



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 102016015832-0

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:** BR 102016015832-0

**(22) Data do Depósito:** 07/07/2016

**(43) Data da Publicação Nacional:** 23/01/2018

**(51) Classificação Internacional:** C01B 33/22; C01D 13/00.

**(54) Título:** PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: RUA JOÃO NEGRÃO, 280 2º ANDAR, CURITIBA, PR, BRASIL(BR), 80010-200

**(72) Inventor:** FERNANDO WYPYCH; ROGER BORGES.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 07/07/2016, observadas as condições legais

**Expedida em:** 03/05/2022

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

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



## **PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS.**

### Campo da Invenção

[001] A tecnologia se aplica ao tratamento de resíduos de amianto crisotila, que após mistura com fosfato de potássio solúvel e pelo processo de moagem, obtêm-se materiais com características de fertilizante de liberação lenta multielementar.

### Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002] O objetivo principal da presente patente é apresentar uma nova metodologia para utilizar principalmente resíduos de amianto crisotila, transformando-o em fertilizante de liberação lenta, quando moído com hidrogenofosfato de potássio (Fertilizante solúvel). O Brasil é um dos maiores produtores, consumidores e exportadores de amianto do mundo, que é utilizado em telhas, caixas d'água, pastilhas e lonas para freios, entre outros. Como a maioria dos usos (cerca de 95%) se situa na fabricação de fibrocimento (cimento + fibras de amianto na proporção aproximada de 92% de cimento e 8% de amianto), é importante dar um destino correto a esses materiais após o seu uso. A legislação brasileira, através da resolução 348/2004 do Conama, artigo 3 e inciso IV cita que: Classe "D": são resíduos perigosos oriundos do processo de construção, tais como tintas, solventes, óleos e outros ou aqueles contaminados ou prejudiciais à saúde oriundos de demolições, reformas e reparos de clínicas radiológicas, instalações industriais e outros, bem como telhas e demais objetos e materiais que contenham amianto ou outros produtos nocivos à saúde". Baseado nessa premissa, resíduos de telhas ou outros artefatos contendo amianto precisam ser

descartados juntamente com resíduos perigosos em aterros especializados o que implica em custos elevados. O principal efeito da ação danosa do amianto no organismo humano se refere às fibras isoladas e essas não são destruídas pela ação de nenhum agente natural no solo, portanto metodologias ecológicas para que essas fibras sejam destruídas é bem vinda no cenário ambiental. Baseado neste contexto, na ausência de tratamentos não térmicos para destruir fibras de amianto, seja na forma de patentes ou artigos científicos e de acordo com a tendência mundial da reutilização de resíduos industriais, transformando-os em novos produtos de valor agregado, o objetivo da presente patente consiste na destruição das fibras do amianto na presença de fosfatos solúveis (caso investigado é a ação do  $K_2HPO_4$  - exemplo), por ação mecanoquímica (simples moagem em estado sólido) e obtenção de um material que apresenta ação como fertilizante de liberação lenta de P, K, Mg e Si.

#### Descrição da abordagem do problema técnico

[003] Nos experimentos que foram conduzidos utilizou-se amianto puro, porém esse material pode ser facilmente removido e isolado de artefatos contendo fibrocimento, por moagem e peneiramento. No presente caso, o amianto foi misturado com um fosfato solúvel ( $K_2HPO_4$ ) em proporções variáveis e a mistura foi moída em um moinho planetário de zircônia, por tempos variáveis. O produto resultante consiste de uma mistura de materiais amorfos ou ainda na estruvita potássica ( $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ ), tradicional fertilizante de liberação lenta de K, P e Mg. Os demais materiais não transformados em estruvita e utilizados em proporções não estequiométricas, sendo solúveis, disponibilizam os elementos constituintes de forma imediata às plantas. Além da destruição das

fibras do amianto o que elimina a periculosidade e toxicidade deste material, são obtidos materiais com possibilidade de controle do comportamento lento de liberação, podendo desta forma ser aplicados em culturas de ciclo vegetativo curto ou longo. Além disso, para facilitar o manejo, os materiais obtidos podem ser granulados pelos métodos tradicionais, obtendo-se materiais com dimensões e formatos desejados.

#### Descrição detalhada da Invenção

[004] A presente invenção descreve o uso de amianto crisotila ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) puro ou reutilizado de artefatos pós-uso contendo esse material, como matéria prima para a obtenção de fertilizantes de liberação lenta de K, P, Mg e Si. Os experimentos conduzidos que comprovam a eficácia do processo são descritos no exemplo abaixo:

[005] Exemplo: O equipamento utilizado na ativação mecanoquímica consiste de um moinho planetário Fritsch Pulverisette 2, contendo um vaso de zircônia de 10.5 cm de diâmetro, no qual foram adicionados os materiais (amianto crisotila e  $K_2HPO_4$ ) e o sistema foi fechado. Durante o fechamento, um pistilo pressiona a amostra e tritura a mistura por fricção a 70 rpm. As condições de moagem são reportadas na tabela 1, onde tempos de moagem de 6, 9 e 12 horas foram estudados e razões molares de amianto e  $K_2HPO_4$  foram variadas de 1:1; 1:2 e 2:1. O pré-tratamento consiste da moagem prévia de amianto em 10 mL de água bidestilada, após seco isto facilita a desagregação das fibras de amianto. Esses tempos parecem ser altos, porém é importante comentar que estudos prévios demonstraram que aumentando-se a velocidade de moagem, esses tempos podem ser reduzidos para alguns minutos, como é o caso de um

micronizador de alta velocidade ou um moinho de bolas de alta energia. O desenho 1 mostra os resultados de difração de raios X obtidos para todas as amostras, sendo os reagentes originais: crisotila e  $K_2HPO_4$ , e após moagem (os códigos das amostras estão de acordo com a tabela 1). Observa-se que mesmo após os menores tempos de moagem, excetuando-se as amostras ZCris5 à ZCris7, onde foi utilizado excesso de crisotila em relação ao  $K_2HPO_4$  (2 mol : 1 mol respectivamente), todas as amostras mostram a destruição da estrutura da crisotila e do sal de potássio utilizado. Observa-se nas amostras de ZCris1 à ZCris3, a formação de estruvita potássica (picos indicados com \* no desenho 1). Nessas amostras a razão molar foi de 1 mol de crisotila e 2 mols de sal de K, portanto essas foram as condições adequadas para a formação da estruvita potássica ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 2 K_2HPO_4 = 3 Mg + 4K + 2 P$  e estruvita potássica -  $2 KMgPO_4 \cdot 6H_2O$  (2 Mg + 2K + 2 P). Nessa estequiometria sobriariam 1 Mg e 2 K para liberação imediata. Quando maiores razões molares de crisotila são utilizadas, não existe um ambiente adequado para a formação da estruvita potássica, apesar disso, os materiais liberam os nutrientes em solução aquosa de forma lenta. Os experimentos de liberação foram realizados com todas as amostras, utilizando-se de 50 mg de cada amostra, que foram adicionados em 10 mL de água bidestilada e as percentagens de liberação foram acompanhados após 1 hora e 168 horas (desenho 2). Os elementos de interesse foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-EOS). Antes das análises, os materiais sólidos foram separados por decantação e as soluções foram filtradas em membranas com porosidade de 0,42  $\mu$ m. Observando-se o desenho 2, constata-se que aumentando-se o pré-tratamento, o

comportamento lento de liberação de P e K tende a ser predominante. O mesmo efeito é observado quando se mantêm o tempo de pré-tratamento e se aumenta o tempo de moagem. Esse comportamento está de acordo com o esperado, pois o aumento do tempo de ambas variáveis resulta na destruição das estruturas originais, aumentando a reatividade para a formação de materiais com características de fertilizante de liberação lenta. Em todos os casos, o processo de liberação lenta ocorre para o fósforo e o potássio, porém o magnésio apresenta um comportamento distinto, onde somente cerca de 30% é liberado, especialmente em amostras com tempo curto de moagem. Essa é uma excelente característica do material produzido. O silício não foi avaliado, porém deve acompanhar o comportamento observado para o magnésio. A formação da estruvita potássica cristalina não é fator determinante para o processo de liberação lenta de nenhum elemento, no entanto, há evidências de que as nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  derivadas da criosotila retardem a solubilização deste composto, acentuando o caráter lento de liberação (imagens geradas por microscopia eletrônica e não mostradas). De modo geral se pode constatar que pela metodologia apresentada, diferentes fertilizantes com ações programadas de liberação (à demanda do produtor) podem ser formulados, sendo esses adaptáveis a culturas de ciclo vegetativo curto e/ou longo. Além do mais, para facilitar o manejo, os materiais obtidos podem ser granulados pelos métodos tradicionais, obtendo-se materiais com dimensões e formatos desejados.

#### Descrição dos desenhos

[006] Desenho 1 – Difractogramas de raios X para moagens da mistura de crisotila e  $K_2HPO_4$ .

[007] Desenho 2 – Percentagens de liberação de nutrientes (K, P e Mg) após 1 h (A) e 168h (B) das amostra obtidas.

Tabela

[008] Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas quando do uso do moinho planetário Fritsch Pulverisette 2

Código	Condições de moagem		
	Pre-tratamento (h)*	Tempo de moagem (h)	Razões molares**
ZCris1	6	6	1:2
ZCris2	12	6	1:2
ZCris3	6	12	1:2
ZCris4	12	12	1:2
ZCris5	6	6	2:1
ZCris6	12	6	2:1
ZCris7	6	12	2:1
ZCris8	12	12	2:1
ZCrisCP	9	9	1:1

\* Moagem de crisotila em 10mL de água bidestilada;

\*\* crisotila: $K_2HPO_4$

## REIVINDICAÇÕES

**1- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS**, caracterizado pelas seguintes etapas:

A) Moagem e trituração de amianto crisotila ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) com adição de água bidestilada (ativação);

B) Após ativação, moagem da crisotila com  $K_2HPO_4$  e geração de materiais amorfos ou do mineral estruvita potássica ( $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ ).

C) Testes de liberação após adição dos sólidos em água e filtragem;

**2- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS**, caracterizado pelo uso de amianto crisotila ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), o qual quando moído com  $K_2HPO_4$ , gerar materiais amorfos ou na forma do mineral estruvita potássica ( $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ ).

**3- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS**, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 2, caracterizado pelo uso de outras fontes de fósforo como: pirofosfatos, metafosfatos, polifosfatos, polimetafosfatos, hipofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, fosfonatos, fosfinatos ou outros sais derivados de ácidos oxifosfóricos com cátions potássio, sódio, cálcio ou magnésio ou quaisquer composições ou misturas dos mesmos, hidratados e/ou anidros.

**4- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS**, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2 E 3, caracterizado pelo uso de amianto crisotila na forma pura (assim como minerada) ou após recuperação de artefatos de fibrocimento, independente da metodologia utilizada no processo de separação.

**5- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2 E 3,** caracterizado pelo fato das fibras de amianto serem destruídas, minimizando ou eliminando a sua periculosidade e toxicidade.

**6- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2 E 3,** caracterizado pelo processo de moagem ocorrer em moinhos variados, utilizando-se a técnica de moagem por atrito, por tempos que variam de 1 minuto até 36 horas, em função do tempo de liberação dos nutrientes que se deseja e tipo de moinho utilizado.

**7- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2 E 3,** caracterizado pelas razões molares (crisotila:fosfato) variarem entre 1:4 a 4:1, em qualquer proporção dentro dessa faixa, sendo melhor representado pela proporção em que se priorize a obtenção da estruvita potássica ou seja: 1:3.

**8- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2 E 6,** no qual o tempo de liberação de nutrientes possa ser controlado “à demanda” pela escolha adequada do tempo de moagem/ativação, tipo de moinho e razões molares escolhidas.

**9- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2, 3 E 7,** no qual é possível aplicar os fertilizantes em culturas de ciclo vegetativo curto ou ciclo longo, sem perda de eficiência do fertilizante.

**10- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2, 3 E 7, na possibilidade de se granular o material de acordo com as necessidades do produtor, utilizando-se aglutinantes comerciais e metodologias tradicionalmente aplicadas a fertilizantes.**

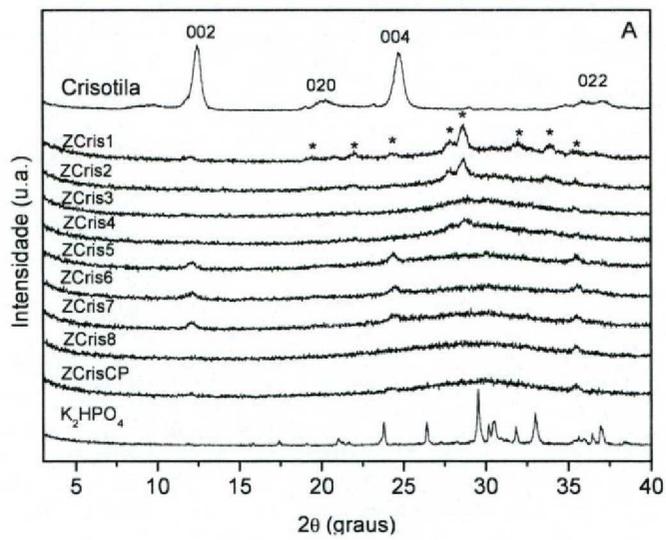
**11- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2, 3 E 7, no processo de moagem a possibilidade de utilizar os compostos citados nos seus estados sólidos e / ou em dispersão aquosa, de acordo com a demanda.**

**12- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2 E 7, a utilização de metodologias diversas para incorporação dos materiais moídos em biopolímeros e / ou polímeros degradáveis, e uso como fertilizantes.**

**13- PROCESSO DE DESTRUIÇÃO DE AMIANTO CRISOTILA POR AÇÃO MECANOQUÍMICA E AGREGAÇÃO DE VALOR A SEUS DERIVADOS, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2, 3 E 7, pela tecnologia ser ambientalmente amigável, sendo os produtos restantes após o ciclo de cultura, serem incorporados ao solo, sem prejuízos a resiliência da fauna ou flora.**

**DESENHO**

Desenho 1



## Desenho 2

