



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102019011697-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, 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: BR 102019011697-8

(22) Data do Depósito: 11/06/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 15/12/2020

(51) Classificação Internacional: C03B 19/08; C03C 4/00.

(52) Classificação CPC: C03B 19/08; C03C 4/00.

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, PRODUTO ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, E USO DO PRODUTO ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

(73) Titular: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Instituição de Ensino e Pesquisa.
CGC/CPF: 80257355000108. Endereço: AV GAL CARLOS CAVALCANTI, 4748 - UVARANAS, Ponta Grossa, PR, BRASIL(BR), 84030-900, Brasileira

(72) Inventor: CARLOS GUILHERME MURR; LUCAS LION KOZLINSKEI; SANDRA REGINA MASETTO ANTUNES; EDER CARLOS FERREIRA DE SOUZA; CHRISTIANE P F BORGES; MARIA ELENA PAYRET ARRUA; ANDRE VITOR C DE ANDRADE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 11/06/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 16/09/2025

Assinado digitalmente por:
Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, PRODUTO ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, E USO DO PRODUTO ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

01. A presente invenção trata-se de um processo de obtenção de espuma vítreia aditivada com óxido de ferro, e de produto espuma vítreia aditivada com óxido de ferro aplicável na degradação de poluentes emergentes, por processos tipo Foto-Fenton.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

02. De forma geral, os processos tipo Foto-Fenton, fotocatálise heterogênea, usam compostos com ferro impregnado em suportes mesoporosos para degradar poluentes emergentes (fármacos, pesticidas, corantes etc).

03. Dias e colaboradores, utilizaram resíduos tratados de lodo contendo ferro na degradação do corante reativo Preto 5. Foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de 250 W e obtiveram eficiência próxima a 100% na fotodegradação. As condições utilizadas neste trabalho foram 11 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, pH 3,0 e 60 minutos de reação (DIAS, F. F. et al. Applied Catalysis B: Environmental, v. 186, n. 5. pp. 136-142, 2016).

04. Le e colaboradores, utilizaram uma mistura de hematita e magnetita disperso em carvão ativado granular na degradação de alaranjado de metila (25-500 mg L⁻¹) em processos tipo Fenton heterogêneo. Os autores obtiveram degradação de cerca de 95% do corante em 60 minutos de reação em pH 3,0, 5 g L⁻¹ de catalisador e 8 ppm de peróxido de hidrogênio (LE, S. T. T. et al. Bulletin of Materials Science, v. 38, n. 4, pp. 1039-1042, 2015).

05. Silva e colaboradores, empregaram composto a base de nióbio e hematita, ($Fe_{2-x}Nb_xO_3$) na degradação do azul de metileno em processos tipo Fenton heterogêneo e obtiveram eficiência máxima de 70%. Neste trabalho a concentração de corante foi de 50 mg L⁻¹ à pH 6, com 10 mg do catalisador sólido dopado e 0,3 mol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (SILVA, A. C. et al. Applied Catalysis A: General, v. 357, n. 1, p. 79–84, 2009.)

06. Sum e colaboradores, reportaram o uso de nanocompósitos de ferro suportado em argila pilarizada. Obtiveram mineralização total do corante azo AB1 em processos tipo Fenton heterogêneo utilizando 5,6 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, lâmpada UVC de 8 W em pH 3,0 (SUM, O. S. N. et al. Chemical Engineering Science, v. 59, n. 22, p. 5269–5275, 2004.).

07. Liu e colaboradores, utilizaram hematita ancorada em óxido de grafeno na degradação do corante azul de metileno em processos tipo Fenton heterogêneo usando 100 mg do catalisador, 1,10 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e empregando lâmpada de mercúrio de 100 W. Foi obtida uma eficiência de degradação, da ligação azo, próxima a 100% (LIU, Y. et al. Applied Catalysis B: Environmental, v. 206, s/n, p. 642–652, 2017).

08. Souza e colaboradores, aplicaram ferro (II) imobilizado em matriz de alginato na degradação de corantes têxteis em processos tipo foto-Fenton heterogêneo e obtiveram de 70 a 80% de degradação em 45 min. em pH 3 utilizando 1 g do catalisador e peróxido de hidrogênio na concentração de 100 mg L⁻¹ (SOUZA, K.V. et al. Química Nova, v. 31, n.5, pp. 1145-1149, 2008).

09. Valcárcel e colaboradores, utilizaram um suporte mesoporoso de sílica (SBA-15) impregnado com hematita na degradação de solução contendo fármacos (1,14 a 40,9 ng L⁻¹), em pH 3,0, catalisador suspenso na concentração de 0,6 g L⁻¹, H₂O₂ e radiação UV-Vis. Os autores relataram remoção eficiente desses fármacos em solução aquosa (VALCÁRCEL, Y. et al. Environment International, v. 41, s/n, p. 35–43, 2012).

10. A eficiência da degradação de poluentes emergentes por fotocatálise, empregando catalisadores heterogêneos suportados, é dependente de vários fatores, sendo um deles a interação entre o suporte e o óxido catalisador. A fraca força de interação entre ambos pode resultar em desprendimento do catalisador de seu suporte, sendo necessária a retirada do óxido do efluente, levando a um aumento dos custos no processo. Se há perda de catalisador, há perda de eficiência do material para reuso.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

11. A inovação proposta neste pedido de patente é o processamento de produtos com propriedades de degradação de poluentes emergentes por processo tipo Foto-Fenton utilizando óxido de silício (rejeitos de vidro) aditivado com óxido de ferro, de forma a obter um produto leve e poroso que funcione como photocatalisador heterogêneo, que não libere, por lixiviação, íons ferro no meio a ser aplicado. Os produtos obtidos por este processo são resistentes a variações físicas e químicas do meio, como por exemplo, pH, temperatura, entre outros, devido a incorporação do óxido de ferro na rede de silicatos, ao invés de, apenas adsorvê-lo em um suporte. Além disso, a espuma vítreia aditivada com óxido de ferro obtida é de fácil manipulação, pois trata-se de um bloco leve e resistente ao manuseio. O material foi preparado, por exemplo, com rejeitos de vidro de para-brisa, um rejeito que, por não ser reaproveitável, pode ser obtido a baixo custo. No processamento utilizam-se também minérios brutos, como hematita e calcário dolomítico, utilizado como agente espumante. A utilização destas matérias primas, ao invés de reagentes químicos P.A. diminui os custos do produto final. Quanto às características físico-químicas, a espuma vítreia aditivada com óxido de ferro obtida apresenta micro e macroporos, o que conduz a uma elevada área de contato com o efluente a ser tratado, reduzindo o tempo necessário para tratamento do efluente.

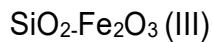
12. A presente invenção trata-se de um processo de obtenção de espuma vítreia aditivada com óxido de ferro, e de produto espuma vítreia aditivada com óxido de ferro aplicável na degradação de poluentes emergentes, por processos tipo Foto-Fenton.

13. Os materiais produzidos apresentam elevada porosidade e é composto por redes de silicatos contendo íons ferro como aditivo, pode ser utilizado na remoção de compostos químicos, tais como poluentes emergentes, corantes, fármacos e hormônios, por processos oxidativos avançados, tais como Fenton, Foto-fenton, fotocatálise heterogênea.

14. O processamento das espumas vítreas aditivadas com óxido de ferro consiste das seguintes etapas: (A) cominuição do vidro de para-brisa, fonte de óxido de silício, em moinho e seleção de granulometria 200 mesh (menor que 75 μm); (B) produção de pó homogêneo constituído de óxido de silício, óxido de ferro e

carbonato de cálcio, onde as matérias-primas (vidro, hematita e calcário dolomítico respectivamente) foram previamente peneirados à 200 mesh, misturadas e homogeneizadas a seco; (C) adição de 10 % em massa de água ao pó; (D) conformação da massa úmida por prensagem uniaxial no intervalo de 30 MPa a 60 MPa utilizando prensa hidráulica; (E) retirada do bloco à verde do molde e queima dos blocos em um forno tipo mufla com atmosfera de ar estática no intervalo de temperatura entre 700 °C a 850 °C por 60 a 180 minutos, com taxa de aquecimento preferenciais de 5 a 20 °C min⁻¹.

15. Os compostos da presente invenção são representados, principalmente, pelas seguintes fórmulas moleculares:



16. O produto da presente invenção pode ou não conter outros elementos químicos como impurezas.

17. O produto da presente invenção é um material poroso e de densidade aparente menor que 1 Kg m⁻³.

18. A presente invenção pode ainda ser obtida utilizando as seguintes condições: (1) qualquer outra fonte de óxido de ferro, não ficando limitado à utilização apenas da hematita, de modo a abranger qualquer outra fonte do elemento ferro, tais como, sua forma metálica, óxidos, nitratos, cloretos, carbonatos, sulfatos e ligada a qualquer outro ânion; (2) qualquer concentração de óxido de ferro, podendo ou não estar completamente solubilizada na fase vítreia, estando preferencialmente nas concentrações entre 1 e 10% massa/massa em relação ao vidro; (3) outras fontes de óxido de silício, não ficando limitado a utilização de vidro de para-brisas de automóveis; (4) outras concentrações de óxido de silício; (5) outros agentes espumantes, produtores de gás, não ficando limitado a utilização de

calcário dolomítico; (6) outras concentrações de calcário dolomítico, agente espumante, sendo uso preferencial entre 1 à 10% em massa; (7) outros agentes aglomerantes, não ficando limitado à água; (8) outras temperaturas de calcinação, não ficando limitado a 760°C, sendo que o material possui características físicas e químicas semelhantes entre 700°C a 850°C; (9) outras fórmulas moleculares além das apresentadas (I, II e III) decorrentes da variação de um dos componentes minoritários da fórmula; (10) prensagem da massa à verde com valores diferentes de 52,9 MPa, ou até a não-compactação com prensas; (11) utilização de outros métodos de conformação do produto, por exemplo, extrusão por via úmida em extrusora (maromba).

Exemplo I - Processamento do produto contendo óxido de ferro solubilizada em fase vítreia.

19. Para 10 gramas de massa inicial, foram misturados 89% em massa do vidro de para-brisa (8,9 g), fonte de dióxido de silício, 1% em massa de hematita (0,10 g), fonte de óxido de ferro e 10% em massa de calcário dolomítico, agente espumante (1,0 g). Todas as matérias-primas foram previamente cominuídas até que o pó tivesse tamanho suficiente para ultrapassar a peneira com malha de abertura 75 micrômetros. Após misturado, homogeneizou-se a mistura sólida e adicionou-se 10% em massa de água. Em seguida, conformou-se a massa úmida por prensagem uniaxial à 52,9 MPa utilizando prensa hidráulica. Após prensado, o bloco foi retirado da forma e levado a um forno mufla marca Jung modelo 0912, sendo submetido à uma temperatura de 730°C por 60-180 minutos, com taxa de aquecimento de 5-20°C min⁻¹, em atmosfera de ar estático.

20. A Figura 1 (Produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia) mostra uma fotografia do bloco vítreo obtido a partir do processamento detalhado no exemplo I de processamento do produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia.

21. Com referência à Figura 1 é possível observar o produto obtido a partir do processamento detalhado no exemplo 1, no processamento do produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia.

22. A Figura 2 (Difratograma de raios X do produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia.) mostra o difratograma de raios X do material obtido a partir do processamento detalhado no exemplo I de processamento do produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia.

23. Com referência a Figura 2 é possível observar que o material obtido pelo processamento descrito no Exemplo I não possui fases secundárias de óxido de ferro. O produto formado é eficaz na degradação de poluente emergente a partir do procedimento detalhado no Exemplo III.

Exemplo II - Processamento de produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária.

24. Para 10 gramas de massa inicial, foram misturados 85% em massa do vidro de para-brisa (8,5 g), fonte de dióxido de silício, 5% em massa de hematita (0,5 g), fonte de óxido de ferro e 10 % em massa de calcário dolomítico, agente espumante (1,00 g). Todas as matérias-primas foram previamente cominuídas até que o pó tivesse tamanho o suficiente para ultrapassar a peneira com malha de abertura 75 micrômetros. Após misturado, homogeneizou-se a mistura sólida e adicionou-se 10% em massa de água. Em seguida, conformou-se a massa úmida em forma sólida de aço contendo 4 paredes e fundo e prensou-se uniaxialmente à 52,9 MPa utilizando prensa hidráulica. Após prensado, o bloco foi retirado da forma e levado a um forno mufla marca Jung modelo 0912, sendo submetido à uma temperatura de 760°C por 120 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

25. A Figura 3 (Produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária) mostra uma fotografia do bloco vítreo, obtida através de microscopia ótica, obtido a partir do processamento detalhado no exemplo II de processamento do produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária.

26. Com referência à Figura 3 é possível observar o produto obtido a partir do processamento detalhado no processamento do produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária.

27. A Figura 4 (Difratograma de raios X do produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária.) mostra o difratograma de raios X do material obtido a partir do processamento detalhado no exemplo II de processamento do produto contendo óxido de ferro precipitado como fases secundária.

28. Com referência a Figura 4 é possível observar que o material obtido pelo processamento descrito no Exemplo II possui fases secundárias de óxido de ferro, que precipitaram quando a rede de silicatos ficou saturada. O produto formado é eficaz na degradação de poluente emergente a partir do procedimento detalhado no Exemplo IV.

Exemplo III - Utilização do produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia para a degradação de poluentes emergentes através de processos oxidativos avançados.

29. A espuma vítreia incorporada com 1% de óxido de ferro é adicionada a um béquer contendo solução do corante Amarelo Crepúsculo à 60 mg L⁻¹ e peróxido de hidrogênio nas concentrações de 2,32 mmol L⁻¹ e 6,96 mmol L⁻¹. O pH da solução foi ajustado com ácido sulfúrico P.A. Os ensaios de degradação foram conduzidos em reator fechado, constituído de fonte luminosa de 250W, com bulbo protetor UVB-UVC, emitindo radiação eletromagnética na região UVA-Visível. O tempo de degradação sob irradiação foi fixado em 30 minutos.

30. A Figura 5 (Resultados da degradação obtidos com o produto espuma vítreia incorporada com 1% de óxido de ferro.) apresenta os resultados da degradação obtidos por espectrofotometria de absorção UV-Vis na região de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm, utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50.

31. Com referência à Figura 5 é possível observar a efetiva diminuição das bandas compreendidas entre 200 nm a 800 nm, comprovando a degradação do poluente e de seus subprodutos. A partir do valor de absorbância em 482,0 nm, calculou-se a porcentagem de degradação do corante. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de porcentagem de degradação utilizando produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítreia para a degradação de poluentes emergentes através de processos oxidativos avançados. O resultado de degradação é a média aritmética de ensaios realizados em triplicata, e desvio padrão.

Ensaio	pH	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	Degradação (%)
1	3,0	2,32	99,06 ± 0,67
2	3,0	6,96	99,85 ± 0,48
3	7,0	2,32	93,99 ± 1,34
4	7,0	6,96	98,87 ± 0,98

Exemplo IV - Utilização do produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária para a degradação de poluentes emergentes através de processos oxidativos avançados.

32. A espuma vítreia incorporada com 5% de óxido de ferro é adicionada a um cêpe béquer contendo solução do corante Amarelo Crepúsculo à 60 mg L⁻¹ e peróxido de hidrogênio em concentrações variáveis, 1,74 mmol L⁻¹, 3,45 mmol L⁻¹ e 5,22 mmol L⁻¹. O pH da solução foi ajustado com ácido sulfúrico P.A. Os ensaios de degradação foram conduzidos em reator fechado constituído de fonte luminosa de 250W, com bulbo protetor UVB-UVC, emitindo radiação eletromagnética na região UVA-Visível. O tempo reacional sob irradiação foi compreendido entre 15 minutos e 60 minutos, e o pH fixo em 3,0.

33. A Figura 6 (Resultados da degradação obtidos com o produto espuma vítreia incorporada com 5% de óxido de ferro.) apresenta os resultados da degradação obtidos por espectrofotometria de absorção UV-Vis na região de

comprimento de onda de 200 nm a 800 nm, utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50.

34. Com referência a Figura 6 é possível observar a efetiva diminuição das bandas compreendidas entre 200 nm a 800 nm comprovando a degradação do poluente e de seus subprodutos. A partir do valor de absorbância em 482,0 nm, calculou-se a porcentagem de degradação do corante. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados de porcentagem de degradação utilizando produto contendo óxido de ferro precipitado como fase secundária para a degradação de poluentes emergentes através de processos oxidativos avançados. O resultado de degradação é a média aritmética de ensaios realizados em triplicata, e desvio padrão.

Ensaio	Tempo (min)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	Degradação (%)
1	15	3,45	99,91 ± 0,09
2	60	5,22	99,99 ± 0,01
3	30	1,74	99,95 ± 0,12
4	30	3,45	99,90 ± 0,05

35. O processo para obtenção da espuma vítreia descrito na presente invenção gera produtos foto-catalisadores de baixo custo aplicados a degradação de poluentes emergentes. Além das propriedades fotocatalíticas, o produto obtido apresenta propriedades mecânicas que facilitam o manuseio, transporte e lavagem em processos industriais e propriedades físico-químicas que permitem reaproveitamento do material e preservação da atividade foto-catalisadora. Essas características tornam o processo de preparação e o produto obtido, atrativos ao setor industrial gerador de efluentes.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO caracterizado pelo processamento das espumas vítreas aditivadas com óxido de ferro que consiste das seguintes etapas: cominuição do vidro de para-brisa, em moinho e seleção de granulometria; produção de pó homogêneo constituído de óxido de silício, óxido de ferro e carbonato de cálcio, onde as matérias-primas (vidro, hematita e calcário dolomítico, respectivamente) foram previamente peneiradas a 200 mesh, misturadas e homogeneizadas a seco; adição de 10% em massa de água ao pó; conformação da massa úmida por prensagem uniaxial com intervalo de 30 MPa e 60 MPa utilizando prensa hidráulica; retirada do bloco à verde do molde e queima dos blocos em forno tipo mufla com atmosfera estática de ar, no intervalo de temperatura entre 700°C a 850°C por 60 minutos a 180 minutos, com taxas de aquecimento preferenciais de 5°C min⁻¹ a 20°C min⁻¹.

2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo aditivo óxido de ferro, catalisador no processo Foto-Fenton, ser inserido na rede de silicatos do material durante processo de amolecimento do vidro.

3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, de acordo com as reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo aditivo óxido de ferro adicionado preferencialmente nas concentrações entre 1% e 10% massa/massa em relação ao óxido de silício, podendo ou não estar completamente solubilizado na rede de silicatos.

4. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, de acordo com as reivindicações 1 a 3, processo caracterizado por utilizar qualquer fonte de óxido de silício e óxido de ferro, podendo abranger rejeitos de quaisquer tipos de vidro, minérios contendo silício, minérios contendo ferro, ou quaisquer substâncias contendo ferro ou silício na composição.

5. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, de acordo com as reivindicações 1 a 4, processo caracterizado por utilizar quaisquer agentes espumantes além do calcário dolomítico.

6. PRODUTO ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO caracterizado por produto espuma vítreia aditivada com óxido de ferro, representados, principalmente, pelas seguintes fórmulas moleculares, $(Mg_{0,964}Fe_{0,036})(Ca_{0,94}Na_{0,06})(Si_2O_6)$, $Ca_2Mg_{0,7}Fe_{0,6}Si_{1,7}O_7$ e $SiO_2.Fe_2O_3$, podendo ou não

conter outros elementos químicos como impurezas, o produto da presente invenção é um material que apresenta micro e macroporos e densidade aparente menor que 1 kg m⁻³.

7. USO DO PRODUTO ESPUMA VÍTREA ADITIVADA COM ÓXIDO DE FERRO, caracterizado pelo uso do produto como espuma vítreia funcional na remoção de poluentes químicos, corantes alimentícios e fármacos, por processos oxidativos avançados.

FIGURA 1



FIGURA 2

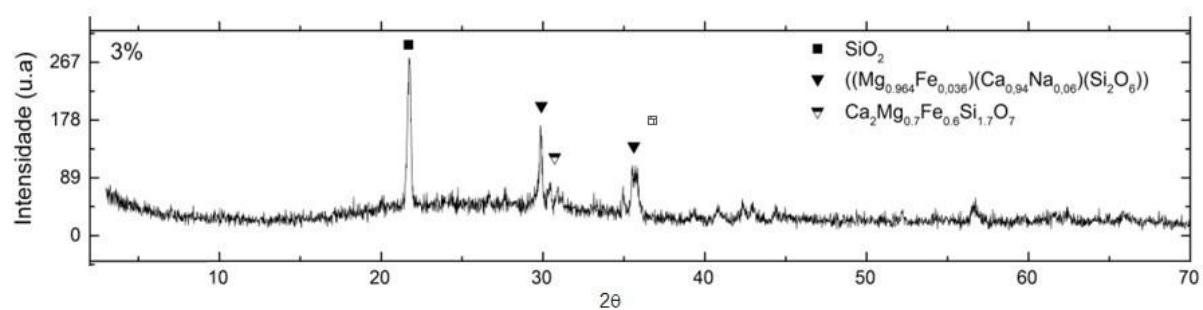


FIGURA 3

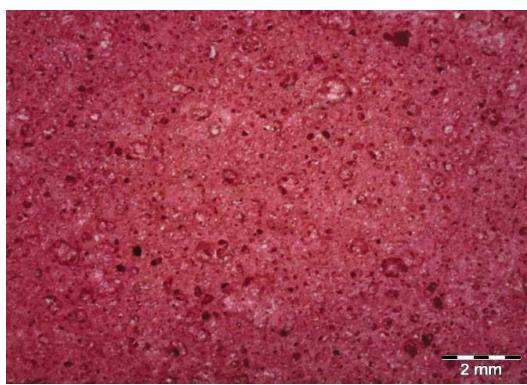


FIGURA 4

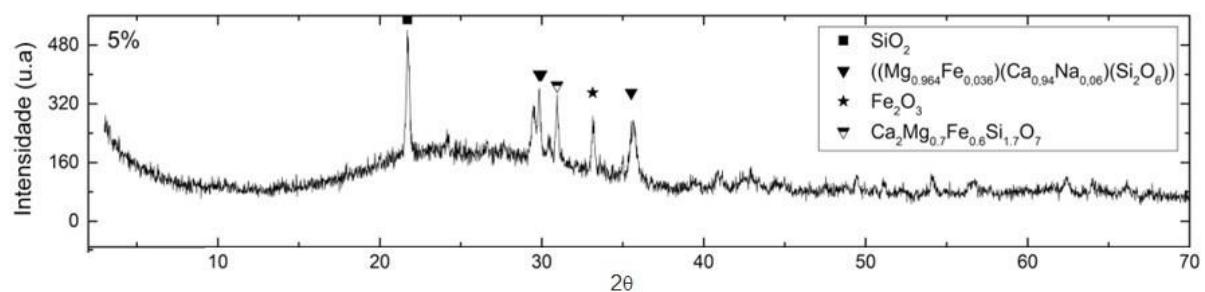


FIGURA 5

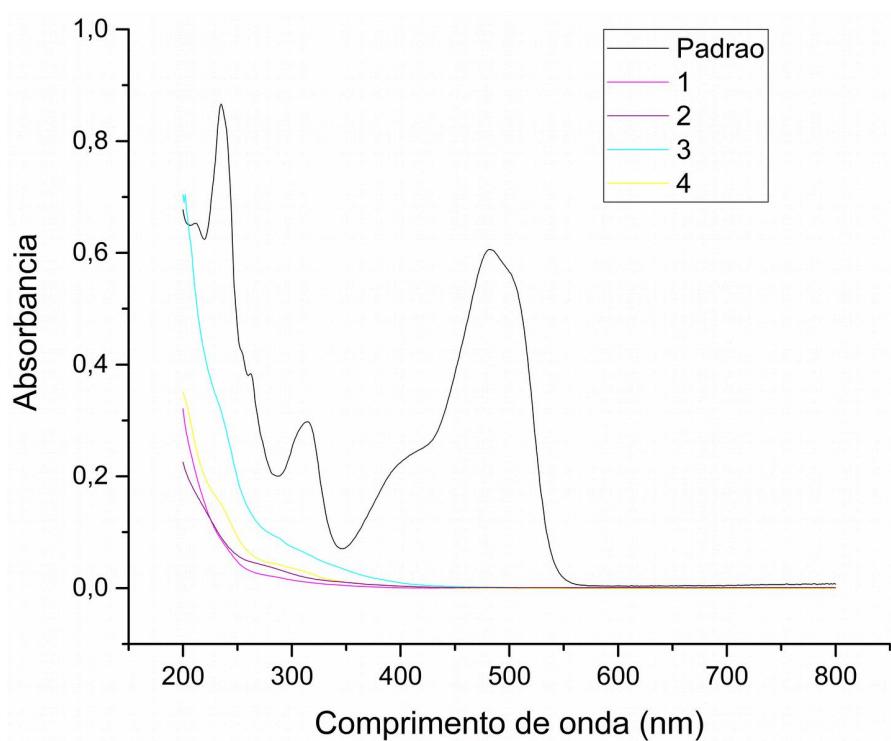


FIGURA 6

