego, por exemplo em adsorvedores, particularmente com funcionamento contínuo, para purificação de água. Particularmente na espera e na purificação das instalações de adsorventes por retrolavagem (ver abaixo) este tipo de granulados perde assim com a agitação ligada a ele, grandes quantidades de substância. A água residual de retrolavagem torna-se fortemente turva através do atrito. Isto não é aceitável por diversos motivos: Primeiramente, porque o material adsorvedor é perdido, o qual após um tempo de exposição mais longo foi carregado com impurezas e é, portanto, toxicologicamente preocupante. Depois o fluxo de água residual é carregado com o atrito, que pode sedimentar e levar a prejuízos dos sistemas de tubulação e por último as instalações de reciclagem da água são fisicamente e toxicologicamente indesejavelmente carregadas, para se mencionar apenas algumas razões.

A presente invenção tem, portanto, como tarefa preparar um agente de contato a saber um agente de adsorção/agente de reação à base de compostos de ferro-oxigênio em pellets, que apresente elevada estabilidade mecânica ligada a uma elevada capacidade de aglutinação de impurezas contidas em líquidos e gases, sem que precisem ser empregados aglutinantes orgânicos para obtenção de estabilidade mecânica suficientemente elevada, a saber instalações que são operadas por este tipo de agentes.

Essa tarefa complexa é solucionada pelos agentes de contato de acordo com a invenção, a saber agentes de adsorção/agentes de reação, sua preparação, seu emprego, assim como pelas unidades expostas.

Trata-se aqui de óxido de ferro e/ou oxihidróxido de ferro, que estão ligados a uma pequena quantidade de óxidos e/ou (oxi)hidróxidos de magnésio e de alumínio, um material que, como foi mostrado por pesquisa, apresenta uma elevada capacidade de aglutinação das impurezas comumente contidas em águas residuais ou gases de exaustão e já apresenta, sem adição de aglutinante orgânico ou impurezas inorgânicas com função aglutinante, uma estabilidade mecânica e hidráulica suficiente.

Já que esse material apresenta apenas uma reduzida fração de impurezas aglutinantes, perante os adsorvedores do estado da técnica ele tem a vantagem de que, caso seja requisitado, após a dissolução ou remoção das impurezas adsorvidas, poder ser totalmente armazenado ou ter outros empregos, assim por exemplo, após trituração, no tingimento de cimento e outros elementos construtores assim como empregos usuais em pigmentos em plásticos, tintas e lacas, ou para tingimento de outros substratos, como cascas de palha ou madeira picada, já que a quantidade dos materiais adicionados não atua de forma completamente desvantajosa na coloração.

Para preparação deste tipo de agentes de adsorção primeiramente é preparada uma suspensão aquosa de oxihidróxido de ferro e/ou óxido de ferro e hidróxido de ferro que, ou é secada por tanto tempo até que ela esteja sólida e o material sólido seja opcionalmente mecanicamente triturado na forma e/ou tamanhos desejados, ou alternativamente a dispersão é opcionalmente submetida, após uma pré-secagem no estado semi-sólido, a

uma moldagem mecânica e, em seguida, (posteriormente) secagem até a obtenção de um estado sólido.

Os produtos assim obtidos podem ser em seguida, posteriormente triturados, por exemplo, por trituração ou moagem. Já que os produtos em seu primeiro contato com água, por exemplo no primeiro enchimento de uma unidade adsorvedora recentemente exposta à água, entretanto se trituram autogenamente, isto em regra não é necessário.

A invenção refere-se, portanto, também a um processo para preparação de um agente de adsorção/agente de reação contendo um óxido de ferro/hidróxido de ferro na forma de pellets.

O material de acordo com a invenção é obtenível pelo fato de misturar-se óxidos de ferro e/ou oxihidróxidos de ferro das mais diferentes fases inclusive $\text{Fe}(\text{OH})_2$ respectivamente na forma pura ou em qualquer mistura na forma sólida, semi-sólida ou suspensa, por adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em suspensão ou na forma em gel com teor de água variável, e essa mistura é então totalmente desidratada ou mediante manutenção de um certo teor de água, por exemplo, por filtração ou evaporação, e o material sólido ou semi-sólido é em seguida mecanicamente triturado na forma e/ou no tamanho desejado, ou a dispersão é opcionalmente submetida ainda, após uma pré-secagem no estado semi-sólido, a uma moldagem mecânica e em seguida (outra) secagem sob manutenção de um estado sólido. Assim, o óxido de ferro e/ou oxihidróxido de ferro é solidamente assentado na matriz impura de óxido ou hidróxido.

A solidificação das partículas de óxido de ferro e/ou (óxi)hidróxido de ferro também pode ocorrer in situ: ou, apresenta-se uma suspensão alcalina dos óxidos de ferro e/ou (óxi)hidróxidos de ferro, introduz-se sais aquosos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} ou suas misturas, até que precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ou os próprios produtos secundários de maturação e desidrogenados precipitem nas partículas suspensas de óxido de ferro e/ou (óxi)hidróxido de ferro, ou precipita-se de modo contrário nas partículas de óxido de ferro ou (óxi)hidróxido de ferro suspensas nas soluções de Al^{3+} -, Mg^{2+} , Ti^{4+} por adição de álcalis, como por exemplo, NaOH ,

Ca(OH)₂, KOH, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₄OH os precipitados dificilmente solúveis como Al(OH)₃, Mg(OH)₂, TiO(OH)₂ a saber seus produtos de maturação e secundários. O óxido de alumínio ou (óxi)hidróxido de alumínio pode também ser precipitado a partir de uma suspensão de aluminato (por exemplo NaAlO₂) na partícula de óxido de ferro e (ou partícula de (óxi)hidróxido de ferro.

A remoção de água por evaporação é de preferência empregada então, quando as suspensões a serem drenadas são amplamente livres de sal e/ou os produtos finais preparados são ajustados a exigências menos elevadas quanto à resistência mecânica, na operação.

Alternativamente drena-se por filtração. Assim é possível, para aperfeiçoamento do comportamento de filtração das suspensões empregar medidas aperfeiçoadoras de filtração usuais como elas são descritas em Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, A. Rushton, A. S., Ward R. G., Holdich, 2ª edição 2000, editora Wiley VCH. Assim, às suspensões podem por exemplo ser adicionados agentes de floculação.

As dispersões a serem drenadas podem também conter carbonatos de ferro.

Os produtos de acordo com a invenção podem ser submetidos a uma secagem em ar, e/ou em vácuo, e/ou em estufa de secagem e/ou secadores de fita ou em secadores de borribo a temperaturas na faixa de 5 até 300°C. Também é possível uma secagem por congelamento do material.

Os produtos de acordo com a invenção têm de preferência um teor de água residual menor do que 20% em peso.

A trituração do material ocorre de preferência por trituração em granulações de um tamanho na faixa entre 0,5 e 20 mm. A moldagem mecânica do material semi-sólido encontra-se, de preferência, em um dispositivo de granulação, ou de peletização, ou em uma prensa com fundição contínua, na qual podem ser obtidos corpos moldados com um tamanho na faixa de 0,5 até 20 mm de diâmetro ou comprimento.

Verificou-se que os pellets ou granulados assim obtidos possuem uma elevada capacidade de aglutinação em impurezas obtidas em á-

guas residuais, líquidos ou gases, e além disso possuem uma estabilidade suficientemente elevada perante os meios que fluem, tendo em vista a reivindicação mecânica ou hidráulica.

Particularmente surpreendente é que o hidróxido de ferro tratado com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou óxidos de ferro na secagem se solidificam em aglomerados muito duros que, sem adição de aglutinantes, apresentam uma elevada resistência à fricção mecânica e uma elevada estabilidade hidráulica perante o contato com água que flui, e têm uma elevada capacidade de aglutinação para as impurezas e traços contidos na água.

Para o emprego de acordo com a invenção são apropriados pigmentos de oxihidróxido de ferro (por exemplo goetita) igualmente como os pigmentos de óxido de ferro (por exemplo hematita, magnetita) e/ou carbonatos de ferro. A preparação de pigmentos de óxido de ferro é estado da técnica, eles são obtidos por reações de precipitação e reações de oxidação ou reações de Penniman a partir de soluções de sal de ferro (II), e o hidróxido de ferro é obtido por precipitação a partir de soluções de sal de ferro (III).

Este tipo de pigmentos podem conter estruturas à base de fases α , β , γ , δ , δ' , ϵ e/ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$ assim como fases mistas e fases intermediárias do mesmo. Oxihidróxidos de ferro amarelos podem ser calcinados em óxidos de ferro vermelhos.

O produto possui superfícies BET de 50 até 500 m^2/g , de preferência de 80 até 200 m^2/g .

O tamanho das partículas primárias foi determinado a partir de medidas tiradas em microscópio eletrónico de retícula, por exemplo, com um aumento de 60000:1 através de medição (Aparelho: XL 30 ESEM FEG, fábrica Philips). Caso as partículas primárias sejam em forma de agulha, como por exemplo na fase de $\alpha\text{-FeOOH}$, indica-se como massa para o tamanho das partículas, a largura da agulha. Observa-se, em nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH}$, larguras de agulha de até 100 nm, principalmente entretanto entre 4 e 50 nm. Partículas primárias $\alpha\text{-FeOOH}$ têm comumente uma proporção comprimento: largura de 5:1 até 50:1, tipicamente de 5:1 até 20:1. Através de dopagem ou condução de reação especial podem ser variadas as formas

das agulhas em sua proporção comprimento: largura. Caso as partículas primárias sejam isométricas, como por exemplo nas fases α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, os diâmetros da partículas também podem ser menores do que 20 nm.

5 Por meio de misturação de óxidos de ferro ou (óxi)hidróxidos de ferro em nanopartículas com pigmentos e/ou (hidr)óxidos de alumínio, de manganês ou titânio reconhece-se, por medidas tiradas em microscópio eletrônico de retícula, a existência de partículas de pigmento indicadas, ou partículas germe em sua morfologia de partículas conhecida que, através das
10 partículas germe nanométricas, a saber (hidr)óxidos de alumínio, de manganês, ou de titânio, são mantidas juntas entre si ou coladas umas às outras.

Pigmentos de oxihidróxido de ferro amarelo são em regra sintetizados por precipitação de hidróxidos de ferro (II) ou carbonatos de ferro (II) a partir de soluções de sal de ferro (II) correspondentes, como por exemplo
15 FeSO₄, FeCl₂ na forma pura ou como soluções de decapagem na faixa de pH ácida ou alcalina, e em seguida oxidação para formar oxihidróxidos de ferro (III) (ver por exemplo G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, editora VCH, Weinheim, 2ª edição, 1998, página 231 em diante). A oxidação do ferro bivalente e trivalente ocorre de preferência com ar, assim é vantajoso
20 uma gaseificação intensa. Também a oxidação com H₂O₂ leva a oxihidróxidos de ferro. Como agente de precipitação alcalino é empregado de preferência NaOH. Mas também outros agentes de precipitação, como KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, NH₃, NH₄OH, MgO e/ou MgCO₃, podem ser empregados.

25 Através da escolha apropriada das condições de precipitação e de oxidação são apresentadas as nanofases α , β , γ , δ , e fases mistas de oxihidróxidos de ferro, que apresentam uma superfície específica elevada, de modo que as nanopartículas se aglomeram no estado seco, e possuem na forma triturada, uma elevada estabilidade perante fricção mecânica e me-
30 cânica dos fluidos. Para conduzir os pigmentos precipitados na direção de altamente finamente divididos, as precipitações por exemplo de α -FeOOH amarelo, conforme descrito nas patentes US-A 2 558 303 e US-A 2 558 304,

na faixa de pH alcalina, são realizadas na faixa de pH alcalina com carbonatos alcalinos como agente de precipitação, e sofrem adição em regra de modificadores, como por exemplo SiO_2 , zinco, alumínio, ou sais de magnésio, ácidos hidroxicarboxílicos, fosfatos, metafosfatos. Os produtos assim preparados são descritos na US-A 2 558 302. Este tipo de modificadores de germe não impede a elaboração posterior, reciclagem, ou outro emprego dos adsorvedores de acordo com a invenção. No processo de precipitação em meio aquoso, segundo o conhecimento atual, precipitações em meio alcalino levam a pós menos duramente aglomerados do que em meio ácido.

10 Modificadores germe têm entre outros, a vantagem de que se pode atingir uma alta divisão fina mesmo a temperaturas mais altas.

 Perante o estado da técnica, quanto aos produtos descritos, ao processo para sua preparação, e a seu emprego, trata-se de um aperfeiçoamento. Os granulados de acordo com a invenção são, ao contrário daqueles do estado da técnica, mais fortemente carregáveis, e apresentam assim
15 uma estabilidade à fricção muito maior perante exigências mecânicas e hidráulicas. Eles podem ser empregados diretamente como tais. Mesmo na fragmentação ou trituração da substância seca bruta, obtida primeiramente da torta de filtragem ou prensagem contínua, pode-se desistir por exemplo
20 da purificação com água no emprego em dispositivos adsorvedores, já que os pellets maiores em seu contato com água eles próprios se fragmentam. Assim origina-se uma distribuição estatística de tamanhos de grão, entretanto nenhuma partícula é distribuída em escala mencionável através do meio que flui do adsorvedor.

25 Pode-se desistir totalmente de uma granulação em separado, como seria exigido no emprego de oxihidróxidos de ferro usuais em pó (aspergível), através do auxílio de aglutinantes estranhos às substâncias ou de maior força linear na compactação.

 Como outros métodos de se preparar granulados mostrou-se
30 apropriada a granulação de uma pasta semi-úmida. Assim forma-se grânulos ou fios a partir de uma pasta semi-sólida, por exemplo, por meio de uma chapa furada simples, uma prensa de cilindros ou um extrusor, e seca-se o

mesmo, imediatamente, ou coloca-se esse extrudado por meio de um esfereonizador, adicionalmente, na forma esférica ou na forma de granulado. As pequenas esferas ou granulados ainda úmidos podem ser posteriormente secados até um teor qualquer de umidade. Para que os granulados não se aglutinem, aconselha-se um teor de umidade residual $< 50\%$. Uma tal forma esférica pode ser vantajosa para o emprego em adsorvedores de leito fixo devido à melhor compactação em recipientes adsorvedores comparado com granulados fragmentados ou grânulos na moldagem contínua.

As quantidades empregadas de acordo com a invenção, de oxidróxidos de ferro ou óxidos de ferro por um lado e hidróxido de ferro por outro, são determinadas pelas exigências feitas ao produto de acordo com a invenção tendo em vista sua estabilidade mecânica e resistência à fricção. Um teor mais elevado de pigmentos (em pó) em regra reduzirá a resistência mecânica dos produtos de acordo com a invenção, entretanto a filtração das suspensões é opcionalmente facilitada. O especialista no respectivo campo de emprego é orientado, através de poucas tentativas, a poder determinar proporções de mistura ótimas para seu propósito de emprego. Particularmente são utilizados especialmente os granulados de acordo com a invenção através da purificação de líquidos, especialmente pela remoção de metais pesados. Um emprego preferido nesses campos técnicos é a descontaminação de água, particularmente de água filtrada. Nos últimos tempos, foi dedicada particular atenção à remoção de arsênio da água filtrada. Os granulados de acordo com a invenção são aqui excelentemente apropriados, já que os valores limites estabelecidos pelas autoridades US EPA através do emprego dos granulados de acordo com a invenção não apenas são mantidos, mas podem até mesmo ser ultrapassados.

Para tanto os granulados podem ser empregados em unidades adsorvedoras usuais, como já é utilizado agora, por exemplo alimentados com carvão ativo, para remoção de impurezas de outro tipo. Um funcionamento em batelada, por exemplo em cisternas ou recipientes semelhantes, que opcionalmente são equipados com agitadores, também é possível. O emprego em instalações que funcionam continuamente, como adsorvedores

de escoamento, entretanto é preferido.

Já que água em bruto preparada para ser água potável comumente também contém impurezas orgânicas, como algas e organismos semelhantes, reveste-se a superfície de adsorvedores, particularmente a superfície externa de adsorvedores na forma de granulados, que durante o emprego devido a depósitos na maior parte enlameados dificultam ou mesmo impedem a passagem da água e com isso a adsorção de conteúdos a serem removidos. Por esta razão as unidades adsorvedoras, de tempos em tempos, são retrolavadas com água o que é realizado de preferência em épocas de menor consumo de água (ver acima) em unidades retiradas individualmente de operação. Assim o produto adsorvido é turbilhonado, e através da solicitação mecânica correlata da superfície o resíduo indesejado é removido e conduzido contra a direção do escoamento para operação. A água de lavagem é normalmente conduzida a uma instalação de clarificação de água. Assim os adsorvedores de acordo com a invenção se conservam particularmente bem, já que sua elevada resistência possibilita uma purificação em curto espaço de tempo, sem que possam ser destacadas perdas mencionáveis de material adsorvedor ou que a água retrolavada conduzida às águas residuais estejam ricas em material adsorvedor retirado, opcionalmente altamente carregados com metais pesados.

Já que os granulados de acordo com a invenção estão livres de aglutinantes diferentes, o material após uso é comparativamente fácil de armazenar. Assim o arsênio adsorvido, por exemplo pode ser removido termicamente ou quimicamente em unidades especiais e obtém-se como matéria-prima pura pigmento de óxido de ferro, que ou é reciclado para o propósito de mesmo emprego, ou pode ser conduzido a empregos usuais de pigmento. Dependendo do emprego e determinações da lei, o conteúdo do adsorvedor também pode ser empregado sem a prévia remoção dos metais pesados, por exemplo como pigmento para tintura de materiais de construção duradouros como cimento, já que os metais pesados retirados da água filtrada desta forma são imobilizados duradouramente e retirados da circulação da água.

Assim funcionam também as instalações de tratamento de água ou centrais de abastecimento de água, nas quais funcionam as unidades alimentadas com os granulados de acordo com a invenção, e são igualmente objeto da presente invenção como processos para descontaminação de água com emprego deste tipo de unidades, assim como estas próprias unidades.

A determinação da superfície específica dos produtos de acordo com a invenção segundo BET ocorre sobre o processo de gás carreador ($\text{He:N}_2 = 90 : 10$) segundo o processo de ponto único, de acordo com DIN 66 131 (1993). Antes da medição as amostras são aquecidas por 1 hora a 140°C em fluxo de nitrogênio seco.

Para medição da adsorção de arsênio (III) e arsênio (V) são tratados em uma garrafa de PE de 5 l, por um determinado espaço de tempo, 3 l de uma solução aquosa de NaAsO_2 ou Na_2HAsO_4 com a concentração de partida, respectivamente indicada de cerca de 2-3 mg/l de arsênio, com 3 g da amostra a ser observada, e assim a garrafa é reagida em cilindros rotativos em movimento. A velocidade de adsorção de íons As em hidróxido de ferro por um determinado espaço de tempo, por exemplo uma hora, é indicada com $\text{mg(As}^{3+/5+})/\text{g (FeOOH)}$. h pela diferença dos íons $\text{As}^{3+/5+}$ remanescentes na solução.

A determinação das quantidades de Hg ou Pb adsorvidas ocorre de maneira análoga.

Os teores de As, Hg ou Pb do oxihidróxido de ferro carregado a saber das soluções são determinados por espectrometria de massa (ICP-MS) de acordo com DIN 38406-29 (1999) ou espectroscopia de emissão ótica (ICP-OES) de acordo com EN-ISO 11885 (1998) respectivamente com plasma indutivo acoplado como unidade de estimulação.

A avaliação da resistência à fricção mecânica e hidráulica ocorreu segundo o seguinte método: 10 g do granulado a ser verificado com tamanhos de grão $> 0,1 \text{ mm}$ foram reagidos em um balão de 500 ml de Erlenmeyer com 150 ml de água desmineralizada e reagidos em uma máquina agitadora LabShaker (modelo Kühner, fábrica Braun) por um espaço de

tempo de 30 minutos com 250 rotações/ minuto. Em seguida a fração < 0,1 mm da suspensão foi isolada por meio de uma peneira, secada e pesada. A proporção em peso entre o peso e a quantidade pesada determina o valor de fricção em %.

- 5 A invenção é a seguir minuciosamente esclarecida por meio de exemplos. Os exemplos devem servir para ilustração do processo e não devem representar nenhuma limitação.

EXEMPLOS:

Exemplo 1:

- 10 Foram introduzidos 7905 kg de FeSO_4 , dissolvidos com água a um volume de $53,3 \text{ m}^3$, a solução foi resfriada a 14°C e reagiu-se essa solução com 1000 kg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. O produto foi então diluído a 14°C com 5056 kg de NaOH como solução com cerca de 300 g/l e em seguida oxidado com $4000 \text{ m}^3/\text{h}$ de ar até > 99,5% de grau de precipitação. A preparação foi
- 15 lavada em um filtro prensa até a condutividade do resíduo do filtrado ser < $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ e a pasta foi pressionada através de uma chapa perfurada com diâmetros de orifícios de 7 mm e assim moldada em fios. Os fios são secados em um secador de cintas até uma umidade residual de cerca de 3%. Segundo difractograma de raio X, o produto consiste em 100% de $\alpha\text{-FeOOH}$
- 20 com agulhas muito curtas. Da foto por microscópio eletrônico de retícula, por exemplo com o aumento de 60 000 : 1, determinou-se as larguras da agulha, através de medição, entre 30 e 50 nm. Os comprimentos da agulha não estavam fáceis de se averiguar porque as agulhas estavam fortemente aglomeradas. A superfície específica segundo BET foi de $145 \text{ m}^2/\text{g}$. O valor de
- 25 perda por fricção foi, após 30 minutos, de apenas 6% em peso.

- Comportamento de adsorção: A velocidade de adsorção referente a uma solução aquosa de NaAsO_2 com uma concentração de partida de 2,5 mg/l foi de 1,8 mg (As^{3+})/g (FeOOH).h, e com referência a Na_2HAsO_4 com uma concentração de partida de 2,9 mg/l ela foi de 1,5 mg(As^{5+})/g (FeOOH).h.
- 30

Exemplo 2:

A 1 litro de uma suspensão de Bayferrox ® 920 com um teor de

sólido de 50 g/l FeOOH foram reagidos 569 ml de uma solução de MgSO₄ (100 g/l), em seguida reagiu-se sob agitação com 173 g de uma solução 24% de NaOH e agitou-se posteriormente por 15 minutos. A suspensão amarela é lavada em um filtro de sucção a uma condutividade residual do filtrado de 1 mS/cm, a torta de filtração foi secada a 75°C na estufa de secagem até uma umidade residual < 2%. O produto foi granulado em tamanhos de grão entre 0,5 e 2 mm e os granulados foram introduzidos para adsorção de arsênio.

Segundo difractograma de raio X o produto consistiu em 100% de α-FeOOH e Mg(OH)₂. Da foto por microscópio eletrônico de retícula por exemplo com o aumento de 60 000 : 1 verifica-se que as agulhas do tipo α-FeOOH de camadas amorfas estão fortemente coladas ou aglomeradas entre si. A superfície específica segundo BET foi de 43 m²/g e foi assim comparável com Bayferrox ® 920 (BET cerca de 15 m²/g). O valor de perda por fricção foi após 30 minutos de apenas 11% em peso.

A velocidade de adsorção referente a uma solução aquosa de NaAsO₂ com uma concentração de partida de 2,6 mg/l (As³⁺) foi de 1,2 mg(As³⁺)/g (FeOOH).h, e referente a uma solução de Na₂HAsO₄ com uma concentração de partida de 2,7 mg/l (As⁵⁺) foi de 1,5 mg (As⁵⁺)/g (FeOOH).h.

20 Exemplo 3:

Reagiu-se 950 g de uma suspensão de um germe nanométrico alcalino de α-FeOOH (teor de sólido: 5,26 g/l de FeOOH, 1,14% de NaOH) sob agitação com 46 ml de uma solução de Al₂(SO₄) (100 g/l de Al₂O₃) e agitou-se posteriormente por 15 minutos. A suspensão marrom é lavada em um filtro de sucção até uma condutividade residual do produto filtrado de 1 mS/cm, a torta de filtração a 75°C foi secada em uma estufa de secagem até uma umidade residual < 2%. O produto foi granulado em tamanhos de grão entre 0,5 e 2 mm e os granulados empregados para adsorção de arsênio.

30 No difractograma de raio X do produto apresentou-se apenas α-FeOOH que, como pode ser visto pela fotografia por microscópio eletrônico de retícula, apresenta agulhas muito curtas e fortemente aglomeradas. A

superfície específica segundo BET foi de 102 m²/g. O valor de fricção após 30 minutos foi de apenas 5%.

A velocidade de adsorção referente a uma solução de NaAsO₂ aquosa com uma concentração de partida de 2,6 mg/l (As³⁺) foi de 2,0 mg(As³⁺)/g (FeOOH).h, e com referência a uma solução de Na₂HAsO₄ com uma concentração de partida de 2,1 mg/l (As⁵⁺) foi de 1,5 mg (As⁵⁺)/g (FeO-OH).h.

REIVINDICAÇÕES

1. Unidades susceptíveis ao escoamento de meios, caracterizadas pelo fato de que contêm agentes de adsorção/reagentes de reação catalítica em forma de pellets consistindo de partículas de α -FeOOH, as quais
5 são unidas umas as outras por (hidr)óxidos de alumínio, magnésio e/ou titânio sob condições alcalinas utilizando hidróxido de sódio como precipitante alcalino,

em que as partículas de α -FeOOH apresentam uma área de superfície BET de 50 a 500 m²/g, os agentes de adsorção/reagentes de reação
10 catalítica em forma de pellets apresentam um tamanho de partícula entre 0,5 e 20 mm.

2. Uso das unidades, como definidas na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser para purificação de gases ou líquidos.

3. Uso, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato
15 de que a purificação de gases ou líquidos é uma operação de tratamento de água.

4. Uso, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a operação de tratamento de água compreende a remoção de metais pesados e compostos de fósforo, antimônio, berílio, selênio, telúrio, e ciano
20 da água.

5. Uso, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a operação de tratamento de água compreende a remoção de compostos de arsênio da água.

RESUMO

Patente de Invenção: **"UNIDADES SUSCEPTÍVEIS AO ESCOAMENTO DE MEIOS E USO DAS MESMAS"**.

- A presente invenção se refere a unidades susceptíveis ao escoamento de meios contendo agentes de adsorção/reagentes de reação catalítica em forma de pellets consistindo de partículas de α -FeOOH, as quais são coladas umas as outras por (hidr)óxidos de alumínio, magnésio e/ou titânio sob condições alcalinas utilizando hidróxido de sódio como precipitante alcalino, em que as partículas de α -FeOOH apresentam uma área de superfície BET de 50 a 500 m²/g, os agentes de adsorção/reagentes de reação catalítica em forma de pellets apresentam um tamanho de partícula entre 0,5 e 20 mm, e os pellets possuem uma resistência a abrasão mecânica e hidráulica de $\leq 13\%$ em peso, assim como refere-se ao uso das mesmas na purificação de gases ou líquidos.