



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) PI 0503729-8 A2



(22) Data de Depósito: 01/07/2005

(43) Data da Publicação: 18/08/2015  
(RPI 2328)

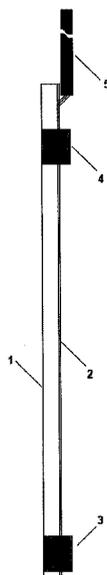
**(54) Título:** PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES EM MINERAIS INDUSTRIAIS

**(51) Int.Cl.:** C01B33/38; B01J20/10; B01J21/16; B01J37/34; B01J37/02

**(73) Titular(es):** Comissão Nacional de Energia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

**(72) Inventor(es):** Jorge Gomes dos Santos, Rodrigo José Corrêa - UFRJ

**(57) Resumo:** PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES EM MINERAIS INDUSTRIAIS. A presente invenção refere-se a um processo de incorporação de materiais semicondutores com propriedades fotocatalíticas em matrizes de minerais industriais que funcionam como suporte flutuantes, permitindo assim, a aplicação da técnica de fotodegradação solar ou artificial na remediação de toda sorte de poluentes orgânicos em solos, rios, mares e baías em larga escala.



## RELATÓRIO DESCRITIVO DA PATENTE DE INVENÇÃO “PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES EM MINERAIS INDUSTRIAIS”

A presente invenção relata um processo caracterizado pelo uso de minerais industriais da família das argilas e rochas silíceas tanto naturais como em sua forma expandida, tais como a argila expandida, vermiculita ou perlita, mais particularmente a vermiculita expandida, em que promove-se a síntese por hidrólise térmica e hidrólise por envelhecimento do  $\text{TiO}_2$  ou por imobilização direta de semicondutores (puro ou dopados) com propriedades fotocatalíticas tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  nos sítios internos destes minerais industriais.

A vermiculita impregnada com o fotocatalisador ainda mantém excelentes propriedades de flutuação, desta forma, funcionando como excelente suporte para aplicações de fotodegradação solar e artificial de poluentes orgânicos e como agente bactericida a céu aberto, permitindo assim o uso desta tecnologia a nível comercial e industrial.

A presente invenção aplica-se para remediação do impacto ambiental provocado pela contaminação nos mares, baías, rios e solos decorrente da atividade exercida pelas indústrias petrolífera e química, assim como transporte marítimo de petróleo, produtos químicos, descarte de medicamentos etc.. A presente invenção também é adequada para remediação de poluentes orgânicos provenientes da contaminação de efluentes industriais tais como indústrias têxtil, papel, couro entre outras, no tratamento de esgoto secundário em sistemas de lagoas de estabilização nas estações de tratamentos de esgoto (ETEs), tratamento de águas residuárias para eliminação de agentes patogênicos para reuso potável indireto, através da recarga de aquíferos e em diferentes atividades produtivas como água de refrigeração, água de alimentação de caldeiras e no tratamento da água bruta de captação anterior a etapa de cloração nas estações de tratamento de água (ETAs) e na desinfecção e descontaminação de água de abastecimento doméstico provocadas pela necessidade de potabilização da água para consumo humano. Por exemplo, no caso de água para consumo humano, o método tradicionalmente

empregado para desinfecção de água potável é a cloração, o qual é eficiente contra viroses e bactérias. Entretanto, esses métodos geram subprodutos altamente tóxicos e muitas vezes cancerígenos. O processo proposto nesta invenção, propicia a purificação final da água através da degradação de traços de poluentes organoclorados em água para consumo doméstico, sem o uso de outros aditivos químicos.

Com a necessidade de desenvolvimento de soluções de alta tecnologia e baixo custo para remediar partes dos problemas de poluição química ambiental, novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminação vem sendo propostos. Entre esses novos processos de descontaminação ambiental, os chamados processos oxidativos avançados (POAs) atraem grande interesse por serem sustentáveis a longo prazo em relação ao meio ambiente. Os POAs são tratamentos que se baseiam na formação de radicais hidroxila ( um dos mais reativos radicais livres) altamente oxidantes ( $E = 2,3$  eV) e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos. Entre as diferentes possibilidades para produção dos radicais hidroxila a fotocatalise heterogênea é um dos tratamentos mais promissores. O processo usa um material semiconductor para catalisar a formação de radicais reativos e desta forma oxidar completamente compostos orgânicos para dióxido de carbono, ácidos minerais e água.

A interação entre a radiação ultravioleta e catalisador semiconductor é um método potencialmente forte para destruição de rejeitos tóxicos industrial de natureza orgânica na água. Além disto, a sensibilidade de um fotocatalisador à luz ultravioleta permite que a reação seja realizada na presença de luz solar dispensando assim fontes artificiais, vantagem ainda mais acentuada em países de grande incidência solar como o Brasil. A energia necessária para ativar o  $TiO_2$  é 3,2 eV ou maior. Essa energia corresponde a radiação ultravioleta de comprimento de onda de 388 nm ou menos. O sol pode então servir como fonte de iluminação de radiação ultravioleta, uma vez que 4 a 6 % da energia solar que alcança a superfície da terra consiste de radiação com comprimento de onda contido nesta faixa. Isto torna o país um local adequado para adotar essa tecnologia, principalmente na região sudeste onde concentra 80% da produção offshore do petróleo nacional.

Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) e banda de

condução (BC), sendo a região entre elas chamadas de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior a energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos para  
5 gerar radicais  $OH^\bullet$  a partir de moléculas de água adsorvida na superfície do semiconductor, as quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico.

É conhecido do mecanismo de fotocatalise que a reação fotocatalítica é um processo redox que acontece sobre a superfície do  $TiO_2$  entre os elétrons foto excitados ou buracos e as substâncias adsorvidas na superfície. Sendo assim, o fotocatalisador de  
10 grande área de superfície é esperado possuir boa atividade fotocatalítica. Ademais se o tamanho do cristalito do catalisador for menor, a velocidade de difusão elétron-buraco para a superfície do cristalito é maior. Isto reduz a possibilidade de simples recombinação durante a difusão de cargas elétricas resultando em melhor atividade catalítica.

15 Na presente invenção, o fotocatalisador é incorporado em matrizes de minerais industriais tais como argila, vermiculita ou perlita expandida e apesar de abordar particularmente a síntese por hidrólise térmica ou envelhecimento de uma solução de oxicloreto de titânio ( $TiOCl_2$ ) na matriz destes minerais, ela é genericamente adequada para incorporação e imobilização de qualquer composto semiconductor com  
20 propriedades fotocatalítica tais como,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $CuCl_2$  e  $FeCl_3$  na matriz da argila, vermiculita ou perlita expandida.

A síntese ou imobilização a que se refere esta patente é realizada pelo encharque da argila, vermiculita ou perlita expandida com a solução de oxicloreto de titânio ( $TiOCl_2$ ) ou suspensão aquosa de quaisquer outros semicondutores com propriedades  
25 fotocatalíticas de forma a permitir a completa absorção da solução ou suspensão pelo mineral industrial. No caso da síntese, a solução impregnada no mineral industrial é hidrolisada termicamente ou por envelhecimento e então seca, lavada e eventualmente tratada termicamente entre 100 e 600° C de forma a ativar melhor o catalisador.

A solução para hidrólise de  $TiOCl_2$  a que se refere esta invenção, pode ser  
30 gerada pela sonificação do dióxido de titânio hidratado em solução concentrada de HCl ou outra fonte tal como a diluição do tetracloreto de titânio em água.

No caso da produção do  $\text{TiOCl}_2$  por sonificação, durante o tratamento com ultrassom, uma parte do  $\text{TiO}_2$  hidratado não solubilizado, sofre uma cristalização parcial para anatásio e este material serve de núcleo para a hidrólise térmica do restante do anatásio.

Por outro lado, a imobilização direta de que trata esta invenção, é preferencialmente realizada com o fotocatalisador de dióxido de titânio após a sonificação de uma suspensão ligeiramente ácida de  $\text{TiO}_2$  hidratado em banho ultrassônico ou processador ultra-sônico de forma a cristalizar o  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio (PI0403757-0), forma cristalina do dióxido de titânio mais fotoativa. Além disto, este tratamento contribui para a diminuição do tamanho de partícula e aumento da superfície específica do  $\text{TiO}_2$  fatores crítico para se alcançar melhor desempenho dos fotocatalisadores.

A presente invenção pode também ser usada para imobilizar o  $\text{TiO}_2$  ou qualquer outro semicondutor a partir da suspensão coloidal de pó ultra-fino previamente preparado com finalidades fotocatalíticas, inclusive o dióxido de titânio P-25 da empresa DEGUSSA considerado a principal referência como fotocatalisador usado comercialmente. A imobilização a que se refere esta patente é realizada pelo encharque da argila, vermiculita ou perlita expandida com a suspensão aquosa ou não de qualquer destes semicondutores com propriedades fotocatalíticas, de forma a permitir a completa absorção da suspensão pelo mineral. O mineral industrial impregnado com o semicondutor é então seco, lavado e eventualmente tratado termicamente entre 100 e 600° C de forma a ativar melhor o catalisador.

Nesta condição em que se incorpora um fotocatalisador previamente desenvolvido, a presente invenção se caracteriza pelo uso de minerais industriais tais como argila, vermiculita ou perlita expandida como um suporte flutuante destes catalisadores para remediação de poluentes orgânicos contidos nos efluentes líquidos e solos.

O  $\text{TiO}_2$  na forma cristalina anatásio é o principal fotocatalisador existente para degradação de compostos orgânicos devido a sua alta atividade fotocatalítica, estabilidade química e biológica, além de que é inerte, não tóxico, termodinamicamente estável e de baixo custo. O fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$ , produzido pela hidrólise térmica ou hidrólise por envelhecimento nos sítios da vermiculita, argila ou perlita tem a estrutura

cristalina da fase anatásio, tamanho de cristalito entre 10 a 30 nanômetros e área superficial variando de 60 a 120 m<sup>2</sup>/g. portanto, valores extremamente significativos para torná-lo um excelente catalisador. O dióxido de titânio imobilizado na estrutura da vermiculita, argila ou perlita, após tratamento de sonificação em meio ácido também  
5 apresenta a estrutura cristalina do anatásio e área superficial na faixa de 45 a 130 m<sup>2</sup>/g dependendo do hidróxido de titânio precursor e da intensidade do tratamento ultrassônico.

A imobilização proposta nesta invenção permite a utilização do dióxido de titânio hidratado produzido pelo processo industrial de obtenção do pigmento de TiO<sub>2</sub>,  
10 ou seja, o consagrado "Processo sulfato" ou qualquer outro processo de obtenção do TiO<sub>2</sub> pela rota aquosa, aumentando assim, a disponibilidade comercial destes fotocatalisadores, fator que afeta favoravelmente o custo do tratamento fotocatalítico. Portanto, a utilização desta inovação não acarreta em dependência do uso do fotocatalisador importado P-25 da DEGUSSA, permitindo o uso de insumo nacional  
15 com adequadas propriedades de fotocatalise.

Embora a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos perigosos tenha iniciado a cerca de vinte anos, ainda persistem até hoje dificuldades de engenharia para obtenção de luz, e que mostrem catalisador e efluente eficientemente em contato. Por exemplo, nos reatores com suspensões de TiO<sub>2</sub> a água tem que ser continuamente  
20 agitada. Mesmo assim, sistemas coloidais são muito mais efetivos para fotodegradação de qualquer molécula perigosa do que catalisador imobilizado ou suportado. No entanto, a principal dificuldade no emprego de um pó semicondutor insolúvel em dispersão aquosa coloidal é a necessidade de remover os sólidos após tratamento e subsequente redispersão na próxima água a ser tratada.

25 Uma revisão da literatura mostra que várias tentativas têm sido feitas para separar o catalisador da suspensão concentrada por microfiltração, porém, as técnicas não são nem econômicas nem rápidas. A principal preocupação é o consumo da energia elétrica para microfiltração (custo operacional) e manutenção da membrana de separação. Portanto, para a sua aplicação existe o obstáculo intrínscico da filtração do  
30 catalisador de TiO<sub>2</sub> que é o fator limitante para o seu uso prático.

Recentemente, foi erguida a primeira planta fotocatalítica européia em escala

semi-industrial provando que a tecnologia fotocatalítica solar está suficientemente desenvolvida para uso industrial. Apesar da efetividade do processo com a utilização da energia solar, o custo operacional da mineralização total dos efluentes orgânicos permanecia alto. O fator mais significativo relatado continuava ser o custo da separação do dióxido de titânio. Portanto, vários problemas científicos e tecnológicos importantes ainda necessitavam ser resolvidos na aplicação da tecnologia de fotocatalise do dióxido de titânio semiconductor para o tratamento de água e efluentes industriais. A presente invenção soluciona essa dificuldade uma vez que incorpora o fotocatalisador numa matriz flutuante de vermiculita, argila ou perlita que permite a fácil limpeza do meio com efetiva recuperação do catalisador e reutilização das matrizes impregnadas com o dióxido de titânio anatásio.

Malato et al. ( Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, Applied Catalysis B: Environmental 42, 2003) testaram uma nova versão granulada do bem conhecido fotocatalisador P-25 da Degussa com tamanho de partícula de 20 micrômetros para avaliar a eficiência fotocatalítica e facilidade de separação do  $TiO_2$  da água por filtração, porém a técnica não foi considerada uma boa alternativa devido a espontânea sedimentação do catalisador durante a fotocatalise.

A patente EP 1101737 relata um procedimento para recuperação do catalisador na suspensão pela sedimentação induzida acelerada em uma planta de sedimentação baseada em estudos de estabilidade coloidal do dióxido de titânio. Porém, isto também representa custo operacional já que exige uma planta de separação. Portanto, existe a necessidade de desenvolver sistemas para fotocatalise mais eficiente para aplicações comerciais.

A estratégia desta nova tecnologia ambiental concebida para remediação da contaminação ambiental reivindicada nesta invenção, é baseada no uso de minerais industriais na sua forma expandida, mais particularmente a vermiculita expandida como suporte de fotocatalisador. O catalisador suportado flutua na água e desta maneira pode-se usar a luz solar eficientemente para tratar a poluição de derramamento de óleos, remediação de solos, tratamento de esgoto secundário, desinfecção de água para uso doméstico e descontaminação de águas residuais, reduzindo o custo do tratamento de

efluentes e permitindo tratar diversos contaminantes orgânicos em larga escala.

Para evitar os problemas de filtração, muitos métodos foram propostos para imobilizar  $\text{TiO}_2$ . Nestas condições, o fotocatalisador é esperado ser reusado por várias vezes, especialmente para aplicações industriais.

5 Fotoreatores foram projetados envolvendo diferentes abordagem para o suporte do fotocatalisador e para configuração do reator. Por exemplo, fotocatalisador suportado em diversos tipos de óxidos cerâmicos, já foram desenvolvidos.

A patente US 4,892,712, também descreve um reator fotocatalítico para purificação de fluido usando fotocatalisador suportado, e relata que é sempre difícil  
10 carregar o fotocatalisador sobre a superfície de diferentes materiais mantendo a sua alta atividade fotocatalítica.

A patente britânica GB 2,252,707, descreve um processo para descontaminação de materiais orgânicos usando a decomposição fotocatalítica que consiste na obtenção do  $\text{TiO}_2$  anatásio aderido sobre um disco, porém nenhum processo foi revelado para  
15 fazer o  $\text{TiO}_2$ .

A patente US 6,117,337 descreve um processo em que usa um reator fotocatalítico consistindo de membrana porosa do próprio material fotocatalisador( $\text{TiO}_2$ ), combinada com um catalisador metálico depositado sobre esta  
mesma membrana.

20 Outra alternativa de reatores fotocatalíticos advém da imobilização de partículas de  $\text{TiO}_2$  como filme fino sobre um substrato. Para isto, estes reatores são projetados para decomposição de contaminantes sem a necessidade de separação do fotocatalisador. Os métodos tais como deposição de vapor químico (CVD), plasma spraying, anodização e oxidação térmica do titânio metálico têm sido usados, porém, o método sol-gel é o  
25 preferido na preparação de filmes sobre substratos pois a atividade do fotocatalisador é melhor. Estes porém, são métodos sofisticados e caros. Além disto, existe a necessidade de processos capazes de aderir firmemente as partículas do fotocatalisador e que a adesão seja mantida por longo período de tempo. Isto exige que as partículas depositadas sejam “sinterizadas” a  $400^\circ\text{C}$  ou mais para aderir as partículas ao substrato.  
30 Não obstante, os fotoreatores revestidos com filme fino funcionam em regime de recirculação e não são aplicáveis com altas taxas de fluxo e com isso mantém as

limitações de aplicação e escala. A presente invenção não apresenta estas limitações.

O uso de minerais industriais na tentativa de purificação de efluentes contendo metais pesados tem sido proposto devido a excelente capacidade de troca catiônica de alguns destes minerais entre eles a zeólita e a vermiculita, porém, estas técnicas  
5 envolvem concepções de tratamento e tecnologias diferentes.

A patente brasileira PI 9004025 propõe uma técnica para tratamento de águas poluídas industriais usando vermiculita. Ela reporta um processo para produzir vermiculita expandida hidrofobizada, utilizando reagentes orgânicos derivados de silício que em contato com a vermiculita expandida a transforma em um material hidrofóbico,  
10 ou seja hidrorrepelente em que o reagente orgânico reage com a superfície da vermiculita expandida tornando-a apta a adsorver com mais eficácia líquidos orgânicos. O processo envolvido na referida patente trata da limpeza do contaminante por adsorção deste material orgânico na vermiculita hidrofobizada, e posterior recolhimento e descarga da vermiculita contaminada, que eventualmente poderia ser reutilizada se tratada.

15 A presente invenção usa a vermiculita, argila ou perlita como matriz para imobilização do  $TiO_2$  que mineraliza por fotocatalise os constituintes orgânicos poluentes para produtos inócuos, não gerando resíduo de vermiculita, inclusive podendo reutilizá-las após simples filtração, já que a decomposição fotocatalítica não é consumível.

20 Com isso o processo da presente invenção, permite a utilização da vermiculita impregnada com  $TiO_2$  para controle da poluição ambiental através da fotodegradação solar ou artificial em ambiente aberto e fechado (usando lâmpadas apropriadas) tais como poluições decorrentes de derramamentos e vazamentos de óleo cru e outros contaminantes orgânicos decorrentes da atividade industrial aproveitando as condições  
25 de abundância solar no país, minimizando o impacto ambiental nos frágeis ecossistemas, sendo uma alternativa interessante às tecnologias convencionais.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de incorporação de materiais semicondutores em minerais industriais caracterizado pela síntese ou imobilização direta de semicondutores com propriedades fotocatalíticas tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , nos sítios  
5 internos destes minerais industriais tais como argilas, vermiculita ou perlita na sua forma expandida.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pela síntese do dióxido de titânio por hidrólise térmica ou por envelhecimento nas matrizes de argila, vermiculita ou perlita expandida.
- 10 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pela incorporação direta nas matrizes de argila, vermiculita ou perlita expandida do dióxido de titânio ou qualquer outro semicondutor com propriedades fotocatalíticas tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  após sonificação de uma suspensão ligeiramente ácida ou não destes semicondutores em banho ultra-sônico ou processador ultra-sônico.
- 15 4. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pela incorporação direta, por qualquer processo de mistura, de semicondutores com propriedades fotocatalíticas tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , nas matrizes de argila, vermiculita ou perlita expandida, após obtenção de uma suspensão aquosa ou não destes semicondutores.

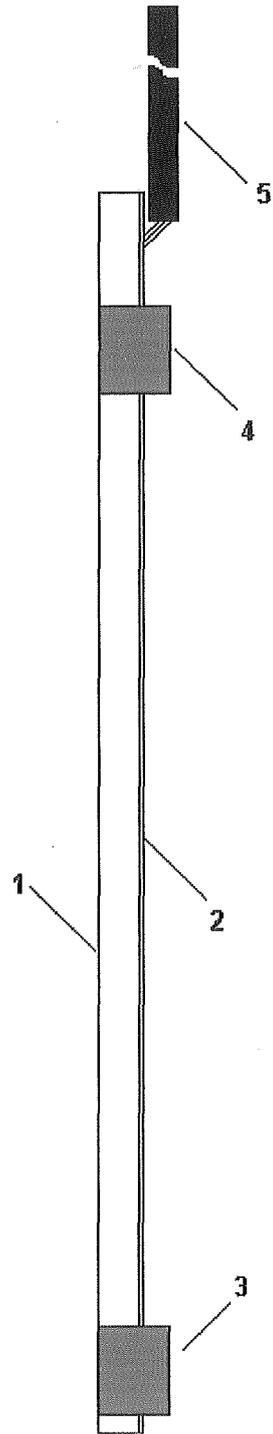


Figura 1a

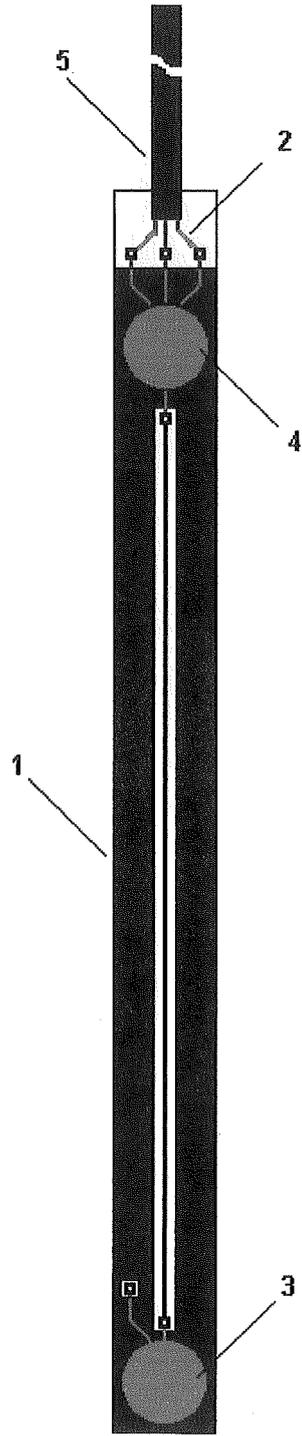


Figura 1b

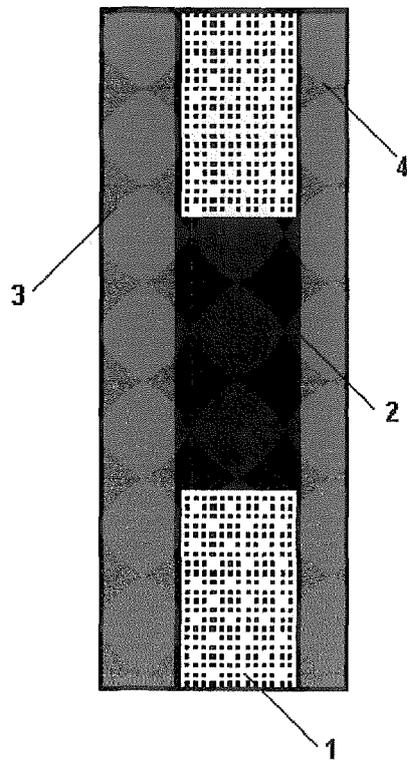


Figura 2

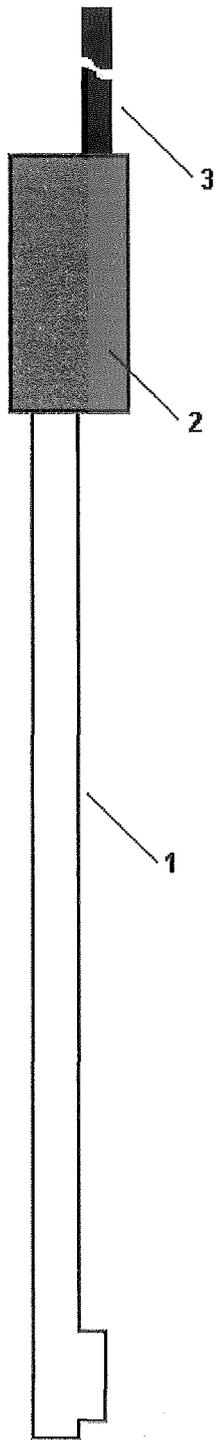


Figura 3

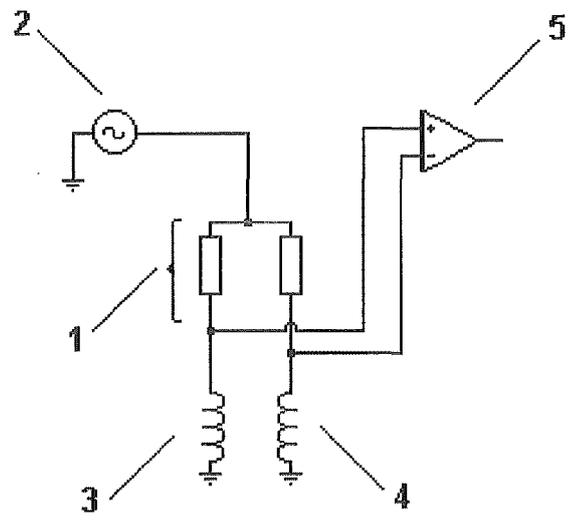


Figura 4

## RESUMO

Resumo da Patente de Invenção: “Processo de Incorporação de Materiais Semicondutores em Minerais Industriais”

5 A presente invenção refere-se a um processo de incorporação de materiais semicondutores com propriedades fotocatalíticas em matrizes de minerais industriais que funcionam como suporte flutuantes, permitindo assim, a aplicação da técnica de fotodegradação solar ou artificial na remediação de toda sorte de poluentes orgânicos em solos, rios, mares e baías em larga escala.