



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 vítrea aditivada com óxido de ferro, e de produto espuma vítrea 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, fotocatalise 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_xO₃) 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 $5,6 \text{ mmol L}^{-1}$ 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, $1,10 \text{ mmol L}^{-1}$ 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 $40,9 \text{ ng L}^{-1}$), em pH 3,0, catalisador suspenso na concentração de $0,6 \text{ g L}^{-1}$, H_2O_2 e radiação UV-Vis. Os autores relataram remoção eficiente desses fármacos em solução aquosa (VALCÁRCCEL, Y. et al. Environment International, v. 41, s/n, p. 35–43, 2012).

10. A eficiência da degradação de poluentes emergentes por fotocatalise, 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 fotocatalisador 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 vítrea 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 vítrea 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.

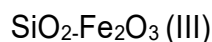
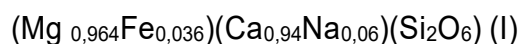
12. A presente invenção trata-se de um processo de obtenção de espuma vítrea aditivada com óxido de ferro, e de produto espuma vítrea aditivada com óxido de ferro aplicável na degradação de poluentes emergentes, por processos tipo Foto-Fenton.

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, fotocatalise 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 vítrea, 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 vítrea.

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 vítrea) 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 vítrea.

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 vítrea.

22. A Figura 2 (Difratograma de raios X do produto contendo óxido de ferro solubilizado em fase vítrea.) 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 vítrea.

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 fase 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 vítrea para a degradação de poluentes emergentes através de processos oxidativos avançados.

29. A espuma vítrea 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 $2,32 \text{ mmol L}^{-1}$ e $6,96 \text{ mmol L}^{-1}$. 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 vítrea 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 vítrea 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 vítrea incorporada com 5% de óxido de ferro é adicionada a um copo 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 vítrea 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 vítrea 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 vítrea aditivada com óxido de ferro, representados, principalmente, pelas seguintes fórmulas moleculares, $(\text{Mg}_{0,964}\text{Fe}_{0,036})(\text{Ca}_{0,94}\text{Na}_{0,06})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,6}\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ e $\text{SiO}_2.\text{Fe}_2\text{O}_3$, 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 vítrea funcional na remoção de poluentes químicos, corantes alimentícios e fármacos, por processos oxidativos avançados.

FIGURA 1



FIGURA 2

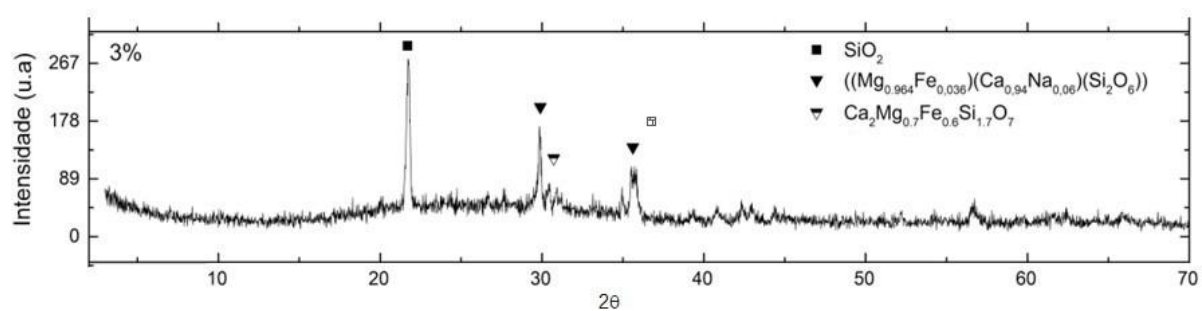


FIGURA 3

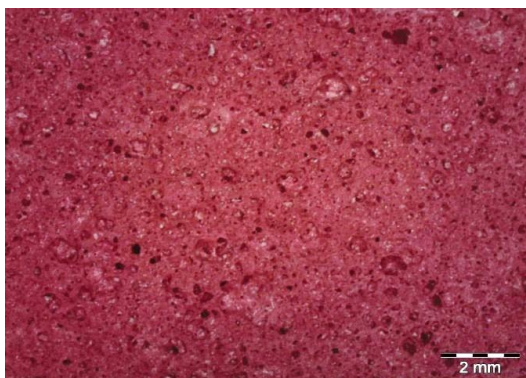


FIGURA 4

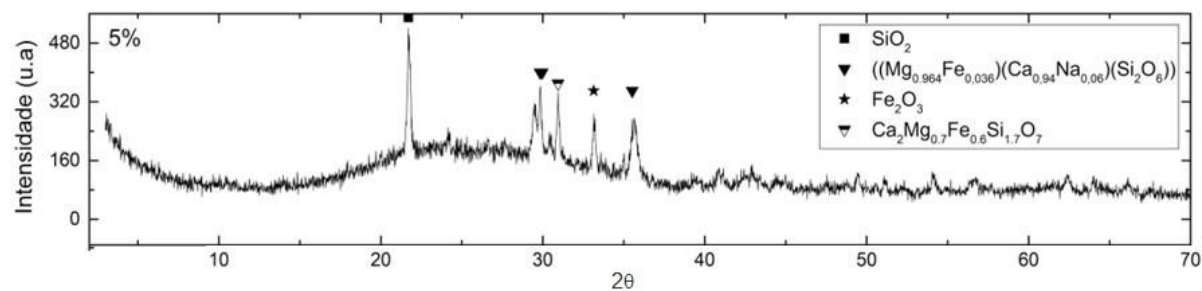


FIGURA 5

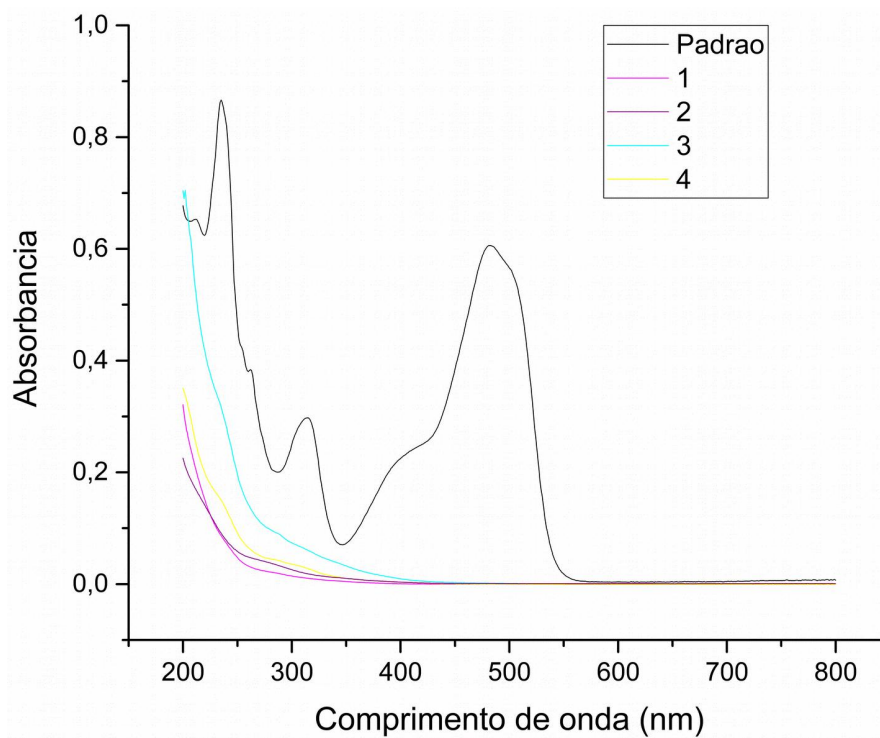


FIGURA 6

