



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

(21) PI 1102348-1 A2



* B R P I 1 1 0 2 3 4 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 30/05/2011

(43) Data da Publicação: 25/06/2013
(RPI 2216)

(51) Int.Cl.:

C01B 39/02

B01J 20/18

B01J 39/14

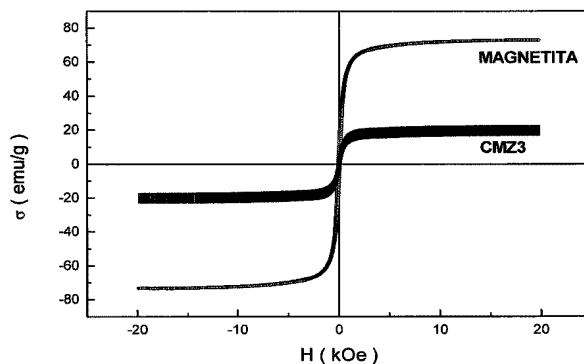
C02F 1/28

(54) Título: COMPÓSITO MAGNÉTICO DE ZEÓLITA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO

(73) Titular(es): Comissão Nacional de Energia Nuclear

(72) Inventor(es): Denise Alves Fungaro , Mitiko Yamaura

(57) Resumo: COMPÓSITO MAGNÉTICO DE ZEÓLITA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO. A presente invenção refere-se a um composto magnético de zeólita e ao processo de preparação. O composto é um adsorvente magnético e cujo processo de preparação envolve uma combinação de nanopartículas de magnetita com material zeolítico. As nanopartículas de magnetita são obtidas por precipitação de íons Fe^{2+} em meio alcalino e aquecidas para completar a reação de formação. O material zeolítico é obtido a partir de cinzas de carvão mineral. O composto magnético de zeólita possui propriedades superparamagnéticas e adsortiva e pode ser utilizado em processos de remoção de íons metálicos e substâncias orgânicas tóxicas em processos de remediação do meio ambiente ou no tratamento de águas residuárias industriais.



“COMPÓSITO MAGNÉTICO DE ZEÓLITA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO”

A presente invenção refere-se a um compósito magnético de zeólita e ao processo de preparação, no qual uma suspensão de nanopartículas de magnetita é colocada em contato com partículas de material zeolítico, sob agitação, para formar o compósito magnético. As nanopartículas de magnetita são obtidas por precipitação de íons Fe^{2+} em meio alcalino e aquecidas para completar a reação de formação. O material zeolítico é obtido a partir de cinzas de carvão mineral. O compósito magnético de zeólita é um adsorvente que possui propriedades superparamagnéticas e pode ser utilizado em processos de remediação do meio ambiente ou tratamento de águas residuárias industriais por adsorção de íons metálicos e substâncias orgânicas tóxicas, e sendo aplicável a técnica de separação magnética sólido-líquido.

É conhecido, da patente U.S.Pat. nº 4.695.392, a obtenção de uma magnetita superparamagnética por precipitação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com uma base. Em uma segunda etapa do processo, grupos funcionais de amino e ácido carboxílico são ancorados nas partículas de magnetita. O composto magnético preparado apresenta afinidade pelas proteínas, vitaminas e anticorpos e pode ser usado em separação de sistemas biológicos.

As nanopartículas de materiais magnéticos, como de magnetita, são conhecidas em várias áreas tecnológicas. Na escala de tamanho menor que 100 nm, estas nanopartículas apresentam o fenômeno superparamagnético, ou seja, respondem prontamente ao campo magnético externo revelando magnetização, porém não ficam magnetizadas. Após a retirada do campo magnético externo, as nanopartículas não retêm o magnetismo residual, que causa a indesejável aglomeração. A ausência do magnetismo residual é a grande vantagem na maioria das aplicações tecnológicas.

A magnetita é um mineral natural, magnético, que pode ser sintetizado em laboratório. É uma ferrita de ferro, $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$, sendo que

nanopartículas superparamagnéticas são obtidas por método de precipitação alcalina de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (YAMAURA, M., CAMILO, R.L., SAMPAIO, L.C., MACEDO, M.A., NAKAMURA, M., TOMA, H.E., Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials v. 279, p. 210-217, 2004).

Em muitas aplicações tecnológicas, a característica única das nanopartículas magnéticas é combinada com a característica de outros materiais que contém diferentes grupos ativos para formar os compósitos magnéticos específicos na utilização de separação e purificação de enzimas e hormônios, como suporte de catalisadores, ferrofluidos no diagnóstico e tratamento médico, e adsorventes de íons metálicos e compostos orgânicos no tratamento de águas residuárias.

A U.S.Pat. nº 5.855.790 descreve a preparação de um composto magnético contendo um núcleo magnético de óxido de ferro recoberto por uma mistura de material fibroso e um agente ligante. O composto magnético é um adsorvente de íons metálicos em meio aquoso.

A US.Pat. nº 5.595.666 descreve a preparação de um compósito magnético, chamado de resinas magnéticas, o qual é uma combinação de óxidos de ferritas com poliamina-epiclorohidrina. As resinas magnéticas apresentaram um desempenho maior na remoção de plutônio de soluções na presença de campo magnético e podem ser utilizadas na remoção de metais tóxicos e actínídeos em processos de descontaminação da água.

A USPat nº 4.675.113 descreve que esferas magnéticas preparadas da solução de alginato contendo partículas de magnetita apresentam grande potencial como suporte para imobilização de enzimas e em aplicações cromatográfica.

Zeólitas, um material inorgânico com propriedades adsorptivas, também podem ser combinadas com partículas magnéticas, sendo que um dos meios de obtenção do compósito magnético é pela mistura dos componentes. A USPat nº 4.565.793 relata a obtenção de um compósito magnético com a

introdução de partículas de magnetita na mistura reacional de formação de zeólita. A zeólita formada é recoberta de partículas magnetizáveis que podem ser utilizadas como catalisadores ou adsorventes e particularmente em leito fluidizado magneticamente estabilizado.

5 A patente norte-americana US 4.578.372 descreve um processo de preparação da camada zeolítica sobre as partículas magnéticas, no qual as partículas magnéticas são introduzidas na mistura contendo os reagentes de formação de zeólita Y e o sistema sofre rotação para formar a camada zeolítica sobre a superfície das partículas magnéticas. A patente norte-americana US
10 4617282 refere-se à preparação de compósito adsorvente magnético pela adição de partículas magnéticas, como magnetita, ferrita de Co ou aço, na mistura da reação de formação da zeólita Y, tal que a fina camada de zeólita é formada recobrindo um núcleo de partículas magnéticas.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e
15 alcalinos terrosos constituídas por unidades tridimensionais de tetraedros de sílica SiO_4 e alumina AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. Cada tetraedro é comum a dois tetraedros vizinhos, originando assim uma estrutura microporosa cujo arranjo apresenta cavidades e canais interconectados, nos quais estão presentes íons de compensação de metais alcalinos e alcalinos
20 terrosos e moléculas de água. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensadas por cátions, que podem ser substituídos por outros cátions por troca dando origem a capacidade de troca iônica e catálise, as quais possibilitam inúmeras aplicações.

Os diferentes arranjos dos tetraedros que se unem, associado à
25 possível substituição de silício por vários outros elementos (Ga, Ge, Fe, B, P, Ti), e ao tipo de íon presente nos poros (metais alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , e Ca^{2+}), dão origem a uma variedade de zeólitas naturais e tal como a magnetita podem ser sintetizadas, como por exemplo, a partir de cinzas de carvão mineral.

30 A patente US 6.299.854 relata que cinzas de carvão mineral, cuja composição química é formada principalmente de sílica e alumina, podem ser

convertidas em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. O material zeolítico obtido contém de 20 a 99% de zeólita, dependendo das condições da reação de ativação e da composição química das cinzas. O carvão mineral de regiões diferentes difere na composição química em termos de quantidades de carbono, sílica, alumina e metais, de maneira que após o seu processamento em usinas termelétricas gerarão cinzas de composição diferente, as quais conseqüentemente, produzirão um material zeolítico diferente. Para cada tipo de cinzas de carvão mineral tem-se um tipo de zeólita.

A modificação do adsorvente de zeólita preparada com cinzas de carvão em um composto adsorvente magnético ampliará as vantagens da utilização deste material. O adsorvente saturado de substâncias contaminantes poderá ser separado do meio líquido por um processo de campo magnético facilitando as operações industriais.

É objetivo da presente invenção o composto magnético de zeólita constituído pela mistura de nanopartículas de magnetita e material zeolítico e o processo de obtenção. O composto magnético de zeólita é um pó fino, de coloração escura, que apresenta propriedades adsorptiva e superparamagnética. É um adsorvente que promove a aplicação das técnicas de adsorção e separação magnética em processos de tratamento de águas residuárias e de remediação de solos contaminados.

As vantagens da presente invenção são o material zeolítico e as partículas de magnetita.

O material zeolítico é obtido a partir das cinzas de carvão mineral, provenientes dos filtros manga e ciclone de usinas termelétricas, por reciclagem de resíduo abundante e poluente; por transformação de cinzas de carvão em um produto de alto valor econômico, social e ambiental; por transformação em um adsorvente de baixo custo capaz de remover substâncias tóxicas de águas e solos contaminados; o reagente usado na síntese é de baixo custo e pode ser reaproveitado; a zeólita pode ser regenerada; o processo de preparação é de fácil execução.

As partículas de magnetita são obtidas por precipitação de íons Fe^{2+} com íons hidroxila, tem-se o uso de dois reagentes ao invés de três, comumente utilizados na obtenção de magnetita.

Outra vantagem da presente invenção é a combinação das duas técnicas de separação, por adsorção e magnética, em um único processo simples e compacto. O compósito magnético de zeólita remove poluentes ou substâncias tóxicas por meio dos sítios ativos da zeólita. Por ser superparamagnético, porque contém nanopartículas de magnetita na sua estrutura, o adsorvente saturado poderá ser facilmente aglomerado e retirado do meio aquoso utilizando um campo magnético.

Outra vantagem da presente invenção é que por causa do fenômeno superparamagnético, característica intrínseca de nanopartículas magnéticas, os compósitos magnéticos não retêm a magnetização após a retirada do campo magnético, de forma que se desaglomeram e podem ser ressuspensos em outro meio líquido, possibilitando assim a sua reutilização após a dessorção dos contaminantes. É uma tecnologia de baixo custo e de fácil aplicabilidade, sem geração de efluentes secundários.

A invenção está também relacionada ao processo de preparação do compósito magnético de zeólita. O processo presente é constituído em três etapas.

A primeira etapa consiste na obtenção do material zeolítico a partir de um tratamento hidrotérmico alcalino das cinzas de carvão mineral nas condições experimentais listadas na Tabela 1, os quais podem variar dependendo dos equipamentos usados. Este é lavado várias vezes com água destilada e secado à temperatura ambiente.

Tabela 1

Parâmetros de Ativação	Temperatura: 90 – 100 °C
	Tempo de reação: 21 – 24 h
	Concentração da base: 3,5 – 4,0 mol/L
	Relação massa de cinza/volume da base: 0,1 – 0,125 g/mL

Em segunda etapa, as nanopartículas de magnetita são preparadas por precipitação pela adição lenta de solução de NaOH de 2,0 a 6 mol L⁻¹, sob agitação com um dispersor, à solução de Fe²⁺, de concentração 0,05 a 0,10 mol L⁻¹, até tornar-se básica, de pH 10 a 13. O precipitado verde escuro obtido é aquecido em banho-maria por 10 a 80 min. Após o resfriamento, o precipitado é lavado várias vezes com água destilada até a água de lavagem atingir pH 7 a 8.

Na terceira etapa, adiciona-se lentamente o pó de material zeolítico, sob agitação no dispersor, à solução aquosa contendo a suspensão de nanopartículas de magnetita, seguida de agitações esporádicas por 10 a 60 min. Pode-se Utilizar a relação material zeolítico/magnetita (m/m) de 0,5 a 4. O produto é deixado em repouso de 12 a 24 h, lavado com água destilada e acetona, e seco à temperatura ambiente.

A seguir, a invenção é ilustrada pelo exemplo não limitante da preparação e utilização do compósito magnético de zeólita, a partir de cinzas de carvão mineral e nanopartículas de magnetita formada de íons Fe²⁺, na remoção de corante reativo laranja 16 em meio aquoso.

Exemplo

Vinte gramas de cinzas leves do filtro manga de uma usina termelétrica de Paraná, Brasil, foram recolhidas e colocadas em contato com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ à uma temperatura de 100°C na estufa. Após 24 h em contato, o material zeolítico formado foi separado da fase aquosa, lavado várias vezes com água destilada até a água de lavagem atingir pH 11, e secado em estufa a 50°C para obtenção em forma de pó, o qual foi denominado MZ.

Uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ foi adicionada lentamente, sob agitação, à 100 mL de solução de Fe²⁺ 0,0651 mol L⁻¹, obtida da dissolução de sulfato ferroso hepta-hidratado, até atingir o pH 11,5. O precipitado verde

formado foi aquecido em banho-maria, com agitação esporádica, por 75 min para obtenção da magnetita. Após o resfriamento, a magnetita foi lavada com água destilada e resuspensa em água destilada.

5 Sob agitação, adicionou-se lentamente o pó de MZ à 100 mL de suspensão de partículas de magnetita, seguido por agitação esporádica por mais 10 min, deixado em repouso por 20 h. O produto foi lavado com água destilada e a última lavagem foi realizada com acetona e foi secado à temperatura ambiente. Obteve-se o compósito magnético de zeólita denominado CMZ. Obtiveram-se dois tipos de compósito magnético, um
10 preparado utilizando a relação MZ/magnetita (m/m) igual a 1 e outro preparado com a relação igual a 3, os quais foram chamados de CMZ1 e CMZ3, respectivamente.

 A Figura 1 mostra uma comparação dos difratogramas de raios-x das cinzas leves do filtro manga de uma usina termelétrica de Paraná, Brasil, e
15 do material zeolítico MZ obtido a partir das cinzas. As cinzas de carvão mineral são constituídas predominantemente de quartzo (JCPDS-ICDD- nº.00-001-0649, fórmula química SiO_2) e mulita (JCPDS-ICDD- nº.00-002-0430, fórmula química $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). No MZ, observa-se o aparecimento de picos de difração, indicados por (O) na figura, os quais foram atribuídos aos picos das
20 sodalitas de fórmula química $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$ (JCPDS-ICDD- nº.00-024-1045) e de fórmula química $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CN})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-ICDD – nº.00-037-0196), e hidroxisodalita, fórmula química $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{O}_4)$ (JCPDS-ICDD- nº.00-011-0401).

 A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios-x do pó de magnetita
25 obtido a partir dos íons Fe^{2+} e do compósito CMZ3. No pó de magnetita observam-se os 7 picos de difração característicos de estrutura cúbica de face centrada do padrão de magnetita JCPDS-ICDD- nº 19-629, os quais estão presentes no compósito CMZ3 juntamente com os picos do MZ.

 A Figura 3 mostra as curvas de magnetização, a temperatura de
30 300°F, do pó de magnetita, obtida a partir de íons Fe^{2+} , e do pó CMZ3 com

altos valores de magnetização de saturação e um mínimo de histerese, duas propriedades peculiares de materiais superparamagnéticos. As curvas mostram redução no valor de magnetização do compósito em comparação ao valor de magnetização da magnetita devido a porcentagem de material zeolítico não magnético presente na composição do CMZ3.

Os dois compósitos CMZ1 e CMZ3 apresentaram-se bastante magnéticos somente na presença do campo magnético, sendo facilmente atraídos por um ímã possibilitando a separação sólido-líquido necessária na etapa final dos processos de remediação de solos ou tratamento de águas residuárias. Após a retirada do ímã as partículas dos compósitos se dispersaram na fase líquida, possibilitando a reutilização das mesmas. A eficiência da separação magnética e da propriedade adsorptiva foi avaliada e confirmada, como mostram os dados apresentados na sequência. O adsorvente magnético de invenção pode ser ainda facilmente separado do fluido gasoso e de sólidos diamagnéticos por aplicação de um campo magnético.

Realizaram-se os testes de adsorção e separação magnética com os novos compósitos CMZ1 e CMZ3.

Cincoenta miligramas de CMZ1 e CMZ3 foram colocados em contato com 5 mL de soluções de corante Reativo Laranja 16 (RL16) de concentração $6,07 \text{ mg L}^{-1}$, separadamente, por 120 min com agitação. Ao término da agitação, a fase líquida denominada sobrenadante foi separada após um repouso de 60 min no ímã, aplicando-se a separação magnética sólido-líquido, e a absorbância foi lida no comprimento de onda 494 nm em um espectrofotômetro UV-Visível. A Figura 4 ilustra o processo de separação magnética sólido-líquido das partículas de compósito em suspensão (1), saturado com corante, do meio líquido (2). As partículas de compósito magnético são atraídas e presas no frasco pelo campo magnético do ímã (3), sendo então a fase líquida vertida e separada.

Os mesmos sobrenadantes foram centrifugados por 20-25 min e a absorbância novamente lida. Calculou-se a % de remoção do corante da fase líquida em cada compósito e o desempenho do processo de adsorção e da técnica de separação magnética foi avaliado segundo a percentagem de remoção calculada para os valores de absorbância. Todas as medidas foram realizadas em duplicata sendo que o resultado é o valor médio com uma variação de ± 3 .

Na Tabela 2 são apresentados os valores de % remoção do corante RL16 pelos compósitos CMZ1 e CMZ3. De acordo com a Tabela, os resultados confirmaram que os compósitos CMZ1 e CMZ3 são ótimos adsorvente de corante RL16 e visto que após a centrifugação do sobrenadante não foi observado alteração na porcentagem de remoção fica, portanto, demonstrado a eficácia de aplicação da separação magnética. O repouso de 60 min sobre um imã foi suficiente para substituir uma etapa de centrifugação de 20 min. Vale ressaltar que a velocidade do processo de separação magnética do sólido-líquido será mais rápida quanto maior a intensidade do campo magnético.

Tabela 2

Compósito de zeólita magnética	% remoção de RL16 (± 3)	
	repouso no imã	repouso no imã + centrifugação
CMZ1	90	90
CMZ3	91	91

REIVINDICAÇÕES

1. compósito magnético de zeólita caracterizado por ser um material modificado constituído de material zeolítico e nanopartículas de magnetita, com afinidade por íons metálicos e substâncias orgânicas sendo
5 facilmente separado do meio líquido, fluido gasoso ou de sólido diamagnético por aplicação de um campo magnético, e podendo ser utilizado como adsorvente magnético.

2. compósito magnético de zeólita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser um adsorvente magnético de metais pesados, metais
10 radioativos, pesticidas, compostos aromáticos e corantes têxteis.

3. compósito magnético de zeólita, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado por um material zeolítico sintetizado a partir de cinzas de carvão mineral.

4. compósito magnético de zeólita, de acordo com as
15 reivindicações 1, 2 e 3 caracterizado pelo fato das cinzas serem coletadas de usina termelétrica.

5. compósito magnético de zeólita, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado por conter nanopartículas de magnetita que apresentam propriedades superparamagnéticas, à temperatura ambiente.

20 6. compósito magnético de zeólita, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 5 caracterizado por nanopartículas de magnetita obtidas a partir de íons Fe^{2+} , sendo possível a aplicação da técnica de separação magnética no compósito.

25 7. compósito magnético de zeólita, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, caracterizado por ser um adsorvente magnético que pode ser utilizado em processos de remediação do meio ambiente e de tratamento de águas residuárias, solos ou gases contaminados.

30 8. Processo de obtenção do compósito magnético de zeólita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por etapa de precipitação e aquecimento na formação de nanopartículas de magnetita, etapa de contato

entre o material zeolítico em pó e suspensão aquosa de nanopartículas de magnetita, com agitação, seguida por etapa em repouso, lavagem e secagem.

5 9. Processo, de acordo com reivindicação 8, caracterizado por etapa de precipitação, na qual uma solução básica é adicionada à solução de íons Fe^{2+} até atingir um pH entre 10 e 13, obtendo-se a formação de um precipitado verde escuro.

10 10. Processo, de acordo com reivindicação 8 e 9 caracterizado por uma solução básica de NaOH de concentração de 2 a 6 mol L^{-1} e solução de íons Fe^{2+} , de concentração 0,05 a 0,10 mol L^{-1} .

11. Processo, de acordo com reivindicação 8, 9 e 10, caracterizado por aquecimento em banho-maria, durante 10 a 80 min, a fim de obter as nanopartículas de magnetita, seguida por etapa de lavagem com água até a água de lavagem atingir pH 7 a 8.

15 12. Processo, de acordo com reivindicação 11, caracterizado por obtenção de nanopartículas de magnetita com propriedades superparamagnéticas.

20 13. Processo, de acordo com reivindicação 8, caracterizado por etapa de adição lenta de material zeolítico em pó, com agitação, à solução aquosa contendo suspensão de nanopartículas de magnetita, em uma relação material zeolítico/magnetita (massa/massa) de 0,5 a 4, seguida de agitação esporádica por mais 10 a 60 min. Após repouso de 12 a 24 h, o compósito magnético de zeólita é lavado com água destilada e acetona, e seco.

25 14. Processo, de acordo com reivindicação 8 e 13, caracterizado pelo fato de que o material zeolítico é obtido a partir de cinzas de carvão mineral.

15. Processo, de acordo com reivindicação 8, 13 e 14, caracterizado pelo fato de que o material zeolítico é obtido a partir de cinzas de carvão mineral de filtros manga e ciclone.

FIGURA 1

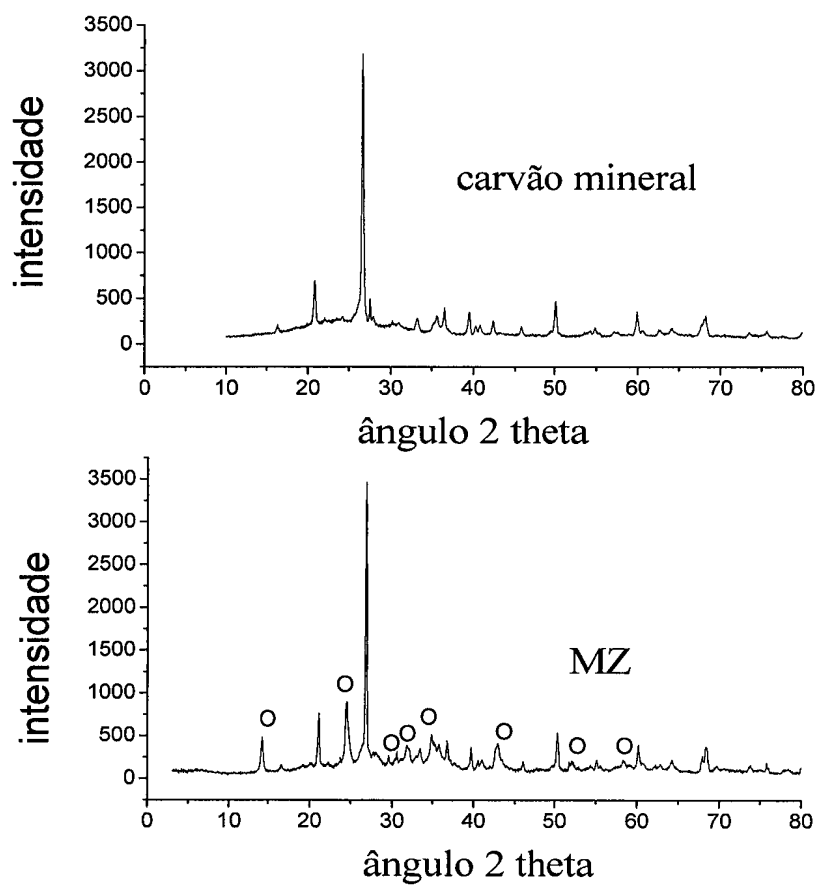


FIGURA 2

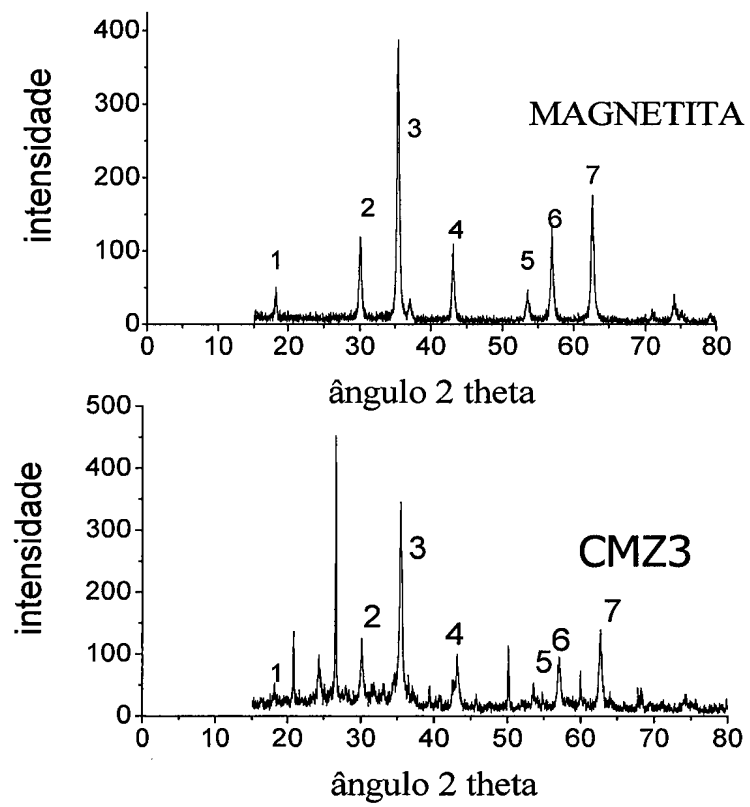


FIGURA 3

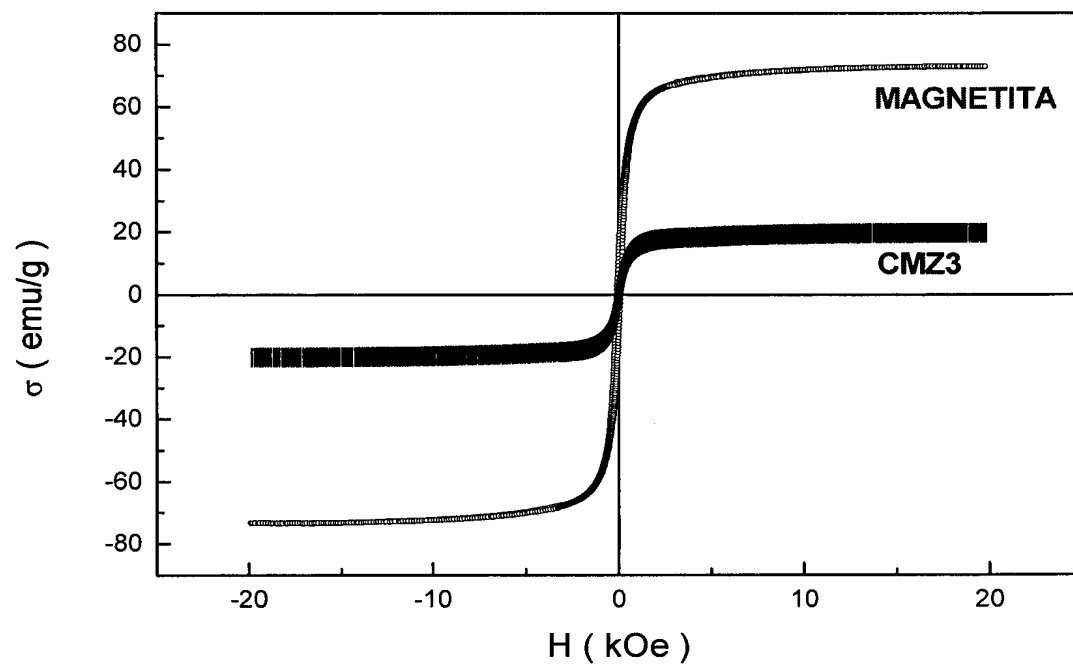
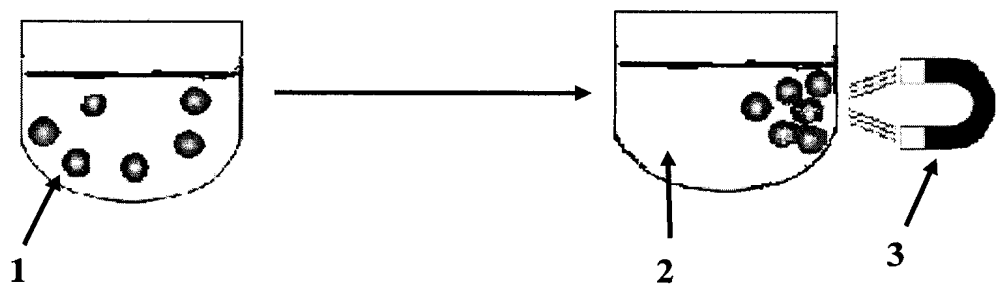


FIGURA 4



RESUMO

PATENTE DE INVENÇÃO “COMPÓSITO MAGNÉTICO DE ZEÓLITA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO”

A presente invenção refere-se a um compósito magnético de zeólita e ao
5 processo de preparação. O compósito é um adsorvente magnético e cujo
processo de preparação envolve uma combinação de nanopartículas de
magnetita com material zeolítico. As nanopartículas de magnetita são obtidas
por precipitação de íons Fe^{2+} em meio alcalino e aquecidas para completar a
reação de formação. O material zeolítico é obtido a partir de cinzas de carvão
10 mineral. O compósito magnético de zeólita possui propriedades
superparamagnéticas e adsortiva e pode ser utilizado em processos de
remoção de íons metálicos e substâncias orgânicas tóxicas em processos de
remediação do meio ambiente ou no tratamento de águas residuárias
industriais.