



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

CARTA PATENTE Nº BR 102016015201-1

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 102016015201-1

(22) Data do Depósito: 28/06/2016

(43) Data da Publicação Nacional: 16/01/2018

(51) Classificação Internacional: C02F 1/58; C02F 1/62; C02F 1/28; C02F 101/20; C02F 101/30; C02F 101/34; C02F 101/38; C02F 103/10; C02F 103/34; C01B 39/06.

(54) Título: COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADO COM BETA CICLODEXTRINA

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

(72) Inventor: EDGAR WINTER JÚNIOR; ANA LUCIA RAMALHO MERCÊ; DENISE ALVES FUNGARO; THIEME GRAÇA FATORI DEGUCHI.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 28/06/2016, observadas as condições legais

Expedida em: 09/08/2022

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

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



COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADO COM BETA CICLODEXTRINA

Campo da Invenção

[001]. Na categoria de Produto, o compósito de cinzas de carvão modificado com beta ciclodextrina (**CDZFA-1**) é caracterizado por apresentar a concentração de 1 g/L de Betaciclodextrina em 20 g/L de Zeólita de cinzas de carvão.

[002]. Na categoria de Processo, o compósito CDZFA-1 é caracterizado por complexar, ao mesmo tempo, em água, os metais Cádmio, Zinco e Chumbo e adsorver, em água, os disruptores endócrinos Fenotiazina e Bisfenol A.

[003]. Na categoria de Processo, o compósito CDZFA-1 é caracterizado por, ao mesmo tempo, complexar metais pesados e adsorver disruptores endócrinos orgânicos em água natural de rios.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[004]. Os disruptores endócrinos inorgânicos, como os metais pesados cádmio, chumbo e zinco, assim como os disruptores endócrinos orgânicos, como a fenotiazina e o Bisfenol A, são elementos tóxicos e de difícil remediação em águas, como serão apresentados a seguir.

[005]. A USEPA ("United States Environmental Protection Agency") define disruptores endócrinos (EDCs) como agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento. A Comunidade Europeia estende os efeitos adversos dos EDCs à prole dos organismos expostos. A ação dos

EDCs dá-se pelo bloqueio, pela mimetização, estimulação ou inibição da produção dos hormônios naturais.

[006]. Estes compostos são amplamente utilizados pela sociedade moderna, sendo encontrados em produtos farmacêuticos, produtos de uso pessoal, podendo ser inorgânicos (como metais pesados) e orgânicos (como ex. as fragrâncias), pesticidas, antioxidantes, plásticos, produtos industrializados, Bisfenol A, ftalatos e tensoativos, entre outros.

[007]. Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, no Brasil, foram amplamente investigadas para tratamento de água, devido à elevada área superficial específica e da alta capacidade de troca de cátions, baixo custo, e resistência mecânica.

[008]. A ciclodextrina é um material de baixa toxicidade e apresenta uma excelente biocompatibilidade. Muitos estudos comprovam que sua estrutura permite a formação de complexos de inclusão estáveis do tipo hóspede-hospedeiro.

[009]. Muitos pesquisadores relataram o uso de zeólitas modificadas para remover ânions e poluentes orgânicos.

[010]. O cádmio é um metal altamente tóxico, e é um dos contaminantes mais investigados. Sua origem, está fortemente relacionada com as suas aplicações industriais. O chumbo é um metal pesado, objeto de numerosos estudos, e de especial vigilância, fato para o qual contribui, certamente, a sua elevada toxicidade e níveis de ocorrência, e é, inclusive, utilizado como elemento-modelo, para estudo de outros metais, com os quais mantém algumas semelhanças químicas, mas que apresentam maior dificuldade de determinação analítica. O zinco é um elemento importante para os seres vivos. De acordo com o manual Merck, o ser humano necessita da ingestão de 5 a 10 mg/dia de zinco, para crescimento das crianças, e, em torno de 8 a 15 mg/dia, para manutenção da saúde do adulto. Em excesso, as grandes quantidades de zinco, em geral adquiridas pelo consumo de alimentos ácidos ou de bebidas contidas em latas, com revestimento de zinco (galvanizadas), podem produzir um sabor metálico,

vômitos e problemas no estômago. A ingestão de 1 g ou mais pode ser mortal. (MANUAL MERCK, 2013).

[011]. O Bisfenol-A (BPA) é um disruptor endócrino, e está presente em resinas epóxi utilizadas nos selantes de embalagens de alimentos enlatados, como uma unidade de monômero de polímeros de policarbonato, e, como plastificante, em cloreto de polivinila. Ao longo dos anos, o BPA tem sido largamente empregado em polímeros, os quais levaram a um aumento da probabilidade de exposição. Apesar da amplitude de estudos, atualmente, sobre os riscos potenciais à saúde, associados com a exposição ao BPA, as repercussões atuais são inconclusivas.

[012]. A Fenotiazina é um disruptor endócrino e está presente principalmente em inseticidas e na área farmacêutica como antipsicóticos (bloqueador da dopamina), anti-histamínicos, analgésicos, sedativos, hipotensores, antieméticas, antibióticos, antiprotozoários e antissépticos.

[013]. Diversos resíduos gerados pela indústria têm sido estudados para obter um aproveitamento e minimizar os impactos ambientais, dentre os quais, as cinzas de carvão. Como apresentam em grande quantidade, vindas da geração de energia térmica no Brasil, esta pesquisa relata uma síntese de um novo composto a partir destas cinzas de carvão de material zeolítico (ZFA) de baixo custo, por inclusão de β -ciclodextrina (BCD), e testado como um agente remediador para Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} e contaminantes orgânicos, como a Fenotiazina e BPA.

[014]. Todos os elementos citados anteriormente se dissociam na água, em córregos, lagos, rios e oceanos. Muitos autores descrevem a dificuldade na remediação desses elementos em águas.

[015]. A Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999, em seu artigo 7º, parágrafo IV, define que a Vigilância Sanitária estabelece normas e padrões sobre limites de contaminantes, resíduos tóxicos, desinfetantes, metais pesados e outros, que envolvam risco à saúde.

[016]. A Agência Nacional de Águas (ANA) publicou, no Diário Oficial da União, em 31 de outubro de 2013, que o Programa Despoluição de

Bacias Hidrográficas (Prodes) terá uma verba para despoluição das bacias. Segundo o Relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil – Informe 2012, o Brasil trata somente, cerca de 30% dos esgotos domésticos urbanos produzidos.

[017]. O Relatório de Manejo de Águas Pluviais Urbanas (2008, p.379) produzido pela FINEP, em conjunto com várias universidades brasileiras, entidades privadas e governo, constata que as técnicas de remediação em águas de metais pesados é obtida com uma remoção na ordem de 95% para o Pb, 55% para o Zn, e nada apresenta, em termos de remoção do Cd, demonstrando que as águas de escoamento superficial, provenientes de área de contribuição, não atendem os limites estabelecidos pela resolução do CONAMA nº357/2005, para os metais pesados analisados (RIGHETTO, 2007).

[018]. A aplicação de um modelo de distribuição sugere que 48% do BPA lançado no ambiente tem tendência de ligar-se ao solo e sedimento, enquanto 50% permanece na coluna d'água (STAPLES, 1997, 1998).

[019]. Diversos tipos de zeólitas de carvão ao longo dos anos foram utilizadas para a retirada de metais pesados de água. Mas é ineficaz para a retirada de contaminantes orgânicos da água. A betaciclodextrina foi utilizada de várias formas para a remediação de contaminantes orgânicos da água. Mas é ineficaz para a remediação de contaminantes inorgânicos da água

[020]. O Compósito CDZFA-1 foi sintetizado para a remediação ao mesmo tempo de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, ou seja, ao mesmo tempo, complexar metais pesados e adsorver disruptores endócrinos orgânicos em água natural de rios.

Descrição da abordagem do problema técnico

[021]. Vários contaminantes inorgânicos e orgânicos foram estudados ao longo dos anos. Autores comprovaram o efeito cumulativo nos organismos e na natureza de alguns deles, exemplos tanto inorgânicos, cádmio, chumbo, zinco, quanto orgânicos, Fenotiazina e Bisfenol A.

[022]. A CDZFA-I é um novo compósito, de baixo custo como material adsorvente, capaz de adsorver tanto contaminantes inorgânicos (Cd, Pb e Zn) como orgânicos (Bisfenol A - BPA e Fenotiazina).

[023]. Os compósitos preparados foram comparados com os materiais de partida e caracterizados, avaliando-se inclusive a estrutura e porosidade dos mesmos. Os estudos dos comportamentos desses materiais na adsorção e remediação foram feitos a diferentes condições inclusive de pH, diferentes concentrações, e em matrizes de água bidestilada e em amostra de água de rio natural.

[024]. Foram estudados os íons metálicos, cádmio (II), chumbo (II) e zinco (II) em concentrações diferentes, em água bidestilada, e água natural de rio. As soluções, em água bidestilada, foram contaminadas com Cd (8, 20, 50 ppm e 220 g/L), Pb (8, 20 e 50 ppm) e Zn (50, 100 e 200 ppm), e em água natural de rio foram contaminadas com Cd (50 ppm), Pb (50 ppm) e Zn (50 ppm).

[025]. Os resultados das remediações após análise de concentração por Espectroscopia de Absorção Atômica mostraram que a redução de cádmio remediado, por batelada, por um dos compósitos de zeólita alcançou, em água destilada, até 99,9%; a redução de chumbo e de zinco alcançou até 99,8%; com os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , de forma conjunta presentes em água bidestilada, os resultados mostraram redução de até 99,5%, 98,6%, e 98,2%, respectivamente, e em amostra artificialmente contaminada de água do rio Iguaçu, alcançou até 98,7%, 89,4%, e 91,2%, respectivamente, para os mesmos metais. Resultados de ensaios por MEV e

EDS/EDS-MAPA comprovaram a complexação dos íons metálicos com a zeólita ZFA.

[026]. Foram avaliados também, os contaminantes orgânicos Bisfenol A, Fenotiazina, e o comportamento de adsorção dos materiais zeolíticos, em água bidestilada e água do rio Iguaçu. As soluções, em água bidestilada e água natural de rio, foram contaminadas com 60 ppm de Bisfenol A e 60 ppm de Fenotiazina. A redução para o Bisfenol A e Fenotiazina somente ocorreu quando a remediação se deu com o compósito, alcançando 12,8% e 98,1%, respectivamente, em amostra contaminada artificialmente de água do rio Iguaçu.

[027]. O estudo das extrações, mostrou que não houve uma variação significativa quanto ao pH. A única influência físico-química de influência na extração foi a concentração. Mesmo assim houve variação de análise de concentração apenas para os metais, em água bidestilada. Nos demais ensaios, em água natural de rio, e nos contaminantes orgânicos, não houve um estudo de variação de concentração (foram feitos na mesma concentração). Os resultados desta tese comprovaram a viabilidade da síntese de formação do novo compósito, CDZFA-1. Os resultados comprovaram a eficácia do novo compósito (CDZFA-1), tanto na remediação de contaminantes inorgânicos (metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) quanto de contaminantes orgânicos (Bisfenol A e Fenotiazina) em amostras aquosas, tanto de laboratório quanto em água natural de rio.

Descrição detalhada da Invenção

1. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 MATERIAIS

a) REAGENTES

[028]. Todos os reagentes utilizados para estudos experimentais foram de grau analítico.

- BCD (Aldrich - EUA, MW = 1135,01 g/mol) foi utilizada sem purificação adicional;
- A zeólita ZFA foi obtida a partir de amostras de cinzas de carvão coletadas, em filtro de mangas de uma planta de Usina de carvão, localizada na cidade de Figueira, no Estado do Paraná, Brasil.
- Foram utilizados sistemas de água ultra-pura, ou Millipore Milli-Q no IPEN e água bidestilada e desionizada, do Laboratório de Equilíbrio Químico, UFPR.
- As soluções de água e Cd^{2+} foram padronizadas para serem utilizadas para os testes de remediação. Solução de 8, 20, 50 mg/L e 220 g/L foram feitas a partir de um sal P.A. de cloreto ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich - EUA, PM = 228,35 g/mol) da Titrisol® (Merck, Alemanha) foi diluído para fazer uma solução aquosa padrão de Cd^{2+} em HNO_3 ou HCl (ambos os ácidos Merck, Alemanha).
- Foram preparadas soluções de 8, 20, 50 ppm para o Pb^{2+} , feitas a partir de um sal p.a. de cloreto (PbCl_2 - 99,999%, Sigma-Aldrich - EUA, PM = 278,116 ppm), e 50, 100 e 200 ppm de Zn^{2+} (ZnCl_2 - $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich - EUA, PM = 136,30 ppm). Foram utilizados sais de Zn^{2+} e Pb^{2+} da Titrisol® (Merck, Alemanha) que foram diluídos para fazer soluções aquosas padrão de Zn^{2+} e Pb^{2+} , com HCl ou HNO_3 (ambos os ácidos Merck, Alemanha).
- Também foi avaliada a efetividade das zeólitas frente a mistura dos três íons Cd^{2+} , 50 ppm Pb^{2+} , 50 ppm e Zn^{2+} , 50 ppm, em água bidestilada e na água do rio Iguaçu.
- Foram preparadas soluções de 60 ppm, 70:30, 50:50, 30:70 e 05:95 álcool absoluto/água, para a fenotiazina ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$ 99,5% Merck, Alemanha PM=129,6 g/mol).
- Foram preparadas soluções de 60 ppm, para a Bisfenol A - BPA ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 99,1% Merck, Alemanha PM= 228,28 g/mol) .

b) AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU

[029]. Para a retirada da água do rio Iguaçu, a idéia primária era retirar o efluente (chorume) que saísse diretamente do aterro sanitário da Caximba, para analisar e fazer a remediação. Porém o mais próximo que foi possível foi coletar a água à montante do aterro sanitário.

[030]. O aterro sanitário da caximba, de acordo com SMMA - Secretaria Municipal do Meio Ambiente - Departamento de Limpeza Pública, a operação do Aterro Sanitário foi iniciada em 20/11/1989, localizado ao sul do Município de Curitiba, no bairro da Caximba. A área total do aterro sanitário é de 1.015.000m², sendo que a área para disposição de resíduos totalizou aproximadamente 439.540 m².

[031]. Quando encerrou suas atividades em 31/10/2010, o aterro sanitário de Curitiba, recebia diariamente, em média, 2.400 toneladas de resíduos sólidos urbanos atendendo Curitiba e Municípios da Região Metropolitana.

[032]. Ao longo da vida útil, o aterro sanitário de Curitiba recebeu 12.133.794,80 toneladas de resíduos sólidos urbanos. Atualmente são usados os serviços de manutenção; tratamento do percolado (chorume) e monitoramento ambiental e geotécnico. O endereço: Estrada Delegado Bruno de Almeida, 0, bairro Caximba, Curitiba – PR.

[033]. O Ponto de coleta da água para análise foi o Rio Iguaçu, a montante do ponto de lançamento do chorume aterro sanitário caximba, elevação 890m, utilizado um GPS: S-25° 37' 17.312", O-49° 20' 0.931".

1.2 METODOLOGIAS

[034]. A composição mineral de amostras de sólidos foi determinada por difração de raios-X (DRX), num difractômetro Bruker D8, previamente equipado com um tubo de CuK α . Uma corrente de 30 mA e uma voltagem de 40 kV foram empregados. Os dados de DRX foram coletados na

variação 2θ de 5-70°. A composição química das cinzas de carvão, da zeólita ZFA e do compósito CDZFA-1, foi determinada por ensaios de fluorescência de raios X (XRF), utilizando um equipamento Rigaku RIX-3000.

[035]. O comportamento térmico foi feito com a análise simultânea de DTG - DSC num equipamento TA Instrument, modelo SDT-Q 600, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em ar (20 ml/min) até 1200 °C. Para as amostras, foram utilizados cadinhos de alumina com 20 mg de amostra. A transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared - FTIR) (FTIR Nicolet Nexus 670-870) foi feita com KBr e a curva obtida trabalhada foi para a região de comprimento de onda de 4000-400 nm.

[036]. As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizados em equipamento ASAP 2010, Micromeritics Instrument Corp., usando gás N₂ a 77 K. As amostras foram desgaseificadas, sob vácuo a 50 °C, por 12 h antes de efetuar a medição. As áreas de superfícies foram calculadas com os dados de isotérmica de sorção, utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Phan *et al.*, 2002), na gama de pressões relativas, $P/P_0 = 0,003-0,3$.

[037]. Para os espectrogramas fotoelétricos (XPS) foi utilizado um espectrômetro Fisons MT500, equipado com um analisador de elétrons hemisférico (CLAM2) e uma fonte de raio X, Mg Ka, operada a 300 W. A pressão residual na câmara de análise foi mantida abaixo de 10⁻⁸ Torr, durante aquisição de dados. A energia residual foi de 20 eV, que é típica para estas condições de alta resolução. As intensidades foram estimadas através do cálculo da área sob cada pico, após subtração do branco e ajuste da curva experimental, a uma mistura de Lorentz e de linhas de Gauss, para proporção variável. A precisão das energias de ligação foi determinada, fazendo-se referência ao pico C1s, em 285 eV.

[038]. Zeta-potencialidades e pontos isoelétricos (IEP) foram medidos usando um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS, onde 0,0080 ± 0,0001 g de amostra sólida foi diluída em 50 ml de água destilada e, em seguida, as suspensões foram agitadas com um banho de ultra-som (ultrasom H-D, JP

Selecta, Espanha), a 40 °C, durante 60 min. As medições do potencial Z foram realizados à temperatura ambiente.

[039]. A caracterização morfológica das amostras foi realizada por equipamento Field Emission Gun, onde a Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV foi operada a 25 keV e o EDS (Energia dispersiva de raios-X no equipamento JEOL JSM-6360 INSTRUMENT, e operada a 15 keV.

[040]. Nas micrografias por MEV, foram feitas de duas formas: primeiramente as amostras foram avaliadas sem metalização (para análise de metais e insolúveis) e depois, as amostras foram metalizadas com ouro. Antes de serem metalizadas, as amostras foram analisadas com EDS, nas condições: tempo: 70,0 seg, Acc.Voltage: 15,0 kV, 1,5 kx, Take Off Ângulo: 34,9 ou 34,1 graus.

[041]. As concentrações do cátion Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com chama, pelo equipamento AAS (SprectrAA 220FS - espectrômetro de absorção atômica - VARIAN), pelo LCAUT – UFPR, usando um padrão Titrisol®, Merck, Alemanha, de Cd^{2+} para as curvas de calibração, depois de diluições adequadas.

[042]. Para os ensaios de cromatografia, foi utilizado o cromatógrafo Agilent 1100, com Sistema composto por bomba quaternária, detector DAD, Forno de colunas e degasser. Na Fase Móvel foi utilizada a composição de acetonitrila e água na proporção de 60:40. Foi utilizado o modo de eluição isocrático. Coluna: Zorbax Eclipse C18 (150 mm X 4,6 mm, tamanho da partícula de 5 μ m); Temperatura da coluna: 40°C; Fluxo da Fase Móvel: 1,0 mL/min Volume de injeção: 20 μ L. Foi feito o monitoramento nos comprimentos de onda de 230 nm, para o Bisfenol-A (SODRÉ *et al.*, 2007) e 250 nm para a Fenotiazina (Junqueira, 2007). O software utilizado para o cálculo das concentrações foi o *Chemistation* A.09.10. A identificação foi realizada comparando os tempos de retenção dos picos obtidos para o padrão e para as amostras, analisadas sob as mesmas condições experimentais.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 SÍNTESE DO COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR BCD (CDZFA)

[043]. ZFA sólido foi adicionado a vários beakers, contendo soluções aquosas de BCD, em diferentes concentrações (g/L; consultar a Tabela 4). Cada mistura foi agitada num agitador termostático, mecânico ($25,0 \pm 0,5$ °C; 120 rpm), durante 7 h. Cada suspensão foi filtrada e os produtos sólidos obtidos foram secos ao ar ambiente. Os sólidos obtidos que foram considerados para estudos posteriores: volume de solução de BCD 20 g/L e 2 g/L. Os compósitos obtidos foram nomeados como CDZFA-1 (ensaios de remediação) e CDZFA-7 (espectros FTIR) foram o únicos que foram melhor estudados.

2.1.1 ENSAIO DE TEMPO ÓTIMO DE REMEDIAÇÃO

[044]. Os tempos ótimos de remediação foram avaliados para a zeólita ZFA e para o compósito CDZFA1.

[045]. Uma amostra com massa precisa de 0,1000 g de zeólita ZFA foi agitada com 20 ml de solução aquosa contendo íon Cd^{2+} , em pH 5, durante 1 h, a uma concentração de 50 ppm (o mesmo procedimento foi feito para o compósito CDZFA-1, no lugar da zeólita ZFA). Foram avaliados os tempos de 15, 30 minutos, 1 e 2 horas, simulando o tempo em que o material zeolítico ficaria em uma estação de tratamento de águas (de 1 a 2 horas). As soluções de todos os ensaios de remediação foram filtrados em papel de filtro malha tipo quantitativo e os sólidos foram secos numa estufa (35 °C, por 1 hora) e depois à temperatura ambiente, por 2 dias. Os filtrados obtidos foram adequadamente armazenados e as concentrações remanescentes

de Cd^{2+} foram determinadas por AAS. Todos os estudos de remediação foram feitos no mínimo, em duplicata. As concentrações remanescentes obtidas por AAS em cada tempo escolhido, para a zeólita ZFA e para o compósito CDZFA estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Avaliação do tempo ótimo de complexação, zeólita ZFA e compósito CDZFA

Avaliação por Tempo		
pH 5	ZFA-49.430ppm	CDZFA-49.430ppm
Cd 15 min	8,24	7,37
Cd 30 min	1,42	1,08
Cd 1 h	0,66	0,38
Cd 2 h	0,62	0,37

[046]. Como não houve uma variação significativa do tempo de 1 para 2 horas na concentração do íon Cd^{2+} , foi estabelecido como o tempo ótimo para as remediações, 1h.

[047]. Para a escolha do compósito, foram feitos testes preliminares. Primeiramente foi determinado qual compósito seria trabalhado. A tabela 2 mostra as condições experimentais para sintetizar os diferentes compósitos.

Tabela 2. Condições experimentais para sintetizar os diferentes compósitos obtidos, CDZFAs

COMPÓSITO	[BCD] (g/L)	Dose (massa zeólita / Volume CD) (g/L)	T _{agit} * (h)
CDZFA-1	1	20	7
CDZFA-2	10	20	7
CDZFA-3	4	150	7
CDZFA-4	0,5	20	7
CDZFA-5	1	50	7
CDZFA-6	1	20	24
CDZFA-7	1	2	7

(*) T_{agit} = Tempo de contato

[048]. Os resultados de testes de complexação iniciais (ver tabela 5) realizados com 2 horas de contato, com as concentrações de solução aquosa padrão de 220 mg/L de cristal violeta, apresentaram o compósito nomeado CDZFA-1 como o adsorvente mais eficaz entre aqueles na tabela 3.

Tabela 3. Percentual de Remoção do Cristal Violeta pela zeólita ZFA e zeólitas modificadas CDZFA.

Material Zeolítico	Remoção de Cristal Violeta (%)
ZFA	55,8
CDZFA-1	62,7
CDZFA-2	44,7
CDZFA-3	46,0
CDZFA-4	40,0
CDZFA-5	39,0
CDZFA-6	51,5

[049]. O compósito CDZFA-7 foi sintetizado a partir da zeólita ZFA, para aumentar a concentração de BCD e compará-la com a CDZFA-1 em

ensaios posteriores de caracterização. Assim, as zeólitas CDZFA-1 e CDZFA-7 foram selecionados para as experiências relatadas.

[050]. A partir da escolha do compósito, foi feita a análise semi-quantitativa da composição química dos elementos da cinza de carvão, da zeólitas ZFA e do compósito CDZFA-1, de acordo com a análise realizada no IPEN e descrita na tabela 4. Uma vez que é uma análise semi-quantitativa, esta análise apenas mostra a semelhança entre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1.

Tabela 4. Análise semiquantitativa da composição química dos elementos da cinza de carvão e das zeólitas ZFA e CDZFA de acordo com a análise no IPEN.

ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA

Técnica Analítica: Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

Compostos	RG 1903/13 Cinzas de Carvão Teor (%)	RG 1904/13 ZFA Teor (%)	RG 1905/13 CDZFA-1 Teor (%)
SiO ₂	51±2	42±2	39±2
Al ₂ O ₃	24±1	25±1	27±1
Fe ₂ O ₃	12±1	16±1	16±1
K ₂ O	4,0±0,4	1,6±0,2	1,3±0,2
CaO	2,3±0,2	3,0±0,3	3,0±0,3
MgO	1,6±0,2	2,7±0,3	2,1±0,1
SO ₃	1,5±0,2	0,25±0,03	1,1±0,1
TiO ₂	1,3±0,1	1,7±0,2	1,6±0,2
Na ₂ O	1,2±0,1	6,6±0,7	8,5±0,9
ZnO	0,43±0,04	0,62±0,06	0,56±0,06
As ₂ O ₃	0,37±0,04	0,13±0,01	0,05±0,01
P ₂ O ₅	0,21±0,02	0,06±0,01	0,04±0,01
U ₃ O ₈	0,10±0,01	0,11±0,01	0,09±0,01
PbO	0,09±0,01	0,10±0,01	0,08±0,01
V ₂ O ₅	0,08±0,01	<0,02	<0,02
MnO	0,06±0,01	0,08±0,01	0,13±0,01
ZrO ₂	0,05±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01
Cr ₂ O ₃	0,04±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01
SrO	0,02±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01
GeO ₂	0,02±0,01	<0,02	<0,02
NiO	0,02±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01
Rb ₂ O ₃	<0,02	<0,02	<0,02
Y ₂ O ₃	<0,02	<0,02	<0,02

2.2 REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS – METAIS CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO EM ÁGUA DO RIO

[051]. Os ensaios de remediação de Cd²⁺, para as outra concentração escolhida (50 ppm) e, a capacidade de complexação com o compósito e CDZFA-1, são apresentados nas tabelas 5.

[052]. A complexação de íons metálicos, no compósito CDZFA-2, foi praticamente completa, mesmo para valores de pH muito baixos, o que confirma que a redução na concentração inicial não foi causada apenas

por precipitação de produtos de hidrólise insolúveis de Cd^{2+} , que em pHs ácidos ainda não acontecem. Também nestas experiências, a zeólita ZFA apresenta uma remediação ligeiramente melhor com o Cd^{2+} em relação à CDZFA-1.

Tabela 5: Capacidade de complexação do Cd^{2+} CDZFA-1 em diferentes pHs para o Cd^{2+} , $C_o = 49,43$ ppm

pH	C_f ppm	q (mg/g)
4	0,44	9,80
5	0,38	9,81
6	0,74	9,74
7	0,59	9,77
7,5	0,25	9,84
8	0,33	9,82
9	0,28	9,83

[053]. Os valores relativos a capacidade de complexação do Cd^{2+} sobre a zeólita e o compósito, nas tabelas 5 mostra que não há uma modificação significativa em relação ao pH, dentro da mesma concentração inicial, indicando que o metal é complexado em sítios independentes do pH.

[054]. As tabelas 6 mostra a capacidade de complexação para o Zn^{2+} para as concentrações iniciais de 48,50 ppm.

Tabela 6. Capacidade de complexação do Zn^{2+} sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Zn^{2+} , $C_o = 48,50$ ppm

pH	C_f ppm	q (mg/g)
----	-----------	----------

4	0,67	9,57
5	0,59	9,58
6	1,1	9,48
7	0,62	9,58
7,5	0,38	9,62
8	0,17	9,66
9	0,31	9,64

[055]. Os valores relativos à capacidade de complexação do Zn^{2+} sobre a zeólita e o compósito, na tabela 6 mostra que não há uma modificação significativa em relação ao pH, dentro da mesma concentração inicial, indicando que o metal é adsorvido em sítios independentes do valor de pH.

[056]. Estudou-se também a complexação dos íons, em sistema ternário com os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} com o compósito e CDZFA-1, como uma função da sua concentração inicial e do pH, 4 e 7 da solução de partida, utilizando-se amostra de água do rio Iguaçu.

[057]. A tabela 7 mostra uma pequena redução na capacidade de complexação da zeólita e do compósito quando foi utilizado a água contaminada em laboratório do rio Iguaçu, em relação à água bidestilada

Tabela 7. Efeito do pH inicial na remoção dos íons metálicos presentes em sistema ternário (50 mg/L cada) em água do Rio Iguaçu (RI) e em água bidestilada (AB) sobre o compósito CDZFA

a) Compósito CDZFA-1 q (mg/g)						
Cd		Pb		Zn		
AB	RI	AB	RI	AB	RI	

4	9,71	8,12	9,46	7,97	9,61	8,07
7	9,73	8,11	9,44	7,97	9,63	8,07
10	9,61	8,14	9,19	8,02	9,49	8,10

2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO ANTES E DEPOIS DOS ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO

a) CARACTERIZAÇÃO EDS – MEV

[058]. A figura 1 mostra as micrografias (MEV) das zeólitas CDZFA-1 (a) e CDZFA-7 (a1) e CDZFA-1 após a remediação da solução de 220 g/L de Cd^{2+} a diversos pHs.

[059]. Nas figuras 1 (a) e (a1) pode ser visto que os padrões da zeólita ZFA são marcantes na compósito CDZFA-1, e no compósito CDZFA-7, a qual foi sintetizada para aumentar e, conseqüentemente, expor a contribuição de CD para as micrografias (conforme a tabela 5). É possível observar também que, em altas concentrações iniciais relativas a Cd^{2+} antes do processo de remediação, para valores de pH inferiores a 10, a formação de produtos insolúveis já está presente como mostram as figuras 1 (c) e (d). Quando a concentração de Cd^{2+} é abaixo de 100 ppm, no compósito, CDZFA, mesmo a pH 10, não há também muitos hidróxidos insolúveis formados, como mostra a figura 1 (g).

[060]. Nas micrografias em MEV metalizadas (Figura 2), a camada de revestimento de ouro protege a superfície da amostra, permitindo a utilização de um feixe de luz, com intensidade mais elevada e, por conseguinte, pode ser aumentado o contraste, de forma a obter uma melhor resolução.

[061]. A figura 3 mostra o EDS/mapas do compósito CDZFA-1 após a remediação com os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , pH 10 – 50 ppm em água do rio Iguaçu.

[062]. Na figura 3 é possível observar os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , homogeneamente espalhados no compósito CDZFA-1, mesmo em pH 10.

Para o íon Cd^{2+} , em pH 10, aparece hidrolisado em composto insolúvel. Para o zinco e chumbo, como não aparecem, em quantidades significativas, espécies insolúveis, mesmo em pH 10, este resultado mostra que os íons Pb^{2+} e Zn^{2+} , e parte dos íons Cd^{2+} , apresentam-se complexados à estrutura da compósito CDZFA-1.

[063]. Estes ensaios comprovaram a eficácia do compósito CDZFA-1 na remediação de metais em água destilada e em água do Rio Iguaçu.

2.3 REMEDIAÇÃO DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS FENOTIAZINA E BISFENOL A ADICIONADOS À ÁGUA BIDESTILADA E AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO Iguaçu.

2.3.1 ENSAIOS CROMATOGRÁFICOS

[064]. Devido à baixa solubilidade em água da Fenotiazina, foram feitos vários testes de solubilidade, com água bidestilada e etanol - álcool absoluto (P.A.) nas proporções volumétricas 70:30 (70% álcool e 30% água bidestilada), 50:50 (50% álcool e 50% água bidestilada), 30:70 (30% álcool e 70% água bidestilada) e 05:95 (05% álcool e 95% água bidestilada).

[065]. Os resultados da cromatografia líquida de alta eficiência CLAE para a fenotiazina, estão colocados na Figura 4 (Cromatograma do Padrão de Fenotiazina 60 ppm com Fenotiazina em solução de álcool e água bidestilada na proporção 05:95), Figura 5 (Cromatogramas do compósito CDZFA-1 (Amostras 1 e 2) com Fenotiazina em solução de álcool e água bidestilada na proporção 05:95), Figura 6 (Cromatograma da Fenotiazina Padrão 60 ppm em solução de álcool e água do Rio Iguaçu na proporção 05:95), Figura 7 (Cromatogramas do compósito CDZFA-1 (Amostras 1) com Fenotiazina em solução de álcool e água do Rio Iguaçu na proporção 05:95).

[066]. Os resultados da cromatografia líquida de alta eficiência CLAE para o Bisfenol A, estão colocados na Figura 8 (Cromatograma do Padrão

60 ppm de Bisfenol A água do Rio Iguaçu), Figura 9 (Cromatograma do compósito CDZFA-1 com Bisfenol A em água do Rio Iguaçu).

[067]. A Figuras 5 mostra o resultado da Fenotiazina, em água bidestilada, pH 7. A compósito CDZFA-1 (feita em duplicata) apresentou uma adsorção de 93.23%. A explicação pode estar na concentração do etanol p.a. A fenotiazina é solúvel em etanol. Porém, como foi visto na parte de revisões da literatura, a BCD é muito pouco solúvel em etanol, portanto, quando a proporção de etanol p.a./água bidestilada passou para 5:95, respectivamente, a BCD passa a agir na adsorção da fenotiazina.

[068]. A Figura 7 mostra os resultados da fenotiazina, em solução de Etanol P.A. e água do rio Iguaçu, na proporção de 5:95, pH 7. O compósito CDZFA-1 apresentou uma adsorção de 98,13%. Quando a proporção de etanol PA - água rio Iguaçu passou para 5:95, a BCD pode agir na adsorção da fenotiazina. Na água de rio, outros compostos orgânicos ajudam na complexação da fenotiazina.

[069]. A figura 9 mostra os resultados do Bisfenol A, feito em solução de água do rio Iguaçu, pH 7. O compósito CDZFA-1 apresentou uma adsorção de 12,76%.

[070]. Os ensaios comprovaram a eficácia do compósito CDZFA-1 na remediação dos contaminantes orgânicos Bisfenol A e fenotiazina, tanto em água bidestilada quanto em água natural de rio.

Descrição dos Desenhos:

Figura 1. Micrografias por MEV, não metalizadas (15.0 kV x 3.00k): (a) pura CDZFA-1, (a1) pura CDZFA-7. Depois da remediação de CDZFA-1 da solução de 220 g/L Cd^{2+} a pH: (b) pH 4, (c) pH 7 e (d) pH 10. Da CDZFA-1 depois da remediação de solução Cd^{2+} a 50 ppm a (e) pH 4, (f) pH 7 and (g) pH 10.

Figura 2. Micrografias por MEV metalizadas com ouro (25 kV x 20.0k) da zeólita (a) CDZFA-1 pura e para CDZFA-7 pura (a1). E CDZFA-1 depois da remediação de solução de 220 g/L de Cd^{2+} em (b) pH 4, (c) pH 7 and (d) pH 10. E o compósito CDZFA-1, 50 ppm Cd^{2+} em (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.

Figura 3 - Espectros por EDS/mapas do compósito CDZFA-1 após a remediação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , pH 10 – 50 ppm em água do Rio Iguaçu.

Figura 4 - Cromatograma do Padrão de Fenotiazina 60 ppm com Fenotiazina em solução de álcool e água bidestilada na proporção 05:95.

Figura 5 - Cromatogramas do compósito CDZFA-1 (Amostras 1) com Fenotiazina em solução de álcool e água bidestilada na proporção 05:95.

Figura 6 - Cromatograma da Fenotiazina Padrão 60 ppm em solução de álcool e água do Rio Iguaçu na proporção 05:95.

Figura 7 - Cromatogramas do compósito CDZFA-1 (Amostras 1) com Fenotiazina em solução de álcool e água do Rio Iguaçu na proporção 05:95.

Figura 8 - Cromatograma do Padrão 60 ppm de Bisfenol A água do Rio Iguaçu.

Figura 9 - Cromatograma do compósito CDZFA-1 (Amostra 1) com Bisfenol A em água do Rio Iguaçu.

REIVINDICAÇÕES

1. USO DE CDZFA-1 - COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADO COM BETA CICLODEXTRINA, com concentração de 1 g/L de Betaciclodextrina em 20 g/L de Zeólita de cinzas de carvão, **caracterizado por ser para complexar** metais pesados e adsorver disruptores endócrinos orgânicos em água.

2. USO DE CDZFA-1 - COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADO COM BETA CICLODEXTRINA, com concentração de 1 g/L de Betaciclodextrina em 20 g/L de Zeólita de cinzas de carvão, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por ser para complexar,** em água, os metais Cádmio, Zinco e Chumbo e adsorver, em água, os disruptores endócrinos Fenotiazina e Bisfenol A.

DESENHOS

Figura 1

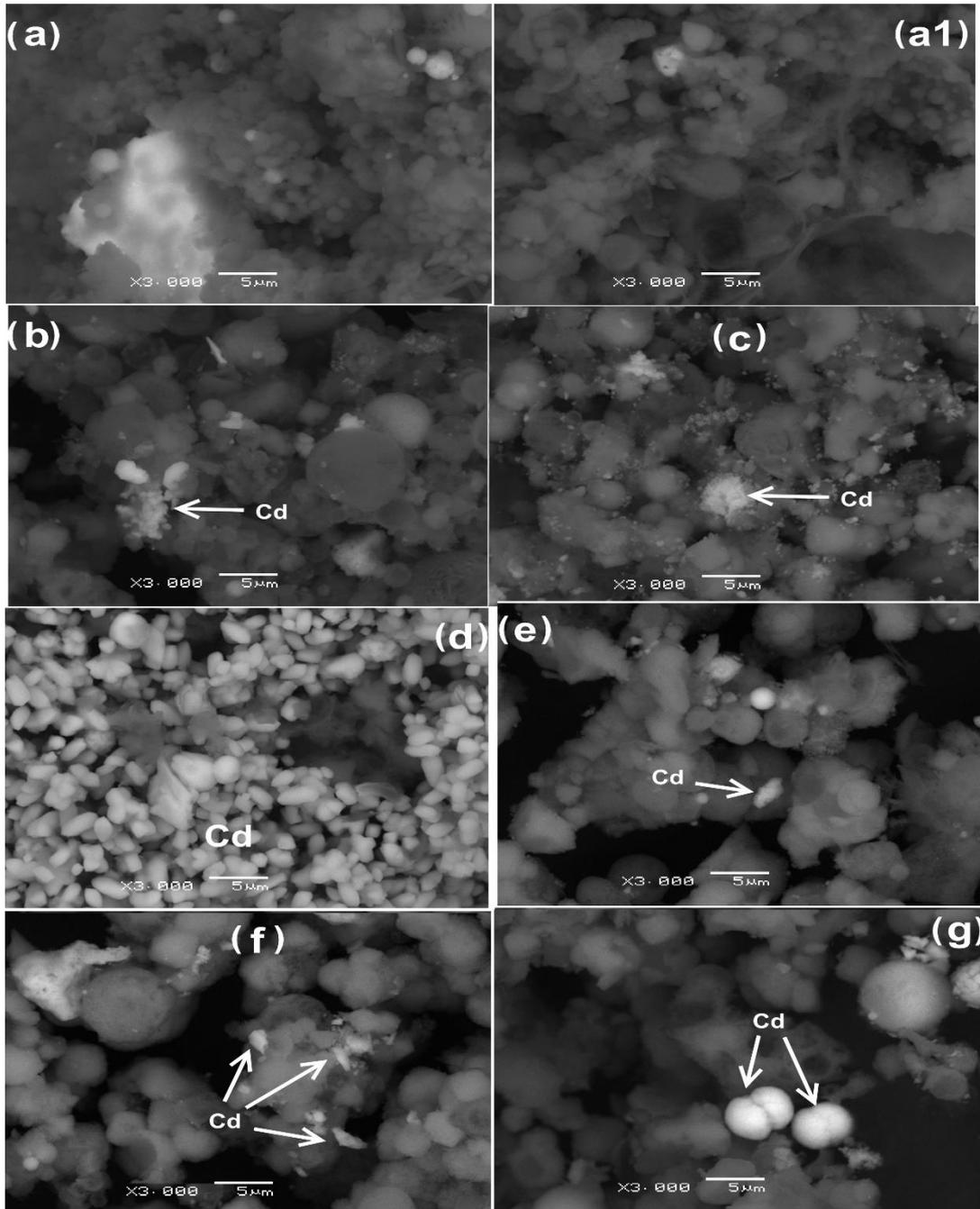


Figura 2

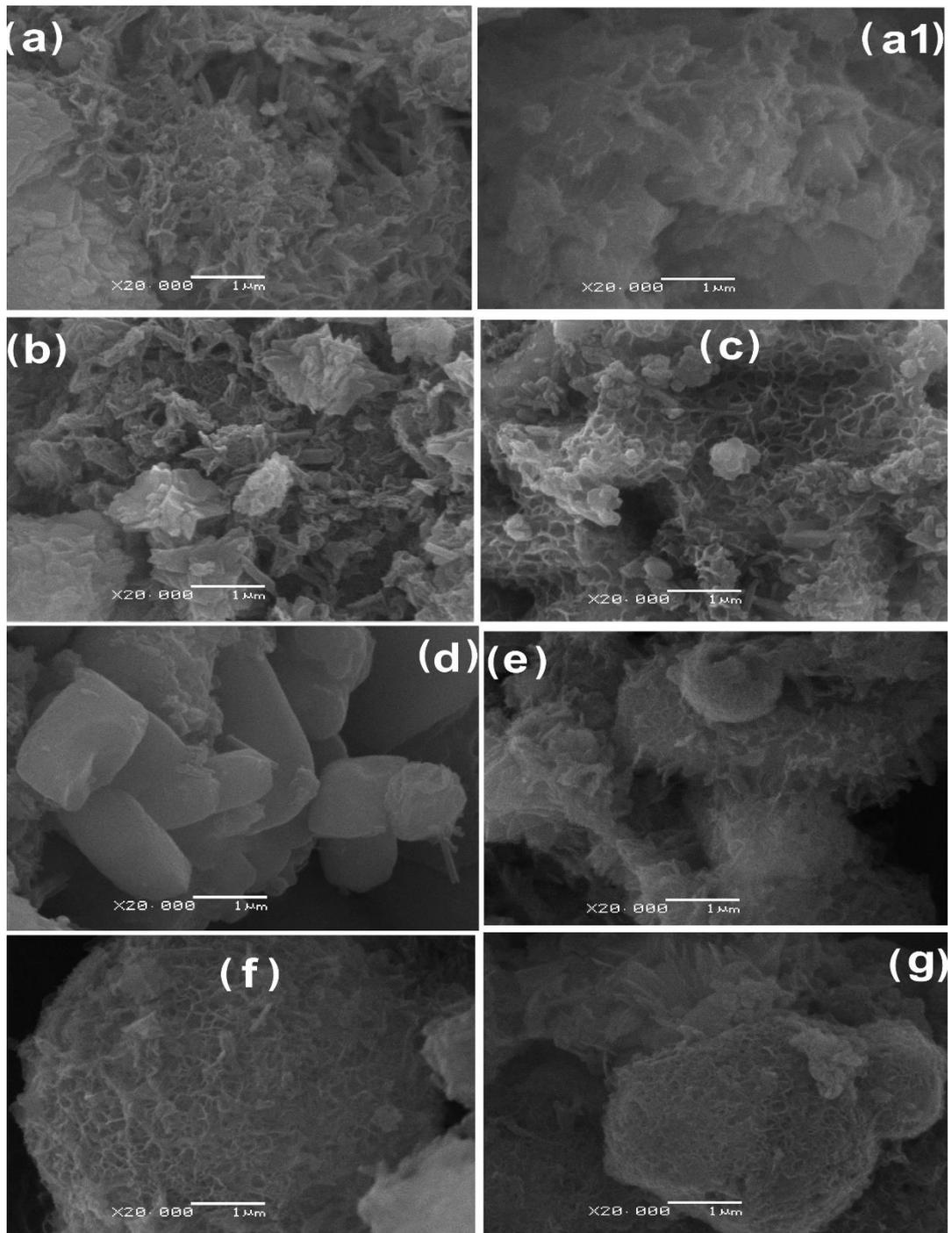


Figura 3

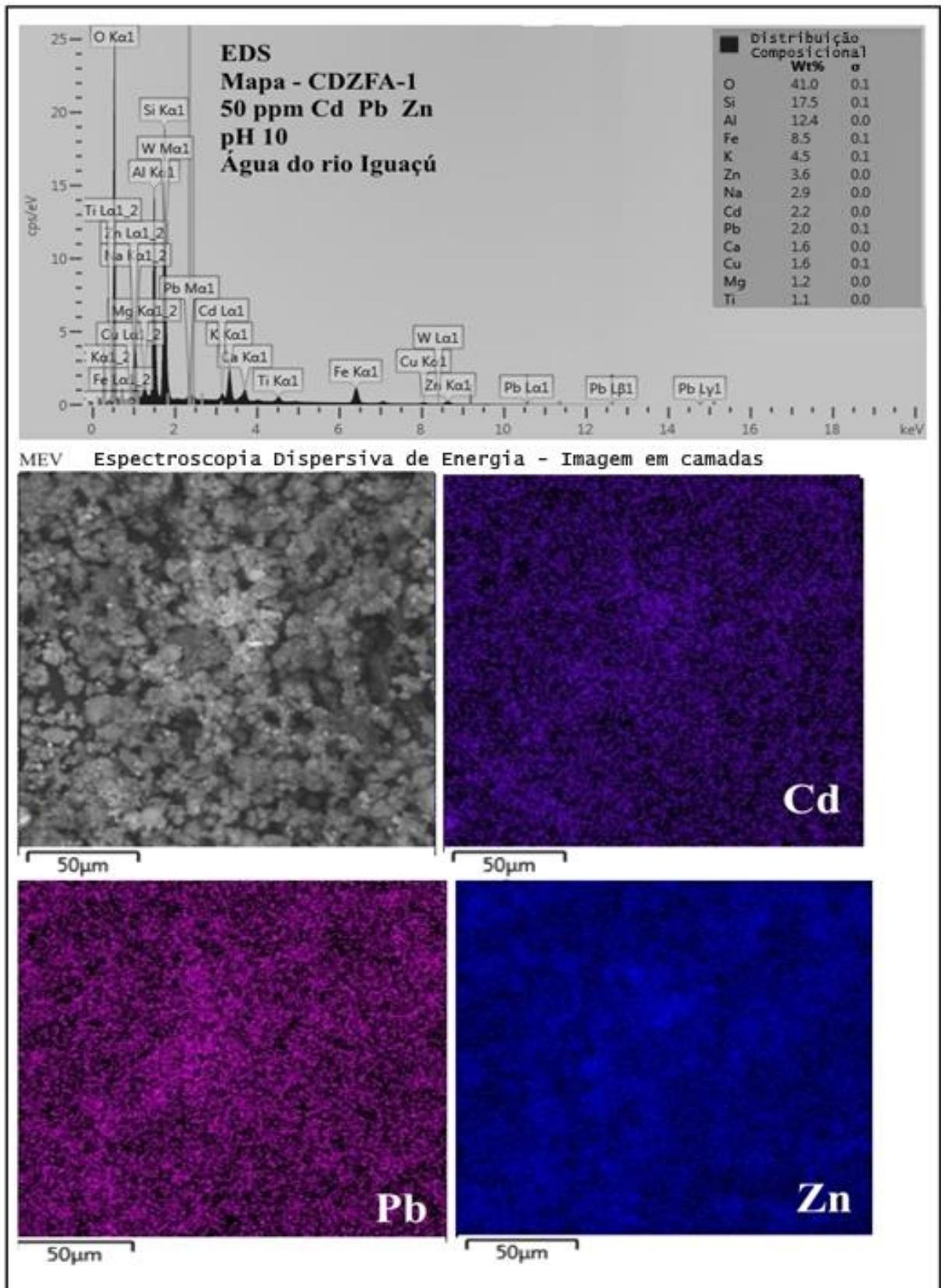
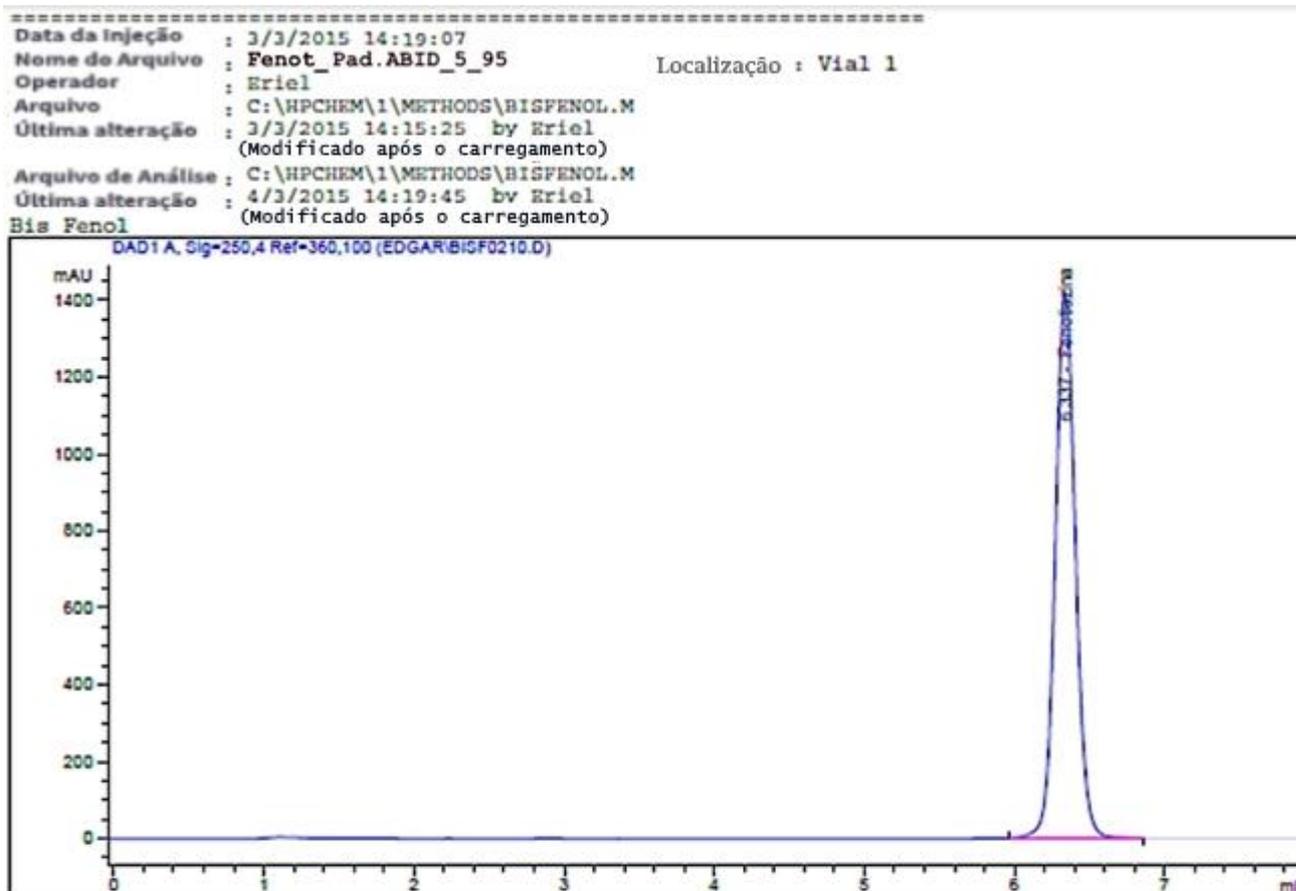


Figura 4



```

=====
Relatório Padrão Externo
=====

```

```

Ordenado por      : Sinal
Calib. Dados Modificados : 3/3/2015 14:15:07
Multiplicador    : 1.0000
Diluição         : 1.0000

```

```
Sinal 1: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100
```

Tempo Ret. [min]	Tipo	Área [mAU*s]	Amt/Área	Valor Medido [mg/L]	Grp	Nome
6.337	BB	1.30968e4	4.51092e-3	59.07898		Fenotiazina

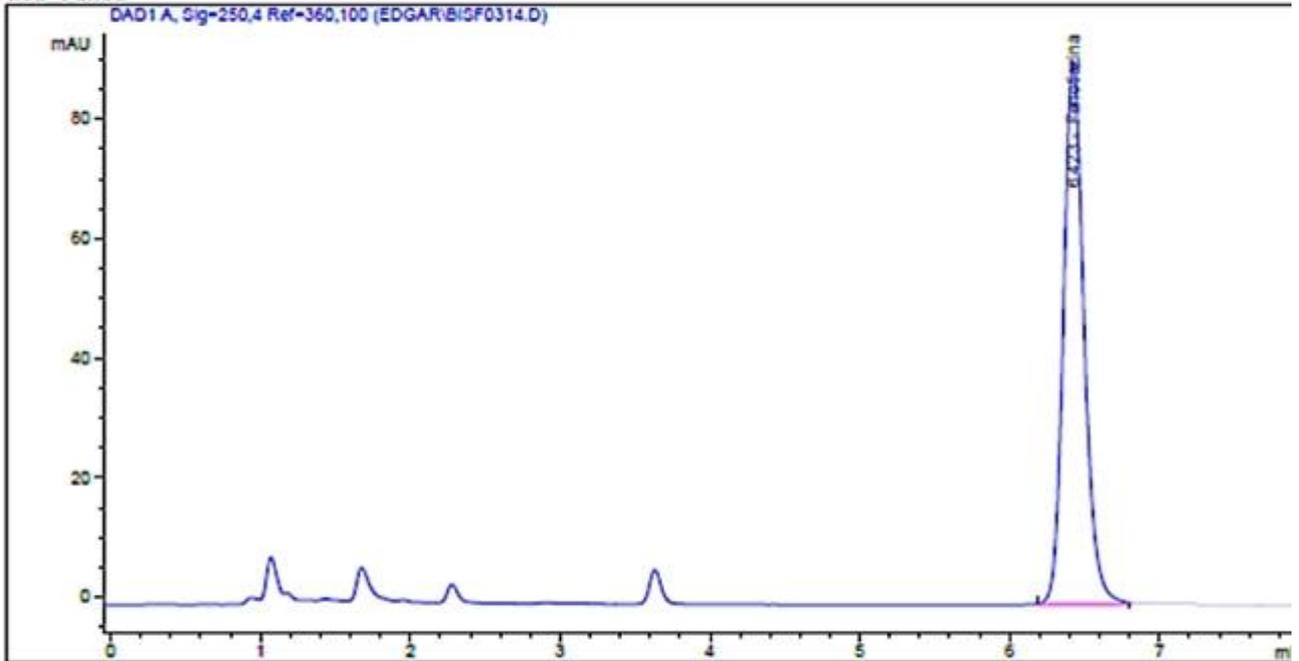
Figura 5

```

=====
Data da Injeção   : 3/3/2015 14:46:21
Nome do Arquivo  : CDZFA1-FENOT2_AA_5_95      Localização : Vial 1
Operador         : Eriel
Arquivo          : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 3/3/2015 14:15:25 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)
Arquivo de Análise : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 4/3/2015 14:19:45 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)

```

Bis Fenol



```

=====
Relatório Padrão Externo
=====

```

```

Ordenado por      : Sinal
Calib. Dados Modificados : 3/3/2015 15:18:30
Multiplicador     : 1.0000
Diluição          : 1.0000

```

Sinal 1: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

Tempo Ret. [min]	Tipo	Área [mAU*s]	Amt/Área	Valor Medido [mg/L]	Grp	Nome
6.423	BB	862.87695	4.59246e-3	3.96273		Fenotiazina

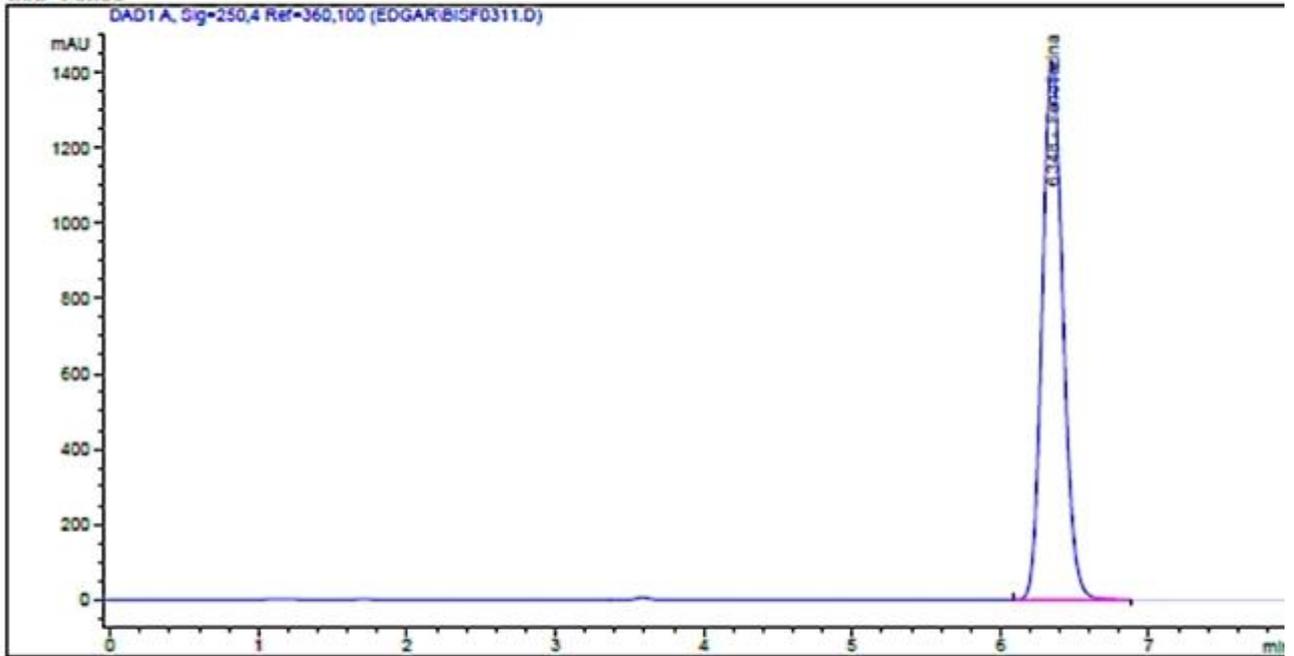
Figura 6

```

=====
Data da Injeção   : 3/3/2015 14:16:52
Nome do Arquivo  : Fenotiaz Padr-RIO           Localização : Vial 1
Operador         : Eriel
Arquivo          : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 3/3/2015 14:15:25 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)
Arquivo de Análise : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 4/3/2015 14:19:45 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)

```

Bis Fenol



```

=====
Relatório Padrão Externo
=====

```

```

Ordenado por      : Sinal
Calib. Dados Modificados : 3/3/2015 15:18:30
Multiplicador     : 1.0000
Diluição          : 1.0000

```

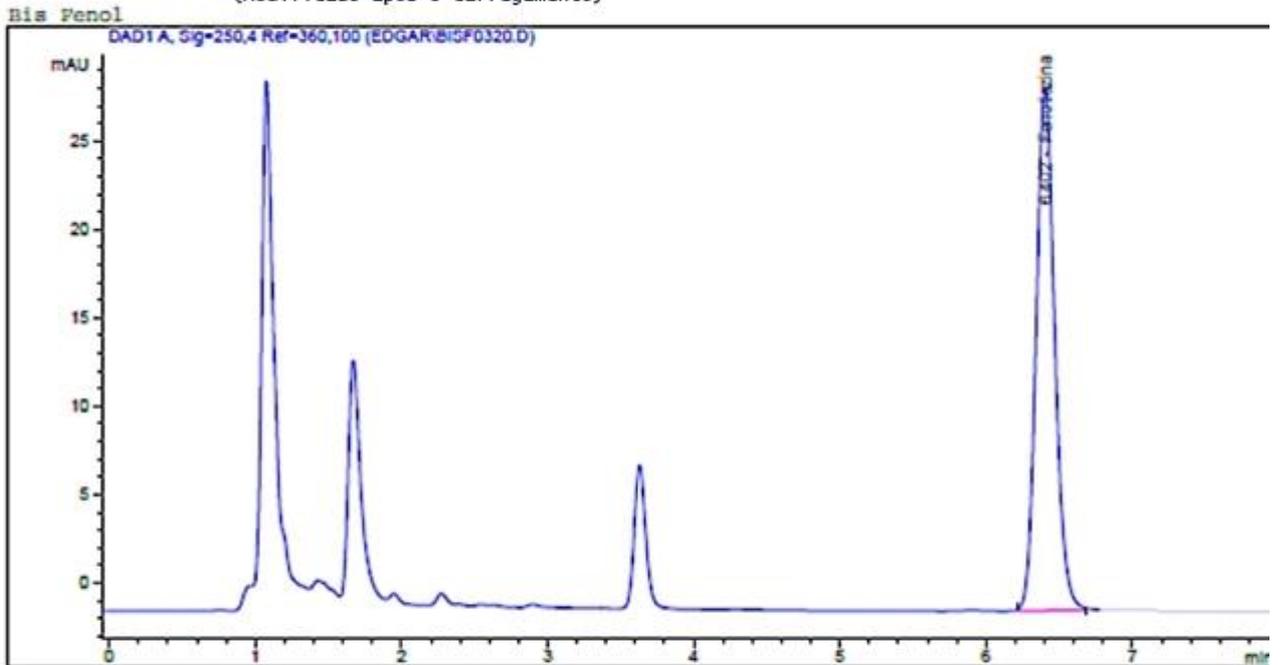
Sinal 1: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

Tempo Ret. [min]	Tipo	Área [mAU*s]	Amt/Área	Valor Medido [mg/L]	Grp	Nome
6.348	PB	1.38904e4	4.59246e-3	63.79104		Fenotiazina

Figura 7

```

=====
Data da Injeção   : 3/3/2015 15:39:51
Nome do Arquivo  : CDZFA-1_Fenot1_RIO_5_95      Localização Vial 1
Operador         : Eriel
Arquivo          : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 3/3/2015 15:18:30 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)
Arquivo de Análise : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 4/3/2015 14:19:45 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)
  
```



```

=====
Relatório Padrão Externo
=====
  
```

```

Ordenado por      : Sinal
Calib. Dados Modificados : 3/3/2015 15:18:30
Multiplicador     : 1.0000
Diluição          : 1.0000
  
```

Sinal 1: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

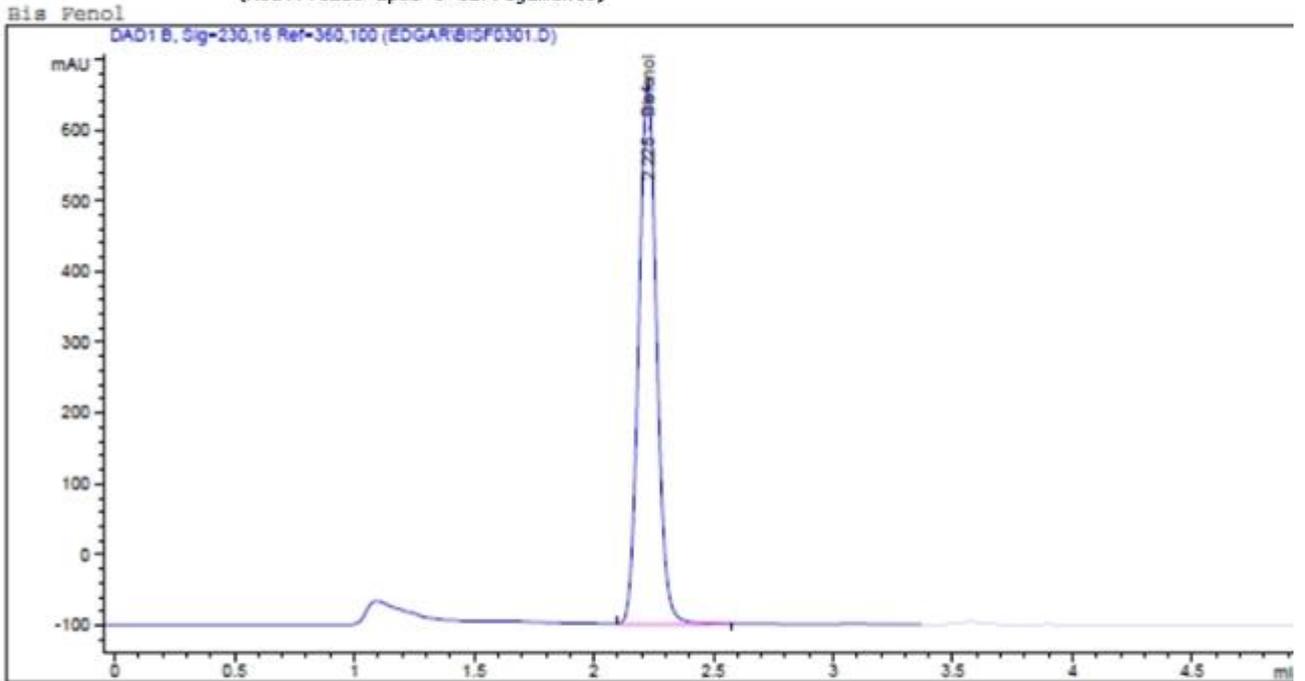
Tempo Ret. [min]	Tipo	Área [mAU*s]	Amt/Área	Valor Medido [mg/L]	Grp	Nome
6.402	BB	260.07410	4.59246e-3	1.19438		Fenotiazina

Figura 8

```

=====
Data da Injeção   : 3/3/2015 13:01:40
Nome do Arquivo  : Bisfenol_Padrão_RIO           Localização : Vial 1
Operador         : Eriel
Arquivo          : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 3/3/2015 13:04:33 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)
Arquivo de Análise : C:\HPCHEM\1\METHODS\BISFENOL.M
Última alteração : 4/3/2015 14:19:45 by Eriel
                  (Modificado após o carregamento)

```



```

=====
Relatório Padrão Externo
=====

```

```

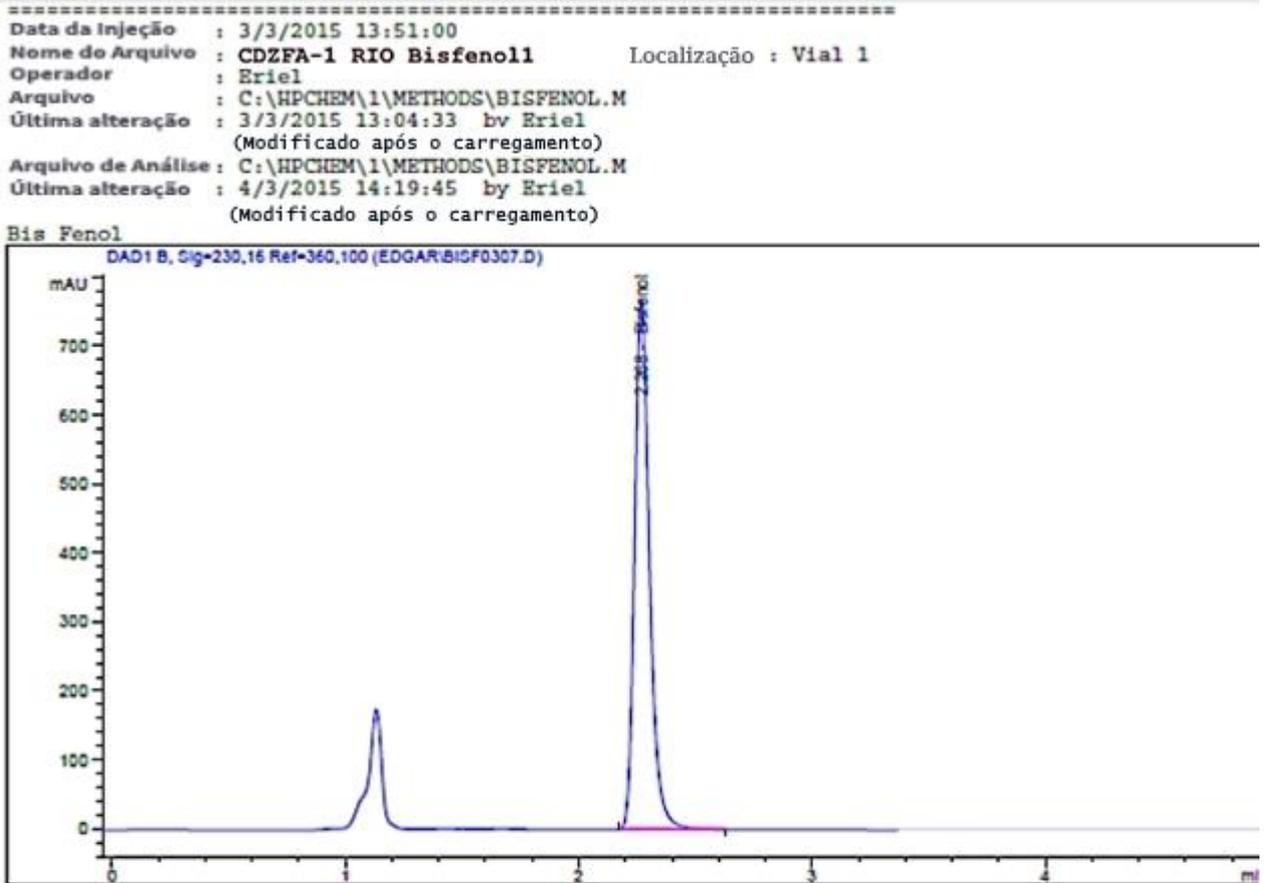
Ordenado por      : Sinal
Calib. Dados Modificados : 3/3/2015 15:18:30
Multiplicador     : 1.0000
Diluição          : 1.0000

```

Sinal 1: DAD1 B, Sig=230,16 Ref=360,100

Tempo Ret. [min]	Tipo	Área [mAU*s]	Amt/Área	Valor Medido [mg/L]	Grp	Nome
2.225	BB	3943.11279	1.53403e-2	60.48009		Bisfenol

Figura 9



```

=====
Relatório Padrão Externo
=====

```

```

Ordenado por      : Sinal
Calib. Dados Modificados : 3/3/2015 15:18:30
Multiplicador    : 1.0000
Diluição         : 1.0000

```

```
Sinal 1: DAD1 B, Sig=230,16 Ref=360,100
```

Tempo Ret. [min]	Tipo	Área [mAU*s]	Amt/Área	Valor Medido [mg/L]	Grp	Nome
2.268	BB	3439.32812	1.53403e-2	52.76046		Bisfenol