

(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  
17 de Outubro de 2013 (17.10.2013) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicação Internacional  
**WO 2013/153531 A1**

- (51) **Classificação Internacional de Patentes :**  
*B01D 67/00* (2006.01)    *B01J 20/08* (2006.01)  
*B01D 71/02* (2006.01)    *B01J 20/28* (2006.01)  
*C25D 11/08* (2006.01)    *C02F 1/28* (2006.01)  
*C25D 11/16* (2006.01)
- (21) **Número do Pedido Internacional :**  
PCT/IB2013/052889
- (22) **Data do Depósito Internacional :**  
11 de Abril de 2013 (11.04.2013)
- (25) **Língua de Depósito Internacional :** Português
- (26) **Língua de Publicação :** Português
- (30) **Dados Relativos à Prioridade :**  
106259    11 de Abril de 2012 (11.04.2012)    PT  
106667 23 de Novembro de 2012 (23.11.2012)    PT
- (71) **Requerentes :** UNIVERSIDADE DO MINHO [PT/PT]; Largo do Paço, P-4704-553 Braga (PT). ION - ENVIRONMENT & BUSINESS CONSULTING, LDA. [PT/PT]; Edifício Ideia Atlântico CX 12, P-4719-005 Braga (PT).
- (72) **Inventores :** GUERREIRO BRITO, António José; Universidade do Minho, Departamento de Eng<sup>a</sup>. Biológica, Campus de Gualtar, P-4710-057 Braga (PT). RIBEIRO, Daniel; Edifício Ideia Atlântico CX 12, P-4719-005 Braga (PT). MARTINS, Gilberto; Edifício Ideia Atlântico CX 12, P-4719-005 Braga (PT). DA ROCHA VALENTE SIL MONTEIRO, Cláudia; R. Fundação Gulbenkian, N<sup>o</sup> 106, R/C, P-4710-394 Braga (PT).
- (74) **Mandatário :** VIEIRA PEREIRA FERREIRA, Maria Silvína; Clarke, Modet & Co., Rua Castilho, 50-9<sup>o</sup>, P-1269-163 Lisboa (PT).
- (81) **Estados Designados** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de protecção nacional existentes*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, 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 protecção regional existentes*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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))

(54) **Title :** NANOPOROUS, ALUMINIUM-SUPPORTED ALUMINA MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME AND USE THEREOF

(54) **Título :** MEMBRANA DE ALUMINA NANOPOROSA SUPORTADA EM ALUMÍNIO, RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO

(57) **Abstract :** The present invention describes a membrane for removing anions from liquid media, preferably phosphorus, comprising an aluminium metal structure containing: • an inner layer with two faces, made of non-anodized and non-porous aluminium; • an outer layer that coats the inner layer and contains anodized aluminium oxide with nanoporosities, the pores in the nanoporosities having an essentially rectilinear structure. Also described in this patent application are the method for producing said membrane and the use of the membrane.

(57) **Resumo :** A presente invenção descreve uma membrana para remoção de aniões em meio líquidos, preferencialmente fósforo compreendendo uma estrutura metálica em alumínio a qual contém: • uma camada interna com duas faces, de alumínio não anodizado e não poroso; • uma camada externa que reveste a referida camada interna, a qual contém óxido de alumínio anodizado com nanoporosidades, em que os poros das referidas nanoporosidades possuem uma estrutura essencialmente rectilínea. São ainda apresentados neste pedido de patente, o método de obtenção da referida membrana e a sua utilização.



WO 2013/153531 A1

## DESCRIÇÃO

### **MEMBRANA DE ALUMINA NANOPOROSA SUPORTADA EM ALUMÍNIO, RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO**

A presente invenção divulga uma membrana que compreende uma estrutura metálica resistente constituída por uma camada interna de alumínio e uma camada externa constituída por estruturas de óxido de alumínio (alumina) com nanoporosidade com distância interporo entre 50 e 100 nm e de diâmetro de poro entre 35 e 50 nm e tortuosidade de poros nula para efectuar uma retenção de alta eficácia de fósforo dissolvido em meios aquáticos. A sua aplicação em águas eutrofizadas e águas residuais permite a captura de fósforo e a subsequente regeneração do material com posterior reutilização do material. Este sistema integra a remoção e recuperação de fósforo e concretiza uma transformação do conceito tradicional de tratamento de águas - seja de origens de água eutrofizadas, água de abastecimento para consumo humano ou águas residuais domésticas e industriais - baseado na remoção para um novo paradigma, a recuperação.

#### **Campo da invenção**

A presente invenção insere-se na área de tratamento de águas, mais especificamente na área de remoção de fósforo em massas de água. A invenção consiste numa membrana de alumina nanoporosa suportada em alumínio que quando inserida no leito de água, promove a remoção de fósforo.

#### **Antecedentes da invenção**

O fósforo é um elemento químico essencial para a produção agrícola alimentar e, a par disso, é essencial para a

manutenção de funções vitais (Elser, 2012). Além de não ter substituto como fertilizante, todas as suas aplicações tendem a aumentar, estimando-se um crescimento global da procura na ordem dos 2.5%/ano. As reservas de fósforo estão assimetricamente geodistribuídas e cerca de 90% das reservas mundiais de fósforo estão em Marrocos e Saara Ocidental, China, USA, e Rússia, prevendo-se que possam ter uma duração entre 35-40 e 350-400 anos, dependendo dos consumos e dos pressupostos de cálculo (van Kauwenbergh, 2010; Cordell et al., 2011). Os custos de mineração e processamento de fósforo são crescentes e o seu preço aumentou 800% em 2009, mas teve uma queda abrupta em 2010 com a crise económica mundial. Actualmente, o valor está novamente a subir, de forma moderada conforme indicado em U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2012.

Contudo, o principal elemento a reter é que se trata de um recurso essencial mas não-renovável, pelo que, futuramente, é certo que se extinguirá (Cordell et al., 2012). Nos últimos cinquenta anos, a concentração de fósforo nas águas doces e ecossistemas terrestres aumentou mais de 75% excedendo, largamente, o consumo de fertilizantes fosfatados, estimado em cerca de 18 milhões de toneladas em 2007 (FAOStat 2009). Essa rejeição de efluentes domésticos e industriais ricos em fósforo nas massas de água é a principal causa do processo de eutrofização, o qual constitui um dos mais significativos problemas, ainda por resolver, a nível da protecção dos recursos hídricos. Com efeito, na Europa, mais de 53% dos lagos estão em estado eutrófico e é a principal pressão responsável pelo fracasso na obtenção do bom estado das águas prescrito na Directiva-Quadro da Água (Gibbs e Özkundakci, 2011). Além disso,

todos os 217 lagos incluídos na avaliação da *Comissão Internacional de Lagos Internacionais* mostraram um aumento do nível de eutrofização ao longo dos últimos 50 anos (UNEP, 2012). A eutrofização tem fortes impactes ao nível da saúde pública (produção de cianotoxinas) e da biodiversidade, com destruição de comunidades e eliminação de populações menos competitivas.

A segurança do abastecimento de fertilizantes agrícolas pode constituir uma vantagem competitiva para assegurar as necessidades da produção alimentar (Salviati, 2010) e uma futura recuperação local de fósforo das massas de água, para onde se dissipa a maior quantidade de fósforo, contribuirá para uma gestão eficiente do recurso (Cordell *et al.*, 2011). Até hoje, no entanto, não existem sistemas em operação que efectuem a captação de fósforo dos sistemas aquáticos naturais para o exterior do sistema lagunar, mas já existem algumas unidades para esse efeito nas águas residuais.

No domínio da engenharia das águas residuais várias tecnologias podem ser, alegadamente, utilizadas para a remoção de fosfatos, mas são mais direccionadas para a reciclagem e poucas para a recuperação. A remoção de fosfatos por via da acumulação nas lamas biológicas não constitui uma tecnologia que vise a recuperação do fósforo, mas sim a sua reutilização, através da aplicação das lamas no solo com uso agrícola. No caso dos processos de recuperação do fósforo presente na fase líquida dos sistemas de tratamento de águas residuais incidem em quatro grupos principais, a saber: precipitação a partir de uma fase líquida em reactores perfeitamente agitados conforme indicado nos documento de patente WO9427915A1 e JP10118687,

cristalização em grânulos em reactores de leite fluidizado conforme indicado nos pedidos de patente EP0355886A1 e WO2011143775A1, permuta iónica e posterior precipitação de estruvite conforme indicado no pedido de patente US4477355 com esparsas tentativas experimentais com outras metodologias, designadamente processos membranares (Blocher *et al.*, 2012). Verifica-se que a formação de estruvite, ou fosfato de magnésio-amónio, é a principal estratégia de precipitação e, como a sua solubilidade é dependente do pH, exige a adição de reagentes químicos (ajuste de pH, adição de magnésio) (Jaffer *et al.*, 2002). Além disso, a maioria dos processos referenciados são apropriados apenas acoplados a sistemas de tratamento de águas residuais, não para uma aplicação em massas de água naturais. No caso das massas de água, os processos tradicionais de adsorção para redução da disponibilidade de fósforo nas massas de água assentam na aplicação e dispersão de compostos químicos na superfície da água, em muitos casos com efeitos conjuntos de coagulação de outras substâncias que também se encontram presentes na coluna de água, passando, após sedimentação, a integrar definitivamente os sedimentos do fundo. Os produtos utilizados têm sido preparados à base de alumina (óxido de alumínio), sais de ferro e cálcio ou subprodutos industriais, sendo que todos estão comercialmente disponíveis (e.g.: Phoslock<sup>TM</sup>, Plocher<sup>TM</sup>, Baraclear<sup>TM</sup>, AlgalBLOCK<sup>TM</sup>, Aqua-P<sup>TM</sup>). O objectivo essencial destas técnicas é esse recobrimento da superfície dos sedimentos, com a qual se pretende impedir a reciclagem interna de fósforo e, por isso, não apresentam qualquer capacidade de reutilização do fósforo capturado. Uma outra questão igualmente importante não é enfrentada por estes sistemas, excepto no momento de aplicação ao longo da sedimentação: a necessidade de também se reduzir o valor da concentração de

fósforo disponível na massa de água (não apenas nos sedimentos). Com efeito, dado que existindo nutrientes na massa de água é o aumento de luminosidade que estimula a ocorrência de *blooms* algais que se mantêm até ao esgotamento de ortofosfatos, a forma de prevenir esses episódios é conseguir que a competição entre o sistema biológico e o sistema químico de adsorção presente na massa de água seja ganho por este último, tornando o fósforo (mais) limitante do crescimento biológico. Assim, a melhor aproximação reside em sistemas por adsorção com materiais presentes em continuo na massa de água e que, após esgotamento da sua capacidade de adsorção, possam ser facilmente retirados da água. Existem já sistemas de adsorção baseados em óxido de alumínio em polipropileno enxertado com anidrido maleico (Oliveira *et al.*, 2012) e imobilização de óxido de alumínio activado em poliolefinas (Oliveira *et al.*, 2011).

Até ao momento, as membranas nanoporosas de alumina têm sido aplicadas como moldes para formar materiais nanoestruturados, nomeadamente nanocondutores, sendo estas peças membranas totalmente porosas em toda a sua espessura (Shingubara, 2003). Por outro lado, e apesar da capacidade de adsorção da alumina ser conhecida (Hano *et al.*, 1997; Xie *et al.*, 2005; JP62014984), a capacidade de conjugar, numa única peça, a camada nanoporosa de alumina e o suporte rígido de alumínio para a adsorção de fósforo em ecossistemas aquáticos naturais e construídos, nunca foi desenvolvido. Deste modo, a presente invenção constitui um novo avanço e é baseada na criação de nanoestruturas de óxido de alumínio suportadas em alumínio e permite remover fósforo de forma mais rápida e eficaz e ainda efectuar uma posterior recuperação do fósforo por uma solução aquosa. A

tecnologia é baseada num processo de separação física por nanotecnologia que utiliza estruturas de alumina produzidas em condições técnicas específicas e singulares que, permitem induzir nanoporosidades de configuração apropriada para efectuar uma recuperação de fósforo com alta eficácia. A sua aplicação no tratamento de águas permite a captura de fósforo e a regeneração do material. A alumina nanoporosa pode ser fabricada electroquimicamente por oxidação anódica do alumínio, através da auto-organização dos átomos de alumínio, produzindo arranjos de poros dispostos de forma altamente ordenada.

#### **Sumário da invenção**

É objectivo da presente invenção descrever uma membrana para remoção de aniões em meio líquidos nomeadamente fosforo que compreende uma estrutura metálica em alumínio a qual contém:

uma camada interna com duas faces, de alumínio não anodizado e não poroso;

uma camada externa que reveste a referida camada interna, a qual contém óxido de alumínio anodizado com nanoporosidades, em que os poros das referidas nanoporosidades possuem uma estrutura essencialmente rectilínea.

Numa realização preferencial da invenção, a membrana apresenta poros com uma estrutura rectilínea.

Numa outra realização preferencial da invenção, a membrana apresenta uma distância entre poros compreendida entre 50 - 100 nm.

Numa realização preferencial da invenção, a membrana apresenta um comprimento dos poros igual a 120 vezes o valor da sua largura.

Numa outra realização preferencial da invenção, a membrana apresenta poros circulares e o diâmetro dos poros está compreendido entre 35-50 nm.

Numa realização preferencial da invenção, a membrana apresenta uma relação área/ espessura de membrana de 42 mg/(m<sup>2</sup>.µm).

Numa outra realização preferencial da invenção, a membrana é utilizada no sentido de remover o anião fosfato.

Numa realização preferencial da invenção, a membrana apresenta uma velocidade de adsorção de fosfatos, em condições de referência de água destilada à temperatura de 20°C, descrita pela equação

$$CP(t) = CP_{\text{máximo}} / [2b*(t + c)]$$

em que  $CP$  representa a concentração de fósforo em solução em função do tempo ( $t$ ), e  $b$  e  $c$  são constantes cinéticas com  $b$  igual a 2,5 e  $c$  igual a 0,2 para uma concentração de fósforo inicial inferior a 70 mg/L.

Numa outra realização preferencial da invenção, a membrana compreende uma camada interna de alumínio que apresenta uma espessura não superior a 20 nm.

Numa realização preferencial da invenção, a membrana compreende uma camada externa apresenta uma espessura não superior a 60 nm.

É ainda objectivo da presente invenção descrever um método de produção da membrana que compreende os seguintes passos: dissolver lâminas de alumínio num eletrólito que compreende ácido sulfúrico de preferência numa concentração de 190 g/L; após a dissolução do alumínio, anodizar a amostra numa concentração entre 10-15 mg/L de alumínio dissolvido em condições fixas de temperatura entre 17° e 20°C; aplicar uma tensão eléctrica entre 18-20V entre a lâmina de alumínio -ânodo- e o cátodo resultando numa densidade eléctrica entre 1,2- 1,5 A/m<sup>2</sup>, para a razão da área do cátodo em relação ao ânodo ser 2,5.

Numa realização preferencial da invenção, o método de produção da membrana apresenta lâminas de alumínio utilizadas que são previamente extrudidas a partir de ligas 6060 ou 6063.

Numa outra realização preferencial da invenção, o método de produção da membrana apresenta uma geometria das lâminas de alumínio com dimensões até 6,00x0,12 m e espessura até 0,02 m.

É ainda objectivo da presente invenção descrever a utilização da membrana no tratamento de águas residuais, nomeadamente na remoção de fósforo das referidas águas residuais.

### **Descrição Geral**

A invenção destina-se à recuperação de um recurso não-renovável, o fósforo que, simultaneamente, constitui o elemento limitante dos processos de eutrofização de massas

de água e factor-chave para o seu restauro, com a minimização do risco para a saúde pública derivado de episódios recorrentes de libertação de cianotoxinas. Com esta nova abordagem conceptual, mesmo as águas residuais podem atingir um impacte positivo na comunidade, com restauro de funções e criação de valor. A visão regenerativa é generalizada e alargada para a protecção dos recursos hídricos, ou seja, para a *mineração* de recursos aparentemente dissipados, ao qual se adiciona o contexto de protecção da saúde pública presente em muitos desses problemas ambientais.

A tecnologia baseia-se num processo nanotecnológico de separação molecular baseado em estruturas de óxido de alumínio (alumina) produzidas em condições específicas para induzir nanoporosidades apropriadas de tortuosidade nula para efectuar uma recuperação de fósforo com alta eficácia. Esse efeito é obtido colocando as lâminas de alumínio num electrólito preparado com ácido sulfúrico com concentração de 190 g/L, sendo aplicada uma diferença de potencial (tensão eléctrica) entre a lâmina de alumínio (pólo positivo) e o cátodo (pólo negativo) de 18 a 20 V, obtendo-se uma densidade eléctrica entre 1,2 a 1,5 A/m<sup>2</sup>, com razão da área do cátodo em relação ao ânodo deve ser de 2,5. A alumina produzida encontra-se no estado amorfo, mas mantém uma elevada estabilidade química, o que permite que ocorra o processo de adsorção e desorção do fósforo sem alterar a estrutura física e química da membrana constituída por óxido de alumínio anodizado com nanoporosidades, operando o sistema dentro de uma gama de pH entre 4 a 8 e sendo que as nanoporosidades são desenvolvidas na face dupla de uma estrutura de alumínio não anodizado e não poroso de espessura máxima de 20mm, para lhe conferir a necessária

rigidez. A membrana possui uma distância interporo entre 50 e 100 nm e de diâmetro de poro entre 35 e 50 nm, com comprimento do poro igual a 120 vezes a largura e com tortuosidade nula. Este conjunto de dimensões e propriedades foram selecionados de forma a procurar melhorar a adequação entre os tempos de produção fabril na anodização e a garantir adequada capacidade de adsorção para o seu desempenho nos meios aquáticos.

A referida membrana é introduzida na massa de água mediante metodologias científicas suportadas em modelação matemática da massa de água e/ou do ecossistema aquático. Em meios aquáticos, a adsorção do fosfato ao óxido de alumínio poderá igualmente ocorrer por uma ligação dupla, independentemente da cinética de adsorção e o dimensionamento e implementação do sistema é suportado por balanços matemáticos para cenarização da concentração de fósforo dissolvido na coluna de água, os quais incluem a avaliação do potencial de espécies de fósforo presente nos sedimentos para se mobilizarem para a coluna de água, assim otimizando-se os benefícios da colocação do produto.

#### **Breve descrição das figuras**

A fim de que a presente invenção seja plenamente compreendida e levada à prática por qualquer perito na técnica deste sector tecnológico, estão representadas realizações preferências do invento que, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

Figura 1 - Membrana nanoporosa com vista de topo por SEM, onde está descrito a estrutura porosa da alumina, visto de topo, por microscopia electrónica de varrimento (SEM).

Figura 2 - Membrana nanoporosa - vista dos poros e estrutura não tortuosa por (SEM) em que : 1. Plano horizontal (vista de topo): Poros na superfície da membrana; 2. Plano vertical: vista dos poros em corte: O corte seccionado permite observar a linearidade dos poros e a sua não macrotortuosidade.

Figura 3 - Membrana nanoporosa: camada nano e liga de alumínio visto em corte por SEM.

A fotografia demonstra a interface entre a camada de alumina e a liga de alumínio.

Figura 4- Concentração de fósforo em solução em função do tempo.

O gráfico demonstra a adsorção rápida de fosfatos em condições de referência (adsorção de 90%).

Figura 5 - Percentagem de remoção de fósforo na solução a tratar, em função do tempo.

### **Descrição detalhada da invenção**

A presente invenção divulga uma membrana que compreende uma estrutura metálica resistente compreendida por uma camada interna de alumínio e uma camada externa a qual compreende estruturas de óxido de alumínio (alumina) com nanoporosidade com distância interporo entre 50 e 100 nm e de diâmetro de poro entre 35 e 50 nm e tortuosidade de

poros nula para efectuar uma retenção de alta eficácia de fósforo dissolvido em meios aquáticos.

O processo para adsorção de fósforo compreende no fabrico de lâminas de alumínio a partir da liga comercial 6060 ou 6063, numa geometria que maximiza a área superficial com dimensões máximas de 6,00x0,12m e espessura 0,02m, produzida por extrusão. A produção das nanoporosidades de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) produzidas nas duas faces da placa plana é efectuada por um processo de anodização por reacção electroquímica do alumínio (Al) com oxigénio ( $\text{O}_2$ ), sendo optimizado para adsorção de fósforo. Este processo é, para esse efeito, efectuada colocando as lâminas de alumínio num electrólito preparado com ácido sulfúrico com concentração de 190 g/L, sendo aplicada uma densidade eléctrica entre 1,2 a 1,5 A/m<sup>2</sup>, com razão da área do cátodo em relação ao ânodo de 2,5. Desta forma, é produzida para adsorção de fósforo uma camada de óxido de alumínio sobre a estrutura de alumínio, camada essa com uma espessura máxima de 60 nm, com poros com diâmetro médio de 40 nm e distância interporo de 50 nm, sendo que a camada de alumina produzida na superfície recobre totalmente o alumínio, optimizando a relação entre os tempos de produção fabril, minimizando custos de energia, mas com a garantia de capacidade de adsorção de fósforo, isolando-o do meio líquido exterior, ou seja, impedindo a contaminação da água com alumínio dissolvido. A estrutura nanoporosa é colocada com ajuda de meio mecânico na margem da massa de água ou transportada por barco e colocada em diferentes locais e profundidades, dependendo de prévia modelação matemática do ecossistema natural ou construído a tratar para optimizar a eficácia na adsorção de fosforo, junto aos sedimentos em momentos de mobilidade de fósforo na interface água-sedimentos, ou

junto às entradas superficiais de água para capturar cargas externas, podendo ser aplicado em reactor de módulos fechados, chicanas/ serpentina, ou em suspensão na massa de água.

Desenvolveu-se uma membrana nanoporosa de óxido de alumínio com capacidade de adsorção para recuperação de fósforo desenvolvida para possuir uma relação por área e espessura de membrana, de  $42\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$  e uma velocidade de adsorção de fosfatos, em condições de referência de água destilada à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , descrita por  $CP(t) = CP_{\text{máximo}} / [2b \cdot (t + c)]$  em que  $CP$  representa a concentração de fósforo em solução em função do tempo ( $t$ ), e  $b$  e  $c$  são constantes cinéticas ( $b=2,5$  e  $c=0,2$ ) para uma concentração de fósforo inicial inferior a  $70 \text{ mg/L}$ .

Conforme se pode verificar na Figura 4, que demonstra a evolução da concentração de fósforo em função do tempo de aplicação da membrana, a concentração diminui ao longo do tempo, o que permite concluir que ao fim de 20 horas, a concentração de fósforo presente na massa de água é próxima de zero. Ao analisar a Figura 5, que representa uma comparação entre os dados reais e os dados modelados do sistema com uma cinética aproximada a Langmuir, verifica-se uma boa convergência entre os dados reais e os estimados pelo modelo matemático. Conclui-se portanto que a remoção ao fim de 24 horas tende para 100%.

### **Referências**

Bennett, E.M., Carpenter, S.R., Caraco, N.F.. (2001) Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: a global perspective. *Bioscience* 51, 227-234.

Blöcher, C., Niewersch, C., Melin, T., (2012) Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water Research*, 46(6), 2009-2019.

Cordell, D., Neset, T.S., Prior, T., (2012) The phosphorus mass balance: identifying 'hotspots' in the food system as a roadmap to phosphorus security, *Curr Opin Biotechnol* 23: 1-7.

Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J.J., Smit, A.L., (2011) Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84: 747-758.

Elser, J.J. (2012) Phosphorus: a limiting nutrient for humanity?, *Current Opinion in Biotechnology*, 23, 1-6.

FAOStat (2009). Online database providing time-series and cross sectional data relating to food and agriculture for some 200 countries. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. <http://faostat.fao.org>.

Gibbs, M., 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.

Jaffer, Y., Clark, T., Pearce, P., Parsons, S., (2002) Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36(7), 1834-1842.

van Kauwenbergh, S., (2010) World Phosphate Reserves and Resources. Washington, DC: International Fertilizer Development Centre (IFDC).

van Lier, R.J.M., Buisman, C.J.N., Giesen, A., (1999) Crystalactor® technology and its applications in the mining and metallurgical industry, In Solid/liquid separation including hydrometallurgy and the environment, ed. G.B. Harris and S.J. Omelon, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, 1999, pp. 221-231.

Oliveira M., Machado A.V., Nogueira, R. (2012) Phosphorus Removal from Eutrophic Waters with an Aluminium Hybrid Nanocomposite. Water Air Soil Pollut. DOI 10.1007/s11270-012-1239-9.

Oliveira M., Ribeiro D., Nobrega J.M., Machado A.V, Brito A.G., Nogueira' R. (2011). Removal of phosphorus from water using active barriers: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> immobilized onto polyolefins. *Environmental Technology*, 32 (9), 989-995.

Salviati V. (2010) Análise dos ciclos do fósforo nos contextos social, econômico e ecológico: como o homem vem degradando as paisagens naturais pela Agricultura". Universidade Estadual Paulista.

Sengupta, S., Pandit A.. (2011) Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Research*, 45(11), 3318-3330.  
Shingubara, S., 2003. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *Journal of Nanoparticle Research* 5(1): 17-30.

United Nations Environment Programme (UNEP), (2012) in [http://www.unep.or.jp/ietc/publications/short\\_series/lakereervoirs-3/2.asp](http://www.unep.or.jp/ietc/publications/short_series/lakereervoirs-3/2.asp)

Xie, W., Wang, Q., Ma, H., Ogawa H., (2005) Phosphate removal from wastewater using aluminium oxide as adsorbent. *Int. J. of Environment and Pollution*, 23(4), 486-491.

Martins, G., Ribeiro, D. C., Pacheco, D., Cruz, J. V., J, Cunha, R., Gonçalves, V., Nogueira, R., Brito, A.G.. (2008) Prospective scenarios for water quality and ecological status in Lake Sete Cidades (Portugal): the integration of mathematical modelling in decision processes. *Applied Geochemistry*, 23, (2008) 2171-2181.

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

As reivindicações que se seguem destacam adicionalmente formas de realização particulares da invenção.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Membrana para remoção de aniões em meio líquidos nomeadamente fosforo que compreende uma estrutura metálica em alumínio a qual contém:
  - uma camada interna com duas faces, de alumínio não anodizado e não poroso;
  - uma camada externa que reveste a referida camada interna, a qual contém óxido de alumínio anodizado com nanoporosidades, em que os poros das referidas nanoporosidades possuem uma estrutura essencialmente rectilínea.
2. Membrana de acordo com a reivindicação anterior, em que os poros têm uma estrutura rectilínea.
3. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a distância entre poros está compreendida entre 50 - 100 nm.
4. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o comprimento dos poros é igual a 120 vezes o valor da sua largura.
5. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, em que os poros são circulares e o diâmetro dos poros está compreendido entre 35-50 nm.
6. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a capacidade de adsorção de fósforo em função da relação área superficial/ espessura de membrana é de 30 mg de fósforo/(m<sup>2</sup>.µm).

7. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o anião removido é o fosfato.
8. Membrana de acordo com a reivindicação anterior, em que a velocidade de adsorção de fosfatos, em condições de referência de água destilada à temperatura de 20°C, é descrita pela equação
$$CP(t) = CP_{\text{máximo}} / [2b*(t + c)]$$
em que  $CP$  representa a concentração de fósforo em solução em função do tempo ( $t$ ), e  $b$  e  $c$  são constantes cinéticas com  $b$  igual a 2,5 e  $c$  igual a 0,2 para uma concentração de fósforo inicial inferior a 70 mg/L.
9. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a camada interna de alumínio apresenta uma espessura não superior a 1,88 mm.
10. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a camada externa apresenta uma espessura não superior a 60 nm.
11. Método de produção da membrana referida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, compreendendo os seguintes passos:
  - dissolver lâminas de alumínio num eletrólito que compreende ácido sulfúrico de preferência numa concentração de 190 g/L;
  - após a dissolução do alumínio, anodizar a amostra numa concentração entre 10-15 mg/L de alumínio dissolvido em condições fixas de temperatura entre 17°C e 20°C ;
  - aplicar uma tensão eléctrica entre 18-20V entre a lâmina de alumínio -ânodo- e o cátodo; resultando

numa densidade elétrica entre 1,2- 1,5 A/m<sup>2</sup>, para a razão da área do cátodo em relação ao ânodo ser 2,5.

12. Método de produção da membrana de acordo com a reivindicação anterior, em que as lâminas de alumínio utilizadas são previamente extrudidas a partir de ligas 6060 ou 6063.
13. Método de produção da membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 e 9, em que a geometria das lâminas de alumínio apresentam dimensões até 6,00x0,12 m e espessura inferior ou igual a 0,02 m.
14. Utilização da membrana descrita nas reivindicações 1 a 10 e obtida pelo método descrito nas reivindicações 11 a 14, utilizado no tratamento de águas residuais, nomeadamente na remoção de fósforo das referidas águas residuais.

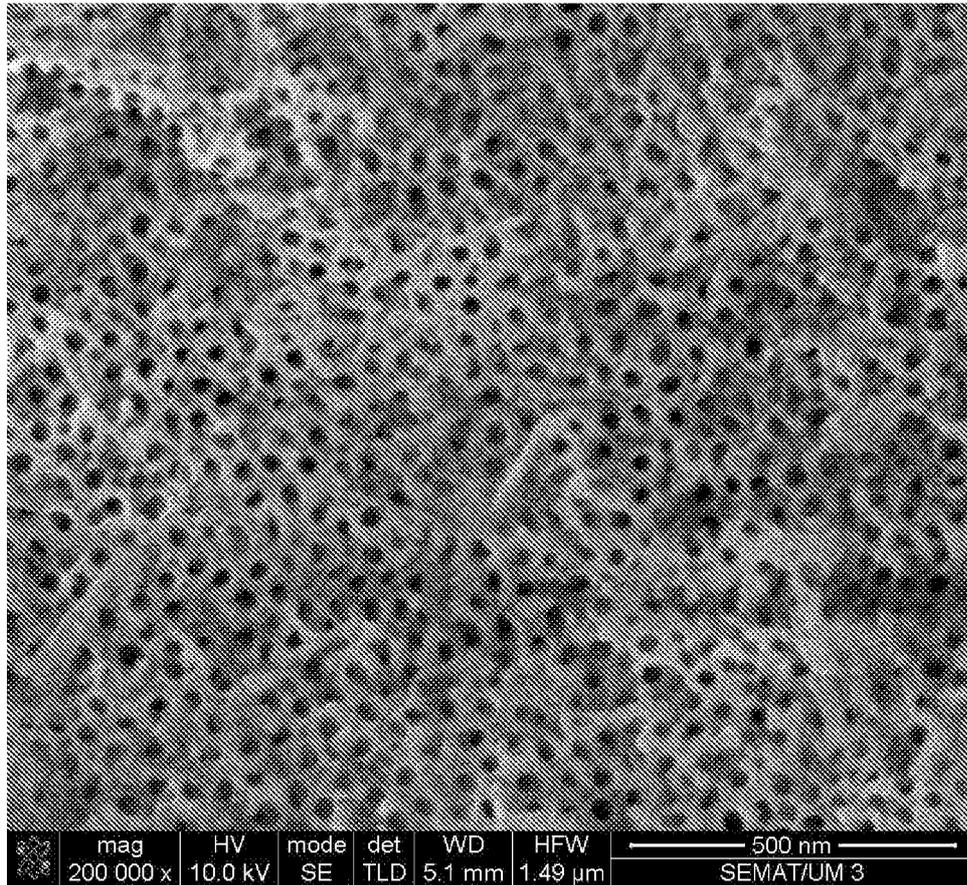


Figura 1

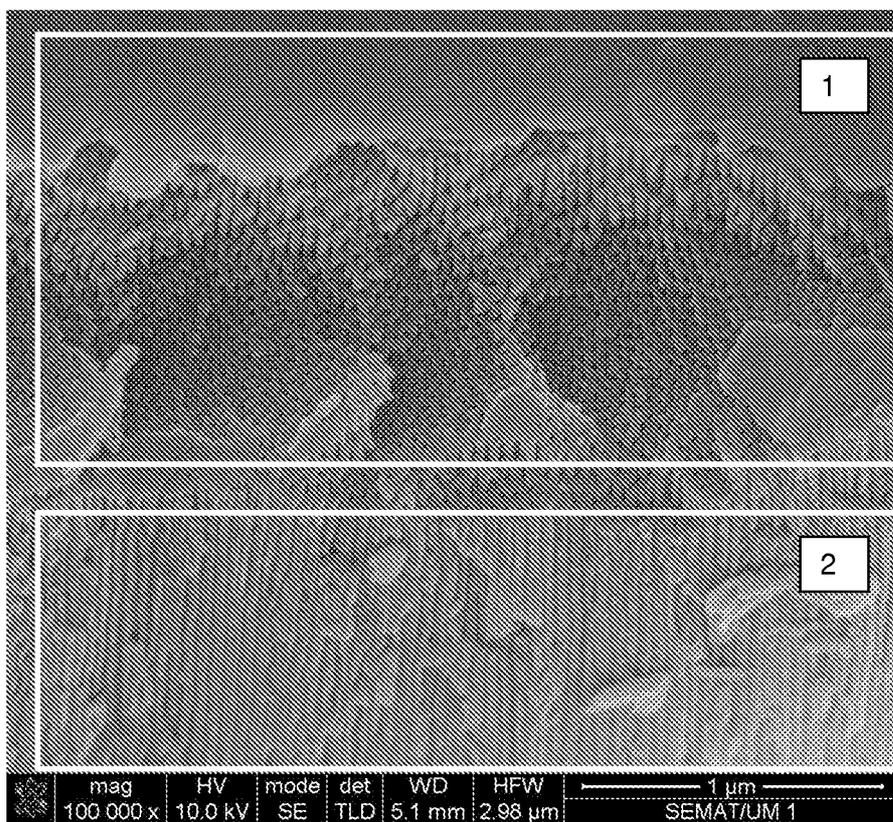


Figura 2

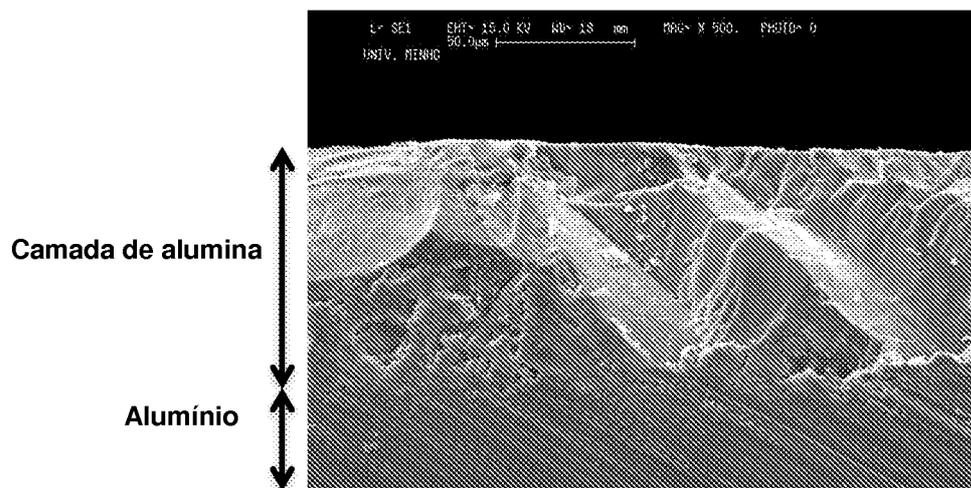


Figura 3

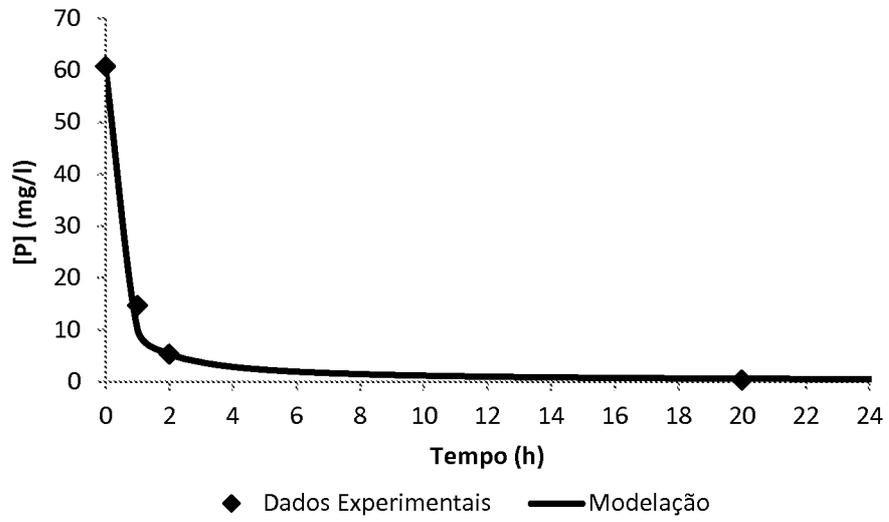


Figura 4

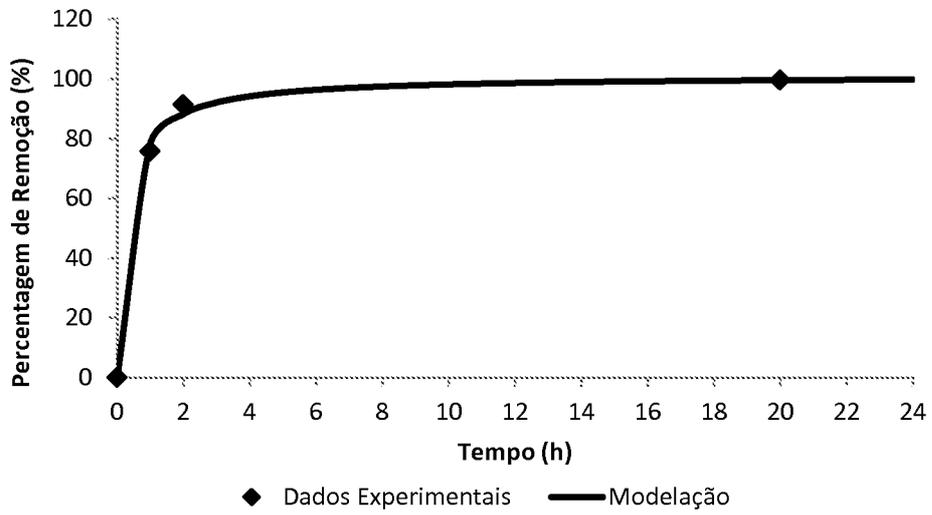


Figura 5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/IB2013/052889

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01D67/00 B01D71/02 C25D11/08 C25D11/16 B01J20/08 B01J20/28 C02F1/28 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D C25D B01J C02F 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIDEKI MASUDA: "Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 5, 1 January 1997 (1997-01-01), page 127, XP055070660, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1837634	1-10,14
Y	Introduction; page L129; figures 1-3 ----- -/--	11-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 July 2013		31/07/2013
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  Verissimo, Sónia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2013/052889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHOSO SHINGUBARA: "Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates", JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, vol. 5, no. 1/2, 1 April 2003 (2003-04-01), pages 17-30, XP055030429, ISSN: 1388-0764, DOI: 10.1023/A:1024479827507 Introduction; figures 2-3,5 -----	1-10,14
X	US 2010/116733 A1 (JEONG DAE YEONG [KR]) 13 May 2010 (2010-05-13)	1-10,14
Y	paragraphs [0023], [0027]; claims 1,6,23; example 1 -----	11-13
Y	Josef Schoppig: "Specifications for theQUALANOD Quality Labelfor Sulphuric Acid-Based Anodizing of Aluminium", QUALANOD  15 September 2004 (2004-09-15), XP002702517, Retrieved from the Internet: URL:http://www.qualisino.com/images/No1-QUALANODSpecifications%20-%20Ed.15.09.2004.pdf [retrieved on 2013-07-15] page 16 - page 18 -----	11-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2013/052889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010116733 A1	13-05-2010	US 2010116733 A1	13-05-2010
		US 2011315624 A1	29-12-2011
		US 2013015073 A1	17-01-2013
-----			

## RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/IB2013/052889

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO B01D67/00 B01D71/02 C25D11/08 C25D11/16 B01J20/08 B01J20/28 C02F1/28 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) B01D C25D B01J C02F 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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	HIDEKI MASUDA: "Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 5, 1 Janeiro 1997 (1997-01-01), Página 127, XP055070660, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1837634	1-10,14
Y	Introduction; Página L129; Figuras 1-3 ----- -/--	11-13
<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. "P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada. "&" documento membro da mesma família de patentes.		
Data da conclusão da pesquisa internacional <b>19.07.2013</b>	Data do envio do relatório de pesquisa internacional: <b>31.07.2013</b>	
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 Nº de fax:	Funcionário autorizado <b>Veríssimo, Sônia</b> Nº de telefone:	

Categoria*	Citação do documento com indicação de partes relevantes, quando apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	SHOSO SHINGUBARA: "Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates", JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, vol. 5, no. 1/2, 1 Abril 2003 (2003-04-01) ,Páginas 17-30, XP055030429, ISSN: 1388-0764, DOI: 10.1023/A:1024479827507 Introduction; Figuras 2-3,5 -----	1-10,14
X	US 2010/116733 A1 (JEONG DAE YEONG [KR]) 13 Maio 2010 (2010-05-13)	1-10,14
Y	Parágrafos [0023], [0027]; Revindicações 1,6,23; Exemplo 1 -----	11-13
Y	Josef Schoppig: "Specifications for theQUALANOD Quality Labelfor Sulphuric Acid-Based Anodizing of Aluminium", QUALANOD 15 Setembro 2004 (2004-09-15), XP002702517, Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.qualisino.com/images/No1-QUALANODSpecifications%20-%20Ed.15.09.2004.pdf">http://www.qualisino.com/images/No1-QUALANODSpecifications%20-%20Ed.15.09.2004.pdf</a> [retrieved on 2013-07-15] Pàgina 16 - Pàgina 18 -----	11-13

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

Depósito internacional Nº  
PCT/IB2013/052889

US 2010116733	A1	13-05-2010	US 2010116733	A1	13-05-2010
			US 2011315624	A1	29-12-2011
			US 2013015073	A1	17-01-2013

---