



República Federativa do Brasil  
Ministério de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(11) **PI 0300855-0 B1**



(22) Data de Depósito: 07/04/2003  
(45) Data da Concessão: 13/11/2012  
(RPI 2184)

(51) *Int.Cl.:*  
C02F 1/40  
B03C 1/029

---

(54) Título: **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO.**

(73) Titular(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Fundação Universidade de Brasília - FUB/UnB, Universidade Federal de Goiás - UFG, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

(72) Inventor(es): Danns Pereira Barbosa, Denilson Rabelo, Emília Celma de Oliveira Lima, Francielle Quiroz Soares, João Paulo Sinnecker, Miguel Alexandre Novak, Patricia Pommé Confessori Sartoratto, Paulo César de Moraes, Ricardo Bentes de Azevedo

## NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO

### Introdução

5 A presente invenção compreende a preparação de nanocompósitos magnéticos à base de polímeros reticulados porosos/óxidos de ferro, com alta hidrofobicidade, para aplicação na obtenção de fluidos magnetoreológicos que permitam a recuperação, por separação magnética, de óleos espalhados em ambientes aquáticos em consequência de acidentes ambientais.

### 10 Estado da Técnica

Polímeros reticulados porosos têm sido usados na produção de nanocompósitos magnéticos à base de óxidos de ferro, destinados a diversas aplicações, tais como: toners e tintas magnéticos e agentes de contraste para IRM (Imagem por Ressonância Magnética).

15 Esses compósitos são obtidos a partir de resinas de troca iônica sulfonadas, que são altamente hidrofílicas, originando nanocompósitos com alta capacidade de absorção de água, e com baixa capacidade de flutuação em água.

Apesar das resinas de troca iônica sulfonadas possuírem grande capacidade de adsorção de íons metálicos e facilidade de conversão desses íons em óxidos magnéticos, os compósitos magnéticos obtidos como os citados acima não se prestam à aplicação para separação magnética de óleo, devido a sua grande hidrofílicidade e conseqüente baixa capacidade de se dispersar em óleo.

Para a aplicação em despoluição ambiental existem referências em bancos de dados que descrevem compósitos magnéticos à base de: i) espumas poliméricas, como poliuretana, felizol e poliestireno expandido (WO9817387);  
25 nesse caso, os compósitos são obtidos pela mistura das partículas magnéticas (previamente preparadas) aos monômeros, que são polimerizados em seguida para a obtenção de uma espuma magnética; ii) espumas inorgânicas à base de

silicatos minerais (WO0206419); nesse segundo caso, as partículas magnéticas são incorporadas na espuma através da mistura mecânica do material magnético com o mineral, seguido de tratamento térmico a 1000 °C para a obtenção da espuma magnética; iii) agregados de partículas poliméricas contendo óxido de ferro obtidos pela polimerização de suspensões de óxidos de ferro em diversos monômeros (US3890224).

### Descrição da invenção

A invenção aqui descrita prevê a preparação de nanocompósitos à base de microesferas de copolímeros reticulados porosos, com densidades aparentes da ordem de 0,4 a 0,8 gcm<sup>-3</sup>, contendo nanopartículas de óxidos de ferro, como magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e ferritas MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Ni, Ba etc.) as quais são incorporadas na matriz polimérica, através da síntese dos óxidos *in situ*.

Os nanocompósitos aqui compreendidos podem ser preparados por duas metodologias distintas: na primeira, são obtidos nanocompósitos intrinsecamente hidrofóbicos; e, na segunda, a hidrofobicidade do nanocompósito é obtida através do tratamento dos nanocompósitos com substâncias anfífilas, como, por exemplo, ácidos carboxílicos de cadeia longa e surfactantes, ou ainda por encapsulamento das partículas com polímeros derivados de óleos vegetais, através de reações de reticulação.

Para a separação magnética eficiente de óleos dispersos sobre a superfície de um corpo líquido é necessário que a fase oleosa seja convertida num fluido magnetoreológico através da interação com os nanocompósitos magnéticos.

As características principais do nanocompósito, necessárias para a obtenção de um fluido magnetoreológico, como os compreendidos nesta invenção, são: alta capacidade de dispersão no óleo, magnetização relativamente alta a

campos magnéticos baixos (e economicamente acessíveis), e densidade aproximadamente igual à da fase oleosa.

A presente invenção traz como vantagem em relação às patentes anteriormente concedidas, aqui referidas, a produção de nanocompósitos com alta  
5 capacidade de dispersão em óleo, com densidade aproximadamente igual à densidade do óleo e com alta magnetização em campos baixos (da ordem de 1 kOe), sendo, assim, adequados para se dispersar espontaneamente na fase oleosa e produzir um fluido magnetoreológico com alta eficiência para ser separado magneticamente da água.

10 O fácil controle de parâmetros que permitem modular as propriedades dos nanocompósitos garantem a eficiência dos mesmos na transformação da fase oleosa em fluidos magnetoreológicos.

Os parâmetros que podem ser controlados na preparação desses nanocompósitos, e que lhes conferem qualidades peculiares, são:

- 15 i) tamanho, morfologia e densidade das microesferas poliméricas que podem ser controlados durante a síntese dos copolímeros através da reação de polimerização, na presença de diluentes inertes, em suspensão;
- ii) tamanho e quantidade de nanopartículas magnéticas dispersas nas microesferas poliméricas que podem ser controlados através da síntese das  
20 partículas *in situ*, no copolímero, variando-se a concentração de íons metálicos e o número de ciclos reacionais. Essas variáveis refletem diretamente no controle da magnetização e da densidade do produto final;
- iii) estrutura química das matrizes poliméricas – estruturas intrinsecamente hidrofóbicas e estruturas hidrofílicas com grupos funcionais capazes de reter ions  
25 metálicos como sulfônico, carboxílico, piridina, nitrila, acrilamida, etc;
- iv) hidrofobicidade dos compósitos, que é obtida através da síntese de nanopartículas magnéticas no polímero não funcionalizado (intrinsecamente

hidrofóbico) e no copolímero com grupos funcionais (hidrofílico), seguido de hidrofobização por tratamento com substâncias anfifílicas.

### **Exemplos de procedimentos para realizar a invenção**

#### 5 1 - Síntese dos Polímeros Reticulados Porosos

Os monômeros estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) foram destilados à vácuo antes de serem utilizados. Copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno foram sintetizados através de polimerização em suspensão aquosa na presença de diluentes inertes (tolueno e heptano) para produção de diferentes estruturas porosas.

O agente de suspensão preferencialmente utilizado foi uma mistura de gelatina (0,12% p/v em relação à água) e hidroxietilcelulose (0,45% p/v em relação à água). Cloreto de sódio (0,6% p/v em relação à água) foi utilizado para reduzir a solubilidade dos monômeros na fase aquosa. A concentração do iniciador (peróxido de benzoila) foi mantida a 1% (um por cento) em relação ao número total de mols de monômeros. A fase orgânica foi adicionada ao reator contendo a fase aquosa sob agitação à temperatura ambiente. A suspensão foi, então, mantida nessas condições por pelo menos 10 minutos antes da elevação da temperatura. A mistura reacional foi então aquecida a 70<sup>o</sup> C, sob agitação de 400 rpm por 24 horas. O copolímero foi lavado com água quente, etanol, água e metanol, em seguida sendo seco em estufa a 70<sup>o</sup> C.

A densidade aparente do copolímero foi determinada pelo método de cilindro graduado. A área específica (S), o volume de poros (Vp) e diâmetro médio dos poros foram determinados por meio de adsorção física de nitrogênio.

25 Microesferas poliméricas com diferentes estruturas porosas podem ser obtidas alterando-se a composição da fase orgânica.

A tabela 1, a seguir, mostra algumas formulações possíveis de seguir para tal resultado.

**Tabela 1** - Condições de síntese das microesferas poliméricas à base de Estireno e Divinilbenzeno (Sty-DVB)

	Sty-DVB (1)	Sty-DVB (2)	Sty-DVB (3)	Sty-DVB (4)	Sty-DVB (5)
Estireno	0,3 mol	0,3 mol	0,3 mol	0,3 mol	0,3 mol
Divinilbenzeno	0,12 mol	0,12 mol	0,6 mol	0,12 mol	0,12 mol
Diluição	60 %	200 %	150 %	150 %	150 %
Heptano	—	85 %	50 %	50 %	85 %
Tolueno	100 %	15 %	50 %	50 %	15 %

Sty-DVB (1) = condição de síntese 1; Sty-DVB (2) = condição de síntese 2; Sty-DVB (3) = condição de síntese 3; Sty-DVB (4) = condição de síntese 4; Sty-DVB (5) = condição de síntese 5.

As características dos copolímeros obtidos são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2** - Características Físicas dos Copolímeros

	d (g/mL)	R <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL/g)	R <sub>Hep</sub> (mL/g)	R <sub>Tol</sub> (mL/g)	Aspecto Ótico	Tipo de Estrutura
Sty-DVB-(1)	0,61	0,052	0,002	0,540	Transparente	Gel
Sty-DVB-(2)	0,38	0,651	0,937	1,667	Opaca	Macroporosa
Sty-DVB-(3)	0,35	0,876	0,887	1,243	Translúcida	Mesoporosa
Sty-DVB-(4)	0,59	0,097	0,405	1,107	Transparente	Colapsada
Sty-DVB-(5)	0,35	0,672	0,709	1,137	Opaca	Macroporosa

d = densidade aparente; R<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = Retenção de água; R<sub>Hep</sub> = Retenção de heptano; R<sub>Tol</sub> = Retenção de tolueno.

**Tabela 3** - Resultados de caracterização de porosidade para as resinas do tipo meso e macroporosas Sty-DVB.

Polímero	S	V <sub>p</sub>	D <sub>m</sub>
----------	---	----------------	----------------

	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(nm)
Sty-DVB-(5)	124	0,67	22
Sty-DVB-(3)	385	0,71	8

S = área específica; V<sub>p</sub> = Volume de poros; D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros.

2 - Preparação de nanocompósitos intrinsecamente hidrofóbicos a partir de microesferas poliméricas não sulfonadas

As microesferas poliméricas foram colocadas em contato com soluções de ferro (II) nas concentrações que podem variar de 0,1 a 1,0 molL<sup>-1</sup>, durante 15 minutos sob agitação mecânica, seguido de filtração a vácuo.

As microesferas tratadas com os íons ferro foram então adicionados a uma solução aquosa contendo KOH e KNO<sub>3</sub> nas concentrações respectivas de 0,4 e 0,03 molL<sup>-1</sup>, na temperatura de 90<sup>o</sup> C, e foram mantidas nessa temperatura sob agitação durante 5 minutos. Ao final desse processo as microesferas tornaram-se pretas e magnéticas, evidenciando a formação de nanopartículas magnéticas em seu interior, resultando na formação do nanocompósito polímero/óxido de ferro. Em seguida, o compósito foi filtrado e lavado com água destilada e seco em estufa a 70<sup>o</sup> C durante 24 horas. O procedimento de incorporação dos íons seguidos de oxidação pode ser repetido sucessivamente para aumentar o teor de óxidos magnéticos incorporados.

Para a síntese de ferritas utiliza-se um procedimento semelhante, acrescentando à solução de íons ferro (II) ou de íons ferro (III) os íons do metal divalente desejado, na proporção Fe<sup>2+</sup>/M<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>/M<sup>2+</sup> igual a 2/1.

Os teores de óxido de ferro ou ferritas incorporados nos compósitos foram determinados por absorção atômica e a caracterização das fases de óxidos magnéticos formados foi feita por difratometria de raios-X e por espectroscopia Mössbauer. O tamanho médio das partículas, assim como a polidispersão dos tamanhos, foram determinados por microscopia eletrônica de transmissão e as

características magnéticas dos nanocompósitos foram analisadas por medidas de magnetização a baixas temperaturas e a temperatura ambiente.

3 - Preparação de nanocompósitos a partir de microesfera polimérica sulfonada e posterior hidrofobização.

As microesferas sulfonadas foram adicionadas às soluções de ferro (II) nas concentrações que variaram de 0,02 a 0,1 molL<sup>-1</sup>, durante 15 minutos sob agitação mecânica, seguido de filtração à vácuo. As microesferas tratadas com os íons ferro foram então adicionadas a uma solução aquosa contendo KOH e KNO<sub>3</sub> nas concentrações respectivas de 0,4 e 0,03 molL<sup>-1</sup>, na temperatura de 90<sup>o</sup> C, e mantida nessa temperatura sob agitação durante 5 minutos.

Em seguida, o compósito foi filtrado e lavado com água destilada e seco em estufa a 70<sup>o</sup> C durante 24 horas. Como no procedimento anterior o processo de incorporação dos íons seguido de oxidação pode ser repetido sucessivamente para aumentar o teor de óxidos magnéticos incorporados.

Para a síntese de ferritas utiliza-se um procedimento semelhante, acrescentando à solução de íons ferro os íons do metal divalente desejado, na proporção ferro/metal igual a 2.

A hidrofobização do nanocomposito, obtido empregando o copolímero sulfonado, pode ser feita a partir do tratamento dos nanocompósitos com substâncias anfífilas (surfactantes ou ácidos graxos de cadeias longas) que se complexam à superfície das nanopartículas magnéticas contidas nos nanocompósitos, ou a partir do encapsulamento dos nanocompósitos com óleo vegetal secativo, semi-secativo, ou com um óleo vegetal epoxidado, como, por exemplo, o óleo de soja ou de linhaça.

Utiliza-se um catalisador para promover a reticulação oxidativa, juntamente com aquecimento em temperaturas entre 120<sup>o</sup> C e 200<sup>o</sup> C.



Metodologias típicas para a hidrofobização dos nanocompósitos obtidos com os copolímeros sulfonados são:

5 i) por meio do recobrimento com ácido oléico: alíquotas dos nanocompósitos secos são dispersas em ácido oléico e mantidas por agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente; em seguida os compósitos são separados do ácido por centrifugação, lavados com etanol e secos em estufa a 70 °C por 24 horas;

10 ii) por meio do recobrimento com óleo vegetal reticulado: alíquotas dos nanocompósitos secos são adicionadas a uma solução contendo 50% (v/v) de óleo de soja ou de linhaça epoxidado em diclorometano e 1% de um catalisador organometálico de estanho (por exemplo, di-laurato de di-butilestanho); agita-se a mistura por 30 minutos e filtra-se em funil de placa porosa; após um período de 24 horas, aquece-se o compósito à 140°C em estufa, por 15 horas.

15 A hidrofobicidade dos nanocompósitos foi avaliada através das medidas do ângulo de contato dos nanocompósitos com água e petróleo.

A Tabela 4, abaixo, apresenta os valores de ângulo de contato dos nanocompósitos obtidos com as matrizes poliméricas Sty-DVB-(5) não sulfonado e com Sty-DVB-(3) sulfonado seguido de hidrofobização com ácido oléico.

20 **Tabela 4** - Resultados de ângulos de contato dos nanocompósitos

Nanocompósito	Ângulo de contato	Ângulo de contato
	ÁGUA	PETRÓLEO
Sty-DVB-(5) não sulfonado 16% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~90°	0°
Sty-DVB-(3) sulfonado 12% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~ 120°	0°

Dependendo do tipo de compósito, intrinsecamente hidrofóbico ou hidrofobizado posteriormente, da concentração e do tipo de íons metálicos utilizados na preparação das nanopartículas de ferritas, bem como, do número de ciclos de carga-oxidação podem ser obtidos compósitos com magnetização na  
5 faixa de 1-20 meV por grama em campos magnéticos de 500 a 2000 Oe possuindo campos coercitivos entre 10 e 300 Oe à temperatura ambiente.

#### **Descrição das figuras anexas**

A Figura 1 anexa apresenta os teores de magnetita incorporado nas  
10 microesferas poliméricas não funcionalizada e sulfonada, em função do número de ciclos reacionais realizados na etapa de síntese das nanopartículas de magnetita a partir de soluções contendo íons ferro (II) nas concentrações especificadas.

A Figura 2 apresenta uma curva típica de magnetização de um  
15 nanocompósito obtido com a matriz polimérica Sty-DVB-(3) não sulfonada contendo 8,0% em massa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**REIVINDICAÇÕES**

1. **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO**, caracterizados por apresentarem-se como microesferas de copolímeros estireno e divinilbenzeno com diâmetros na faixa de 10-500  $\mu\text{m}$  possuindo diversas estruturas porosas, contendo incorporadas a elas nanopartículas de óxidos magnéticos (magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ba}$ )) de dimensões de 5 – 200 nm.
2. **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO**, conforme a Reivindicação 1, acima, caracterizados por possuírem matriz polimérica com estrutura química reticulada, volume de poros entre 0,1 e 2,0  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , áreas superficiais específicas entre 0,1 e 800  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , e densidades aparentes entre 0,4 e 0,8  $\text{gcm}^{-3}$ .
3. **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO**, conforme qualquer das Reivindicações 1 e 2, caracterizados por apresentarem uma magnetização na faixa de 1 – 20 emu por grama de compósito em campos magnéticos de 500 a 2000 Oe possuindo campos coercitivos entre 10 e 300 Oe à temperatura ambiente.
4. **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO**, conforme qualquer das Reivindicações 1 e 2 anteriores, caracterizados por apresentarem elevada hidrofobicidade avaliada pelo valor do ângulo de contato nanocompósito-água que é maior que noventa graus.
5. **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO**, conforme qualquer das Reivindicações 1 e 2 anteriores, caracterizados por apresentarem

elevada molhabilidade pelo petróleo avaliada pelo valor do ângulo de contato nanocompósito-petróleo, que é igual a zero.

#### **6. PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS**

5 **DE FERRO**, caracterizado pela incorporação de óxidos de ferro na matriz polimérica, através da síntese dos óxidos *in situ*, fazendo-se:

- imersão das microesferas poliméricas em solução de ferro (II), em concentrações que podem variar de 0,14 a 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, durante 15 (quinze) minutos sob constante agitação mecânica, seguida de filtração a vácuo;

10 - adição de uma solução aquosa contendo KOH e KNO<sub>3</sub> nas concentrações respectivas de 0,4 e 0,03 mol.L<sup>-1</sup>, à temperatura de 90°C, e mantida nessa temperatura sob agitação durante 5 (cinco) minutos;

- obtenção, ao final desse procedimento, de microesferas escuras e magnetizadas, evidenciando a formação de nanopartículas magnéticas em seu interior, resultando na formação do nanocompósito polímero/óxido de ferro;

15 - o compósito é filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 70°C durante 24 horas;

- e, opcionalmente, o procedimento de incorporação dos íons seguido de oxidação pode ser repetido sucessivamente para assim resultar o aumento do teor de 20 óxidos magnéticos incorporados e do efeito de separação magnética no uso dos nanocompósitos obtidos segundo a invenção.

**7. PROCESSO**, conforme a Reivindicação 6 precedente, caracterizado por utilizar a síntese de ferritas, acrescentando à solução de íons ferro (II) ou de íons ferro (III) os íons de metal divalente desejado, na proporção Fe<sup>2+</sup>/M<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>/M<sup>2+</sup> igual 25 a 2/1.

**8. PROCESSO**, conforme as reivindicações 6 e 7, anteriores, caracterizado pela preparação de nanocompósitos intrinsecamente hidrofóbicos através da oxidação de íons metálicos retidos nos poros das microesferas macroporosas não funcionalizadas, ou pela preparação de nanocompósitos hidrofílicos, a partir da:

- oxidação dos íons metálicos retidos pelos grupos funcionais das microesferas funcionalizadas;
- hidrofobização a partir do tratamento dos nanocompósitos com substâncias anfifílicas, quer sejam estas surfactantes quer sejam ácidos graxos de cadeias longas, que se complexam à superfície das nanopartículas magnéticas contidas nos nanocompósitos;
- ou, ainda, alternativamente, obtida a hidrofobização supracitada a partir do encapsulamento dos nanocompósitos com óleo vegetal secativo, semi-secativo, ou com um óleo vegetal epoxidado. Para tal resultado utilizar-se-á um catalisador para promover a reticulação oxidativa do óleo, por reação em forno nas temperaturas entre 120°C e 200°C, por 24 horas.

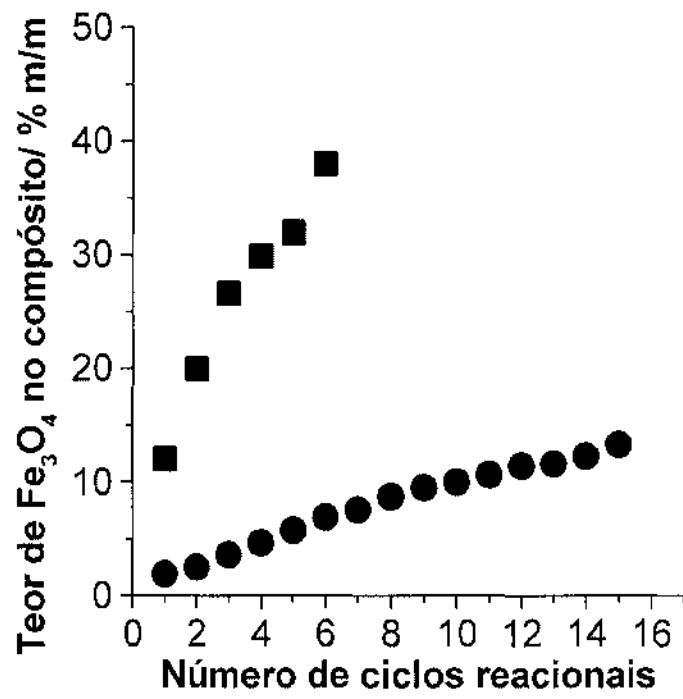
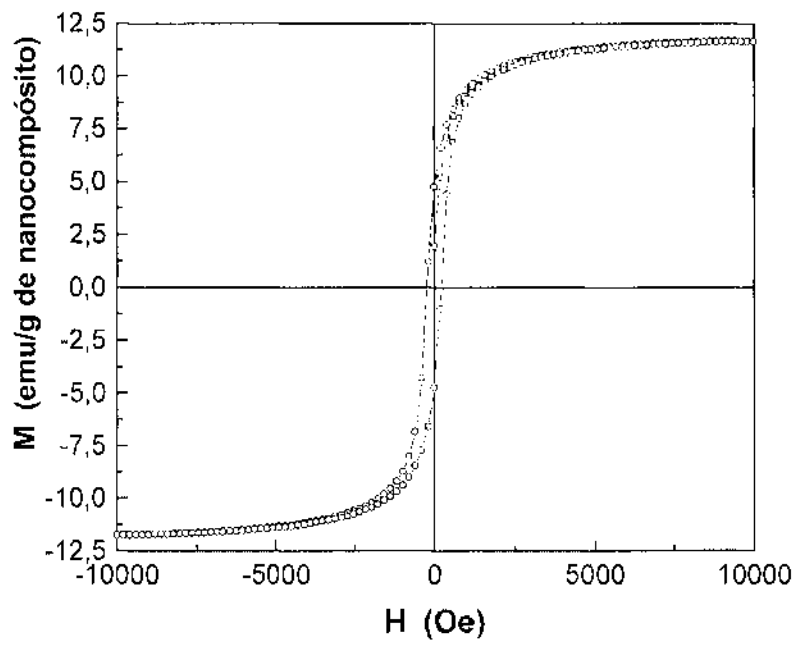


Figura 1

Figura 2



## **RESUMO**

### **NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS HIDROFÓBICOS A BASE DE POLÍMEROS RETICULADOS POROSOS/ÓXIDOS DE FERRO E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO**

- 5        A presente invenção compreende a preparação de nanocompósitos magnéticos a base de polímeros reticulados porosos/óxidos de ferro, com alta hidrofobicidade, resultando em fluidos magnetoreológicos que permitam recuperar, por separação magnética, óleos dispersos superficialmente em meios líquidos, como, por exemplo, resultando de derramamentos acidentais.