



(11) PI 1103680-0 B1

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

(22) Data do Depósito: 14/07/2011

(45) Data de Concessão: 28/03/2023

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO, APLICAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE MATERIAL ABSORVENTE PARA COMPOSTOS OU MISTURAS APOLARES

(51) Int.Cl.: B01J 20/22; B01J 20/10; B01J 20/32.

(52) CPC: B01J 20/22; B01J 20/10; B01J 20/3202.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.

(72) Inventor(es): GERALDO MAGELA DE LIMA; JADSON CLAUDIO BELCHIOR; GEISON VOGA PEREIRA; FABRICIO VIEIRA DE ANDRADE; MARCIO GUIMARAES COELHO; DANIELE SANTOS CAVANELLAS GOMES; NATHALIA GABRIELA SILVA PINHEIRO.

(66) Prioridade Interna: PI1005885-0 de 14/07/2010.

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARAÇÃO, APLICAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE MATERIAL ABSORVENTE PARA COMPOSTOS OU MISTURAS APOLARES A presente invenção descreve o processo de preparação, aplicação e recuperação de um material absorvente para compostos ou misturas de compostos apolares, tais como solventes orgânicos, petróleo e derivados, óleos lubrificantes, óleos comestíveis, mas não limitantes. O material absorvente é composto por uma matriz inorgânica de elevada porosidade, baixa densidade e elevada resistência mecânica. Esta matriz é hidrofobizada adquirindo a capacidade de absorção de compostos ou misturas de compostos apolares.

PROCESSO DE PREPARAÇÃO, APLICAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE MATERIAL ABSORVENTE PARA COMPOSTOS OU MISTURAS APOLARES

A presente invenção descreve o processo de preparação, aplicação e recuperação de um material absorvente para compostos ou misturas de compostos apolares, tais como solventes orgânicos, petróleo e derivados, óleos lubrificantes, óleos comestíveis, mas não limitantes. O material absorvente é composto por uma matriz inorgânica de elevada porosidade, baixa densidade e elevada resistência mecânica. Esta matriz é hidrofobizada adquirindo a capacidade de absorção de compostos ou misturas de compostos apolares.

A utilização de compostos apolares nas indústrias químicas gera um grande desperdício de solventes orgânicos e também a uma alta frequência de acidentes ambientais ocasionados pelo derramamento destes compostos em aquíferos naturais, tais como oceanos, mares, rios, mangues, lagos e lagoas, assim como a contaminação dos solos nas margens dos rios ou praias, prejudicando toda a fauna e flora, aquáticas e terrestres. Tais acidentes ambientes prejudicam também diversos setores econômicos e industriais, tais como a pesca, agropecuária, sistemas de tratamentos de água, dentre outros.

Desta forma, para minimizar os custos de revitalização das áreas degradadas por derramamento de petróleo ou para a revitalização de rios, lagos, lagoas contaminados com compostos semelhantes, diversas medidas para evitar danos ambientais têm sido implementadas, como a construção de oleodutos mais resistentes, implementação de sistema de tratamento de rejeitos industriais, dentre outros.

Descritos no estado da técnica existem alguns materiais que podem ser de compostos apolares, como por exemplo, a patente BR9103357 (Processo para obtenção de borracha granulada ou em pó com larga faixa de absorção de petróleo, seus derivados e outros solventes, 1991) que descreve a aplicação da borracha vulcanizada na forma de pó ou em grânulos para a absorção de petróleos e seus derivados.

Outro exemplo de absorção de compostos apolares é descrito no pedido de patente BR0702220 (Processo de produção de manta reciclável para

absorção de petróleo, 2007) que descreve a utilização do tecido TNT, composto por viscose e poliéster prensados, em seguida o material deve ser mergulhado em um banho contendo bactericida, fungicida e óleo para a estocagem do produto. Na descrição da tecnologia verifica-se a inconveniente
5 utilização de compostos biocidas que podem causar a contaminação do ambiente aquático com agentes bactericidas e fungicidas durante o processo de remoção, por exemplo, do petróleo derramado, podendo agravar ainda mais os danos ambientais.

Utilizando uma matriz inorgânica para absorção de compostos apolares
10 tem-se o documento, pedido de patente BR0701585 (Processo de obtenção de cerâmicas porosas de baixa densidade com porosidade fechada e aberta controladas, 2008) que descreve a preparação de uma mistura composta por argila, amido de milho e de mandioca, cera EPS e bentonita como agente aglomerante. Esta mistura é homogeneizada e aquecida até a queima do
15 amido, formando poros abertos para a absorção de petróleo e poros fechados para que o material possa flutuar em meio aquoso. Entretanto, a resistência mecânica do compósito formado prejudica a sua reutilização. Para aumentar a resistência mecânica pode-se utilizar mais bentonita, entretanto a quantidade de poros fechados, ou seja, inacessíveis ao composto absorvido é
20 drasticamente aumentada, reduzindo assim a capacidade de absorção do material.

Existem outras tecnologias que podem ser utilizadas para a absorção ou eliminação de compostos apolares de áreas naturais que foram degradadas por acidentes de derramamento ou vazamento de petróleo, solventes, óleos, ou
25 substâncias semelhantes. Citam-se, por exemplo, a utilização de penas de aves para absorção (BR0005023, "Método e dispositivos de contenção, absorção de petróleo, seus derivados, óleos de origem animal ou vegetal e demais hidrocarbonetos insolúveis na água, em superfícies aquáticas ou solos naturais, e de filtragem", 2002), ou a utilização de enzimas digestivas para a
30 decomposição de petróleo (US4689297, "Dust free particulate enzyme formulation", 1985).

As tecnologias descritas nos documentos acima citados apresentam

variáveis que podem inviabilizar as suas implementações, principalmente diante de elevadas quantidades de petróleo para serem absorvidas, como ocorrem em naufrágios de plataformas de extração de petróleo, naufrágios de navios cargueiros, rompimentos de oleodutos causados, por exemplo, por terremotos, atentados terroristas e explosões.

Breve descrição das figuras

A **Figura 1** relata a absorção de petróleo utilizando um filtro constituído do material absorvente.

10 A **Figura 2** mostra a absorção de gasolina utilizando um filme constituído do material absorvente.

Descrição detalhada da invenção

A presente invenção descreve o processo de preparação e aplicação de um material absorvente para compostos ou misturas de compostos apolares. Esta invenção consiste em fixar um composto de elevada afinidade com substâncias apolares em uma matriz inorgânica de baixa densidade e elevada porosidade. A matriz de suporte consiste no concreto celular autoclavado que pode ser substituído por um material vulcânico, como por exemplo, pela pedra pomes ou púmice com alto teor de sílica, ou ainda em substâncias inorgânicas que não alterem o composto de absorção e suas propriedades, portanto não limitante, enquanto que o composto de absorção consiste no silicone, óleo de linhaça, glicerina, óleo de mamona, poliestireno, óleo de soja, óleo de amêndoa, óleo de abacate, óleo de coco, óleo de bacalhau, não limitante.

A preparação do material absorvente de compostos apolares consiste em mergulhar a matriz de concreto celular autoclavado ou material vulcânico, em uma solução de silicone ou de óleo de linhaça, glicerina, óleo de mamona, poliestireno, óleo de soja, óleo de amêndoa, óleo de abacate, óleo de coco ou óleo de bacalhau, não limitante, em éter com uma concentração entre 1 e 20% (v/v). O segundo passo consiste em realizar o tratamento térmico do material impregnado para a fixação do silicone, não limitante, nos interstícios da matriz de concreto celular autoclavado ou material absorvente equivalente. O tratamento térmico deve ser feito em uma faixa de temperatura entre 60 e

250°C por um período entre 1 e 24 horas. Durante o tratamento térmico o silicone, não limitante interage com a matriz inorgânica do concreto celular autoclavado fixando-o irreversivelmente.

5 O concreto celular autoclavado é composto por uma mistura de silicatos, aluminatos, carbonatos de cálcio e/ou magnésio, e alguns óxidos de ferro, titânio, mas em menor proporção. O concreto celular autoclavado apresenta propriedades que o tornam adequado como suporte de absorção de compostos apolares. A sua densidade varia entre 600 e 700 kg/m³, permitindo assim que o material permaneça na superfície de efluentes aquáticos. A área superficial do
10 concreto celular autoclavado varia entre 18000m²/kg e 25000m²/kg, mas esta pode ser ampliada para até 66000m²/kg durante o processo de tratamento térmico.

O concreto celular autoclavado pode ser substituído por pedra pomes ou púmice com alto teor de sílica. Este material de origem vulcânica apresenta
15 propriedades semelhantes ao concreto celular autoclavado, ou seja, baixa densidade (~600kg/m³), elevada porosidade, e baixa solubilidade de seus constituintes em água.

Durante o tratamento térmico o éter utilizado na solubilização do silicone pode ser coletado com o auxílio de um condensador, permitindo que este
20 possa ser reutilizado em novos processos de impregnação de silicone no concreto celular autoclavado.

O material absorvente pode ser aplicado em processos de descontaminação de efluentes que apresentam contaminantes homogêneos, mas com características apolares, como por exemplo, o fenol, ou
25 contaminantes imiscíveis em água e que se encontram na superfície dos sistemas aquáticos, como por exemplo, petróleo, óleos lubrificantes, óleos para preparação de alimentos, solventes industriais como tolueno, benzeno, hexano, cicloexano, e derivados destes solventes.

A elevada interação do material absorvente por compostos apolares
30 permite que este possa ser utilizado para a descontaminação de poços artesianos ou cisternas contaminadas com a lixiviação de componentes parcialmente miscíveis (parcialmente apolares) pelas precipitações

pluviométricas ou pelos processos de irrigação agrícolas.

Após o processo de absorção o material pode ser regenerado de duas formas distintas que dependem da natureza dos compostos absorvidos. Para componentes voláteis como, por exemplo, solventes orgânicos e gasolina o material pode ser submetido a um tratamento térmico entre 30 e 400°C, sendo que o material absorvido pode ser coletado através de condensadores. Neste caso, o material absorvente regenerado não apresenta perda na capacidade de absorção, pois nesta faixa de temperatura o silicone não apresenta evolução do processo de decomposição térmica, continuando fixado á matriz de concreto celular autoclavado.

Para compostos ou misturas viscosas e com baixo teor de compostos voláteis, tais como óleos lubrificantes e petróleo, o material saturado pode ser regenerado pela destilação fracionada dos componentes mais voláteis, que apresentam ponto de ebulição inferior a 400°C. Para a extração dos componentes menos voláteis pode-se, ainda, utilizar a redução da pressão na coluna de destilação, evitando um aumento da temperatura. Outro recurso para regeneração do material absorvente corresponde a lixiviação do componente absorvido em um banho contendo éter ou outro solvente volátil, tal como acetona. Após a secagem do material absorvente à temperatura ambiente ou em um sistema de aquecimento até 300°C o material absorvente encontra-se pronto para sua reutilização. A regeneração por banho de solventes reduz o potencial de absorção do material. A magnitude desta redução deve ser avaliada de acordo com o material absorvido e será demonstrada na apresentação dos exemplos.

O material absorvente pode também ser aplicado na descontaminação de ambientes com elevadas quantidades de substâncias apolares, como por exemplo, em derramamento de petróleo em oceanos, mares, lagos, lagoas, baías, rios, vazamento de oleodutos em rios, mangues, lagoas, lagos, e até mesmo derramamento de petróleo em solo. Este último caso de aplicação envolve um processo com menor rendimento cinético, pois a migração do contaminante depende diretamente da área de exposição e da fluidez do contaminante com o material absorvente.

O material absorvente pode ser aplicado na construção de filtros para separação de compostos apolares dispersos ou emulsificados, tais como petróleo, óleo degradado, mas não limitante.

5 A tecnologia pode ser melhor compreendida a partir da análise dos exemplos a seguir, não limitantes.

Exemplo 1: Preparação do material absorvente.

10 Para a realização dos testes de absorção desta invenção utilizou-se 100g de concreto celular autoclavado, fragmentado em cubos de aproximadamente 2g cada. Para a impregnação do silicone utilizou-se 200mL de solução, em éter, de silicone entre 1 e 5%(v/v). Os pedaços de concreto celular autoclavado foram mergulhados na solução, por aproximadamente 5 minutos e depois colocados para secagem em uma mufla a 150°C, por 1 hora.

A temperatura e o tempo de aquecimento podem ser ajustados de acordo com a tabela 1.

15 **Tabela 1:** Temperatura e intervalo de tempo para hidrofobização.

Faixa de temperatura (°C)	Faixa de tempo (Hora)
60 - 80	10 - 7
80 - 100	7 - 6
100 - 120	6 - 5
120 - 140	5 - 4
140 - 160	4 - 2
160 - 250	2 - 1

Exemplo 2: Aplicação do material absorvente para absorção de petróleo.

20 No teste de absorção de petróleo utilizou-se 30mL de solução de água do mar sintética, denominada solução salina onde foi adicionado aproximadamente 10 mL de petróleo, sendo esta quantidade suficiente para envolver o material absorvente. O material absorvente foi adicionado e mantido em contato com o petróleo por 3 horas, com monitoramento a cada 5 minutos. Este procedimento foi realizado para as temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C. A taxa de absorção total está demonstrada na tabela 2.

Tabela 2: Temperatura e intervalo de tempo para hidrofobização.

Temperatura (°C)	Absorção %(m/m)
20	120
30	115
40	100
50	96
60	97

Exemplo 3: Aplicação do material absorvente para absorção de gasolina.

Nos testes de absorção para a gasolina utilizaram-se 30mL de água e aproximadamente 10 mL de gasolina comum. Neste teste o material foi regenerado 4 vezes. A Tabela 3 mostra o percentual de absorção de cada ciclo de utilização. Para cada absorção o material foi colocado por 30 minutos em contato com a gasolina.

Tabela 3 – Dados dos ciclos de absorção/regeneração para o processo de absorção da gasolina utilizando o material absorvente.

Ciclo	Aumento de massa (%) (m/m)
1	46
2	65
3	67
4	50

Na regeneração do material foi utilizado o processo de destilação descrito anteriormente. O material saturado com a gasolina foi levemente aquecido (~60°C) para que a gasolina se volatilizasse, e após este período o material estava pronto para o próximo ciclo de absorção.

Após a primeira absorção (Tabela 3) verifica-se um significativo aumento de absorção do material, passando de 46% para 65%. Este comportamento pode ser justificado como sendo um aumento da afinidade do material absorvente pela gasolina, visto que a regeneração com leve aquecimento não é capaz de retirar toda a gasolina absorvida. Assim, após a primeira absorção,

a interatividade do material com a gasolina é maximizada devido aos vestígios de gasolina que permaneceram no material.

Exemplo 4: Aplicação do material absorvente para absorção de tolueno.

No teste de absorção de tolueno utilizou-se 30 mL de água e 10 mL de tolueno. A absorção do tolueno foi testada em dois tempos diferentes de exposição do material ao solvente. Para o tempo de 30 minutos observou-se um aumento de massa de 60% (m/m) enquanto que para o tempo de 60 minutos o aumento foi de 63% (m/m).

Exemplo 5: Aplicação do material absorvente para absorção de fenol.

Para a absorção do fenol utilizou-se uma solução aquosa a 7% (v/v) de fenol e tempo de exposição de cada absorção de 30 minutos. A Tabela 4 apresenta os dados obtidos (aumento de massa do material) para 5 testes de absorção.

Tabela 4 – Dados dos ciclos de absorção/regeneração para o processo de absorção de fenol utilizando o material absorvente.

Ciclo	Aumento de massa (%) (m/m)
1	23
2	57
3	30
4	25
5	28
Média	32,6

Para um experimento de absorção de fenol semelhante ao realizado acima, mas utilizando uma solução saturada de cloreto de sódio e uma solução a 7%(v/v) de fenol verificou-se um aumento da absorção média de 63%.

Exemplo 6: Aplicação do material absorvente para absorção de petróleo, em solo.

Para testar o potencial de descontaminação do material em solos, aproximadamente 100g de areia foi misturada com 25mL de petróleo e 25 mL

de água, sendo que esta mistura apresentou um aspecto viscoso (lama). Em seguida um pedaço (4g) de material absorvente foi colocado em contato com a mistura de areia, petróleo e água. Após 1 hora de absorção observou um aumento de 55%(m/m) do material e, após 2 horas, o aumento foi de 60%.

- 5 Para a descontaminação de solos, praias e mangues o processo de absorção não é tão acelerado quanto em meio líquido, pois a baixa fluidez do meio viscoso prejudica o processo de absorção. Entretanto, a presente invenção demonstra uma possível solução para descontaminação de ambientes sólidos.

Exemplo 7: Construção de um filtro para absorção de compostos apolares.

10

O material absorvente pode ser pré-moldado para a construção de um sistema de filtros seletivos para separação de compostos apolares. Neste pedido de patente o material absorvente foi moldado em um cilindro de 1 cm de diâmetro por 1 a 4 cm de comprimento, mas não limitante. Em seguida o material foi acoplado a um tubo com vedação. O tubo foi exposto a uma mistura de água de mar e petróleo na proporção de 10%(v/v) durante 15 dias. Nesta aplicação a interatividade entre o composto apolar e o material absorvente favorece a separação das fases; o composto apolar é separado para o interior do recipiente. O composto apolar não precisa ser regenerado, pois o processo de separação não provoca qualquer tipo de modificação física ou química.

15

20

A aplicação de um filtro utilizando o material absorvente maximiza o potencial de absorção por unidade de massa. A figura 1 apresenta absorção diária de 4 filtros cilíndricos de 1 cm de diâmetro por 1, 2, 3 e 4 cm de comprimento. A absorção total para o cilindro 1 é de 17 vezes a sua massa em petróleo, correspondendo a uma taxa de 1,3kg de petróleo por kg de material absorvente por dia, para o cilindro 2 a absorção total corresponde a 13 vezes, e para os cilindros 3 e 4 o rendimento é de 6 vezes.

25

Para compostos com menor viscosidade, como por exemplo, a gasolina, o potencial de absorção torna-se mais elevado, como é apresentado pela figura 2. Para comparação com a absorção de petróleo, a taxa de absorção diária é de 33kg (~47Litros) de gasolina por kg de material por dia. Para o cilindro de 1 cm o rendimento é de 7 vezes a massa do cilindro em aproximadamente 5

30

horas de absorção. Extrapolando este rendimento para 15 dias, obtém-se um rendimento de 56000%. Para os cilindros 2, 3 e 4 a absorção média é de 2 vezes em 5 horas, ou seja 14000% em 15 dias.

REIVINDICAÇÕES

- 1- **Processo de preparação de material absorvente para compostos ou misturas apolares, caracterizado por** compreender as seguintes etapas:
 - a) impregnação de solução etérea de concentração entre 1 a 20% (v/v) de um composto de absorção que compreende silicone, óleo de linhaça, glicerina, óleo de mamona, poliestireno, óleo de soja, óleo de amêndoa, óleo de abacate, óleo de coco e óleo de bacalhau, em uma matriz absorvente que compreende concreto celular autoclavado ou material vulcânico; e,
 - b) tratamento térmico em uma faixa de temperatura entre 60 e 250°C, por um período entre 1 e 24 horas.
- 2- **Processo de preparação de material absorvente para compostos ou misturas apolares, de acordo com a etapa “a” da reivindicação 1, caracterizado pelo** material vulcânico ser preferencialmente pedra pomes ou púmice com alto teor de sílica.
- 3- **Processo de preparação de material absorvente para compostos ou misturas apolares, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo** composto de absorção não compreender silicone quando o material vulcânico for preferencialmente pedra pomes ou púmice com alto teor de sílica.
- 4- **Processo de preparação de material absorvente para compostos ou misturas apolares, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo processo para recuperação do material absorvente e dos compostos ou misturas apolares absorvidos** compreenderem as seguintes etapas:
 - a) tratamento térmico entre 30 e 400°C para o material absorvente; e,

- b) coleta do material absorvido através de condensadores com pressão normal ou reduzida; ou,
- c) lixiviação do componente absorvido em um banho contendo solvente volátil; e secagem do material absorvente à temperatura ambiente ou em um sistema de aquecimento até 300°C.

- 5- **Processo de preparação de material absorvente para compostos ou misturas apolares, de acordo com a etapa “c” da reivindicação 4, caracterizado pelo** solvente volátil ser selecionado do grupo compreendendo éter, acetona ou hexano.
- 6- **Material absorvente para compostos ou misturas apolares, caracterizado por** compreender uma matriz absorvente selecionada do grupo compreendendo concreto celular autoclavado ou material vulcânico impregnado com material de absorção selecionado do grupo compreendendo silicone líquido, óleo de linhaça, glicerina, óleo de mamona, poliestireno, óleo de soja, óleo de amêndoa, óleo de abacate, óleo de coco e óleo de bacalhau, resultante do processo da reivindicação 1.
- 7- **Material absorvente para compostos ou misturas apolares, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo** material vulcânico ser preferencialmente pedra pomes ou púmice com alto teor de sílica.
- 8- **Material absorvente para compostos ou misturas apolares, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo** composto de absorção não compreender silicone quando o material vulcânico for preferencialmente pedra pomes ou púmice com alto teor de sílica.

FIGURAS

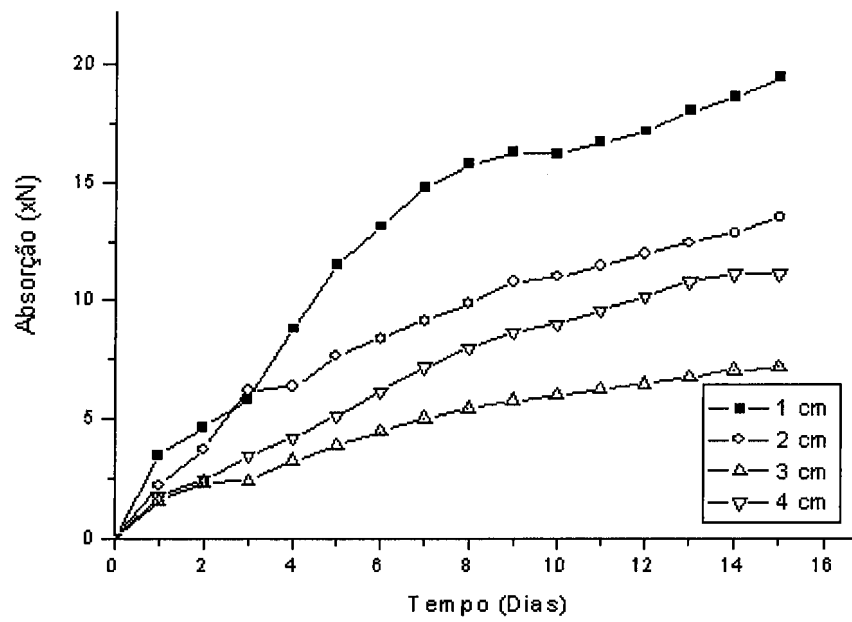


Figura 1

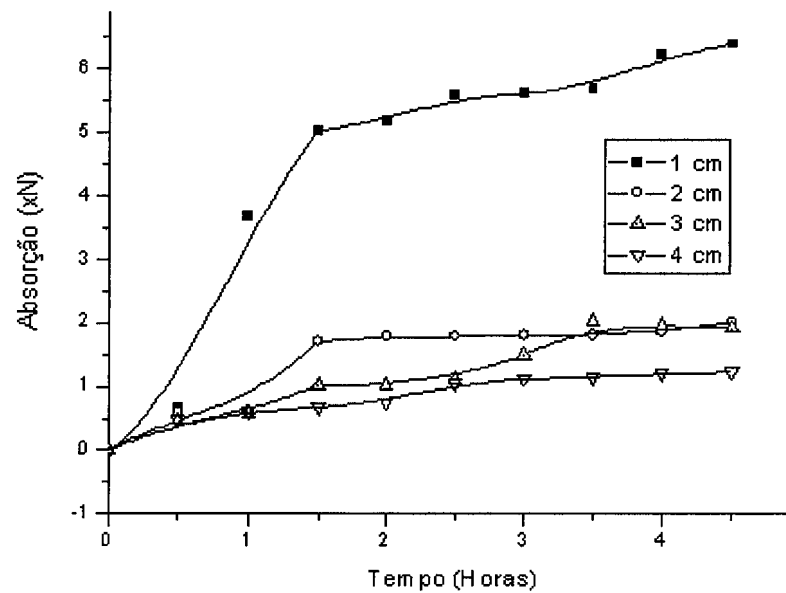


Figura 2