



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017014207-8 A2



(22) Data do Depósito: 29/06/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 15/01/2019

(54) **Título:** MATERIAL POZOLANA MODIFICADO COM AMINOSILANO, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS DO MESMO

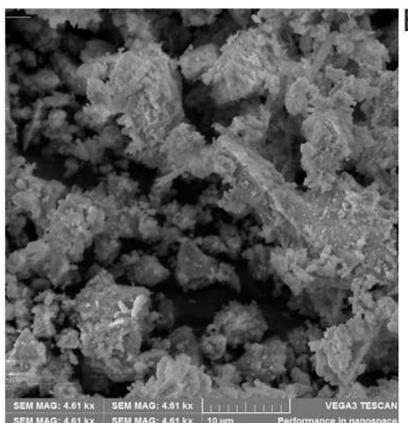
(51) **Int. Cl.:** B01J 20/04; B01J 20/02; B01J 20/06; B01J 20/32; B01J 20/08; (...).

(52) **CPC:** B01J 20/041; B01J 20/0229; B01J 20/06; B01J 20/3204; B01J 20/08; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** ÉDER CLAÚDIO LIMA; ALFRED GRESSE NDI WAMBA; PASCAL SILAS THUE; JÚLIO CÉSAR PACHECO VAGHETTI; SILVIO LUIS PEREIRA DIAS.

(57) **Resumo:** MATERIAL POZOLANA MODIFICADO COM AMINOSILANO, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS DO MESMO
A presente invenção descreve a preparação e a caracterização de um novo material adsorvente magnético, um material híbrido designado de PZAPTES. O material híbrido PZ-APTES adsorvente magnético é produzido em uma única reação química por um processo de mistura com agitação magnética a partir de dois componentes: material pozolana natural de origem vulcânica com propriedades magnéticas e o composto aminosilano denominado de 3-aminopropilsilano com propriedades adsorventes. A presente invenção descreve o processo de produção do material híbrido PZ-APTES e o seu uso para a remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos. A presente invenção se situa no campo da área Ambiental, Tratamento de Águas e Ciência dos Materiais



Relatório Descritivo de Pedido de Patente de Invenção**MATERIAL POZOLANA MODIFICADO COM AMINOSILANO, PROCESSO DE
OBTENÇÃO E USOS DO MESMO****Campo da Invenção**

[0001] A presente invenção descreve a preparação e a caracterização de um novo material adsorvente com propriedades magnéticas a partir do material pozolana natural modificado superficialmente com o grupo funcional aminosilano, 3-aminopropiltriétoxissilano (PZ-APTES). O material natural pozolana apresenta importantes propriedades magnéticas que possibilitam produzir materiais adsorventes magnéticos com características ambientalmente sustentáveis e de baixo custo. A modificação da superfície do mineral pozolana foi realizada em uma única reação química por enxerto do grupo funcional aminosilano, 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) resultando em um novo material com relevantes propriedades magnéticas e adsorptivas para a remoção de micropoluentes em ambientes aquáticos. A presente invenção descreve o processo de produção de um novo adsorvente magnético denominado de PZ-APTES e o seu uso para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos de efluentes aquáticos. A presente invenção se situa no campo da área Ambiental, Tratamento de Águas e Ciências dos Materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] O desenvolvimento e a aplicação de novos materiais adsorventes com propriedades magnéticas visando à remediação ambiental é um campo de intensa pesquisa nas áreas das ciências dos materiais e da engenharia/química ambiental, uma vez que a utilização desses sistemas constituídos de materiais sólidos com dimensões reduzidas da ordem de micrômetros podem conferir a eles propriedades físico-químicas únicas que os diferem dos demais materiais. A combinação do material pozolana natural oriundo de área vulcânica à base de silicato, ferro e alumina com propriedades magnéticas naturais, com o grupo aminosilano, proveniente do reagente

químico 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), possibilita a inserção de um grupamento amino na superfície do material. Esse material apresenta alta capacidade adsorvente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de mananciais aquáticos e para o tratamento de águas. A preparação, caracterização e aplicação de um novo material com propriedades magnéticas e adsorventes únicas a partir da modificação superficial do material pozolana natural com um grupo funcional aminosilano é descrito aqui.

[0003] A busca na literatura científica e patentária apontaram alguns documentos relevantes para a presente invenção, os quais serão descritos a seguir.

[0004] O documento **WO 2014032934 A1** descreve um método para produzir um material de filtração para utilização, em particular, no tratamento de água, compreendendo os seguintes passos: - moagem do composto óxido de ferro; - mistura à seco para ligar o material óxido de ferro com o material pozolânico; - agitação do sistema e peneiração de modo a separar o material pozolânico revestido com óxido de ferro do excesso de óxido de ferro não ligado ao material pozolânico. A invenção também se refere a um material de filtração obtido pelo método descrito na presente invenção que compreende um suporte de material pozolana revestido por uma película de óxido de ferro disposta no referido sistema material.

[0005] O documento **US8557329 B2** descreve um método para inibir a agregação magneticamente induzida de compostos ferrimagnéticos e/ou nanopartículas ferromagnéticas por encapsulação das nanopartículas em uma camada de sílica. O método consiste em revestir superfícies de nanopartículas magnéticas com um polímero de poliácido para formar um primeiro sistema material constituído de nanopartículas magnéticas revestidas com polímero. Esse material resultante foi submetido a um tratamento utilizando um precursor de sílica para formar um segundo material final constituído de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica. O controle da espessura do revestimento de sílica que promove a encapsulação das nanopartículas possibilita inibir

completamente a agregação magneticamente induzida inerente das nanopartículas.

[0006] O documento **CN102247812** relata a utilização da técnica de micro-ondas assistida para a preparação do material microesfera compósito constituído de escória de rocha vulcânica natural dispersa em solução de alginato de sódio. O material microesfera compósito pode ser utilizado para a purificação de água e pertence ao campo técnico da engenharia ambiental. O material microesfera compósito escória vulcânica-alginato de sódio é preparado por adição da escória de rocha vulcânica natural em uma solução de alginato de sódio, agitação do sistema seguido de adição de uma solução de CaCl_2 para possibilitar uma reação de reticulação e, finalmente, processamento do material por radiação de micro-ondas utilizando uma câmara de reação em forno de micro-ondas. O material microesfera compósito escória vulcânica-alginato de sódio preparado pode ser utilizado como um adsorvente para purificação de águas.

[0007] O documento **GB9926898** refere-se a um material sorvente substancialmente não hidratado à base de silicato que compreende predominantemente silicato de cálcio e/ou silicato-aluminato de cálcio com uma estrutura atômica parcialmente descalcificada devido ao fato de que várias posições de átomos de cálcio na referida estrutura estarem vagos. O material ativado pode ser utilizado como adsorvente industrial para diferentes espécies contaminantes tais como íons metálicos, solidificação de resíduos e em aplicações semelhantes, e, na absorção de dióxido de carbono que pode por outros processos ser liberado para a atmosfera. Adicionalmente, o material pode ser utilizado como agente precipitante de certas espécies iônicas tais como chumbo, conduzindo à sua remoção de solução aquosa por processo de precipitação.

[0008] O documento intitulado de "*Preparation and characterization of functional silica hybrid magnetic nanoparticles*" descreve a síntese e a caracterização de nanopartículas magnéticas híbridas de sílica funcionalizadas

(SHMNPs). A co-condensação do grupo 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e do grupo tetraetil-ortossilicato (TEOS) na presença de nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas (SPIONs) conduz a partículas de sílica magnéticas híbridas que são funcionalizadas superficialmente com grupos amino primários. O trabalho apresenta um estudo sintético abrangente que foi realizado e completado por uma caracterização detalhada do tamanho e morfologia das partículas híbridas, das propriedades superficiais e respostas magnéticas usando diferentes técnicas. O manuscrito demonstra que dependendo da razão mássica entre SPIONs e os dois silanos (TEOS e APTES), foi possível ajustar o número de grupos aminos superficiais e ajustar as propriedades magnéticas das partículas híbridas superparamagnéticas.

[0009] Assim, do que se encontra relatado na literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção.

Sumário da Invenção

[0010] A presente invenção descreve a preparação e a caracterização do material PZ-APTES a partir da pozolana natural modificada superficialmente com o grupo funcional aminosilano, a partir do reagente químico 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), e o seu uso como adsorvente com propriedades magnéticas naturais.

[0011] O material pozolana apresenta importantes propriedades magnéticas naturais que possibilitam produzir materiais adsorventes magnéticos com características ambientalmente sustentáveis e de baixo custo. Naturalmente, a pozolana não apresenta boa propriedade adsorvente. Desta forma, é necessário realizar uma modificação química na sua superfície para aumentar a sua capacidade de adsorção. A modificação da superfície do material pozolana natural foi realizada em uma única reação química em meio etanólico por enxerto do grupo funcional aminosilano, usando o reagente químico 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), na presença de hidróxido de sódio que tem por função ser um catalisador básico, resultando em um novo

material híbrido denominado de PZ-APTES com relevantes propriedades magnéticas e adsorptivas para a remoção de micropoluentes em ambientes aquáticos. A preparação do material pozolana modificado superficialmente com o grupo funcional 3-aminopropilsilano em uma única reação química e sua aplicação como material adsorvente com propriedades magnéticas naturais ainda não foi relatada em trabalhos publicados na comunidade científica. Além disso, o material foi separado magneticamente com sucesso depois do teste de adsorção.

[0012] Os documentos de patentes citados diferem da presente invenção fundamentalmente devido aos protocolos ou procedimentos mais laboriosos utilizados para a preparação dos materiais com ou sem propriedades magnéticas, como por exemplo, utilização de agentes nanomagnéticos revestidos por silanos para evitar a agregação do material magnético, misturas de partida utilizando dois ou mais reagentes, adição de catalisadores para ajuste de pH e precipitação de espécies com propriedades magnéticas, e, necessidade de técnicas instrumentais tais como micro-ondas para a preparação do material final.

[0013] O que torna a presente invenção altamente atraente é a possibilidade de aplicação do protocolo ou metodologia simples desenvolvida a qualquer material pozolânico caracteristicamente magnético, isto é, contendo um alto teor de ferro na sua constituição que se encontra disponível na natureza e cuja fonte é renovável, é de baixo custo e que não causa danos ao meio ambiente. Compostos silanos contendo grupos funcionais tais como 3-aminopropiltrióxissilano são agentes químicos que apresentam fortes características complexantes e/ou sorventes quando utilizados em processos de adsorção, além de serem considerados reagentes de baixo custo e altamente disponíveis comercialmente, o que diminui bastante os custos de sua utilização e aplicação.

[0014] Além disso, os materiais desenvolvidos por esse protocolo agregam vantagens como excelentes propriedades de adsorção, tornando-o

um material eco-sustentável adequado para ser preparado em escala industrial e ser utilizado em processos de tratamento de efluentes industriais para a remoção de contaminantes tóxicos de águas. Esses materiais também podem ser utilizados industrialmente em processos de análise de fluxo (FIA). Por fim, a presente invenção é vantajosa, pois o material híbrido PZ-APTES magnético e adsorvente é obtido a partir da mistura de apenas dois materiais de partida: - material pozolana magnético (PZ) de origem vulcânica com granulometria adequada e do composto aminosilano contendo o grupo funcional 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), misturados em proporções definidas em meio etanólico com agitação mecânica para a formação de um material híbrido com alta estabilidade, possibilidade de aumento das quantidades dos materiais de partida utilizados, facilidade de preparação do material híbrido; rapidez de produção em qualquer quantidade bem como obtenção do material híbrido em uma única reação química. Além disso, o material foi separado com sucesso magneticamente depois do teste de adsorção.

[0015] A presente invenção descreve a preparação e a caracterização de um novo material híbrido adsorvente e com propriedades magnéticas. O material híbrido PZ-APTES é produzido em uma única reação química e em meio etanólico por agitação magnética a partir do material pozolana com propriedades magnéticas naturais modificado superficialmente com o grupo funcional aminosilano, 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), que apresenta propriedades adsorventes em presença de um catalisador básico, hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A produção desse material foi realizada utilizando apenas dois materiais: material pozolana magnético (PZ) e o reagente 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES). A presente invenção descreve o processo de produção do material híbrido e o seu uso para a remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos. A presente invenção se situa no campo da área Ambiental, Tratamento de Águas e Ciência dos Materiais.

[0016] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um material pozolana modificado com aminosilano compreendendo:

- pelo menos um material pozolana natural com propriedades magnéticas; e

- pelo menos um grupo aminosilano, com propriedades complexantes (ligantes) e/ou adsorventes.

[0017] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de material pozolana modificado com aminosilano compreendendo as etapas de:

- a) trituração, moagem e peneiração de material pozolana natural;
- b) lavagem do material obtido na etapa (a) com água de torneira e posterior lavagem com água destilada até que a água de lavagem fique com a mesma turbidez da água destilada;
- c) secagem do material obtido na etapa (b) em estufa;
- d) pulverização do material obtido na etapa (c);
- e) dispersão do material obtido na etapa (d) em solução etanólica/NaOH contendo 3-aminopropiltriéoxisilano;
- f) agitação da mistura obtida na etapa (e) com agitador magnético sob condições de refluxo; e
- g) secagem do material obtido na etapa (f).

[0018] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso do material pozolana natural modificado com o grupo aminosilano na adsorção de contaminantes tóxicos, tais como corantes, fármacos, hormônios, fenóis, cátions metálicos, pesticidas, entre outros, em sistemas de tratamento de efluentes.

[0019] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o processo de obtenção do material híbrido denominado de material PZ-APTES que apresenta propriedades magnéticas e adsorventes. Além disso, o material foi separado magneticamente com sucesso depois do teste de adsorção.

[0020] Esse e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no

segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0021] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[0022] A Figura 1 mostra o esquema geral da preparação dos materiais magnéticos designados de PZ-APTÉS.

[0023] A Figura 2 mostra as curvas de saturação magnética da pozolana natural (PZ) e da pozolana modificada (PZ-APTÉS).

[0024] A Figura 3 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho para a pozolana natural (PZ) e a pozolana modificada (PZ-APTÉS).

[0025] A Figura 4 mostra as curvas de espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta (UV-Vis, DRS) para as amostras de PZ, PZ-APTÉS (híbrido), mistura física (PZ+APTÉS) e do precursor (APTÉS).

[0026] A Figura 5 mostra as curvas de análise termogravimétrica para TGA/DGA para as amostras de PZ e de PZ-APTÉS.

[0027] A Figura 6 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da pozolana natural (PZ) e da pozolana modificada (PZ-APTÉS).

Descrição Detalhada da Invenção

[0028] O presente pedido de patente refere-se ao desenvolvimento de um novo material híbrido denominado de material PZ-APTÉS que apresenta propriedades magnéticas e adsorventes preparado a partir do material pozolana de origem natural (PZ) modificado superficialmente com o grupo funcional aminosilano, a partir do uso do reagente 3-aminopropiltriéoxisilano (APTÉS) que é inserido na superfície da pozolana natural, produzindo um material adsorvente que pode ser usado na remoção de contaminantes tóxicos (corantes, fármacos, hormônios, fenóis, cátions metálicos, pesticidas, entre outros), em sistemas de tratamento de efluentes e na descoloração de águas potáveis.

[0029] O método de preparação do material híbrido PZ-APTES consiste de um processo de uma única reação química (Figura1):

- dispersão de partículas de material pozolana de diâmetro menor de 53 micrômetros e de 3-aminopropiltrimetóxisilano em meio etanólico/NaOH 0,1 mol.L⁻¹ para a formação do material híbrido PZ-APTES;
- refluxo da solução à 75°C por 24 horas;
- secagem do sólido à 70°C por 24 horas.

[0030] Durante a fase de preparação do material híbrido PZ-APTES, às partículas de pozolana foram preparadas com diâmetros menores do que 53 micrômetros dispersos em 50 mL de etanol e 1,2 mL de solução de 3-aminopropiltrióxido de silício. Em seguida, foi adicionado a mistura 100-200µL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹. A mistura deve ser refluxada continuamente à 75°C durante 24 horas a fim de superar a resistência natural do material pozolana bem como para assegurar uma completa reação entre o material pozolana e a solução de APTES. Essa condição permite uma forte interação entre o material pozolana e o composto aminosilano APTES além de garantir uma dispersão homogênea do composto aminosilano APTES na superfície do material pozolana.

[0031] O material pozolana natural exibe importantes e interessantes propriedades magnéticas antes e depois de ser inserido o composto 3-aminopropilililano quando comparado com outros materiais magnéticos sintéticos citados na literatura: - "*Preparation and characterization of functional sílica híbrid magnetic nanoparticles*" por Digigow et al, (R.G. Digigow, J.F. Dechézelles , H. Dietsch , I. Geissbühler, D. Vanhecke , C. Geers , A.M. Hirt , B.R. Rutishauser, A.P. Fink. Journal Magnetism and Magnetic Materials 362 (2014) 72-79; "*Method for sílica encapsulation of magnetic particles*" de Daí and Nelson, US8557329 B2 (2013). Esse fato que pode ser observado a partir das respectivas curvas de saturação magnética. Os resultados obtidos indicam um campo coercitivo (Hc) para a pozolana natural (PZ) igual a 148,334 Oe e para a pozolana modificada (PZ-APTES) igual a 279,11 Oe. O máximo de

magnetização (Mr) para PZ foi de Mr = 2,0 meu/g e para PZ-APTES de Mr = 1,6 meu/g. Além disso, a magnetização remanescente (H=0) para PZ foi de 0,469 emu/g e para PZ-APTES de 0,467 meu/g. A pozolana natural (PZ) e a pozolana modificada com o grupo amino silano (PZ-APTES) exibem alto magnetismo sem perda perceptível da propriedade magnética pela PZ-APTES.

[0032] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um material pozolana modificado com aminosilano compreendendo:

- pelo menos um material pozolana natural com propriedades magnéticas; e

- pelo menos um grupo aminosilano, com propriedades complexantes (ligantes) e/ou adsorventes.

[0033] Em uma concretização, o aminosilano é 3-aminopropiltrietóxisilano.

[0034] Em uma concretização, o material pozolana modificado com aminosilano possui propriedades hidrofílicas.

[0035] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de material pozolana modificado com aminosilano compreendendo as etapas de:

- a) trituração, moagem e peneiração de material pozolana natural;
- b) lavagem do material obtido na etapa (a) com água de torneira e posterior lavagem com água destilada até que a água de lavagem fique com a mesma turbidez da água destilada;
- c) secagem do material obtido na etapa (b) em estufa;
- d) pulverização do material obtido na etapa (c);
- e) dispersão do material obtido na etapa (d) em solução etanólica/NaOH contendo 3-aminopropiltrietóxisilano;
- f) agitação da mistura obtida na etapa (e) com agitador magnético sob condições de refluxo; e
- g) secagem do material obtido na etapa (f).

[0036] Em uma concretização, o material pozolana modificado com aminosilano, da etapa (d) é peneirado a frações menores do que 53 micrômetros.

[0037] Em uma concretização, a relação em massa de material pozolana natural : 3-aminopropiltriétoxisilano descrito na etapa (e) é na proporção de na faixa de 1:0,1 a 1:0,5 (m/m).

[0038] Em uma concretização, a relação em massa de material pozolana natural : 3-aminopropiltriétoxisilano descrito na etapa (e) é na proporção de 1:0,2 (m/m).

[0039] Em uma concretização, a agitação magnética da etapa (f) ocorre à temperatura em uma faixa de 65 a 85 °C e tempo em uma faixa de 20 a 30 horas.

[0040] Em uma concretização, a agitação magnética da etapa (f) ocorre a 75°C por 24 horas.

[0041] Em uma concretização, a etapa de secagem (g) ocorre em estufa à temperatura em uma faixa de 65 a 85 °C e tempo em uma faixa de 20 a 30 horas.

[0042] Em uma concretização, a etapa de secagem (g) ocorre em estufa à 70°C por 24 horas.

[0043] Em uma concretização, o material pozolana natural com propriedades magnéticas da etapa (a) é oriundo de rocha vulcânica.

[0044] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso do material pozolana natural modificado com o grupo aminosilano na adsorção de contaminantes tóxicos, tais como corantes, fármacos, hormônios, fenóis, cátions metálicos, pesticidas, entre outros, em sistemas de tratamento de efluentes.

[0045] Em uma concretização, o uso do material pozolana natural modificado com o grupo aminosilano é na descoloração de águas potáveis.

Exemplos – Concretizações

[0046] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1: Realização preferencial

[0047] Uma quantidade fixa de material pozolana magnética natural de 5,0 gramas com dimensões menores que 53 μm (micrômetros) e uma quantidade conhecida de composto aminosilano, 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), de 1,2 mL foram adicionados em 50 mL de uma solução etanólica, considerando a seguinte proporção em massa 1:0,2 (m/m) de pozolana natural : 3-aminopropiltriétoxisilano. Em seguida, foi adicionado à mistura reacional 100-200 μL de solução NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A mistura reacional foi agitada com agitador magnético sob condições de refluxo à 75°C por 24 horas para possibilitar o enxerto do grupo 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) na superfície da pozolana natural. O material sólido do híbrido PZ-APTES foi separado do excesso do solvente por processo de evaporação seguido de secagem do material sólido em estufa à 70°C por 24 horas. Finalmente, o material híbrido PZ-APTES foi estocado para caracterização e testes de adsorção.

[0048] A Figura 2 apresenta as curvas de saturação magnética dos materiais pozolana natural (PZ) e pozolana modificada com o grupo aminosilano (PZ-APTES). As curvas de magnetização foram obtidas à temperatura ambiente. Os resultados das curvas de magnetização indicaram que os materiais PZ e PZ-APTES apresentaram índices de coercitividade (H_c) iguais a 148,334 Oe e 279,11 Oe e magnetização remanescente ($H=0$) foi de 0,469 emu/g e 0,467 meu/g respectivamente, sugerindo que ambos materiais PZ e PZ-APTES são materiais super-paramagnéticos. A alça de histerese magnética pode ser observada e a saturação máxima de magnetização (M_r) que alcançou valores de 2,0 e 1,6 meu/g para PZ e PZ-APTES, respectivamente. O material pozolana natural exibe importantes e interessantes propriedades magnéticas antes e depois de ser revestido com o grupo 3-

aminopropiltriétoxisilano quando comparado com outros materiais magnéticos sintéticos citados na literatura: - “*Preparation and characterization of functional sílica híbrid magnetic nanoparticles*” de Digigow et al, Journal Magnetism and Magnetic Materials 362 (2014) 72-79; “*Method for sílica encapsulation of magnetic particles*” de Daí & Nelson, US8557329 B2 (2013). A pozolana natural (PZ) e a pozolana modificada com o grupo aminosilano (PZ-APTES) exibem alto magnetismo sem perda perceptível da propriedade magnética pela PZ-APTES.

[0049] A Figura 3 apresenta um espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) de ambos materiais pozolana natural (PZ) e pozolana modificada com o grupo 3-aminopropiltriétoxisilano (PZ-APTES) para a caracterização química dos grupos funcionais presentes na superfície dos respectivos materiais. O espectro de infra-vermelho para o material PZ apresenta bandas largas em torno de 3439 cm^{-1} e em 1383 cm^{-1} são atribuídas as bandas de estiramento e de dobramento do grupo funcional hidroxila, -OH. A banda em 1639 cm^{-1} é atribuída ao grupo hidroxila assimétrico (-OH) da molécula de água. O pico em 1038 cm^{-1} corresponde a banda de estiramento do Si-O-Si. Enquanto o pico em 543 cm^{-1} corresponde a banda de estiramento do Si-O-Al. O espectro de infra-vermelho do material híbrido PZ-APTES mostra a vibração de dobramento do grupo funcional amina (-NH₂) em 1549 cm^{-1} e o modo vibracional de estiramento de -CH₂ em 2917 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} . A banda larga em $1439,5\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo vibracional de dobramento do grupo -CH₂. O espectro de infra-vermelho confirma o enxerto efetivo do grupo funcional silano na superfície do material pozolana natural.

[0050] Afim de confirmar e investigar a existência de uma ligação química entre o grupo funcional amina e a pozolana natural, foi utilizado a espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta (UV-Vis DRS). Essas técnicas foram aplicadas na análise da pozolana natural (PZ), pozolana modificada com o composto aminosilano (PZ-APTES) e na mistura física de APTES com a pozolana. Baseado nos resultados dessas técnicas, o material

pozolana modificado com o grupo funcional aminosilano apresenta um pequeno aumento da intensidade de absorção na região do visível entre 500-800 nm quando comparado com a mesma região dos espectros obtidos do precursor (APTES) e a mistura física que não revelam absorção na região do visível. Para comprovar esta interação química a região do espectro de UV do precursor, APTES exibe uma maior intensidade de absorção que a pozolana natural, pozolana modificada com amino silano e a mistura física entre APTES e pozolana. Baseado na banda de absorção desses materiais foi obtido o comprimento de onda característico de cada material (λ_{onset}). Esse comprimento de onda foi utilizado para determinar o nível de absorção de energia de cada material. Na comparação dessas absorções de energia ficou evidente que o material híbrido (PZ-APTES) apresentou menor absorção de energia quando comparado com a mistura física, pozolana natural e o APTES. Essa informação confirma que os grupos funcionais aminosilanos foram fixados na superfície da pozolana por ligação covalente o que impede a absorção de energia por este grupamento na região do UV conforme mostram as Figuras 4A e 4B.

[0051] A Figura 5 apresenta a análise termogravimétrica (TGA/DGA) dos materiais pozolana natural (PZ) e pozolana modificada com o grupo aminosilano (PZ-APTES). As análises foram realizadas sob atmosfera de N₂ e de ar sintético sendo que de 0°C à 800°C foi utilizado gás N₂, enquanto que de 800°C à 1000 °C foi utilizado ar sintético. Pode ser observado que os materiais PZ e PZ-APTES são muito estáveis a elevadas temperaturas. A Figura 4A mostra que a perda total de massa do material PZ é ao redor de 1,5% indicando que o material PZ apresenta alta estabilidade térmica. Foi observado uma perda de massa apontada pela presença de pico na temperatura de 60°C correspondendo a dessorção de água. A presença de dois picos exibidos em 422°C e em 796°C corresponde a dehidroxilação e decomposição de compostos orgânicos residual do material PZ. A Figura 4B apresenta a análise termogravimétrica (TGA) para o material PZ-APTES. A perda total de massa do

material PZ-APTES foi ao redor de 8% ou cinco vezes maior que o material PZ. A perda de massa aparece entre 52°C e 102°C corresponde a dessorção de água superficial. A perda de massa devido a dessorção de água entre 24,1°C e 215,1°C também corresponde a desidroxilação e decomposição de compostos orgânicos. Além disso, o pico que aparece em 360°C corresponde à remoção de elementos nitrogenados enquanto que a perda de massa observada em 412°C pode ser atribuída aos grupos desidroxilados do material pozolana. O pico que aparece em 542°C é atribuído a decomposição de grupos oxietil enquanto que depois de 600°C compostos de carbono são completamente decompostos.

[0052] A Figura 6 apresenta as imagens da pozolana natural e modificada com o grupo silano obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 6A indica que o material PZ exibe uma morfologia superficial mais uniforme e regular enquanto a Figura 6B indica que o material PZ-APTES exibe aglomerados heterogêneos distribuídos na superfície da pozolana confirmando a modificação superficial da pozolana natural.

[0053] As propriedades de texturais dos dois materiais pozolana natural, PZ, e, pozolana modificada com o grupo aminosilano, PZ-APTES, foram também determinadas e apresentadas na Tabela 1. A área superficial da pozolana natural (PZ) é de 13,24 m² g⁻¹ e o diâmetro de poro é 5,085 nm. Enquanto a área superficial específica e o diâmetro de poros da pozolana modificada (PZ-APTES) apresentaram valores mais baixo de 1,67 m²g⁻¹ e 3,065 nm, respectivamente, comparado ao pozolana natural. Esses valores obtidos da pozolana amino-funcionalizada, PZ-APTES, indicam a possível fixação dos grupos amino na superfície da pozolana natural. A Tabela 1 apresenta também os valores da razão hidrofobicidade/hidrofilicidade (HI). Pode se perceber que o HI da pozolana natural é de 1,021, enquanto o da pozolana modificada é de 0,310, três vezes menor que o da pozolana natural. Esses dados sugerem que a fixação do grupo aminosilano na superfície do

material pozolânico tende a conceder as propriedades hidrofílicas ao material, ou seja, mais afinidade por água.

Tabela 1: Propriedades de textura e índice de hidrofobicidade (HI) dos dois materiais pozolana natural, PZ, e pozolana modificado com o composto aminosilano, PZ-APTES.

Amostras	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)	HI
PZ	13.24	0.0017	5.085	1.021
PZ-APTES	1.67	0.0023	3.065	0.310

Exemplo 2: Teste de adsorção

[0054] No intuito de avaliar a eficiência do material pozolana modificado com o aminosilano, PZ-APTES, foi realizado um teste de adsorção com vários corantes os quais podem estar presentes em efluentes aquosos. A **Tabela 2** apresenta os testes de adsorção de corantes catiônicos e aniônicos com o material modificado PZ-APTES. Pode-se perceber uma alta capacidade de remoção dos compostos orgânicos fazendo do material modificado PZ-APTES um excelente candidato para futuras aplicações em tratamentos de água e efluentes industriais. Além disso, o material foi separado com sucesso magneticamente depois do teste de adsorção.

Tabela 2: Testes de adsorção de corantes catiônicos e aniônicos utilizando o material modificado PZ-APTES.

Corantes	Violeta cristal	Verde brilhante 1	Verde ácido 25	Vermelho direto 23	Vermelho ácido 1	Preto reativo 5	Verde malaquita	Verde reativo 19	Vermelho ácido 40
Capacidade de adsorção (mg/g)	125,84	158,36	133,48	132,15	142,59	99,88	132,33	114,26	132,01

Exemplo 3: Aplicação preferencial

[0055] Utilização do material pozolana modificado com aminosilano, PZ-APTES, obtido pelo processo anteriormente descrito como material adsorvente magnético de contaminantes tóxicos (corantes, fármacos, hormônios, fenóis, cátions metálicos, pesticidas, entre outros), em sistemas de tratamento de efluentes e na descoloração de águas potáveis.

Reivindicações

1. Material pozolana modificado com aminosilano, **caracterizado** por compreender:

- pelo menos um material pozolana natural com propriedades magnéticas; e

- pelo menos um grupo aminosilano, com propriedades complexantes (ligantes) e/ou adsorventes.

2. Material pozolana modificado com aminosilano, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo aminosilano ser 3-aminopropiltriétoxisilano.

3. Processo de obtenção de material pozolana modificado com aminosilano, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) trituração, moagem e peneiração de material pozolana natural;

b) lavagem do material obtido na etapa (a) com água de torneira e posterior lavagem com água destilada até que a água de lavagem fique com a mesma turbidez da água destilada;

c) secagem do material obtido na etapa (b) em estufa;

d) pulverização do material obtido na etapa (c);

e) dispersão do material obtido na etapa (d) em solução etanólica/NaOH contendo 3-aminopropiltriétoxisilano;

f) agitação da mistura obtida na etapa (e) com agitador magnético sob condições de refluxo; e

g) secagem do material obtido na etapa (f).

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo material pozolana modificado com aminosilano, da etapa (d) ser peneirado a frações menores do que 53 micrômetros.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pela relação em massa de material pozolana natural : 3-aminopropiltriétoxisilano descrito na etapa (e) ser na proporção em uma faixa de 1:0,1 a 1:0,5 (m/m).

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pela agitação magnética da etapa (f) ocorrer com temperatura em uma faixa de 65° a 85 °C e tempo em uma faixa de 20 a 30 horas.

7. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pela etapa de secagem (g) ocorrer em estufa à temperatura em uma faixa de 65° a 85 °C e tempo em uma faixa de 20 a 30 horas.

8. Processo de acordo a reivindicação 3, caracterizado pelo material pozolana natural com propriedades magnéticas da etapa (a) ser oriundo de rocha vulcânica.

9. Uso do material pozolana natural modificado com o grupo aminosilano, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** por ser na adsorção de contaminantes tóxicos, tais como corantes, fármacos, hormônios, fenóis, cátions metálicos, pesticidas, entre outros, em sistemas de tratamento de efluentes.

10. Uso do material pozolana natural modificado com o grupo aminosilano, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** por ser aplicado na descoloração de águas potáveis.

FIGURAS

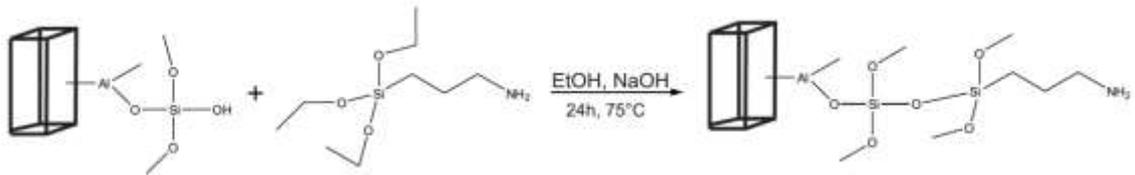


Figura 1

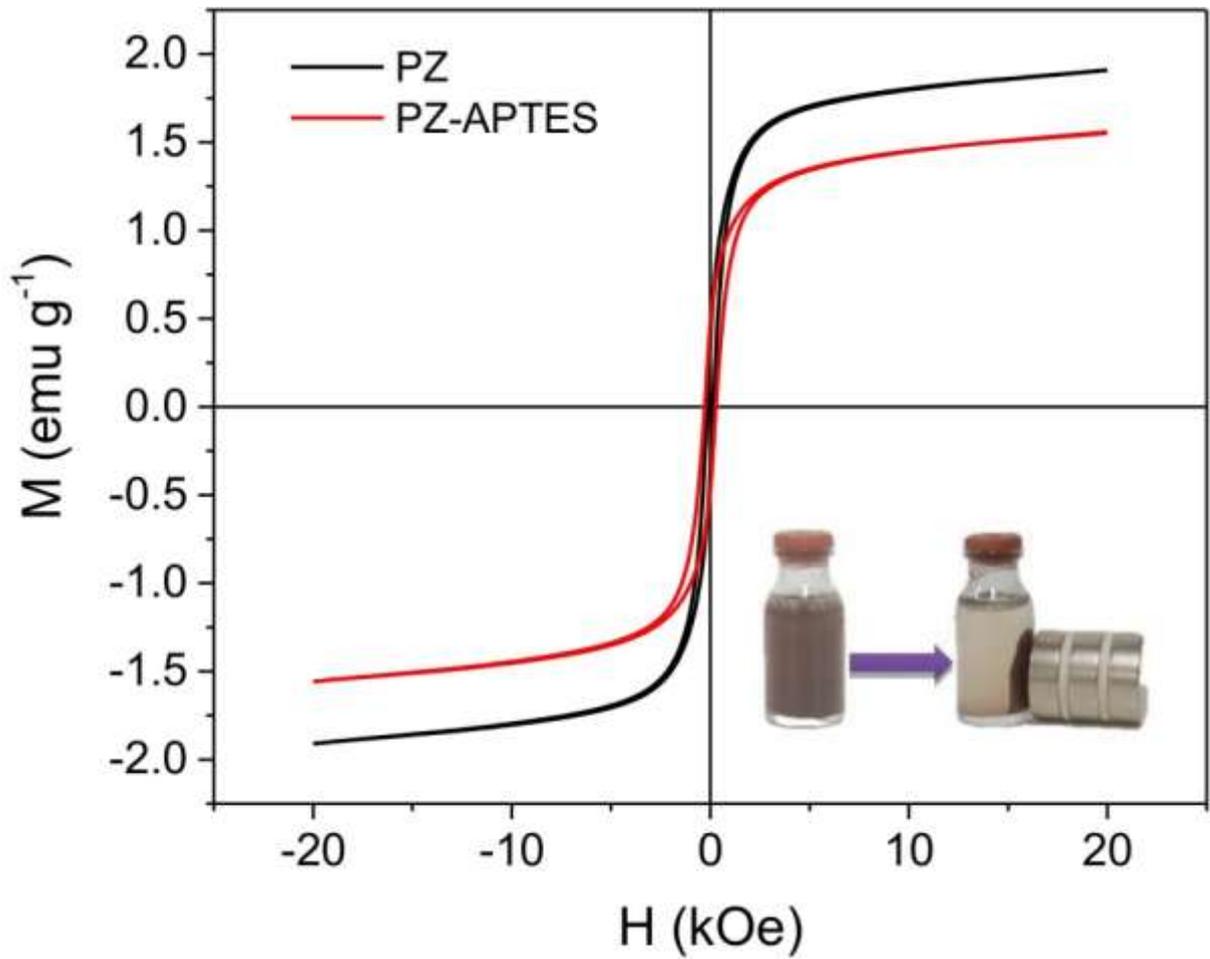


Figura 2

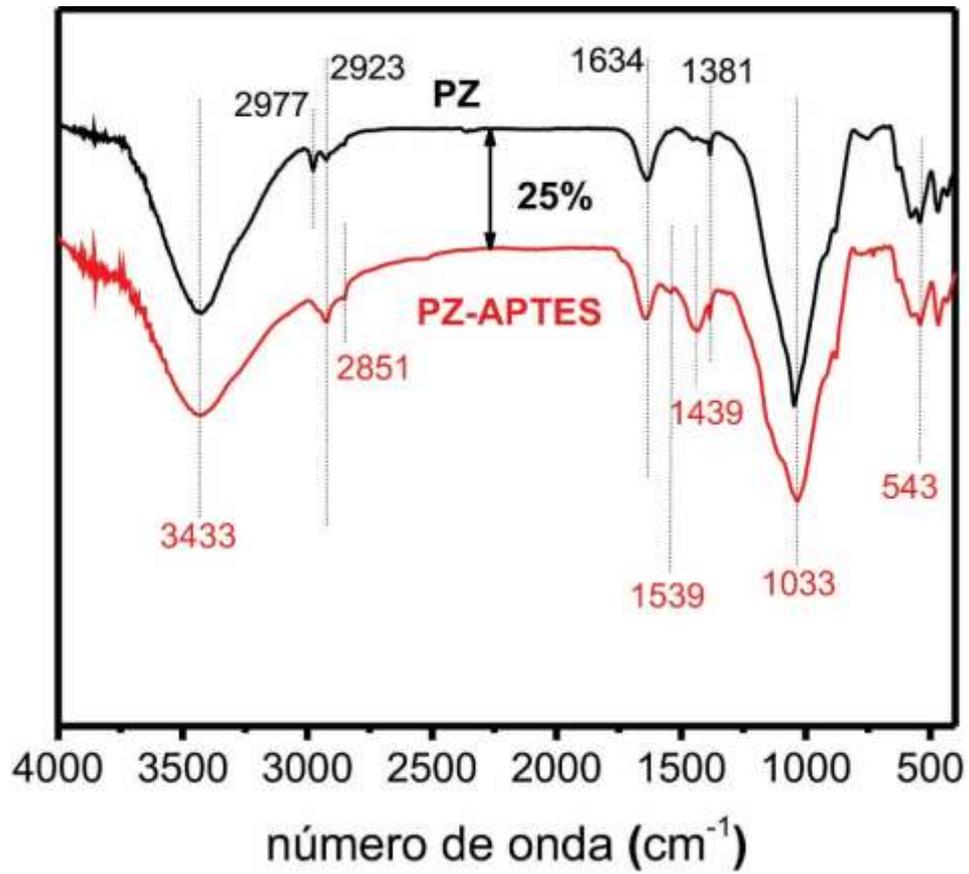


Figura 3

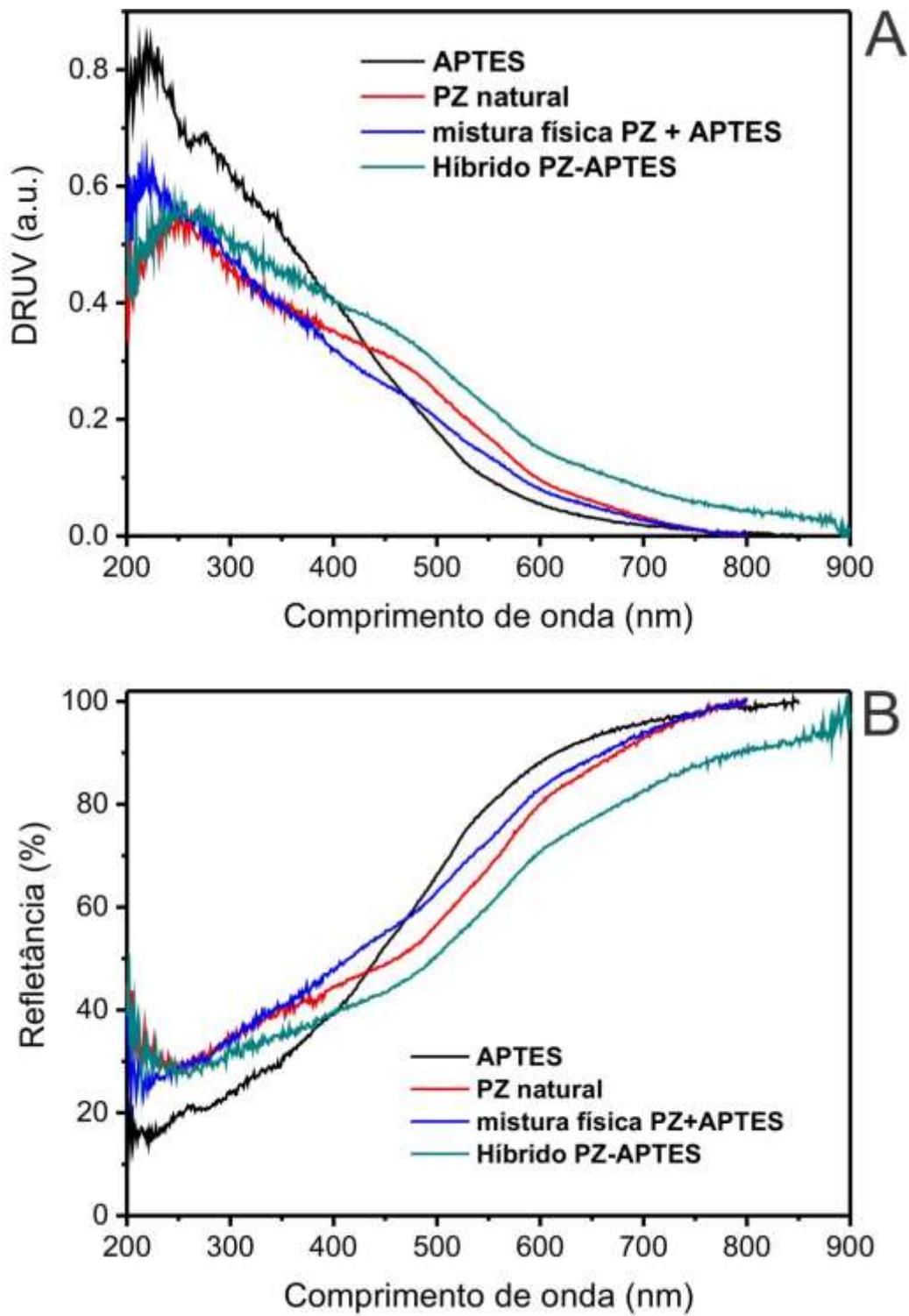


Figura 4

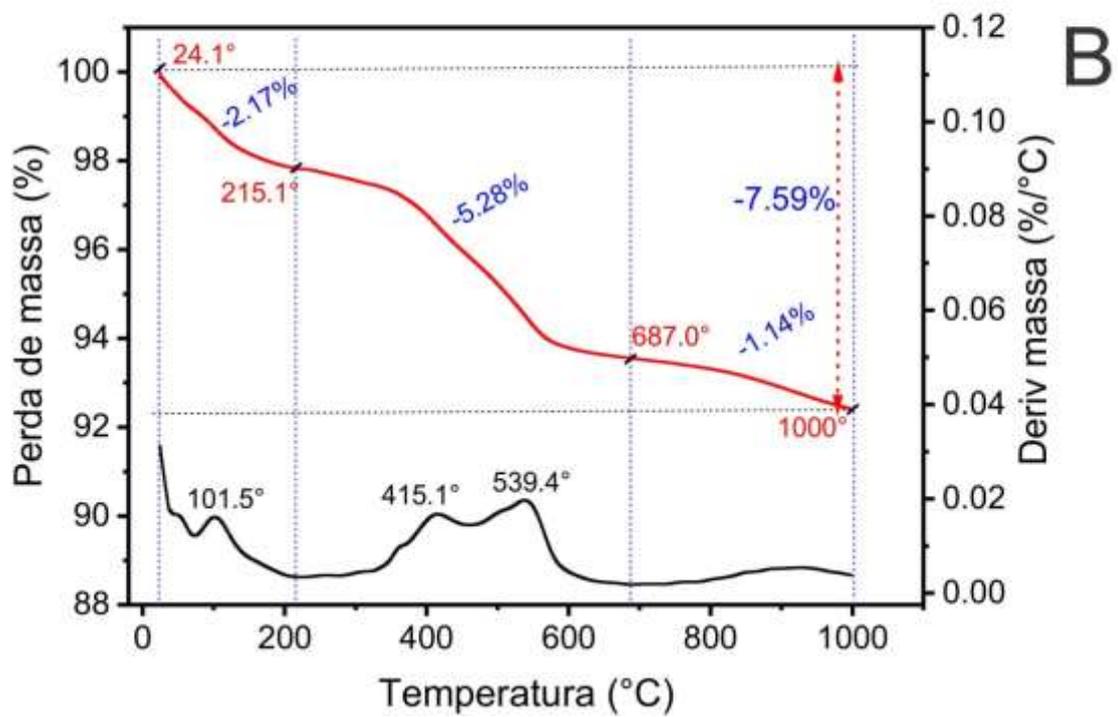
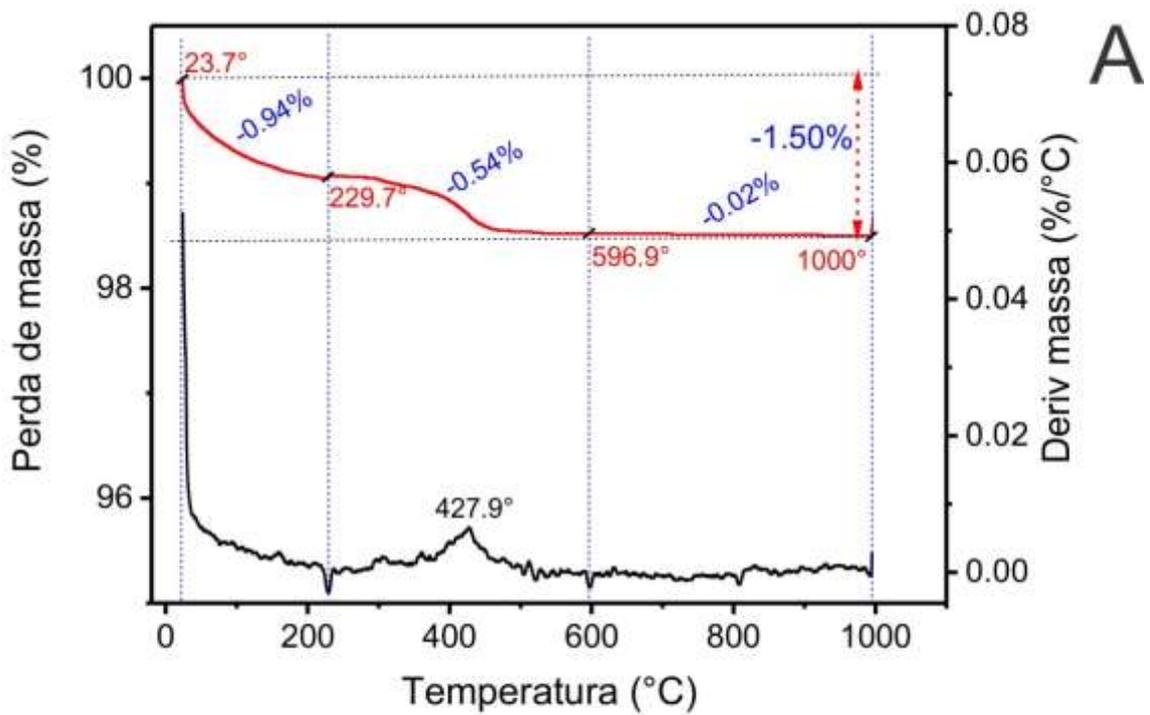


Figura 5

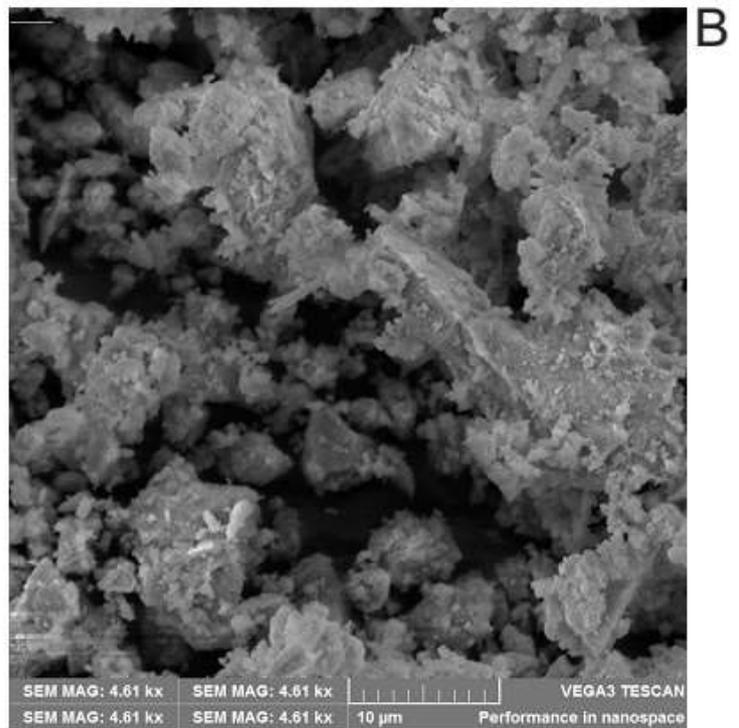
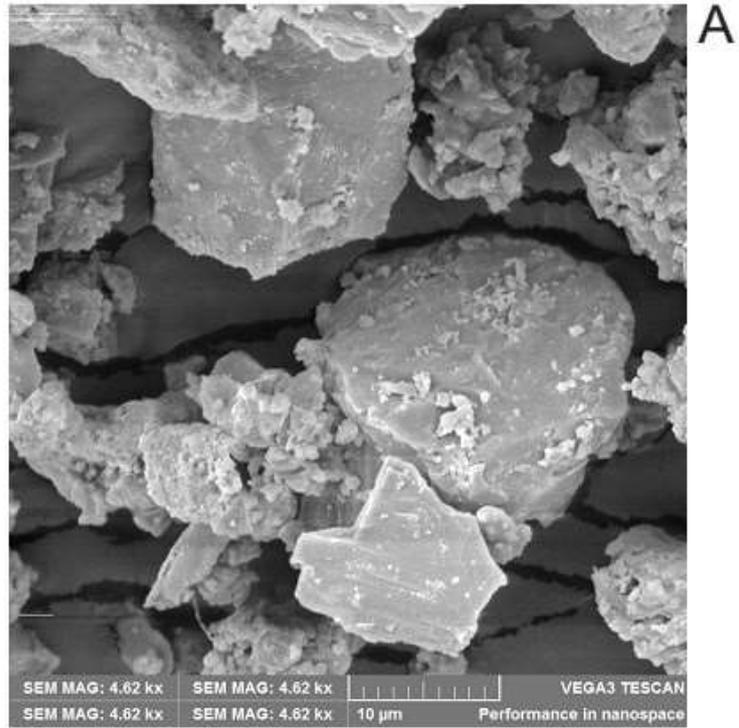


Figura 6

Resumo**MATERIAL POZOLANA MODIFICADO COM AMINOSILANO, PROCESSO DE
OBTENÇÃO E USOS DO MESMO**

A presente invenção descreve a preparação e a caracterização de um novo material adsorvente magnético, um material híbrido designado de PZ-APTES. O material híbrido PZ-APTES adsorvente magnético é produzido em uma única reação química por um processo de mistura com agitação magnética a partir de dois componentes: material pozolana natural de origem vulcânica com propriedades magnéticas e o composto aminosilano denominado de 3-aminopropilsilano com propriedades adsorventes. A presente invenção descreve o processo de produção do material híbrido PZ-APTES e o seu uso para a remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos. A presente invenção se situa no campo da área Ambiental, Tratamento de Águas e Ciência dos Materiais.