



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0406270-1

Patente de Invenção

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 0406270-1

(22) Data do Depósito : 30/12/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 22/08/2006

(51) Classificação Internacional : C01G 49/08

(54) Título : Processo para estabilização da magnetita obtida através da redução química de hematita

(73) Titular : Universidade Federal de Minas Gerais, CGC/CPF: 17217985000104. Endereço: Av. Antonio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil (BR/MG).

(72) Inventor : José Domingos Fabris, Professor(a). Endereço: Rua Irmãos Kennedy, 249/202, Cidade Nova, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 31170130.; João Hebert Moreira Viana, Engenheiro(a) Agrônomo(a). Endereço: Rua dos Estudantes, 160/302A, Centro, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.; Márcio César Pereira, Químico(a). Endereço: Rua Flor de Índio, 100, Bloco Flor de Liz, Apt. 301, Liberdade, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Claudia Martins Tavares, Estudante. Endereço: Rua Tupaciguara, 88, São Pedro, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 30/12/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 12 de Novembro de 2013.

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

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA ATRAVÉS DA REDUÇÃO QUÍMICA DE HEMATITA

Refere-se o presente pedido de patente a um processo para estabilização da magnetita (fórmula química ideal, Fe_3O_4), a partir da redução química da hematita (fórmula química ideal, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), proveniente de fontes sintéticas ou naturais, como minério de ferro, cangas, rejeitos industriais ou solo, usando-se como agente redutor o carvão de qualquer origem (mineral, vegetal ou animal), mantidos em contato sob temperaturas entre 300°C e 800°C. Com o processo, obtém-se magnetita de alta reatividade, adequada à utilização em reações catalíticas ou em outras aplicações, que exigem pequeno tamanho de partícula e exposição da superfície ativa da magnetita, sem formação de produtos de oxidação, particularmente com reformação de hematita, por contato com o ar. O processo de estabilização garante a manutenção da reatividade, por prevenir a formação dessa camada oxidada na superfície do material, como costuma ocorrer nas condições tradicionais da síntese, até o uso final.

A redução da hematita por aquecimento em meio com um agente redutor, como os gases provenientes da combustão do carvão em atmosfera de ar, é uma reação relativamente bem conhecida, partindo dos processos de redução do ferro para fins metalúrgicos. Existem várias patentes relativas ao uso ou otimização de processos correlatos, como a patente intitulada "*Process for reducing the ferric oxides content of ferruginous ore materials*" N. 26047/1948, ou a patente "*Process for the preliminary treatment of iron ore*" N. 15301/1961. Entretanto, a magnetita com pequeno tamanho de partícula (<1 micrômetro), obtida por processos convencionais, sofre oxidação durante o resfriamento e exposição ao ar, transformando-se parcialmente em hematita, que capeia as partículas formadas, inviabilizando, assim, a utilização desse material em processos que exigem a exposição da superfície ativa da magnetita, como nas reações de catálise heterogênea. A estabilização da magnetita tem sido objeto de patentes para outros fins, como produção de pigmentos para tintas e de mídia magnética. A patente "*Estabilization of magnetite pigments with heterocyclic nitrogen compounds*" N. 944501/1978

propõe um processo para estabilização de pigmentos de magnetita finamente divididos contra a oxidação utilizando compostos nitrogenados heterocíclicos, como morfolina, piperazina, piperidina ou seus derivados. Nesses casos, os centros reativos da superfície ativa ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), que são responsáveis pela ação catalítica e também pela instabilidade oxidativa ao ar, são desativados, pela adsorção daqueles compostos nitrogenados heterocíclicos, inviabilizando sua utilização em processos catalíticos. Em outro caso, a patente "*Magnetite coating composition*" N. 54752/1973, relativa à produção de pigmentos para tinta de impressão à base de magnetita, usa óleos secativos, como o de linhaça, para a cobertura das partículas coloidais formadas por reação em meio aquoso, promovendo seu isolamento, após reação com amônia. Nesse caso também, ocorre o isolamento dos sítios ativos em reações catalíticas, da superfície dos grãos. De acordo com os autores do artigo publicado no *Journal of Materials Chemistry* 13 (8): 1983-1987, 2003, é possível sintetizar nanopartículas de magnetita através da redução de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acac = acetilacetato), na presença de etilenoglicol, ácido oléico e óxido de trioctilfosfina ou hexadecilamina como estabilizantes.

A oxidação da magnetita ao ar é um processo rápido e espontâneo, especialmente em se tratando de materiais de grande superfície específica e de alta reatividade, como aqueles utilizados para catálise. Isto torna o processo dependente da exclusão do contato com o oxigênio do ar, que deve ser efetuado concomitantemente com a síntese ou imediatamente após. Com o intuito de proteger quimicamente a magnetita contra oxidação, desenvolveu-se o processo de isolamento contra a ação do oxigênio, que é o principal agente oxidante, durante o resfriamento da amostra ao ar. O processo consiste na imediata imersão da magnetita, ainda quente, após o tratamento redutivo da hematita a temperaturas entre 300 °C e 800 °C, em glicerina ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$, propano-1, 2, 3- triol). A camada de glicerina cria uma película de proteção e previne o contato direto do material obtido com o ar, preservando assim o Fe^{2+} na estrutura da magnetita. Essa camada pode ser removida posteriormente de forma simples, na preparação do material para uso

em processos de catálise, permitindo a exposição dos centros reativos da superfície ativa da magnetita.

A preservação do Fe^{2+} na estrutura da magnetita poderá ser melhor compreendido através da seguinte descrição detalhada, em consonância com os espectros Mössbauer representados na Figura 1 em anexo.

Figura a): espectro experimental Mössbauer de uma amostra de hematita (**Hm**), que é um óxido de ferro com apenas ferro no estado de oxidação 3+, na estrutura cristalina. Nenhuma linha de ressonância de Fe^{2+} é observada no espectro.

Figura b): espectro experimental Mössbauer da mesma amostra de hematita desta vez reduzida com carvão, sem a camada de glicerina para a proteção da superfície ativa da magnetita formada, contra oxidação e reformação de hematita. A magnetita é um óxido de ferro com estrutura de espinélio invertido, com um sítio de coordenação ferro-oxigênio, de simetria tetraédrica, simbolicamente representado por **T**, e outro de coordenação octaédrica, representado por **M**. No sítio tetraédrico, a magnetita tem apenas ferro no estado de oxidação 3+, enquanto que no sítio octaédrico ocorre ferro nos estados de oxidação 2+ e 3+. Analisando o espectro obtido, podemos observar a presença dos sítios tetraédrico (**T**) e octaédrico (**M**) da magnetita, com linhas relativamente incipientes. A intensidade da linha de ressonância correspondente ao sítio octaédrico é representada pela seta entre as linhas pontilhadas. Assim, conclui-se que parte significativa do Fe^{2+} gerado pela redução com carvão foi oxidado, como fica evidenciado pelas linhas de ressonância pouco intensas, relativas ao sítio **M**.

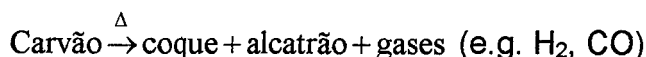
Figura c): espectro experimental Mössbauer da mesma amostra de hematita, desta vez, reduzida com carvão e protegida contra a oxidação do Fe^{2+} , pela camada de glicerina. Pode-se observar que as linhas de ressonância do sítio (**M**) são agora muito mais intensas do que as do espectro anterior, o que indica que a preservação do Fe^{2+} com glicerina é realmente eficiente.

O processo para obtenção da magnetita estabilizada divide-se em duas etapas. A primeira etapa consiste na redução da hematita, de qualquer origem, sintética ou natural. A segunda etapa consiste na estabilização da

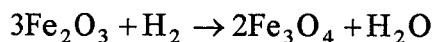
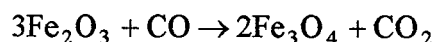
magnetita obtida, por imersão imediata da mistura ainda quente, como resultado do tratamento térmico, de magnetita e carvão residual da reação de redução, diretamente em glicerina.

ETAPA 1: OBTENÇÃO DA MAGNETITA A PARTIR DA HEMATITA

5 Amostras sintéticas ou naturais de hematita são misturadas com carvão, de qualquer origem (vegetal, animal ou mineral), na proporção em massa de 1:5 amostra:carvão e colocadas em mufla, por um período entre uma e duas horas, a uma temperatura fixada, no intervalo entre 300 °C e 800 °C. Quando aquecidas, as partículas do carvão sofrem volatilização, produzindo
10 coque sólido, alcatrão e gases leves, como ilustrado pela reação (*Thermochimica Acta* 410 (2004) 133-140):



Desse modo, esses gases produzidos durante a volatilização do carvão são capazes de reduzir hematita sintética ou natural, de acordo com as equações
15 abaixo:



ETAPA 2: ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETITA FORMADA

Após o término da redução da hematita a magnetita, retira-se o
20 material obtido, da mufla. Durante o resfriamento, se o material obtido é constituído por partículas finamente divididas e não está protegido contra o oxigênio do ar, ocorre a oxidação do ferro, na superfície da magnetita, reformando uma camada de hematita, que passa a capear os grãos de magnetita. A oxidação da magnetita é representada pela equação:



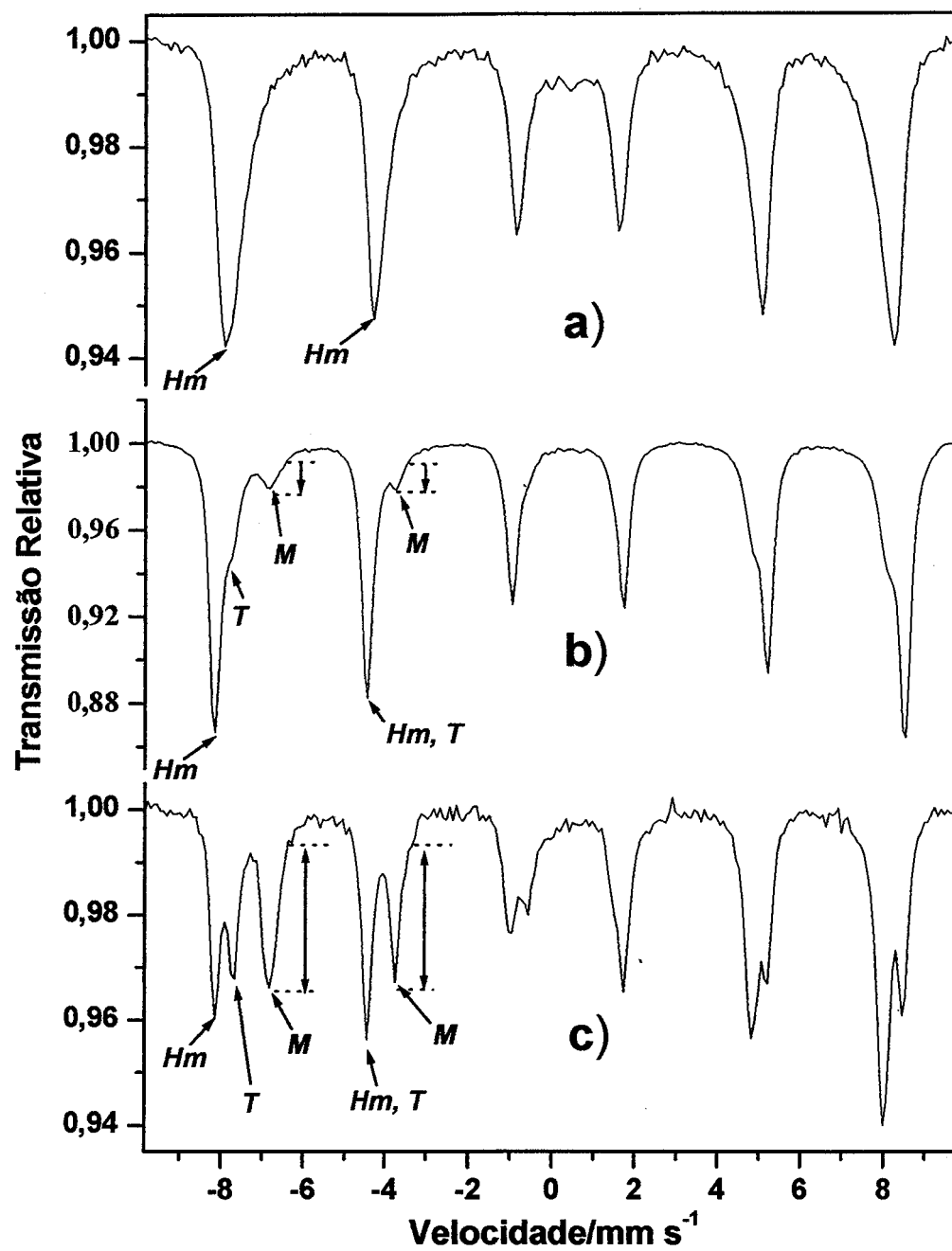
Para evitar essa reação, foi proposta a imersão imediata da magnetita, ainda quente, em glicerina, até que o equilíbrio térmico seja atingido. A glicerina forma uma película protetora sobre a superfície da magnetita, impedindo o contato desta com o ar e, conseqüentemente prevenindo a oxidação a
30 hematita.

REIVINDICAÇÕES

PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA ATRAVÉS DA REDUÇÃO QUÍMICA DE HEMATITA

1. PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA ATRAVÉS DA REDUÇÃO QUÍMICA DE HEMATITA, proveniente de fontes sintéticas ou naturais, como minério de ferro, cangas, rejeitos industriais ou solo, caracterizado pela utilização de glicerina como meio de resfriamento do material termicamente tratado, a fim de proteger e prevenir a re-oxidação do Fe^{2+} da magnetita, de partículas finamente divididas, por contato de todo o conjunto com qualquer atmosfera oxidante, como o ar.

Figura



RESUMO

PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETITA OBTIDA ATRAVÉS DA REDUÇÃO QUÍMICA DE HEMATITA

A presente invenção trata de um processo para estabilização de magnetita (fórmula química ideal, Fe_3O_4) finamente dividida, obtida a partir da redução química de Fe^{3+} de hematita (fórmula química ideal, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), usando-se, como fonte redutora, o carvão, de qualquer origem, sob aquecimento a uma temperatura entre 300 °C e 800 °C. O processo de estabilização da magnetita formada consiste na imersão do material, imediatamente após o tratamento térmico, em glicerina ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$, propano-1, 2, 3- triol), que previne o contato com o ar e a oxidação da magnetita formada, permitindo sua utilização em processos catalíticos ou outras aplicações que exijam pequeno tamanho de partícula, alta reatividade e exposição da superfície ativa e não oxidada da magnetita. O processo leva à formação de uma camada protetora por ação da glicerina, que pode ser eventualmente removida, se conveniente, para uso em processos catalíticos heterogêneos.