



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0005017-2

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 0005017-2

(22) Data do Depósito : 15/09/2000

(43) Data da Publicação do Pedido : 16/04/2002

(51) Classificação Internacional : C02F 1/28

(54) Título : "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS ADSORVENTES COM DESTRUIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS ADSORVIDOS".

(73) Titular : Universidade Federal de Minas Gerais, CGC/CPF: 17217985000104. Endereço: Av. Antonio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil (BR/MG).

(72) Inventor : Rochel Montero Lago, Professor(a). Endereço: Rua Castelo de Óbidos, 152 apto. 301, Castelo, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 31310-000.; Rodinei Augusti, Professor(a), CGC/CPF: 02766891862. Endereço: R. João de Melo, 167 apto. 102, Santa Amélia, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 31550-340.; Luciana de Cássia Toledo, Estudante, CGC/CPF: 00118480650. Endereço: R. Contria, 821, Barroca, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 30430-460.; Ana Cláudia Bernardes Silva, Estudante. Endereço: R. Carlos Chagas, 637, Industrial, 3ª Seção, Contagem, Minas Gerais, Brasil, CEP: 32235-190.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 24/12/2013, observadas as condições legais.

Expedida em : 24 de Dezembro de 2013.

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

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

“Processo de Regeneração e Reciclagem de Materiais Adsorventes com Destruição de Contaminantes Orgânicos Adsorvidos”

A presente invenção caracteriza-se pelo processo de adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos ou gasosos em filtros, utilizando de forma inovadora o reagente de Fenton para a posterior destruição destes contaminantes adsorvidos, possibilitando a regeneração do filtro e sua reciclagem. Este processo mostra grande potencial de aplicação em setores industriais que possuam unidades de tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos.

Filtros baseados em diferentes materiais adsorventes, por exemplo carvão ativo, são extensivamente utilizados para a adsorção de contaminantes orgânicos. Porém, esses filtros quando saturados por esses compostos orgânicos adsorvidos em sua superfície tornam-se rejeitos ambientais, devendo ser tratados para a destruição dos contaminantes adsorvidos e recuperação dos filtros. Portanto, o desenvolvimento de processos simples e baratos para a regeneração de materiais adsorventes saturados com contaminantes orgânicos é muito interessante tanto do ponto de vista ambiental, quanto econômico, uma vez que permite a regeneração e reutilização dos materiais adsorventes.

As tecnologias que se encontram mais amplamente desenvolvidas e que se aplicam comercialmente para a regeneração, por exemplo, de filtros de carvão ativado são: tratamento térmico, tratamento biológico e extração com solvente. As descrições, vantagens e desvantagens de cada método são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição, vantagens e desvantagens dos processos de recuperação de materiais adsorventes encontrados no estado da técnica.

Processo	Descrição	Vantagens	Desvantagens
<i>Térmico</i> ¹	Corrente de gás aquecida em forno múltiplo, a temperatura entre 850 - 1000 °C	Para fase gasosa ou líquida. Recuperação de substâncias em alta concentração.	Alto custo. Altas temperaturas: não pode ser <i>in situ</i> . Não é útil em ciclos rápidos. Perda de capacidade.
<i>Biológico</i> ²	O carvão ativo contém bactérias em seus macroporos.	Maior tempo de vida do carvão ativo. Maior eficiência na redução de matéria orgânica.	A atividade biológica descontrolada produz grande aumento da biomassa, sendo necessária desinfecção posterior.
<i>Extração com solvente</i> ³	A substância adsorvida é deslocada mediante uma corrente líquida ou gasosa.	Ciclos rápidos. A perda de capacidade ocorre apenas nos primeiros ciclos.	Não ocorre a destruição do contaminante. A escolha do solvente adequado é difícil. Solventes são caros, podendo ser nocivos.
<i>Processo da presente invenção</i>	Reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) para destruir contaminantes orgânicos adsorvidos e reciclagem do adsorvente	Destruição completa de diferentes classes de contaminantes orgânicos em meio aquoso. A reação é feita a temperatura e pressão ambientes sem necessidade de equipamentos especiais. Os adsorventes podem ser reciclados sem perdas de suas capacidades de adsorção.	Não foram observadas desvantagens nos testes realizados.

Os processos existentes possuem restrições conforme passamos a enumerar:

O tratamento térmico é realizado através de uma corrente de gás aquecida resultando na dessorção do contaminante orgânico do adsorvente. O processo pode ser
5 feito em presença de vapor de água, levando à oxidação do contaminante [C. Brasquet e P.L. Cloirec, Adsorption onto Activated Carbon Fibers: Application to Water and Air Treatments, 35 (1997) 1307]. Porém as altas temperaturas tornam o processo caro,

necessitando equipamentos especiais, ocorrendo frequentemente a perda na capacidade adsorção do carvão.

O tratamento biológico em muitos casos não é possível devido à toxicidade de alguns compostos aos microrganismos ou devido à não biodegradabilidade dos
5 contaminates [M. Scholz e R.J. Martin, Ecological Equilibrium on Biological Activated Carbon, Wat. Res., 31 (1997) 2959].

A extração com solvente não é economicamente viável a menos que o material extraído tenha um alto valor agregado. Além disso, o material extraído mais o solvente passa a ser um resíduo que necessita ser descartado apropriadamente [D.M. Ruthven,
10 Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1984].

O reagente de Fenton, uma mistura de H_2O_2 e um sal de Fe^{2+} , gera *in situ* radicais hidroxila que podem oxidar compostos orgânicos contaminantes presentes em fase aquosa [D.W. Tedder e F.G. Polland, Emerging Technologies in Harzadous Waste
15 Management III, American Chemical Society, Washington DC, 1993]. A utilização do reagente de Fenton como agente oxidante mostra várias vantagens, quando comparado aos métodos descritos na Tabela 1: (a) permite a destruição completa de diferentes classes de contaminates orgânicos em meio aquoso, (b) a reação é feita a temperatura e pressão ambientes sem necessidade de equipamentos especiais de substâncias
20 orgânicas contaminantes e (c) não afeta a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes.

A presente invenção caracteriza-se pelo uso inovador do reagente de Fenton para a destruição de contaminantes orgânicos adsorvidos na superfície de filtros, possibilitando a regeneração e reciclagem destes materiais adsorventes. Nenhuma

aplicação do reagente de Fenton com o propósito de regeneração de adsorventes saturados com contaminantes orgânicos e destruição destes contaminantes foi encontrada no estado da técnica.

A presente invenção pode ser melhor compreendida através da seguinte
5 descrição detalhada do processo: adsorção do contaminante em adsorvente → tratamento do adsorvente com reagente de Fenton → regeneração do adsorvente → reciclagem do adsorvente.

Em primeiro lugar, ocorre o processo de adsorção onde contaminantes orgânicos presentes em baixas concentrações em um grande volume de efluente,
10 aquoso ou gasoso, são adsorvidos na superfície de um material adsorvente. Este processo corresponde a uma pré-concentração destes contaminantes orgânicos.

Após a saturação do material adsorvente com os contaminantes orgânicos, coloca-se o filtro saturado em contato com o reagente de Fenton, o qual irá oxidar estes contaminantes adsorvidos até a sua mineralização.

15 Depois da utilização do reagente de Fenton, o material adsorvente pode ser lavado e reutilizado, sem prejuízo de suas capacidades de adsorção.

Existe no estado da técnica um grande número de registros relativos à utilização do reagente de Fenton para a destruição de compostos orgânicos [p.ex. Y. Norihiro, Treatment of Waste Water, JP 6106173A2 (1994); J. Prousek e L. Maro, Method for
20 Water Purification based on the Fenton Reaction, WO09921801A1 (1999), S. G. Huleng, Contaminant Adsorption and Oxidation via the Fenton Reaction, WO 9958239 (1999)] em meio aquoso. No entanto, nenhuma aplicação foi encontrada relativa à utilização do reagente de Fenton para a regeneração de materiais adsorventes saturados com contaminantes orgânicos. No estado da técnica os principais métodos para

regenerar adsorventes, especialmente carvão ativo, são os processos mencionados na Tabela 1 (*i.e.* térmico, biológico, extração com solvente).

Exemplo 1: Carvão ativo saturado com compostos organoclorados.

Compostos organoclorados tais como clorobenzeno, tetracloreto de carbono, tetracloroetileno, 1,2-dicloropropano, clorofórmio e clorofenol foram selecionados devido à dificuldade para sua destruição. Por exemplo, carvão ativo saturado por compostos organoclorados não pode ser incinerado, visto que os compostos organoclorados adsorvidos levarão à formação de compostos extremamente tóxicos e carcinogênicos, tais como as clorodioxinas e clorodibenzofuranos. O presente exemplo caracteriza-se pelo uso de compostos organoclorados que são destruídos a temperatura ambiente com o reagente de Fenton. Um carvão ativo contendo o composto organoclorado adsorvido (1g de composto organoclorado, 1 g de carvão ativo), foi misturado com água (200 mL) e H_2O_2 (220 mmol), Fe^{2+} (5,4 mmol) e H_2SO_4 (até pH 3), os resultados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Conversões alcançadas para diferentes compostos organoclorados após tratamento com o reagente de Fenton

<i>Composto orgânico</i>	<i>Remoção de Carbono Orgânico Total</i>
clorobenzeno	90 %
tetracloroetileno	100 %
1,2-dicloropropano	99 %
clorofórmio	99 %

Exemplo 2: Carvão ativo (1g) saturado com compostos aromáticos tais como benzeno, naftaleno, bifenilas e derivados. (1g de aromático/1g de carvão ativo) foi

tratado em 200 mL de água com H_2O_2 (220 mmol), Fe^{2+} (5,4 mmol) e H_2SO_4 (até pH 3). Os compostos adsorvidos foram completamente degradados e o carvão ativo pôde ser reciclado sem prejuízo da sua capacidade de adsorção.

Exemplo 3: Carvão ativo (1g) saturado com compostos oxigenados tais como
5 fenóis, cetonas, dióis, dioxanos, e derivados. (1g de composto oxigenado/1g de carvão ativo) foi tratado em 200 mL de água com H_2O_2 (220 mmol), Fe^{2+} (5,4 mmol) e H_2SO_4 (até pH 3). Os compostos adsorvidos foram completamente degradados e o carvão ativo pôde ser reciclado sem prejuízo da sua capacidade de adsorção.

Exemplo 4: Adsorventes inorgânicos tais como sílica e alumina saturados com
10 compostos orgânicos polares tais como fenóis, álcoois, ésteres, e derivados. (1g de composto orgânico polar /1g de carvão ativo) foi tratado em 200 mL de água com H_2O_2 (220 mmol), Fe^{2+} (5,4 mmol) e H_2SO_4 (até pH 3). Os compostos adsorvidos foram completamente degradados e o carvão ativo pôde ser reciclado sem prejuízo da sua capacidade de adsorção.

REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERAIS ADSORVENTES" caracterizado por compreender as seguintes etapas:
 - a) Mistura do adsorvente industrial usado e desativado com o reagente
5 de Fenton, à temperatura e pressão ambientes;
 - b) Lavagem da mistura;
 - c) Secagem;
 - d) Reutilização do material adsorvente.
- 10 2. "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERAIS ADSORVENTES", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por destruir completamente os contaminantes orgânicos adsorvidos.
- 15 3. "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERAIS ADSORVENTES", de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelos contaminantes orgânicos compreenderem compostos do grupo dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, alcoóis primários, secundários e terciários, fenóis, aldeídos alifáticos e aromáticos, ácidos alifáticos e aromáticos, aminas primárias, secundárias e terciárias, amidas, ésteres, éteres, compostos sulfurados, compostos organo-halogenados alifáticos e aromáticos.
- 20 4. "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERAIS ADSORVENTES", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por não ocasionar em perda da capacidade de adsorção do material adsorvente.
- 25 5. "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERAIS ADSORVENTES", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material adsorvente ser um adsorvente orgânico do grupo do carvão ativo, do grupo das resinas ou um adsorvente inorgânico do grupo da sílica, do grupo da alumina, do grupo das zeólitas e do grupo das argilas.
- 30 6. "PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERAIS ADSORVENTES", de acordo com a etapa "b" da reivindicação 1, caracterizado pela lavagem ser realizada com água à temperatura ambiente.

R E S U M O**“PROCESSO DE REGENERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS ADSORVENTES COM DESTRUIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS ADSORVIDOS”**

5 A presente invenção caracteriza-se pelo processo de adsorção de contaminantes orgânicos em geral, de efluentes aquosos ou gasosos, em materiais adsorventes tais como carvão ativo, resinas, sílica, alumina, zeólitas e argilas, e a posterior destruição de contaminantes orgânicos, pela utilização do reagente de Fenton de modo a obter um efluente livre de contaminações por compostos orgânicos e, ao
10 mesmo tempo, regenerar e reciclar o material adsorvente.