



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

CARTA PATENTE Nº PI 0901585-0

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: PI 0901585-0

(22) Data do Depósito: 29/04/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 04/01/2011

(51) Classificação Internacional: B01J 20/22; C09K 3/32

(54) Título: MATERIAL SORVENTE PARA PETRÓLEO, DERIVADOS, ÓLEOS VEGETAIS OU MINERAIS COMPOSTO À BASE DE PELO DE CACHORRO

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua Dr. Faivre, 405, 1º andar, Centro, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80060-140

(72) Inventor: THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN; LARISSA PEROTTA; KESTUR GUNDAPPA SATYANARAYANA; LUCAS PEREIRA DOS SANTOS

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 29/04/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 03/07/2018

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

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





MATERIAL SORVENTE PARA PETRÓLEO, DERIVADOS, ÓLEOS VEGETAIS OU MINERAIS COMPOSTO À BASE DE PELO DE CACHORRO

Campo da Invenção

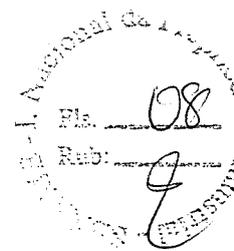
A presente patente de invenção refere-se a um novo material sorvente à base de pelo de cachorro, preferencialmente Poodle que pode ser usado em seu estado natural ou produzido em forma de manta, filtro, almofada ou barreiras de alta eficiência e baixo custo para o combate aos derramamentos no setor de petróleo ou para limpeza de águas contaminadas com óleos de origem vegetal, animal ou mineral através do uso de colunas de adsorção.

Histórico da Invenção

Na indústria do petróleo a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. As indústrias petrolíferas geram de 2.000 a até 40.000 m³ de efluentes oleosos em plataformas *offshore* por dia e dentre os compostos presentes no óleo, os orgânicos aromáticos merecem um cuidado especial, como é o caso do BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), que são extremamente tóxicos e potencialmente cancerígenos, podendo assim causar um grande dano à flora e à fauna aquáticas. Este fato se agrava devido à relativa alta solubilidade destes compostos em água (100mg/l para o etilbenzeno e 700mg/l para o benzeno), ratificando assim o elevado potencial de danos ao meio ambiente.

Mais de 70% das indústrias apresentam etapas de produção onde água contaminada com pequenas quantidades de óleo é produzida e deve ser tratada, conforme legislação nacional. A presença de pequenas quantidades de óleos em águas pode afetar a aeração e a iluminação natural de cursos d'água, produzindo efeitos nocivos à fauna e à flora.

Diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objetos de estudo para a remoção de contaminantes orgânicos. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua utilização em escala industrial tais como: alta capacidade de sorção (medida em



gramas(g) de óleo/g sorvente), boa fluabilidade em água, alta hidrofobicidade (seletividade pelo óleo), abundância e baixo custo. Diferentes tipos de sorventes disponíveis para a remediação de derramamentos de óleo abrangem minerais inorgânicos, sintéticos orgânicos e produtos vegetais orgânicos. Os materiais sorventes podem estar disponíveis na forma de particulados secos ou empacotados em forma de barreiras, travesseiros, mantas e almofadas. O uso de cada formato disponível para estes mesmos sorventes varia conforme a situação do derramamento.

Estado da Técnica

Os sorventes comerciais de melhor desempenho utilizados na mitigação de derramamento de óleos em águas são os polímeros sintéticos à base de poliuretano (PU), polipropileno (PP) ou poliamidas (PA). No entanto, esses materiais não são biodegradáveis, tem alto custo, não vem de fonte renovável e a incineração de poliuretano é inadequada devido à formação de cianetos tóxicos durante a queima.

Sorventes vegetais usados na mitigação de derramamento de óleos em águas em geral absorvem muita água. Atualmente, os melhores sorventes vegetais comerciais são à base de turfas e celulose.

Colunas de adsorção podem ser usadas para a purificação de águas contaminadas com pequenas quantidades de óleo de origem animal, vegetal ou mineral. Os óleos e graxas podem estar presentes na água oleosa em duas formas distintas: livres ou emulsionados. Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver o contaminante. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de "Breakthrough" ou curva de ruptura, a qual apresenta, a partir de determinado tempo, um aumento crescente na concentração de saída da mistura a ser purificada, até que se atinge o mesmo nível de entrada, o que comprova a inatividade da coluna.

Vários sistemas comerciais vêm sendo desenvolvidos para o controle desses derramamentos, incluindo o uso de sorventes. A patente US5453191 publicada em 1995 trata de um dispositivo para a contenção e absorção de



5 óleos provenientes de derramamentos. A patente US5453191 publicada também em 1995 trata de métodos para a disposição de óleos provenientes de derramamentos através do uso de turfa. As patentes WO20053851A, WO200053851-A1, US6146529-A, AU200040066-A tratam de um dispositivo para absorção de óleo flutuante em água e utiliza cabelo humano como material sorvente. A patente DE4342862-A1 trata de agentes de absorção para derramamentos de óleo compostos de plantas do gênero Asdepia. A patente DE19954643-A1 trata de sistemas para remoção de óleos e gorduras de águas através do uso de um dispositivo que contém microorganismos imobilizados que digerem o óleo absorvido. Sorventes à base de paina para petróleo e derivados (BR2005PI4096 publicada em 2007) ainda não é usada comercialmente .

Descrição Resumida da Invenção

15 A presente invenção tem como objetivo apresentar uma composição à base de pelo de cachorro, preferencialmente da raça Poodle, com capacidade de sorção comparável aos materiais sintéticos, com a grande vantagem de poder ser utilizado em reaproveitamento energético sem a preocupação com a liberação de gases tóxicos se o material for incinerado. A composição à base de pelo de cachorro é de fonte renovável, biodegradável, possui baixa sorção de água e alta seletividade pelos óleos, bem como o mais baixo custo em relação aos demais sorventes sintéticos ou vegetais (turfas e, 20 celulose) eficientes atualmente comercializados. O pelo de cachorro é obtido de resíduos de tosa de cachorros, material que possui propriedades de um bom sorvente para óleos e graxas de origem animal, vegetal ou mineral. A utilização de uma mistura de pelos de cachorros que são submetidos à tosa de 25 diferentes raças é possível embora o exemplo dado a seguir trata do uso de pelo de Poodle de cor branca.

Citação das figuras

30 A figura em anexo servirão para proporcionar um melhor entendimento dos objetivos e processo da presente invenção.



A Figura 1 representa um esquema experimental da coluna de adsorção.

Descrição detalhada da invenção

5 A composição à base de pelo de cachorro pode ser aplicada como sorvente durante um combate ao derramamento de petróleo e derivados, de óleos minerais, animais ou vegetais diversos tanto em terra como em corpos hídricos nas seguintes formas: livre, mantas, barreiras tubulares e como recheio de colunas de adsorção.

10 A fibra na forma livre, sem passar por qualquer processo que possa modificar a sua estrutura, pode ser usada apenas na aplicação direta sobre o local impactado. Esta ação é mais recomendada em derrames terrestres e em corpos hídricos isentos de correnteza e em ambientes isento de ventos. Para as demais situações, recomenda-se a aplicação do pelo de cachorro em formas de mantas ou empacotado. No caso de águas contendo pequenas
15 quantidades de óleos de origem animal, vegetal ou mineral é preferível utilizar colunas contendo o pelo de cachorro como recheio.

Testes de sorção foram realizados em água destilada para simular um corpo hídrico de água doce e em água marinha artificialmente preparada segundo a norma ASTM D1141 -90. Testes de Flutuabilidade foram realizados
20 seguindo o trabalho de RIBEIRO et al. (2000) que consiste em duas fases: (i) Teste estático onde 2 g de amostra é imerso em uma coluna de água de 80 mm durante 15 minutos, onde a porção flutuante é recolhida e calculada em relação à porção total; (ii) Teste dinâmico onde 2 g da amostra é exposto sob agitação durante 10 minutos e a porção flutuante é recolhida e calculada
25 similarmente à primeira fase. Ou seja, a Flutuabilidade (F%) é expressa em percentual de quantidade de material que permaneceu na superfície (mf) do líquido em relação à quantidade total, ou seja, inicial do material (m_0), seguindo a equação: $F(\%) = (mf/m_0) \times 100$

Hidrofobicidade das fibras

30 Com o intuito de averiguar a aplicabilidade do pelo de cachorro como sorvente para derramamentos em água, testes de hidrofobicidade foram



realizados de acordo com RIBEIRO et al. (2003), a qual expõe 1 g de fibra seco sob agitação durante 3 minutos em um mistura heterogênea de água e hexano, seguido de repouso por 5 minutos. A equação: $H(\%) = (m_h/m_0) \times 100$ correlaciona à proporção de material transferido para a fase orgânica (mh), em relação à massa inicial (m_0) do material, como grau de hidrofobicidade (H%).

Determinação do teor de água sorvido no pelo de cachorro por destilação

Um bom sorvente deve ser seletivo para óleos, graxas e hidrocarbonetos e absorver o mínimo de água quando seu uso é feito em meio aquoso. A determinação do teor de água pela norma ASTM D95-83 foi realizado no material contendo óleo e consiste na destilação desse material (após ser usada em testes de sorção) com a mistura de arraste tolueno/xileno na proporção de 1:4. A quantidade de água presente na amostra é arrastada pelo vapor gerado a partir da mistura de solventes aquecidos e é retida por um coletor (Dean Stark).

Após isso, o material evaporado condensado, escoar no coletor onde a água (mais densa) fica retida na parte inferior enquanto que a mistura de arraste (menos densa) é depositada na parte superior do coletor. O excedente da mistura de arraste condensado retorna ao balão de destilação e a água coletada se separa da mistura de arraste (fase orgânica), formando uma interface de separação (menisco) possibilitando a quantificação do teor de água da amostra. A quantificação de água em gramas foi obtido através da leitura na escala do coletor, pois a sua densidade é aproximadamente 1 g/cm^3 . O teor de água também foi quantificada em relação à massa seca do material.

A quantidade necessária de amostra a ser destilada deve ser o suficiente para acumular pelo menos 0,1 ml no coletor e a quantidade de solvente de arraste deve ser de no mínimo 100 ml. O tempo requerido pela norma é o tempo em que não ocorre a variação no volume de água coletada dentro do intervalo de 5 minutos.

Determinação da densidade do material

A densidade do pelo de cachorro foi estimada pelo método de gradientes de densidades (NBR 11931), que consiste na imersão de uma porção da



amostra em um becker contendo uma mistura de solventes miscíveis de densidades diferentes. O volume de cada solvente colocado é medido e ajustado até que a massa do material permaneça flutuando no centro da massa líquida (densidade do material se iguala à da massa líquida). Então, com os volumes conhecidos e a partir das densidades dos solventes, calcula-se a densidade do material.

Determinação das condições de ensaio de sorção

Este conjunto de testes foi subdividido em três sistemas: Sistema seco, sistema estático e sistema dinâmico. Para o sistema seco, foram utilizados 0,2g de pelo de cachorro, na qual foram postas em contato com 50 ml de óleo a 20°C durante os tempos de 5, 20, 40 e 1440 minutos. Os materiais foram então retirados por um coletor de nylon, drenados durante 5 minutos e pesados em uma balança eletrônica analítica. Experimentos de sorção foram realizados para cada uma das fibras vegetais com três repetições (triplicata). A sorção foi expressa em forma de quantidade de óleo sorvido por massa seca do material (S_0) sorvente como mostra a equação: $S = (S_t - S_0)/S_0$, onde S_t é a massa total das amostras sorvidas. Assim, a sorção é dada em unidades de g de óleo/g de sorvente seco. Esta técnica, embora simples, dá resultados confiáveis, com baixo desvio padrão nas medidas.

Os dados de sorção do sistema seco foram comparados aos do sistema estático para a estimativa do teor de água sorvido no material sorvente, através da determinação do teor de água por destilação.

Os testes em sistema estático seguiram a mesma metodologia em relação ao sistema seco, utilizando 80 mL de água destilada com 20 mL de petróleo, seguido da adição das amostras de fibras nos tempos de 5, 20, 40, 60 e em 1440 min (24h). A escolha da quantidade de óleo foi feita de forma a garantir a presença de óleo remanescente no becker após a completa sorção em todos os testes. Os testes de sorção do sistema estático foram realizados para se ter uma idéia do comportamento do material em corpos hídricos isentos de correntezas, portanto a água tem pouco contato com o material sorvente. Para simular o comportamento do sorvente em corpos hídricos dotados de



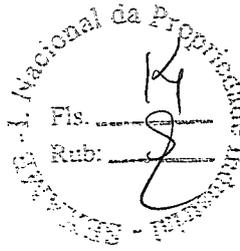
correntezas, testes em sistema agitado (terceira etapa) foram realizados, onde foi usado a mesma metodologia do sistema estático, porém, com a agitação através de um agitador magnético isotérmico.

Os resultados obtidos para a sorção de petróleo em sistema seco ou em presença de água (doce ou marinha) com o pelo de Poodle branco são melhores do que os obtidos com turfas comerciais que ficam na faixa entre 12-20 g óleo/g turfa. Os testes de sorção foram realizados com o óleo bruto 27,1 °API com a densidade de 0,887 g/cm³ e com a viscosidade de 33,95 cP à 20°C. A flutuosidade do pelo de Poodle branco é de 91% em água doce e de 91,4% em água marinha artificial. A hidrofobicidade e densidade deste material é de 91% e 0,89 g/mL respectivamente. Os testes de sorção em 1h nos sistemas seco, estático e dinâmico para o pelo de Poodle branco foram respectivamente de 25,4 g óleo/pelo, 22,5 g óleo/pelo e 34,6 g óleo/pelo com sorção de água nos sistemas aquosos de 7,3%.

Sistema de adsorção

Uma coluna de adsorção em leito fixo em escala laboratorial foi construída a fim de testar a capacidade de purificação de águas oleosas por três recheios distintos: espuma de PU rígida moída, a fibra da paina e o pelo de cachorro da raça Poodle. As colunas utilizadas para testar as espumas de PU moídas tinham diâmetro de 3,0cm e foram preenchidas com o recheio até se formar um leito de 22,0cm de comprimento. Para melhor uniformizar o empacotamento, uma bomba de vácuo foi conectada à extremidade inferior do sistema de modo a compactar levemente as espumas. O tempo de operação da bomba foi da ordem de 5 a 10 segundos. No caso da fibra da paina e do pelo de cachorro, um diâmetro maior foi empregado (5cm), devido ao fato de esses materiais serem menos densos e compactos que as espumas, formando um leito mais poroso. O uso de pequenas quantidades de pérolas de vidro juntamente com a paina no leito facilitou a homogeneidade do processo.

Curvas de *breakthrough* foram levantadas para os materiais para purificação de água contaminada com tolueno, óleo vegetal ou de motor durante um período de 120 minutos, com amostras da corrente de saída



retiradas a cada 5 minutos. Essas amostras foram analisadas através da espectroscopia de ultravioleta e, com isso, foi possível determinar para cada caso os tempos de quebra e saturação e a eficiência de remoção do poluente pelo recheio. A A Figura 1 apresenta um esquema do experimento.

5 Um fluxo de 60ml/min foi empregado na coluna de espumas de PU e, a fim de se manter a mesma velocidade no interior do sistema, um fluxo de 150ml/min foi empregado para a paina e pra o pelo de Poodle branco. A Tabela 1 mostra características dos leitos formados com os recheios de espuma de poliuretano, paina e pelo de Poodle branco.

10 Todas as amostras foram analisadas através de UV-VIS, e a sua concentração foi determinada a partir de curvas-padrão de calibração relacionando a concentração da mistura com a intensidade da absorbância num determinado comprimento de onda. Para o tolueno os comprimentos de onda são 218-220nm e 260-270nm. Para o óleo de motor os comprimentos de onda são 178-180nm, 230nm e 278-280nm. Para o óleo de girassol os
15 comprimentos de onda são 210nm e 232 nm. Essas são as bandas que devem ser monitoradas para contaminante em água.

Características do leito formado por cada recheio

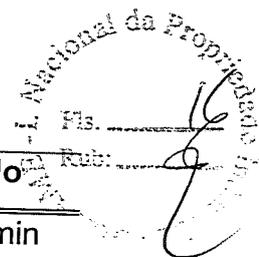
20 A Tabela 1 detalha as características de empacotamento de cada leito. A paina se destaca como o mais leve e, assim, o que representaria menor peso total de recheio considerando-se colunas de mesmo tamanho. Entretanto, como a porosidade desse leito composto por paina é maior do que a dos outros leitos, deve-se também considerar numa análise econômica o fato de tal recheio necessitar de equipamentos maiores devido ao grande número de
25 vazios no mesmo. Contudo, todos os recheios apresentaram características de porosidade e densidade industrialmente aceitáveis e recorrentes. É interessante destacar que os empacotamentos da paina com as pérolas de vidro e do pelo de cachorro se apresentaram mais práticos de se realizar do que a espuma de PU. Ainda, como o empacotamento do pelo não necessitou
30 nem de pérolas de vidro, pode-se dizer que esse é o material que mais facilmente se adapta à utilização como recheio.



Tabela 2 detalha os tempos de quebra e operação obtidos por cada recheio. Nota-se que o tempo de saturação de ambas as colunas contendo PU foi próximo, sendo a eficiência de remoção da espuma de maior granulometria (3500-1700 μ) maior do que a de menor granulometria (1700-850 μ). Pode-se inferir que essa maior eficiência se deve basicamente ao tipo de empacotamento de cada coluna: aquela de maior granulometria formou um leito menos denso e mais poroso, de empacotamento homogêneo. A espuma de menor granulometria, por sua vez, apresentou um leito denso e menos poroso, o que teoricamente permitiria maior contato do fluido com o adsorvente, promovendo maior adsorção. Entretanto, o empacotamento desse leito não se deu de forma uniforme, pois a utilização de uma bomba de vácuo não era possível, uma vez que com ela se promovia um empacotamento muito grande que levava ao entupimento do leito, e sem a utilização da bomba havia a formação de caminhos preferenciais de escoamento, o que prejudicou a adsorção pelas espumas.

Se compararmos as espumas com a paina e o pelo de cachorro, estes apresentaram maior regularidade de processo e melhores condições de operação, com curvas de quebra melhor descritas, maiores tempos de quebra e tempos de saturação próximos. Isso pode ser justificado pelo tipo e qualidade de empacotamentos possíveis no leito, uma vez que os três materiais apresentam hidrofobicidades próximas e que justificam a propensão a adsorver poluentes oleosos além de produtos químicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. As tabelas 3 a 5 mostram características de operação de colunas contendo paina ou pelo de Poodle branco para descontaminação de águas contendo tolueno, benzeno, óleo de motor usado e óleo de girassol usado. Para óleos leves como o girassol, o pelo de Poodle é mais eficiente em coluna de adsorção para a descontaminação de águas e possui boa capacidade de remoção de poluentes (benzeno, tolueno, óleo de girassol. Óleo de motor).

Tabela 2. características de operação da coluna com tolueno



	3500-1700 μ m	1700-850 μ m	Paina	Pelo
Tempo de quebra	15-20min	45-50min	55min	60min
Eficiência de remoção	Alta (93%)	Intermediária (60%)	Alta (98,6%)	Alta (98%)
Tempo de saturação	95min	100min	80min	85min

Tabela 3. Características de operação da coluna com água contendo tolueno (3,5g/L)

	3500-1700 μ m	1700-850 μ m	Paina	Pelo
Tempo de quebra	15-20min	45-50min	55min	60min
Eficiência de remoção	Alta (93%)	Intermediária (60%)	Alta (98,6%)	Alta (98%)
Tempo de saturação	95min	100min	80min	85min

Tabela 4. Características de operação da coluna com água contendo óleo de motor usado

	Tempo de quebra	Eficiência de remoção	Tempo de saturação
Paina 2,5g/l	70min	Alta (99%)	85min
Paina 3,5g/l	60min	Alta (99%)	80min
Paina 4,5g/l	50min	Alta (98%)	80min
Paina 5,5g/l	30min	Alta (97,5%)	65min
Pelo 2,5g/l	70min	Alta (97,7%)	80min
Pelo 3,5g/l	55min	Alta (97%)	75min
Pelo 4,5g/l	45min	Alta (96,6%)	70min
Pelo 5,5g/l	40min	Alta (96%)	65min

5 **Tabela 5. Características de operação da coluna com água contendo óleo de girassol usado**

	Tempo de quebra	Eficiência de remoção	Tempo de saturação
Paina 2,5g/l	70min	Alta (95%)	85min

Paina 3,5g/l	65min	Alta (95%)	80min
Paina 4,5g/l	50min	Alta (95%)	75min
Paina 5,5g/l	35min	Alta (94,5%)	65min
Pelo 2,5g/l	70min	Alta (97,7%)	90min
Pelo 3,5g/l	65min	Alta (97%)	85min
Pelo 4,5g/l	50min	Alta (96,6%)	75min
Pelo 5,5g/l	40min	Alta (96%)	70min



REIVINDICAÇÕES

1) Processo para a remoção de petróleo, derivados, óleos vegetais ou minerais **caracterizado pela** aplicação de pelo de cachorro, preferencialmente da raça Poodle, na forma livre e/ou na forma de manta recoberta de tecido sobre o local impactado por petróleo, óleos vegetais, minerais ou animais e hidrocarbonetos diversos inclusive o biodiesel.

2) Processo para a remoção de petróleo, derivados, óleos vegetais ou minerais, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** uso doméstico ou industrial de mantas, compostas à base de pelo de cachorro, recobertas por tecido na remoção de óleos vegetais, animais ou minerais, graxas, gorduras e hidrocarbonetos diversos inclusive o biodiesel.

3) Uso do material sorvente para petróleo, derivados, óleos vegetais ou minerais compostos à base de pelo de cachorro, conforme o processo pleiteado nas reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** uso doméstico ou industrial em terra ou em meio aquoso isento ou provido de baixa correnteza em ambientes isentos de ventos, na remoção de óleos em geral de pias, azulejos, bancadas e diversas unidades fabris e filtro de coifas.

4) Uso do material sorvente para petróleo, derivados, óleos vegetais ou minerais compostos à base de pelo de cachorro, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pela** forma de filtro capaz de remover BTEX e óleos de origem animal, vegetal ou mineral presentes na água em forma de emulsões ou em baixas concentrações.

5) Uso do material sorvente para petróleo, derivados, óleos vegetais ou minerais compostos à base de pelo de cachorro, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pela** aplicação na forma de barreiras de sorção tubular, composto à base de pelo de cachorro, recobertas por tecido.



Figura 1

