

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
28 de Junho de 2012 (28.06.2012) WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2012/087173 A1

- (51) Classificação Internacional de Patentes :
C08F 8/42 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
C08J 5/00 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
- (21) Número do Pedido Internacional :
PCT/PT2011/000044
- (22) Data do Depósito Internacional :
16 de Dezembro de 2011 (16.12.2011)
- (25) Língua de Depósito Internacional : Português
- (26) Língua de Publicação : Português
- (30) Dados Relativos à Prioridade :
105441 20 de Dezembro de 2010 (20.12.2010) PT
- (71) Requerente (para todos os Estados designados, exceto US) : UNIVERSIDADE DO MINHO [PT/PT]; Largo do Paço, Braga, P-4704-553 Braga (PT).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) : ALVES MACHADO NÓBREGA, Ana, Vera [PT/PT]; Departamento de Eng. de Polímeros, Universidade do Minho, Campus de Azurém, P-4800-058 Guimarães (PT).

DE OLIVEIRA BARROS NOGUEIRA, Regina, Maria [PT/PT]; Departamento de Eng. Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, P-4710-057 Braga (PT).
DE SOUSA CORTEZ GONÇALVES OLIVEIRA, Manuel, António [PT/PT]; Rua dos Penedos, N.º 125, Areias de Vilar, P-4755-046 Barcelos (PT).

(74) Mandatário : CUNHA FERREIRA, Gonçalo; Av. Eng.º Duarte Pacheco, Torre 1 - 3.º, P-1070-101 Lisboa (PT).

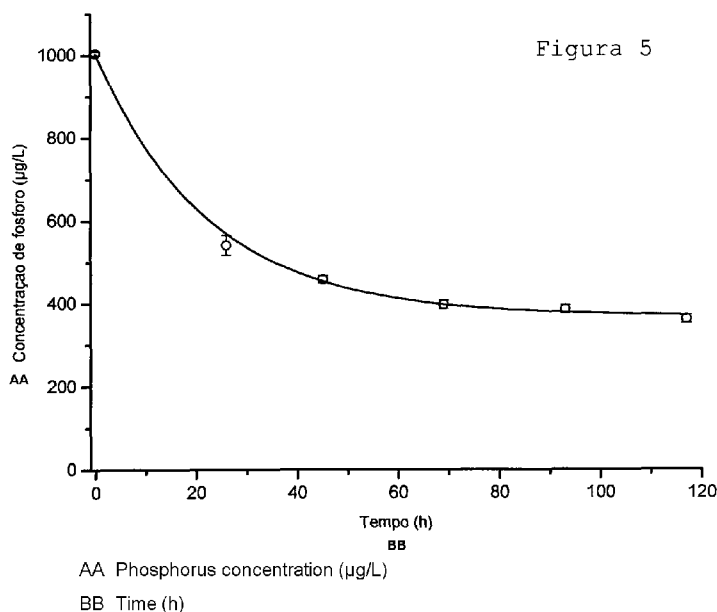
(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

(Continua na página seguinte)

(54) Title : HYBRID NANOCOMPOSITE FOR AQUATIC MEDIA REMEDIATION AND RESPECTIVE PRODUCTION METHOD

(54) Título : NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO PARA REMEDIAÇÃO DE MEIOS AQUÁTICOS E RESPECTIVO MÉTODO DE PRODUÇÃO



(57) Abstract : The present invention relates to a polymeric hybrid nanocomposite composed of inorganic nanoparticles dispersed in an organic matrix, for remediation of aquatic media contaminated by anions, such as phosphates, nitrates, sulphates and polyphosphates. The nanocomposite is based on polypropylene grafted with maleic anhydride and aluminium isopropoxide and creates strong (covalent or ionic) chemical bonds between the organic and inorganic components, imparting high mechanical strength associated with indissolubility of the components in the body of water. The hybrid nanocomposite can be applied *in situ*, in which case the material is used to prepare a permeable reactive barrier to be introduced into the aquatic medium, and through which the water to be treated flows; or *ex situ*, in which case the water to be treated is pumped, is made to pass through a filter that contains the hybrid nanocomposite and is then returned to the aquatic medium. The hybrid nanocomposite can be moulded according to the type of use and application site. Several characterization techniques, such as spectroscopic methods and analysis of rheological properties, zero point charge and kinetics of phosphate ion removal, demonstrate that the product does not change the pH of or contaminates the

aquatic medium.

(57) Resumo :

(Continua na página seguinte)

WO 2012/087173 A1



TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*
- *antes da expiração do prazo para modificar as reivindicações e a republicar na eventualidade de receção de tais modificações (Regra 48.2(h))*

Declarações sob a Regra 4.17 :

- *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

A presente invenção refere-se a um polímero nanocompósito híbrido composto por uma parte orgânica e outra inorgânica, para a remediação de meios aquáticos contaminados com aniões como fosfatos, nitratos, sulfatos e polifosfatos. O nanocompósito, por ser composto por polipropileno enertado com anidrido maleico e isopropóxido de alumínio, cria fortes ligações covalentes ou iónicas entre o componente orgânico e o inorgânico, o que lhe confere elevada resistência mecânica associada à impossibilidade de dissolução dos seus componentes no corpo aquático. O nanocompósito híbrido pode ser aplicado *in situ*, através da construção de uma barreira reativa permeável inserida no meio aquático que é atravessada pela água a tratar, ou *ex situ*, sendo necessário para o efeito bombear a água a tratar, fazê-la atravessar um filtro contendo o nanocompósito híbrido e finalmente devolvê-la ao meio aquático, podendo ser moldado de acordo com o tipo de aplicação e o local em causa. Várias técnicas de caracterização como métodos espectrais e avaliação das propriedades reológicas, do ponto de carga zero e cinética de remoção do ião fosfato, demonstram que o produto não altera o pH nem contamina a própria água.

DESCRIÇÃO

NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO PARA REMEDIAÇÃO DE MEIOS AQUÁTICOS E RESPECTIVO MÉTODO DE PRODUÇÃO

Domínio da Invenção

A presente invenção insere-se no domínio do tratamento e recuperação de recursos hídricos. Nomeadamente, a invenção consiste num polímero nanocompósito híbrido (PNH) para remediação de meios aquáticos contaminados com fosfato, sulfato, nitrato e polifosfato, sendo a capacidade de remoção para o fosfato superior às restantes, através da fixação deste na superfície do nanocompósito.

Antecedentes da invenção

O uso intensivo de fertilizantes em explorações agrícolas e a exploração animal intensiva conduziram ao aumento da concentração em azoto e fósforo no meio aquático circundante. O excesso de fósforo conduz, em geral, à eutrofização dos meios aquáticos (US725790 e US5893978), resultando em problemas estéticos, mau odor, cor e sabor (US3499837). Em casos mais graves de eutrofização podem estar presentes toxinas na água resultantes do crescimento excessivo de determinados tipos de algas.

Vários processos têm vindo a ser usados para remover o excesso de iões fosfato de águas contaminadas. A precipitação química com alumínio, ferro, cálcio e resíduos industriais e a adsorção em argila estão bem descritas na literatura. Tais abordagens apresentam, no entanto, várias desvantagens. A precipitação química com alumínio, ferro e resíduos industriais contamina com metais e provoca oscilações no valor de pH que podem não ser compatíveis com

o meio aquático. Durante a precipitação química ocorrem reações paralelas que consomem grande parte dos agentes de remoção, sendo necessário aplicar sobredosagens de modo a garantir os níveis de remoção desejados. A necessidade de usar grandes quantidades de produtos químicos leva à produção de grandes quantidades de lamas, o que levanta problemas de deposição das mesmas (US4183808). As argilas naturais têm tendência para se dispersarem em partículas muito finas, o que pode causar um aumento de turbidez do meio aquático por períodos de tempo prolongados. Adicionalmente, a aplicação de materiais dispersantes em meios aquáticos para a remoção do ião fosfato não é o método ideal, uma vez que quando saturados podem libertar novamente o ião fosfato sequestrado (Hano e colaboradores, 1997; Donnert e Salecker, 1999; Miller, 2005; Zeng e colaboradores, 2004).

O documento de patente US5039427 refere o uso de hidróxido sulfato de alumínio ($Al_n(OH)_x(SO_4)_y \cdot mH_2O$) para remoção de partículas sólidas suspensas e precipitação do ião fosfato em lagos. Este processo apresenta contudo algumas desvantagens. A pH igual ou inferior a 5.5 ocorre solubilização do ião alumínio, com a consequente libertação do ião fosfato para o meio aquático. A pH superior a 8.0 forma-se hidróxido de alumínio ($Al(OH)_4^-$), que é igualmente solúvel. Os resultados de testes toxicológicos demonstraram que uma concentração do ião alumínio superior a 50 $\mu g/L$ é potencialmente tóxica para os peixes e organismos aquáticos (Rabe e colaboradores, 1984; Thomas e colaboradores, 2002).

Outro inconveniente ligado à aplicação de produtos químicos prende-se com a correta e eficaz aplicação dos mesmos. Um exemplo é o caso do lago Rockwell em Ohio relatado por Cooke e colaboradores (1993), onde foi adicionado sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) entre os meses de julho a setembro. Durante este período, formou-se hidróxido de alumínio, que interferiu com o fluxo do rio; simultaneamente foram registados um aumento da concentração de Al^{3+} para valores entre 1

e 2 mg/L, e uma diminuição do pH para valores cerca de 4 no local da aplicação. Assistiu-se também a uma significativa mortalidade de invertebrados aquáticos em tais áreas.

No documento de patente US 6350381 recorreram à aplicação de Phoslock™ como barreira reativa para precipitar o ião fosfato libertado pelos sedimentos de rios na Austrália. O Phoslock™ é um produto comercial desenvolvido pela Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, que consiste numa bentonite com superfície modificada, na qual os iões sódio (Na) e cálcio (Ca) foram substituídos pelo lantânio (La). O mecanismo de remoção do ião fosfato consiste na precipitação deste com o La, sob a forma de fosfato de lantânio, que é uma espécie insolúvel. O material granular, com diâmetro entre 1 a 3 mm, foi adicionado diretamente ao leito do rio formando uma barreira com cerca de 1 mm de espessura. Apesar de ser eficiente na precipitação e controlo do ião fosfato, este material provoca o aumento de turbidez aquando da sua aplicação e a parcial repressão dos bentos (Hickey e Gibbs 2009). Adicionalmente, requer um período de restrição no uso de água para consumo humano, rega e armazenamento.

O documento de patente US 0213753 A1 revela o Baraclear™, produto comercial baseado numa esmectite modificada com sulfato de alumínio, para a remoção de sólidos dissolvidos, matéria orgânica dissolvida, aniões, tais como fluoreto, cloreto e fósforo total. Este produto contém na sua composição biocidas e agentes tamponizadores de pH. O Baraclear™ pode ser produzido em várias formas, tais como granulado, briquetes ou placas, sendo este desenhado para libertar alumínio quando aplicado num meio aquático. No entanto, segundo Miller (2005) nada sugere que o alumínio se ligue permanentemente ou por longos períodos de tempo ao substrato mineral, o que pode provocar contaminações e alterações do valor de pH.

Gibbs e Özkundakci (2011) aplicaram 350 g/m² do zeólito Z2G1 em grânulos de 1 a 3 mm como barreira reativa no leito do lago Okaro na Nova Zelândia. Hickey e Gibbs (2009) indicam que doses superiores a 350 g/m² podem ser potencialmente tóxicas e potenciam uma diminuição do valor de pH.

O documento de patente US7514002 B1 refere cinzas volantes para remover o ião fosfato de meios aquáticos eutrofizados. Estas cinzas possuem óxido de cálcio (no mínimo 3%) na sua composição que reage com o ião fosfato solúvel e precipita sob a forma de fosfato de cálcio (Ca₃(PO₄)₂). O fosfato de cálcio fica retido nas cavidades porosas presentes nas partículas de cinza. Apesar de eficiente, a aplicação deste produto exige métodos de aplicação cuidadosos devido ao seu elevado teor em metais pesados, por forma a não provocar um aumento excessivo da turbidez do meio aquático (Deborah e colaboradores, 2010).

O uso de materiais granulados como barreiras reativas, tem de ser acompanhado de outras formas de remoção do ião fosfato para garantir a longevidade do tratamento, visto a barreira ser rapidamente coberta por novo sedimento perdendo desta forma grande parte da sua eficiência.

A presente invenção apresenta-se como a solução ideal e consiste na produção e utilização de um polímero nanocompósito híbrido, doravante denominado de PNH, para remoção de iões, como o fosfato, da água. A utilização deste material caracteriza-se por não introduzir contaminantes na água nem provocar variações significativas de pH.

Descrição Geral

A presente invenção consiste num polímero nanocompósito híbrido, doravante designado por PNH, e respetivo método de produção, para a

remediação de meios aquáticos contaminados com o ião fosfato, podendo ainda ser utilizado para a remoção de águas contaminadas com nitrato, sulfato e/ou polisfostato.

O PNH é um material obtido a partir de dois componentes, um orgânico e outro inorgânico, sendo este último o agente de remoção do ião fosfato. A combinação a nível molecular de uma estrutura orgânica com outra inorgânica permite a formação de um nanocompósito com propriedades específicas, que não são possíveis de obter com outros tipos de materiais, tais como resultantes de misturas físicas, nos quais as propriedades resultam da soma da cada componente em particular e não na criação de novas capacidades como resultado da reação química entre dois ou mais componentes.

Na presente invenção, o componente orgânico, polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), reage com o componente inorgânico, o isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{Pr-i-O})_3$) um precursor à base de alumínio.

O PP-g-MA é usado como matriz polimérica uma vez que possui na sua cadeia polimérica grupos anidrido maleico (MA), que lhe conferem grande reatividade. Para além desta característica, possui elevado interesse industrial, permite uma larga gama de utilização e o seu custo é baixo.

Por sua vez, os precursores metálicos são utilizados por conterem elevada reatividade, o que permite reações mais extensas em tempos mais curtos. A utilização de isopropóxido de alumínio promove a formação de óxido de alumínio disperso a nível molecular na matriz polimérica, permitindo a complexação dos iões fosfato presentes na água pois possui uma elevada densidade de cargas positivas à superfície.

O PNH é produzido por reação sol-gel, por extrusão reativa, sendo possível obter o material extrudido com a geometria adequada ao

tipo de aplicação pretendida. O nanocomposito poderá ter diferentes formas, como granulado, briquetes, placas ou malha; e diferentes geometrias, dimensões e estruturas que poderão ser 2D ou 3D. O PNH desenvolvido na presente invenção caracteriza-se por possuir ligações químicas fortes covalentes ou iônicas, entre o componente orgânico e o inorgânico, o que lhe confere elevada resistência mecânica associada à impossibilidade de dissolução dos seus componentes no corpo aquático. A aplicação do PNH *in situ* pressupõe a colocação de uma barreira reativa permeável no leito do meio aquático sob a forma de filme ou bloco polimérico, que é atravessada pela água contaminada com o ião fosfato, sendo este removido na superfície do material. Na aplicação *ex situ* é necessário bombear a água a tratar, fazê-la passar por um filtro contendo o PNH e finalmente devolvê-la ao meio aquático.

O PNH também é eficiente na remoção de nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e polifosfato. Os testes realizados demonstram não existir competição entre os vários iões contaminantes, não sendo afetado deste modo o nível de remoção do ião fosfato.

O PNH pode ser reutilizado sucessivamente, observando-se uma diminuição na capacidade de remoção de 10 a 15% entre cada ciclo regenerativo. Verifica-se ainda que o PNH mantém uma boa capacidade regenerativa por um período de 5 ciclos.

A quantidade de PNH a usar no tratamento, tem sempre que ser ajustada à concentração de ião fosfato presente no meio aquático e ao volume da coluna de água.

O PNH possui uma capacidade de remoção do ião fosfato superior a 90%.

Breve descrição das figuras

Figura 1 - Espectro de FT-IR do polímero nanocompósito híbrido após processamento no Haake.

Figura 2 - Avaliação das propriedades reológicas do polímero nanocompósito híbrido.

Figura 3 - Influência do pH na remoção do ião fosfato pelo polímero nanocompósito híbrido em sistema fechado.

Figura 4 - Avaliação do ponto de carga zero para o polímero nanocompósito híbrido.

Figura 5 - Cinética de remoção do ião fosfato pelo polímero nanocompósito híbrido.

Figura 6 - Concentração de fósforo na saída de uma coluna de leito fixo em função do tempo.

Descrição detalhada da invenção

A preparação do PNH para remediação de meios aquáticos contaminados com aniões como fosfatos, nitratos, sulfatos, polifostatos, é efetuado de forma a se obter um compósito reutilizável de acordo com o seguinte:

1. Preparação do polímero nanocompósito híbrido (PNH) e respetiva caracterização:

Os componentes orgânico e inorgânico do PNH, polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) e isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{Pr-i-O})_3$), são misturados na proporção de 50/50 a 90/10 em massa. O PP-g-MA foi introduzido num misturador intensivo (Haake Rheomixer) e processado entre 180 - 200 °C com uma velocidade de

rotação dos rotores entre 50 - 100 rpm, por um período de 3 minutos. Após fusão do PP-g-MA, o precursor foi adicionado e a reação decorreu entre 5 a 10 min.

Uma vez processado o PNH, avaliou-se a extensão da reação através de uma exaustiva caracterização físico/química. Os resultados obtidos mostraram a existência de uma ligação química entre o PP-g-MA e o óxido de alumínio. A Figura 1, onde consta o espectro de FT-IR, demonstra a formação de uma banda larga entre 400 e 1000 cm^{-1} correspondente à presença da ligação Al-O no nanocompósito final, resultante da reação entre o anidrido maleico e o $\text{Al}(\text{Pr-i-O})_3$. A Figura 2, que demonstra os ensaios reológicos, comprovam a formação de reticulações entre os componentes orgânico e inorgânico do polímero. Verifica-se que o material final apresenta o comportamento típico de um sólido, caracterizado por uma elevada estabilidade estrutural associada à impossibilidade de dissolução das partículas de Al^{3+} .

2. Avaliação da remoção do ião fosfato pelo PNH

O PNH apresenta uma remoção do ião fosfato, determinada em ensaios realizados em sistema fechado a 22 ± 1 °C durante 5 dias, usando partículas com diâmetro entre 100-300 μm e uma concentração inicial de fósforo de 1 mg/L proveniente do ião fosfato, superior a 90% num intervalo de pH compreendido entre 2.0 e 6.5, conforme demonstra a Figura 3. A Figura 4 demonstra que o valor de pH obtido para o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) realizado nas mesmas condições foi de 7.0, o que indica que para valores de pH inferiores a este valor o PNH apresenta uma elevada densidade de cargas positivas na sua superfície, permitindo assim uma capacidade de remoção de iões fosfato. A aplicação deste material é compatível com o pH dos meios aquáticos (6.0 - 8.0).

Os testes de remoção do ião fosfato efetuados em sistema fechado a 22 ± 1 °C durante 5 dias, a pH 6, usando partículas com diâmetro entre 100-300 μm e uma concentração inicial de fósforo de 1 mg/L, indicaram uma remoção de 0.80 ± 0.01 g de fósforo por kg de PNH, conforme demonstra a Figura 5.

O teste de remoção em coluna, Figura 6, realizado com partículas de diâmetro entre 100-300 μm , concentração inicial de fósforo de 1 mg/L, caudal de 1 mL/min a 22 ± 1 °C durante 30 dias, permitiu verificar o desempenho do PNH na remoção do ião fosfato. A capacidade de remoção da coluna foi de 0.67 g de fósforo por kg de PNH. O nanocompósito no período inicial de 40 h removeu todo o fósforo proveniente do ião fosfato, apresentando o material um tempo de meia vida de 134 h, atingindo a saturação decorridas 500 h de ensaio.

Os testes de remoção dos iões nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e polifosfato efetuados em sistema fechado usando concentrações iniciais equivalentes às encontradas em meios aquáticos naturais, indicaram remoções de 3.10 ± 0.07 , 1.14 ± 0.27 e 0.52 ± 0.01 g de nitrato, sulfato e polifosfato por kg de PNH, respetivamente. O teste de competição realizado para a mistura de iões nitrato/fosfato mostrou que o PNH é seletivo pela remoção de iões fosfato, visto a presença de iões nitrato não afetar na remoção destes. No entanto observou-se uma diminuição na remoção de iões nitrato, passando a quantidade removida para 1.82 ± 0.44 g de nitrato por kg de PNH quando os iões fosfato estão presentes.

3. Regeneração da membrana

Teste de regeneração foi efetuado com uma solução diluída de HCl (0.5 M), consistindo numa lavagem do PNH durante 10 segundos, após este ter estado em contacto com uma solução de fósforo de 1 mg/L por um período de 5 dias. Após a regeneração o PNH foi lavado com

água ultra pura e colocado novamente em equilíbrio com nova solução de íão fosfato de 1 mg/L. Em cinco ciclos sucessivos de regeneração, observou-se uma diminuição entre 10 e 15% na eficiência do PNH.

REFERÊNCIAS**Patentes**

US0213753 A1	11/2003	Landis et al.	10/278955
US 3499837	3/1970	Karlis et al.	210/59
US 4183808	1/1980	Raymond et al.	854320
US 5039427	8/1991	Brett Conover	540361
US 5893978	4/1999	Hiroaki et al.	210/747
US 6350381	2/2002	Grant Douglas	09/381383
US 7258790	8/2007	David et al.	210/602
US 7335307	2/2008	Kirk et al.	10/698358
US 7514002 B1	4/2009	Keiichi et al.	11/979906

Artigos

Hano, T.; Takanashi, H.; Hirata, M.; Urano, K.; Eto, S. (1997) Removal of phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. *Water Science Technology*, 35, 39 - 46.

Donnert, D. and Salecker, M. (1999) Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water. *Water Science Technology*, 40, 195 - 202.

Miller, N. (2005) Locally available adsorbing materials, sediment sealing and flocculants for chemical remediation of lake and stream. *Analytical & Environmental Consultants*.

Zeng, L.; Li, X.; Liu, J. (2004) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38, 1318 - 1326.

Rabe, F. W. and Gibson, F. (1984) The Effect of Macrophyte Removal on the Distribution of Selected Invertebrates in a Littoral Environment. *Journal of Freshwater Ecology*, 2, 393 - 404.

Thomas, D. and Jurgen, B. (2002) Phosphorus reduction in a shallow hypereutrophic reservoir by in-lake dosage of ferrous iron. *Water Research*, 36, 4525 - 4534.

Cooke, G. D.; Welch, E. B.; Peterson, S. A.; Newroth, P. R. (1993) "Lake Protection" in Restoration and management of lakes and reservoirs. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.

Robb, M.; Greenop, B.; Goss, Z.; Douglas, G.; Adeney, J. (2003) Application of Phoslock™, an innovative phosphorus binding clay to two Western Australian waterways: preliminary findings. *Hydrobiologia*, 494, 237 - 243.

Hickey, C. W. and Gibbs, M. M. (2009) Lake sediment phosphorus release management - Decision support and risk assessment framework. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 43, 819 - 856.

Gibbs, M. and Özkundakci, D. (2011) Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations. *Hydrobiologia*, 661, 21 - 35.

Deborah, J. B. and Chris, C. T. (2010) Substrate and filter materials to enhance phosphorus removal in constructed wetlands treating diffuse farm runoff: a review. *New Zealand Journal of agricultural Research*, 53, 71 - 95.

Ribeiro, D. C.; Martins, G.; Nogueira, R.; Cruz, J. V.; Brito A. G. (2008) Lake fractionation in volcanic lake sediments (Azores-Portugal). *Chemosphere*, 70, 1256 - 1263.

Lisboa, 16 de Dezembro de 2011.

REIVINDICAÇÕES

1 - Material polimérico para remediação de meios aquáticos, caracterizado por consistir num polímero nanocompósito híbrido que possui como componente orgânico polipropileno enxertado com anidrido maleico e como componente inorgânico isopropóxido de alumínio.

2 - Material polimérico, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por o óxido de alumínio resultante da combinação do componente orgânico com o componente inorgânico, se encontrar disperso na matriz.

3 - Material polimérico, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por ter uma capacidade de remoção do ião fosfato superior a 90%.

4 - Método de produção do material polimérico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por ser reação sol-gel e compreender os seguintes passos:

a) proceder à fusão do polipropileno enxertado com anidrido maleico a uma temperatura entre 180 - 200°C e a uma velocidade de rotação entre 50 - 100 rpm;

b) adicionar o isopropóxido de alumínio.

5- Método, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por se misturar (PP-g-MA) e $(Al(Pr-i-O)_3)$ numa proporção de 50/50 a 90/10 em massa.

6 - Método, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizada por a ligação química entre PP-g-MA e o óxido de alumínio impossibilitar a dissolução das partícula Al^{3+} .

7- Método de regeneração do nanocompósito conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por compreender os seguintes passos:

- a) lavagem do PNH com uma solução de HCl 0.5M durante 10 segundos;
- b) lavagem com água ultra pura e colocação do PNH em equilíbrio com nova solução de ião fosfato 1 mg/L.

8 - Utilização do material polimérico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por ser aplicável à remediação de meios aquáticos contaminados com iões fosfato, sulfatos, nitratos e polifosfatos.

9 - Utilização do material polimérico, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizada por ser aplicável, preferencialmente à remediação de meios contaminados com fosfato.

Lisboa, 16 de Dezembro de 2011.

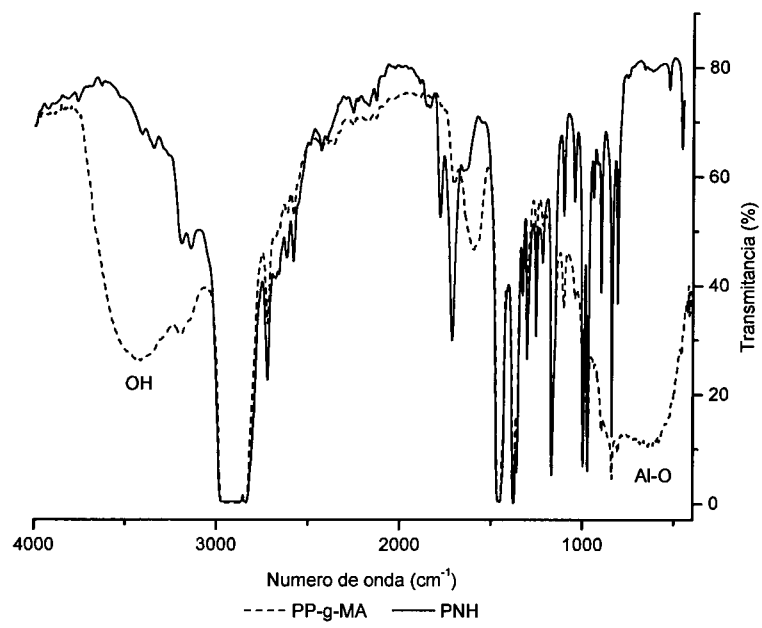


Figura 1

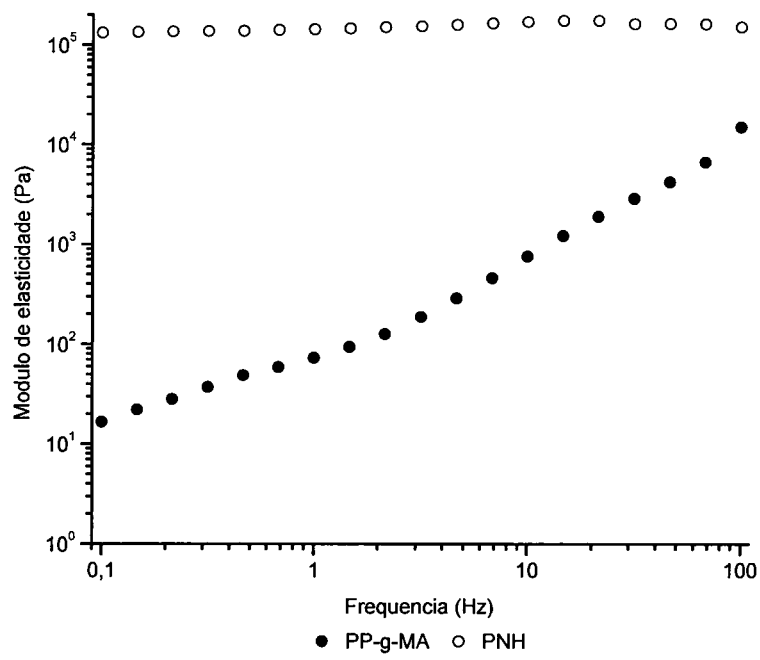


Figura 2

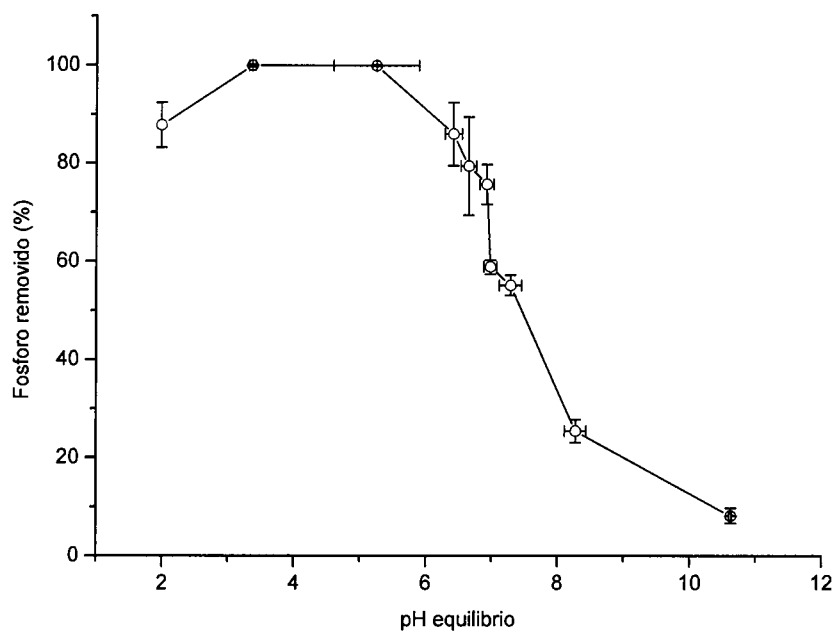


Figura 3

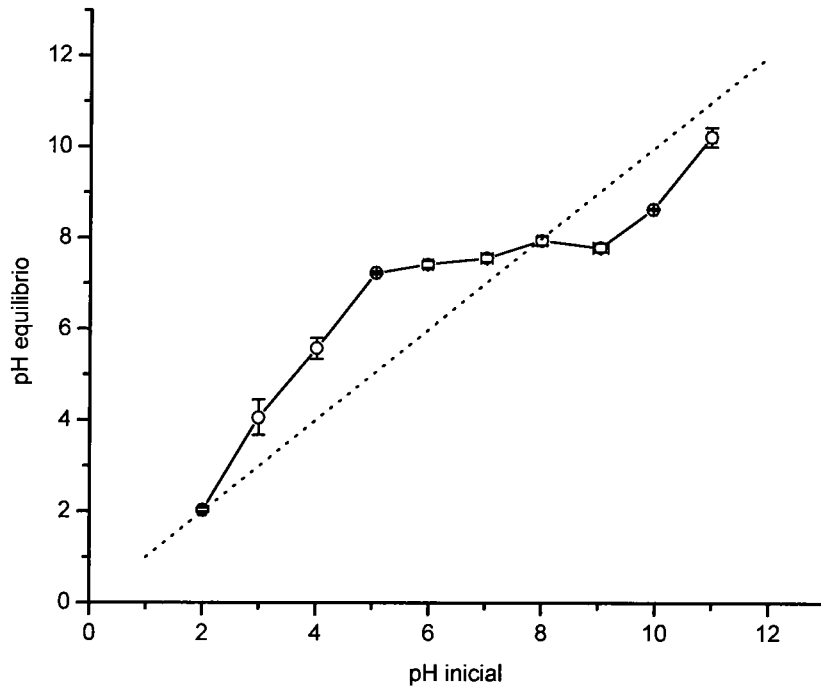


Figura 4

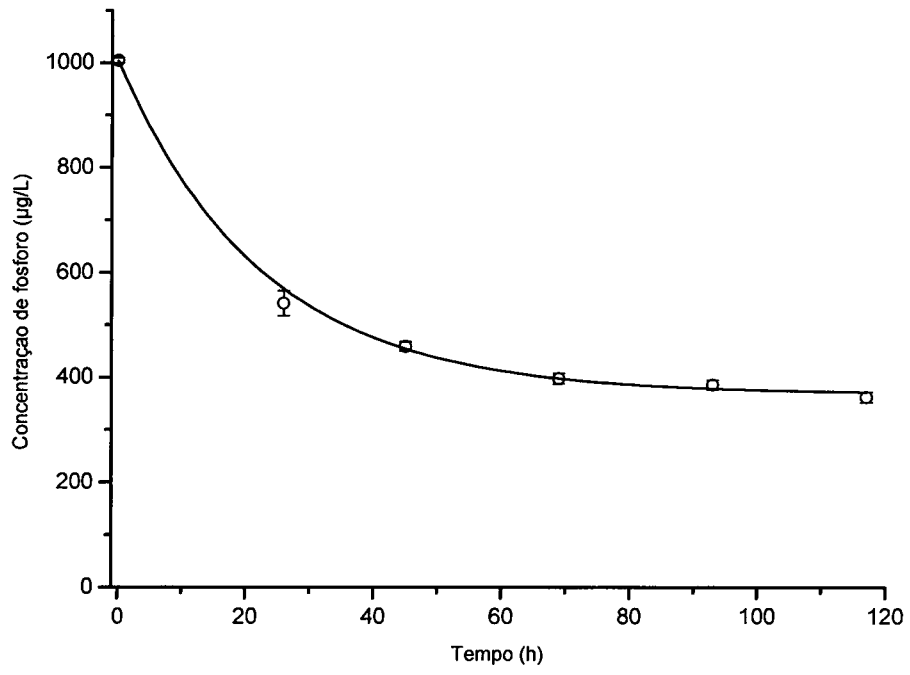


Figura 5

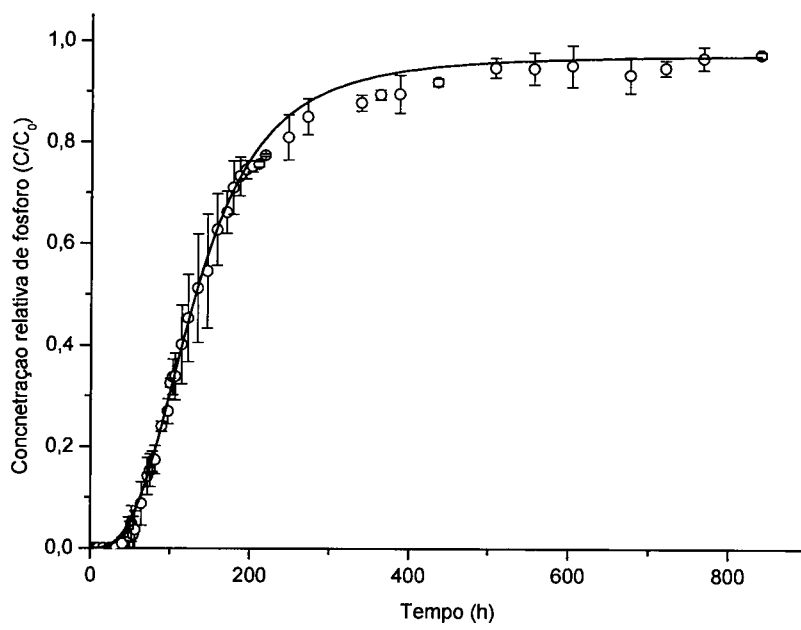


Figura 6

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO		
C08F8/42	C08K3/22	C08J5/00 C08J3/20 B82Y30/00 B01J20/26
De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC		
B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA		
Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)		
C08L C08K C08J C08F B82Y C02F B01J		
Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados		
Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	US 3 579 486 A (MCCONNELL RICHARD L ET AL) 18 Maio 1971 (1971-05-18) exemplo IV. -----	1-6
A	KR 2010 0044312 A (SNU R&DB FOUNDATION [KR]) 30 Abril 2010 (2010-04-30) Resumo -----	1-9
A	CN 101 760 959 A (LIPING HE; UNIV HUNAN) 30 Junho 2010 (2010-06-30) Figure 1 & DATABASE WPI Week 201056 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-J97689 & CN 101 760 959 A (HE L) 30 Junho 2010 (2010-06-30) Resumo	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Documentos adicionais estão listados na continuação do Quadro C		<input checked="" type="checkbox"/> Ver o anexo de família da patentes
* Categorias especiais dos documentos citados:		
“A” documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.	“T” documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.	
“E” depósito ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional.	“X” documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.	
“L” documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial (como especificado).	“Y” documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.	
“O” documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.	“&” documento membro da mesma família de patentes.	
“P” documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.		
Data da conclusão da pesquisa internacional	Data do envio do relatório de pesquisa internacional:	
17 April 2012	25/04/2012	
Nome e endereço da ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionário autorizado Russell, Graham	
Nº de fax:	Nº de telefone:	

Categoria*	Citação do documento com indicação de partes relevantes, quando apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	US 7 084 199 B1 (CHOU CHAI-JING [US] ET AL) 1 Agosto 2006 (2006-08-01) Reivindicações	1

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº

PCT/PT2011/000044

US 3579486	A	18-05-1971	DE	1815220 A1	24-07-1969
			FR	1597854 A	29-06-1970
			GB	1253380 A	10-11-1971
			US	3579486 A	18-05-1971

KR 20100044312 A 30-04-2010 **Nenhuma**

CN 101760959 A 30-06-2010 **Nenhuma**

US 7084199 B1 01-08-2006 **Nenhuma**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/PT2011/000044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F8/42 C08K3/22 C08J5/00 C08J3/20 B82Y30/00
 B01J20/26
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08L C08K C08J C08F B82Y C02F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 579 486 A (MCCONNELL RICHARD L ET AL) 18 May 1971 (1971-05-18) example IV	1-6
A	----- KR 2010 0044312 A (SNU R&DB FOUNDATION [KR]) 30 April 2010 (2010-04-30) abstract	1-9
A	----- CN 101 760 959 A (LIPING HE; UNIV HUNAN) 30 June 2010 (2010-06-30) figure 1 & DATABASE WPI Week 201056 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-J97689 & CN 101 760 959 A (HE L) 30 June 2010 (2010-06-30) abstract ----- -/--	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 April 2012	Date of mailing of the international search report 25/04/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Russell, Graham
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/PT2011/000044

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 084 199 B1 (CHOU CHAI-JING [US] ET AL) 1 August 2006 (2006-08-01) claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/PT2011/000044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3579486	A	18-05-1971	DE 1815220 A1 24-07-1969
			FR 1597854 A 29-06-1970
			GB 1253380 A 10-11-1971
			US 3579486 A 18-05-1971

KR 20100044312	A	30-04-2010	NONE

CN 101760959	A	30-06-2010	NONE

US 7084199	B1	01-08-2006	NONE
