PI03023290
PI03023290

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

Patente de Invenção

CARTA PATENTE N.º PI 0302329-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0302329-0

(22) Data do Depósito : 26/06/2003

(43) Data da Publicação do Pedido : 11/10/2005

(51) Classificação Internacional : C02F 1/48; B01J 47/00; B03C 1/00; H01F 1/00

(54) Título : NANOMATERIAL SUPERPARAMAGNÉTICO E PROCESSO PARA OBTENÇÃO.

(73) Titular : Comissão Nacional de Energia Nuclear, CGC/CPF: 00402552000126. Endereço: Rua General Severiano, 90, Botafogo, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (BR/RJ).

(72) Inventor : Mitiko Yamaura, Química, CGC/CPF: 03246210861. Endereço: Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Universitária, São Paulo, Brasil, CEP: 0550-800.; Ruth Luqueze Camilo, CGC/CPF: 36918067753. Endereço: Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Univercitária, São Paulo, Brasil, CEP: 05508-000.; Luiz Carlos Sampaio Lima, Físico(a), CGC/CPF: 96708549700. Endereço: Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, Urca, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 22290-180.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 26/06/2003, observadas as condições legais.

Expedida em : 18 de Setembro de 2012.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

RELATÓRIO DESCRITIVO DA PATENTE DE INVENÇÃO: "NANOMATERIAL SUPERPARAMAGNÉTICO E PROCESSO PARA OBTENÇÃO"

A presente invenção refere-se a um nanomaterial superparamagnético composto de magnetita, polímero organossilano e agente extrator e processo para obtenção. As partículas de magnetita estão em escala nanométrica para apresentar a propriedade superparamagnética. As nanopartículas desse material superparamagnético possuem grupos funcionais com grande afinidade pelos íons metálicos trivalentes, tetra e hexavalentes e podem ser utilizadas para remover os poluentes metálicos e tóxicos presentes nos efluentes industriais e radioativos.

Com o aumento da poluição ambiental, os órgãos governamentais intensificam a fiscalização dos efluentes industriais e portanto aumentam as pesquisas na área de desenvolvimento de métodos alternativos mais baratos e eficientes para o tratamento de efluentes. Os métodos atuais de tratamento incluem precipitação, coagulação/flotação, sedimentação, filtração, processo por membrana, técnicas eletroquímicas, troca iônica, processo biológico e reação química. Cada um desses processos tem seus méritos e limitações. Por exemplo, o processo de adsorção com carvão ativo é altamente efetivo para remover traços de metais do efluente porém o custo é altamente elevado. Normalmente, a filtração de pequenas partículas é difícil e de custo alto.

As nano e micropartículas magnéticas modificadas são conhecidas para purificação de soluções, no campo da biomedicina, biologia molecular, diagnóstico médico e química. Essas partículas apresentam propriedades magnéticas somente na presença de campo magnético sendo que após a sua saturação podem ser facilmente separados do meio aquoso com a aplicação de um campo magnético, eliminando a etapa de filtração ou de centrifugação utilizados nos processos convencionais. As partículas possuem grande área de superfície específica e portanto atingem uma alta capacidade de saturação.

A U.S. Pat. nº 4.695.392 descreve a preparação de partículas magnéticas modificadas com organossilanos na utilização em processos de separação para sistemas biológicos. Nas partículas magnéticas são ancorados grupos funcionais de amina e ácido carboxílico que apresentam afinidade pelas proteínas, vitaminas e anticorpos. As

partículas apresentaram um diâmetro entre 0,1 μm e 1,5 μm ; na ausência de campo magnético, somente uma diminuição de 50% em turbidez foi atingida após 1,5 h e com aplicação de campo magnético o tempo de separação levou menos de 10 min para diminuir em 95% a turbidez.

A U.S. Pat. nº 5.397.476 descreve um método de purificação de soluções por remoção de íons metálicos utilizando resinas magnéticas no ciclo adsorção/regeneração em que a filtração magnética foi empregada, primeiramente para remover as partículas da solução a ser tratada e, posteriormente, para recuperar as partículas da solução regenerante para o reciclo. As resinas utilizadas foram partículas de magnetita combinadas com poliacrilamidas.

A U.S. Pat. nº 5.536.644 descreve um método para separar as partículas magnéticas do meio com aplicação de um gradiente de intensidade de campo magnético. O método tem aplicação particular para separação de células e microorganismos de suspensões líquidas biológicas tais como sangue, fluidos linfáticos, urina, culturas, etc. Utilizaram-se as partículas magnéticas de óxido de ferro coloidal recobertas com proteínas.

A U.S. Pat. nº 5.595.666 descreve a preparação de resinas magnéticas envolvendo uma combinação de ferritas com poliamina-epiclorohidrina. As partículas de ferritas foram ancoradas na superfície da resina de poliamina-epiclorohidrina. As resinas magnéticas apresentaram um desempenho maior para remoção de plutônio de soluções na presença de campo magnético. As resinas poliméricas magnéticas podem ser utilizadas para descontaminação da água, e particularmente, é um método para remoção de metais tóxicos e actinídeos.

A U.S. Pat. nº 5.855.790 descreve partículas magnéticas contendo um núcleo de material magnético recoberto por uma mistura de material fibroso e um agente ligante sólido. O material magnético é um óxido de ferro, o material fibroso é a celulose e o agar é utilizado como o agente ligante. As partículas magnéticas foram incorporadas em resinas poliméricas que contêm sítios ativos para adsorver íons poluentes ou grupos de íons poluentes de soluções.

Todas as partículas magnéticas descritas pelas patentes acima não são seletivas para íons metálicos específicos e não são eficientes em soluções ácidas (pH<1), visto que apresentam sítios ativos como amina e grupos de ácido sulfônico.

No presente invento desenvolveu-se uma partícula magnética altamente seletiva para íons metálicos tri, tetra e hexavalentes de soluções altamente ácidas. Segundo a invenção a partícula foi constituída de um núcleo de magnetita superparamagnética totalmente recoberta por uma camada de composto organossilano, 3-aminopropiltrietoxissilano, na qual foi ancorado o agente extrator CMPO, óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina.

O superparamagnetismo é um fenômeno de partículas magnéticas em escala nanométrica. O material ferrimagnético como a ferrita de ferro, cobalto, manganês e níquel de tamanho da ordem de 10 nm é superparamagnético. O material é caracterizado pela resposta magnética somente na presença de campo magnético e não resulta em uma magnetização permanente; na ausência de campo magnético desaparece a magnetização. Devido à essa propriedade, as nanopartículas magnéticas são modificadas com incorporação de grupos ativos a fim de serem funcionalizadas. As nanopartículas funcionalizadas são receptoras seletivas removendo somente determinadas espécies de interesse de um meio aquoso contendo diferentes espécies. Com aplicação de um campo magnético as nanopartículas carregadas de espécies são atraídas e, por sua vez, podem ser separadas do meio aquoso inicial. Com a retirada do campo magnético, as nanopartículas podem ser ressuspensas em uma nova solução que apresenta uma afinidade maior pelas espécies adsorvidas nas nanopartículas, e conseqüentemente estas passam para a solução deixando as nanopartículas novamente livres de espécies. Novamente, com a aplicação do campo magnético, as nanopartículas magnéticas regeneradas são separadas do meio líquido e podem ser reutilizadas. É uma técnica de separação rápida, eficiente, de fácil manuseio e de baixo custo que pode ser aplicado em técnica analítica, tratamento de efluentes, como suporte de catalisadores, ensaios de hormônios e enzimas, e em muitas outras aplicações tecnológicas. Além disso, as nanopartículas magnéticas funcionalizadas podem ser utilizadas como ferrofluidos para diagnóstico e tratamento de câncer bem como remoção de petróleo derramado no mar. Para cada finalidade, ancora-se sítios ativos específicos nas nanopartículas magnéticas.

O agente extrator CMPO é um óxido bifuncional que apresenta grande afinidade pelos lantanídeos e actinídeos tri, tetra e hexavalentes em soluções nítricas concentradas. Essa afinidade por metais em meio altamente ácido é atribuída a

capacidade tampão do grupo CO-N que é protonado formando $CO\text{-}N^{+}H$. Deste modo, o HNO_3 extraído interage com a parte amida da molécula e o grupo P=O permanece parcialmente disponível para a extração dos íons metálicos [Danesi, P.R. Solvent extraction in the nuclear industry. In: Alegret, S. *Developments in solvent extraction.* Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988. p.207-213]. Em particular, o bom desempenho do CMPO é devido à basicidade do grupo fosforil. Além dessa natureza dos substituintes presentes na molécula de CMPO, os mesmos e os outros substituintes tornam o composto mais estável à degradação radiolítica e hidrolítica.

Para melhor compreensão o processo de obtenção do nanomaterial superparamagnético será melhor descrito. De acordo com a invenção prepararam-se as nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, $FeO.Fe_2O_3$ por coprecipitação. Preparou-se uma solução de íons de ferro II e III , em uma relação molar de 1:2, contendo 0,028 mols e 0,057 mols, respectivamente. Sob agitação manual adicionou-se uma solução de NaOH 5 mol/L para a formação do precipitado de magnetita, até o pH da solução tornar-se igual a 11. A magnetita formou-se segundo a equação 1. Lavou-se o precipitado formado, a magnetita, com água destilada até o sobrenadante apresentar um pH 7 a 8. A cada lavagem, o precipitado foi retido no fundo do béquer com a presença de um imã e o sobrenadante aspirado por um sistema à vácuo e desprezado. Após a obtenção do sobrenadante com pH entre 7 e 8, o precipitado foi transferido para um funil com filtro. A magnetita molhada foi transferida para um béquer de 200 mL e colocado em banho-maria, durante 2 a 3 horas, com agitação mecânica. Adicionaram-se, lentamente, 40 mL de solução de 3-aminopropiltrietoxissilano 10%, pH 4,5. Após a digestão, lavou-se a magnetita modificada com água destilada. Realizaram-se 3 lavagens. A magnetita silanizada foi seca na estufa a 90°C por 20 a 30 hora, moída e guardada.

Figura 1: $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4OH^{-} \longrightarrow FeO.Fe_2O_3 + 4H^{+}$

De acordo com a invenção, na etapa de recobrimento da magnetita silanizada com o agente extrator CMPO uma quantidade de na qual 0,5 g de CMPO foi dissolvida em metanol e contatada em 5 g de magnetita silanizada. O sistema final foi misturado até a evaporação do metanol. Em seguida, foi seca na estufa entre 40° a 60°C por 20 a 30 horas.

As partículas de magnetita foram caracterizadas por difração de raios-x cujo difratograma nos mostra o tamanho do cristalito igual a 13 nm (Figura 1). Utilizou-se a equação de Scherrer para a determinação do tamanho do cristalito. As curvas de magnetização das nanopartículas de magnetita e magnetita silanizada na Figura 2 nos mostram que os dois materiais não apresentaram histereses e são superparamagnéticos à temperatura ambiente. A saturação de magnetização das partículas superparamagnéticas de magnetita é de aproximadamente 62 emu/g. A magnetita silanizada apresentou uma magnetização de saturação um pouco menor, da ordem de 50 emu/g. A presença de um material orgânico na magnetita diminui a magnetização de saturação uma vez que por unidade de volume do composto tem-se menos quantidade da parte magnética, a magnetita.

Figura 1. Difratograma de raios-x das nanopartículas de magnetita.

Figura 2. Curvas de magnetização das nanopartículas de magnetita e magnetita silanizada (aptes= 3-aminopropiltrietoxissilano), à temperatura ambiente.

Os espectros no infravermelho apresentados na Figura 3 e 4 mostram a banda larga no intervalo de 690 cm^{-1} referente a ligação Fe-O da magnetita. O espectro da Figura 3 comprova o ancoramento do composto organossilano com o aparecimento de quatro bandas características em 1100, 1033, 893 e 801 cm^{-1} referentes as vibrações das ligações Si-O e Si-H. No espectro da Figura 4 verifica-se as bandas no intervalo de 2865 cm^{-1} a 2955 cm^{-1} correspondentes a ligação CH_2. O aparecimento das bandas largas no intervalo de 1436 cm^{-1} a 1290 cm^{-1} correspondem as vibrações das ligações C-H e P- Φ confirmando a presença do agente extrator CMPO.

Figura 3- Espectro no infravermelho da magnetita silanizada .

Figura 4- Espectro no infravermelho da magnetita silanizada e recoberta com CMPO.

A Figura 5 mostra os resultados de adsorção dos íons U(VI) pelas nanopartículas com o aumento da concentração de ácido nítrico, em um único estágio de contato de 20 min entre as duas fases. Em um único estágio de adsorção observa-se que esta foi maior do que 80% em meio nítrico de 2,8 mol/L. A Figura 6 mostra que a adsorção de U(VI) de HNO_3 0,56 mol/L pelas nanopartículas magnéticas diminui com o aumento da concentração de U na solução de alimentação.

Figura 5- Porcentagem de adsorção de íons U(VI) pela magnetita modificada em diferentes concentrações de ácido nítrico.

Figura 6- Influência da concentração inicial de U no processo de adsorção pelas nanopartículas magnéticas.

A seguir será descrito uma das aplicações não limitativas da invenção:

Segundo a invenção, para uma das aplicações das nanoparticulas como removedores de urânio, foram feitos testes para avaliar o desempenho das nanopartículas com íons de U(VI) em meio nítrico. Em um frasco contendo 1 mL de solução nítrica de 0,012 mol/L em U(VI) adicionaram-se 0,050 mg de magnetita modificada e recoberta com CMPO. Agitou-se durante 20min e deixou-se em repouso por 5min sobre um imã para a separação de fases. Observou-se que a separação de fases por decantação das nanopartículas na presença de um imã é rápida, de aproximadamente 10s. As nanopartículas de magnetita modificada foram atraídas rapidamente pelo imã e decantaram-se no fundo do frasco. Esse comportamento das nanopartículas facilitou a retirada da fase líquida, o sobrenadante, para outro frasco. O sobrenadante foi analisado para a determinação da quantidade de íons de U(VI) remanescente após o contato com as nanopartículas. Por diferença de massa inicial e final de U na fase líquida determinou-se a quantidade de U adsorvido pelas nanopartículas.

Para verificar a Eficiência do processo de reversão, após a retirada de todo sobrenadante, adicionou-se 1 mL de solução de carbonato de amônio 0,1 mol/L no frasco contendo as nanopartículas carregadas de U com a finalidade de reverter o U para a fase líquida (processo de reversão). Na ausência do imã, as nanopartículas são facilmente ressuspensas e dispersas no líquido possibilitando o contato íntimo entre as fases necessário para o processo de reversão. Agitou-se durante 20 min e deixou-se em repouso sobre um imã para separação de fases. Nessa etapa, também, observou-se a rápida atração das nanopartículas pelo imã facilitando o processo de separação. Realizou-se mais uma reversão com a mesma amostra. O sobrenadante da segunda reversão foi separado e juntou-se com o primeiro para determinação de U por espectrofotometria. Em dois estágios de contato, recuperaram-se 70% de U adsorvido nas nanopartículas utilizando-se o carbonato de amônio.

A presente invenção pode ser largamente aplicada na proteção ao meio ambiente, para remoção de metais tóxicos dos efluentes industriais e rejeitos radioativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Nanomaterial superparamagnético, composto por partículas magnéticas modificadas para purificação de soluções, caracterizado pelo fato de que as partículas magnéticas modificadas são constituídas por núcleos superparamagnéticos, recobertos com uma camada de organossilano (3-aminopropiltrietoxissilano), na qual foi adsorvido o agente extrator, óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilfostina (CMPO) com acentuada afinidade pelos íons metálicos tri, tetra e hexavalentes, facilmente separado do meio líquido ou de sólido diamagnético por aplicação de campo magnético, podendo ser utilizado para tratamento de efluentes industriais e rejeitos radioativos.
2. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter o núcleo superparamagnético constituído de nanopartículas de magnetita.
3. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do núcleo superparamagnético ser recoberto por uma camada de organossilano (3-aminopropiltrietoxissilano) para proteger as nanopartículas de magnetita do meio ácido.
4. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter o núcleo superparamagnético à temperatura ambiente.
5. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter um núcleo superparamagnético constituído de cristalitos de tamanho igual a 13 nm afim de que apresente as propriedades superparamagnéticas.
6. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter afinidade pelos íons metálicos tri, tetra e hexavalentes do meio aquoso e nítrico com concentração no intervalo de 0,5 mol/L a 3 mol/L.
7. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter grupos funcionais amida e fosfato do agente extrator CMPO, os quais são seletivos para os íons metálicos tri, tetra e hexavalentes de soluções nítricas.

8. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato da camada de organossilano apresentar propriedade de adsorção pelo agente extrator específico, CMPO.
9. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de ter alto valor de magnetização de saturação, da ordem de 50 emu/g de material magnético modificado.
10. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 4 e 9, caracterizado por não possuir magnetização remanescente tal que na ausência de um campo magnético possa ser facilmente ressuspensos no meio líquido.
11. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de facilitar a operação de separação da fase líquida da fase sólida por aplicação de um campo magnético.
12. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 10 e 11, caracterizado pelo fato de facilitar a operação do procedimento de reversão dos íons adsorvidos em outro meio aquoso por técnica de separação magnética e portanto permitindo a possibilidade de sua reutilização.
13. Nanomaterial superparamagnético, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela possibilidade de concentrar os íons metálicos em meio aquoso adequado.
14. Processo de obtenção de nanomaterial superparamagnético, composto por reações de precipitação do núcleo magnético, recobrimento por silanização e modificação por adsorção, caracterizado pelo fato de obter o núcleo de magnetita superparamagnética por coprecipitação, seguido de lavagem, recobrimento do núcleo por silanização com organossilano (3-aminopropiltrietoxissilano) em banho-maria, e modificação por adsorção de um agente extrator óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilfostina (CMPO).
15. Processo de obtenção, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por etapa de coprecipitação de íons de ferro II e III, numa relação molar 1:2, respectivamente, por adição de uma solução de NaOH 5 mol/L até o pH da solução tornar-se aproximadamente igual a 11.
16. Processo de obtenção, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por etapa de lavagem do precipitado com água destilada até o sobrenadante apresentar um pH 7 a

8, no qual o precipitado foi retido no fundo do béquer com a presença de um imã, e a água de lavagem aspirado por um sistema de vácuo.

17. Processo de obtenção, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato da etapa de silanização da magnetita ocorrer adicionando lentamente a solução de 3-aminopropiltrietoxissilano 10% com pH 4,5 em banho-maria durante 2 a 3 h, seguida de lavagem da magnetita silanizada com água destilada, e secada na estufa a 90°C.

18. Processo de obtenção, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ter a etapa de modificação da magnetita silanizada por adsorção do agente extrator, o CMPO, dissolvido em metanol , evaporado até a eliminação do metanol, e secada na estufa entre 40°C e 60°C, por 20 a 30 h.

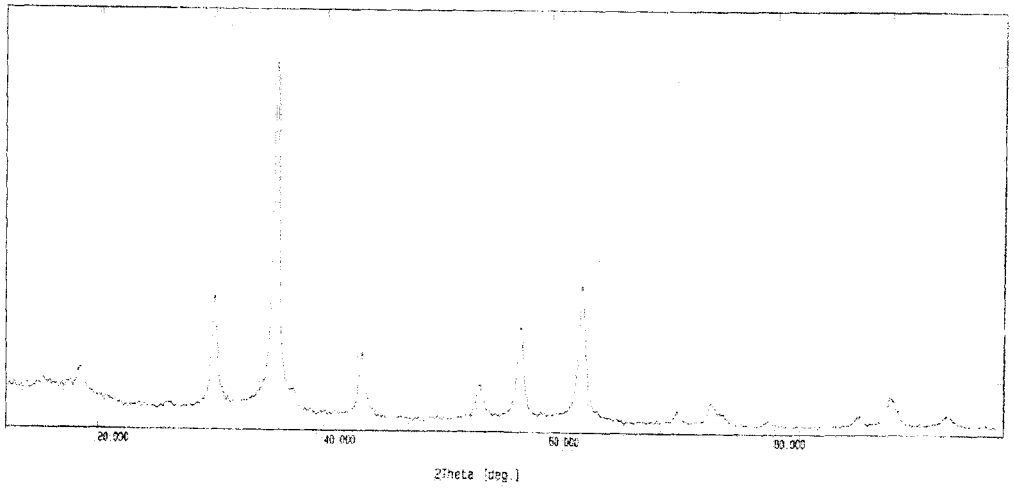


Figura 1

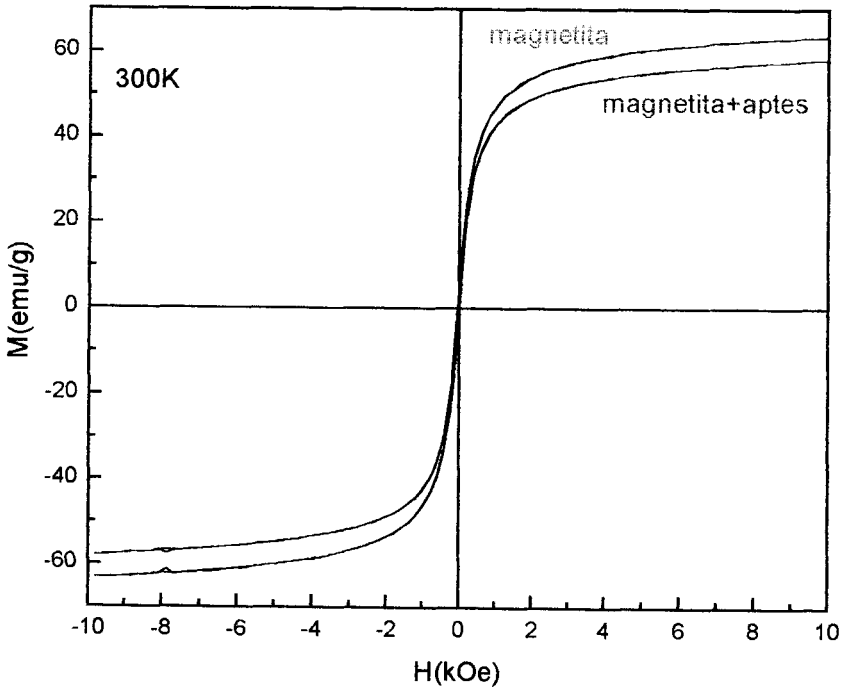
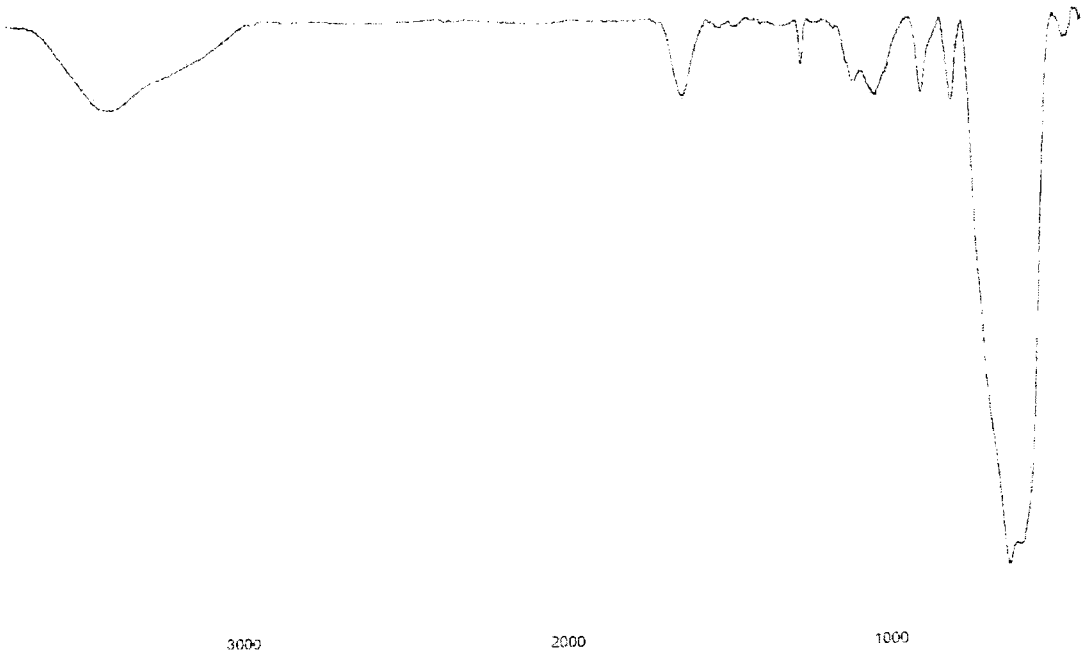

300K
magnetita
magnetita+aptes
M(emu/g)
60
40
20
0
-20
-40
-60
-10
-8
-6
-4
-2
0
2
4
6
8
10
H(kOe)

Figura 2



número de onda (cm^{-1})

Figura 3

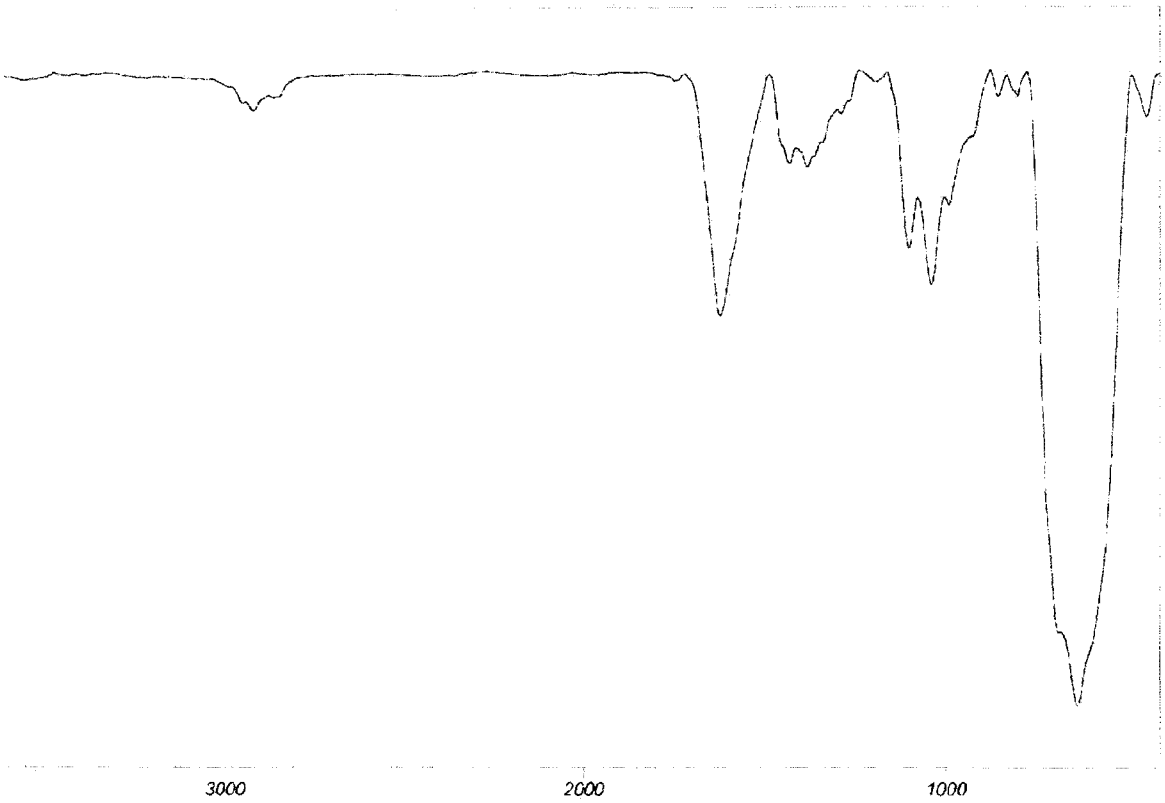


Figura 4

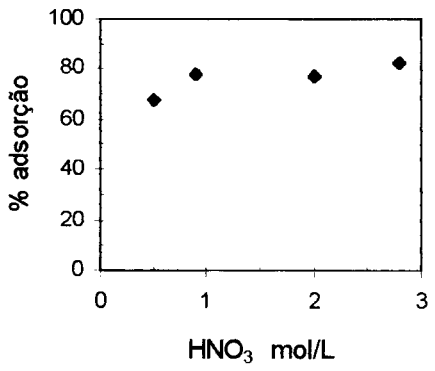


Figura 5

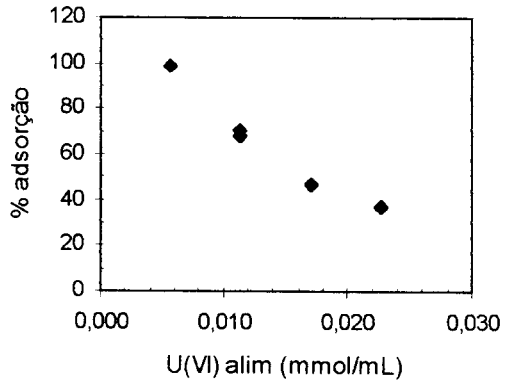


Figura 6

RESUMO

Resumo da Patente de Invenção Nanomaterial Superparamagnético e Processo para Obtenção

A presente invenção refere-se a um nanomaterial superparamagnético composto de magnetita, polímero organossilano e agente extrator e processo para obtenção. As partículas de magnetita estão em escala nanométrica para apresentar a propriedade superparamagnética. As nanopartículas desse material superparamagnético possuem grupos funcionais com grande afinidade pelos íons metálicos trivalentes, tetra e hexavalentes e podem ser utilizadas para a remoção de poluentes metálicos tóxicos presentes nos efluentes industriais e radioativos.

As nano e micropartículas magnéticas modificadas são conhecidas para a purificação de soluções, no campo da biomedicina, biologia molecular, medicina de diagnóstico e química. Essas partículas apresentam propriedades magnéticas somente na presença de campo magnético sendo que após a sua saturação podem ser facilmente separados do meio aquoso com a aplicação de um campo magnético, eliminando a etapa de filtração ou de centrifugação utilizados nos processos convencionais. As partículas possuem grande área específica e portanto atingem uma alta capacidade de saturação.

No presente invento desenvolveu-se um processo para obtenção, partícula magnética altamente seletiva para íons metálicos tri, tetra e hexavalentes de soluções altamente ácidas. A partícula é constituída de um núcleo de magnetita superparamagnética totalmente recoberta por uma camada de composto organossilano, na qual é ancorado o agente extrator.