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

(11) PI 0717534-5 B1

(22) Data do Depósito: 18/10/2007

(45) Data de Concessão: 21/03/2017

(54) Título: USO DE UM PRODUTO E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO

(51) Int.Cl.: B01J 20/20; C02F 1/28

(30) Prioridade Unionista: 20/10/2006 GB 0620923.3

(73) Titular(es): ARVIA TECHNOLOGY LIMITED

(72) Inventor(es): KENNETH THOMAS ECCLESTON (FALECIDO); NIGEL WILLIS BROWN; EDWARD P. L. ROBERTS

"USO DE UM PRODUTO E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO"

Esta invenção refere-se a produtos para o tratamento de líquido contaminado, através do contato com um material adsorvente. Ele tem uma aplicação específica, mas não exclusiva, no tratamento de líquidos para a remoção de poluentes orgânicos. Os produtos de acordo com a invenção são adequados para uso em um aparelho de tratamento de líquidos do tipo descrito na nossa solicitação internacional de patente número: PCT/GB2007/001544, a apresentação integral da mesma sendo incorporada aqui como referência.

Os materiais adsorventes são utilizados comumente em aparelhos de tratamento de líquidos. Tais materiais com base em carbono são especialmente úteis, e são capazes de regeneração através da passagem de uma corrente elétrica através dos mesmos. O uso de adsorventes com base em carvão no tratamento de água contaminada é descrito nos seguintes trabalhos publicados pela Universidade do Manchester Institute of Science and Technology (agora, Universidade de Manchester) em 2004, incorporados aqui como referência:

Eletrochemical regeneration of carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye by N W Brown, E P L Roberts, A A Garforth and R A W Dryfe

Electrachemica Acta (2004) 3269-3281

Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration by N W Brown, e E P L Roberts, A Chasiotis, T Cherdron and N Sanghrajka

Water Research 39 (2004) 3067 - 3074

A presente invenção refere-se especialmente ao uso de grafita como um produto adsorvente para o tratamento de líquidos contaminados. De acordo com a invenção, o produto é composto de grafita não expandida intercalada, na forma particulada, de preferência, em pó ou flocos. Pode ser

utilizada uma variedade de compostos de grafita intercalada (GICs), mas os produtos preferidos de acordo com a invenção são compostos de grafita intercalada com um precursor selecionado de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido trifluoroacético e ácido perclórico. O precursor preferido é o ácido sulfúrico.

A grafita não expandida intercalada na forma particulada pode apresentar uma condutividade elétrica consideravelmente maior em relação ao carvão ativo do tipo comumente utilizado como material adsorvente em aparelhos e dispositivos de tratamento de líquidos e fluidos. Um produto típico de acordo com a invenção tem uma condutividade elétrica cinco a dez vezes aquela do carvão ativo, permitindo a rápida regeneração eletroquímica em relação à regeneração térmica necessária para o carvão ativo. A sua área superficial disponível é considerada como sendo muito menor por causa da falta de poros internos no material. Nós descobrimos que em processos de tratamento nos quais o adsorvente é reciclado após a regeneração, a facilidade de regeneração mais do que compensa a perda de área superficial disponível para a adsorção de contaminantes. Conforme mencionado acima, os produtos da invenção podem ser produzidos na forma de pós ou flocos.

A redução do tamanho de partícula do material adsorvente aumentará significativamente a área superficial disponível para a adsorção. No entanto, a redução do tamanho da partícula fará com que a separação da fase sólida seja mais difícil. Na prática da invenção, um tamanho típico de partícula é de 0,25 - 0,75 mm. Na forma de pó, um tamanho médio de partícula típico está na faixa de 127 a 184 mícrons, produzindo uma área superficial de 2,75 $m^2 g^{-1}$. Na forma de flocos, a área superficial é aumentada em cerca de 25%. Pós muito finos (< 50 mícrons) podem ser utilizados como o material adsorvente se um polímero orgânico é utilizado como um floculante para facilitar a separação do líquido que está sendo tratado. Este floculante orgânico é então destruído por regeneração.

Quanto maior for a condutividade elétrica do material adsorvente, menor será a voltagem requerida para a regeneração e de forma correspondente, o consumo de energia. As partículas individuais típicas GIC terão condutividades elétricas acima de 10.000 $\Omega^{-1}cm^{-1}$. No entanto, em um leito de partículas, isto será significativamente menor porque haverá resistência na fronteira partícula/partícula. Assim sendo, é desejável utilizar-se uma partícula o maior possível para manter a resistência o menor possível. Assim sendo, um leito de partículas úmidas finas mostrou ter uma condutividade elétrica de 0,16 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ comparado com 0,32 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ para um leito de partículas maiores. Como uma comparação, um leito de carvão ativo granulado e em pó tipicamente teria condutividades elétricas de 0,025 e 0,012 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, respectivamente.

O GIC preferido na prática da invenção está na forma de flocos, e tipicamente, tem uma composição pelo menos de 95% de carbono, e uma densidade ao redor de 2, 225 g. cm^{-3}. No entanto, o carvão em flocos pode ser usado como o material inicial para a produção de GICs com teores de carbono significativamente menores (80% ou menos). Estes compostos também podem ser usados, mas possivelmente resultam em voltagens ligeiramente maiores no estágio de regeneração eletroquímica. Outros elementos estarão também presentes dentro do GIC, estes compostos sendo dependentes da composição inicial da grafita em flocos e dos produtos químicos usados para converter os flocos para a forma intercalada. Fontes diferentes de grafita podem produzir GICs com propriedades de adsorção diferentes.

Embora a redução na área superficial reduza a capacidade de adsorção, a grafita intercalada mostrou dissolver preferencialmente certos compostos orgânicos. Isto é de especial interesse porque os compostos orgânicos clorados são adsorvidos preferencialmente em relação às espécies orgânicas não cloradas, com o aumento da cloração aumentando a remoção

preferencial. Isto é significativo porque os compostos clorados, com freqüência, são mais tóxicos do que os não clorados. Além disso, há uma remoção preferencial de compostos com peso molecular elevado e baixa solubilidade.

O uso de grafita como um agente de adsorção para materiais líquidos é bem conhecido, e na forma expandida eles têm uma capacidade de adsorção muito elevada. O uso de grafita vermicular expandida para este fim é apresentado na especificação de patente européia número: 0 435 766, e na patente americana de número: 3 357 929. Os compostos de intercalação de grafita (GICs) são úteis em tais aplicações, por causa da sua habilidade de aumentar substancialmente o seu volume sob certas condições. Nós pensamos e descobrimos que eles podem ser especialmente úteis no tratamento de líquidos contaminados, na forma particulada não expandida. Nesta forma eles são capazes de regeneração eletroquímica, permitindo que os mesmos sejam reciclados em um processo para o tratamento de líquido contaminado em aparelhos do tipo descrito na nossa solicitação referida acima. Quando estão na sua forma não expandida, a capacidade de adsorção dos GICs é reduzida, isto sendo compensado pela capacidade aumentada para regenerações múltiplas após a adsorção de contaminantes do líquido sob tratamento. Uma vantagem específica é que a sua regeneração pode ser feita muito rapidamente.

Os compostos intercalados de grafita têm sido assunto de pesquisa considerável. É feita referência direta aos seguintes trabalhos, para fins de exemplo:

Eletrochemical Synthesis of Co-intercalation Compounds in the Graphite-H_2SO_4-H_3PO_4 System by V S Leshin, N E Sorokina, and V V Avdeev.

Russian Journal of Electrochemistry, Col 41, No: 5, 2005.

Graphite Intercalation in the Graphite-H_2SO_4-R (R = H_2O,

C_2H_5OH, C_2H_5COOH) Systems by O N Shornikova, N E Sorokina, N V Maksimova, and V V Avdeev Inorganic Materials, Vol 41, No. 2, 2005, pp 120 - 126.

A grafita intercalada é um produto formado a partir de flocos de grafita no qual outros produtos químicos foram intercalados entre as camadas em pilha da estrutura cristalina em flocos. Por exemplo, o produto intercalado com bissulfato poderá ser obtido pelo tratamento dos flocos de grafita com o ácido sulfúrico em condições oxidantes. Vários métodos de intercalação de grafita foram propostos, incluindo técnicas eletroquímicas e de oxidação. Por exemplo, a US-A-4350576 ensina um método de intercalação de grafita no qual as partículas de grafita são colocadas em um compartimento de anodo em uma solução eletrolítica e são submetidos a um potencial elétrico entre o anodo e o catodo enquanto se aplica pressão para comprimir a superfície do anodo contra as partículas de grafita.

Em um método preferido de produção de grafita intercalada adequado para a presente invenção, é formada uma mistura da grafita e de um precursor do material desejado de intercalação, e a mistura é colocada entre um anodo e um catodo. A mistura poderá ser de uma ou mais fases, de preferência, uma mistura sólida/líquida. O precursor, de preferência, é o ácido sulfúrico, de forma que o material intercalado é o bissulfato de grafita, mas será visto que, se desejado, poderiam ser utilizados outros precursores. Exemplos são ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido trifluoroacético e ácido perclórico, mas vários outros compostos capazes de inserção química poderiam também ser utilizados.

As proporções entre grafita e precursor na mistura podem variar, por exemplo, de 25% a 75% em peso, de preferência, 45% a 55% em peso. A grafita poderá estar em um tamanho entre pó fino e flocos grandes, como por exemplo, até 1 mm, mas isto não é crítico.

Exemplos

Uma faixa de contaminantes orgânicos mostrou ser removida através da adsorção sobre grafita intercalada com bissulfato (tanto em flocos como em pó) de. Estes incluem, tanto soluções preparadas de laboratório (exemplos 1, 2, 5 & 6) como efluentes industriais (exemplos 3, 4, 7 & 8). As experiências mostraram que foi estabelecido equilíbrio entre as fases líquida e sólida dentro de cerca de quinze minutos, e assim sendo todas as experiências envolveram a mistura do adsorvente e do líquido durante um período de trinta minutos para se assegurar que o equilíbrio fosse alcançado.

Exemplo 1

A remoção de cor utilizando a grafita intercalada em pó com bissulfato foi demonstrada através da remoção de corantes orgânicos de água deionizada inoculada com 100 mg/litro de corante orgânico. As isotermas de adsorção foram geradas para dois corantes orgânicos através da adição de quantidades variadas de grafita intercalada com bissulfato nas soluções de corante. Descobriu-se que estas isotermas poderiam ser modeladas utilizando-se o modelo de Freundlich, onde Q é a carga de equilíbrio em fase sólida (mg/g) e Ce é a concentração de equilíbrio em fase líquida (mg/l). A tabela 1 mostra as isotermas de adsorção de Freundlich geradas utilizando-se uma quantidade de corantes diferentes.

Comentários	Corante orgânico	Isoterma de Freundlich
pH7	Violeta cristal	$Q = 1{,}362\ Ce^{0{,}2086}$
pH 3	Violeta cristal	$Q = Ce^{0{,}172}$
pH 11	Preto reativo 5	$Q = 0{,}731\ Ce^{0{,}3171}$
pH 3	Preto reativo 5	$Q = 0{,}79Ce^{0{,}2878}$
pH 6,5	Preto reativo 5	$Q = 0{,}561\ Ce^{0{,}3156}$
Na presença de NaCl	Violeta cristal	$Q = 1{,}459\ Ce^{0{,}2086}$

Tabela 1 - equações de Freundlich para adsorção de corantes

Exemplo 2

A remoção da cor utilizando grafita em flocos intercalada com bissulfato foi demonstrada através da remoção do corante violeta cristal de água deionizada inoculada a 100 mg/l. A isoterma de Freundlich foi criada conforme o exemplo 1 e descobriu-se ser $Q = 0{,}34Ce^{0{,}0547}$.

Exemplo 3

A remoção de cor de um efluente industrial foi demonstrada adicionando-se grafita intercalada em pó com bissulfato em um efluente de tinturaria. Uma adição de 23 g por 100 ml do efluente removeu virtualmente toda a cor (acima de 97%) e 78% de demanda de oxigênio químico (COD).

Exemplo 4

A adição de 10 g/litro de grafita em flocos intercalada com bissulfato em um rejeito de óleo de corte removeu 12,2% do COD.

Exemplo 5

A atrazina poderia ser removida de uma solução a 10 µg/l até menos de 0,5 µg/l, por intermédio da adição de 7 g/l de grafita intercalada por bissulfato em pó.

A adsorção preferencial de orgânicos clorados foi demonstrada através do teste de ambas as misturas de laboratório (exemplo 6) e efluentes industriais (exemplos 7 & 8) a contendo efluentes clorados e não clorados.

Exemplo 6

Foi preparada uma solução de laboratório contendo aproximadamente 60 mg/l de fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol. Uma faixa de massas conhecidas de grafita intercalada por bissulfato em pó foi misturada com esta solução durante 30 minutos para se atingir o equilíbrio. A solução foi filtrada a vácuo e foi analisada por GC. A tabela 2 mostra abaixo as quantidades removidas para cada contaminante, demonstrando que o triclorofenol mais clorado é mais fortemente adsorvido, com o dicloro e o monoclorofenol tendo alguma adsorção e pouca adsorção de fenol.

Dose (g)	Triclorofenol	Diclorofenol	Monoclorofenol	Fenol
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,50	21,66	18,18	5,36	6,34
1,26	54,26	30,99	7,30	6,24
2,36	81,54	49,96	16,61	7,37
4,77	100,00	78,57	39,82	12,43
7,85	100,00	91,59	69,78	25,00

Tabela 2 - % de remoção de fenol clorado e não clorado em doses diferentes.

Exemplo 7

Foi tratado um efluente industrial que continha um alto teor de orgânicos (COD filtrado 11,070 mg/l) com baixos níveis de composto clorados do qual a 98% era diclorometano (DCM - 137 mg/l). 100 cm^3 deste efluente foram misturados com 12,5 g de grafita intercalada com bissulfato em pó e foram misturados durante 30 minutos.

A análise destes antes e depois que a amostra para o COD e o DCM foi tomada (Tabela 3). Estes resultados mostram que a maior parte do DCM é removida (96,7%) enquanto que somente 17,7% do teor geral orgânico (medido pelo COD) são removidos.

	COD (mg/l)	DCM (mg/l)
Antes	11,070	137
Depois	9,115	4,49
% de remoção	17,7	96,7

Tabela 3 - Remoção do COD e do DCM de um efluente industrial

Exemplo 8

Foi tratado um efluente industrial contendo quantidades de triclorofenol (TCP) assim como uma carga elevada de orgânicos (CODs acima de 25.000 mg/l). 250 ml do efluente foram misturados com 17,7 g de grafita intercalada por bissulfato em flocos durante 30 minutos. Foi removido 81,5% do TCP, enquanto que só foi removido 4,1% do COD (tabela 4).

	TCP (mg/l)	COD (mg/l)
Antes	32,50	27,15
Depois	6,01	26,05
% de remoção	81,5	4,1

Tabela 4 - Remoção de triclorofenol e COD de um efluente industrial

Embora a invenção tenha sido descrita com referência ao tratamento de líquidos, os adsorventes poderão ser utilizados no tratamento de gases ou ar para a remoção de odores e outros contaminantes. Isto pode ser feito diretamente, ou indiretamente, primeiramente dissolvendo-se o contaminante em um líquido que é então contatado pelo adsorvente para separar do mesmo o contaminante. O aparelho deste tipo apresentado na solicitação internacional de patente número PCT/GB2007/001544 referida acima, pode ser usado para este fim.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de grafita intercalada não expandida na forma de flocos, como um produto particulado adsorvente para o tratamento de fluido contaminado, cujo produto é capaz de regeneração eletroquímica, caracterizado pelo fato de que os flocos individuais de grafita intercalada não expandida apresentam uma condutividade elétrica acima de 10.000 $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de estar na forma de flocos.

3. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato da grafita ter sido intercalada com um precursor selecionado de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido trifluoroacético e ácido perclórico.

4. Uso, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do precursor ser ácido sulfúrico.

5. Método de tratamento de fluido contaminado para remover contaminante do mesmo, caracterizado pelo fato de compreender o uso como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o fluido é um líquido.