



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

(21) PI 1106192-8 A2



* B R P I 1 1 0 6 1 9 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/10/2011
(43) Data da Publicação: 13/08/2013
(RPI 2223)

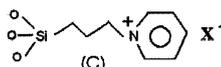
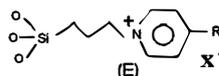
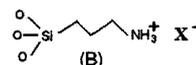
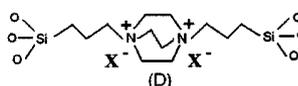
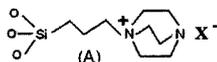
(51) *Int.Cl.:*
C01G 7/00
C01G 5/00
B01F 17/54
B82Y 40/00
B82Y 30/00
C22B 11/00
B22F 9/18

(54) **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES USANDO SILSEQUIOXANOS E/OU MATERIAIS HÍBRIDOS IÔNICOS A BASE DE SÍLICA COMO ESTABILIZANTES

(73) **Titular(es):** Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul

(72) **Inventor(es):** Douglas Santana Charqueiro, Edilson Valmir Benvenuti, Eliana Weber, Michael Ramos Nunes, Tania Maria Haas Costa

(57) **Resumo:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES USANDO SILSEQUIOXANOS E/OU MATERIAIS HÍBRIDOS IÔNICOS A BASE DE SÍLICA COMO ESTABILIZANTES. A presente invenção descreve a utilização de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos a base de sílica como estabilizantes e controladores de tamanho na síntese de nanopartículas de metais nobres. A partir da utilização dos mesmos agentes estabilizantes, é possível o armazenamento das nanopartículas em forma de pó, e também sua redissolução, para obtenção de dispersões coloidais das nanopartículas em diferentes níveis de concentração, mantened suas propriedades originais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES USANDO SILSESQUIOXANOS E/OU MATERIAIS HÍBRIDOS IÔNICOS A BASE DE SÍLICA COMO ESTABILIZANTES

5

Campo da Invenção

A presente invenção descreve um novo método de obtenção de nanopartículas de metais nobres. A grande vantagem desta invenção está no uso de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, como estabilizantes. Devido ao seu uso, as nanopartículas formadas ao fim do processo não necessitam de armazenamento em meio aquoso, diminuindo seu volume de armazenamento e, conseqüentemente, facilitando seu transporte. É também uma vantagem o fato de ser possível re-dissolver o pó, sendo possível à obtenção de uma dispersão coloidal de nanopartículas com concentrações variadas. A presente invenção se situa no campo da Engenharia Química.

15

Antecedentes da Invenção

Nanopartículas metálicas têm sido aplicadas em várias áreas científicas e tecnológicas, principalmente como dispositivos ópticos e eletrônicos, catalisadores, sensores químicos e biológicos e agentes bactericidas.

20

A presente invenção vem resolver o problema de armazenamento, estocagem e transporte de nanopartículas de metais nobres, e também a possibilidade de obter dispersões coloidais de nanopartículas de metais nobres em diferentes concentrações, a partir da utilização de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica, como estabilizantes. A possibilidade de estocar e transportar nanopartículas na forma de pós, conforme sugerido na presente invenção, traz a vantagem de redução drástica de volume, se comparada com a mesma quantidade de nanopartículas em suspensões, que geralmente são muito diluídas, na ordem de concentrações menores que 0,01 mol/L de metal. Essa diminuição no volume é acompanhada da diminuição nos

30

riscos e custos de transporte e estocagem. Essas características facilitam sua comercialização. Além disso, devido ao armazenamento em forma de pó e a manutenção de suas propriedades originais, é possível dissolver novamente as nanopartículas, a fim de se obter dispersões coloidais com diferentes concentrações, mantendo as propriedades originais.

A busca na literatura científica e patentária apontou alguns documentos relacionados a presente invenção, os quais serão descritos a seguir.

O documento US 2007/7267875 versa sobre a síntese de composições ligantes, que servirão como revestimento à nanoestruturas. As nanoestruturas podem ser revestidas por até duas camadas, onde uma camada difere da outra de acordo com a aplicação desejada da nanoestrutura. Compostos abertos e/ou fechados de silsesquioxanos, dentre outros, são utilizados como revestimento às nanopartículas.

A presente invenção difere do referido documento por utilizar os silsesquioxanos iônicos como estabilizantes e, conseqüentemente, proporcionar a opção de armazenamento das nanopartículas em forma de pó, além de possibilitar a obtenção de dispersões coloidais com diferentes níveis de concentração através da dissolução do pó em um solvente, duas vantagens não mencionadas pelo referido documento.

O documento US 2010/7749299 versa sobre um processo de produção de nanopartícula de metais, compreendendo uma rápida mixagem da solução de pelo menos 0,1 moles de composto de metal passível a redução por poliol em uma solução aquecida com poliol e uma substância capaz de ser absorvida pelas nanopartículas.

A presente invenção difere do referido documento por utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica, como estabilizantes na síntese das nanopartículas, tornando possível o armazenamento das nanopartículas na forma de pó.

O documento US 2006/0188772 versa sobre um processo de formação de nanopartículas de metais nobres a partir de sais dos metais, podendo haver também, metais básicos. O método compreende a submersão das

nanopartículas em uma solução aquosa contendo um estabilizador temporário baseado em polissacarídeos.

A presente invenção difere do referido documento por utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica, como estabilizantes, fazendo desnecessário o armazenamento das nanopartículas em uma solução, além de tornar possível sua re-dissolução para obtenção de dispersões coloidais com diferentes níveis de concentração.

O documento US 2009/0074674 versa sobre a fabricação de nanopartículas de ouro através da adição de raiz, casca ou pó de plantas ricas em polifenóis e flavonóides a uma solução contendo sais de ouro. Sua grande vantagem é que o método não se utiliza de agentes redutores, tendo menor impacto ambiental.

A presente invenção difere do referido documento por utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica como estabilizantes, fazendo possível sua estocagem em forma de pó.

O documento US 2009/0117045 versa sobre a produção de nanopartículas de ouro através da adição de material da planta de soja e/ou lentilha, tendo como grande vantagem a não utilização de agentes redutores.

A presente invenção difere do referido documento por utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica como estabilizantes, fazendo possível sua estocagem em forma de pó.

O documento US 2002/0194958 versa sobre a produção de nanopartículas de metais nobres compreendendo a adição de um tensoativo aniônico contendo um ânion carboxílico, um ânion de dióxido de enxofre ou um ânion de tri-óxido de enxofre como agente redutor, a água sob temperatura de 50°-140° C, contendo sais do metal. As nanopartículas resultantes são dispersas em um solvente polar ou não-polar.

A presente invenção difere do referido documento por utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica como estabilizantes, sendo possível o posterior armazenamento das nanopartículas em forma de pó.

O documento US 2011/0020170 versa sobre o processo de obtenção de nanopartículas de metais, onde uma solução de sais de metal é reduzida a partir de um agente redutor, na presença de polietilenoimina. As nanopartículas resultantes devem ser armazenadas em meio aquoso.

5 A presente invenção difere do referido documento por utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica como estabilizantes, sendo possível armazenar o produto final em forma de pó.

O documento PI 0805522 versa sobre um sistema de reator térmico capaz de produzir pós em nanoescala por processo de síntese em fase de vapor a alta temperatura através de simples aspersão ou dispersão. Uma suspensão gasosa do material precursor que atravessa o reator térmico é transferida mecanicamente para uma câmara de armazenamento que, em solução dispersante, é captado e armazenado em condições que minimizam o superaquecimento e, em seguida, a solução é arremessada para fora do sistema.

O referido documento difere da presente invenção por utilizar um sistema térmico acima descrito, não fazendo uso de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica como estabilizantes, o que não possibilita o armazenamento das nanopartículas obtidas em forma de pó. O uso de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica na presente invenção, possibilita também, a obtenção de dispersões coloidais de nanopartículas dos metais nobres em diferentes níveis de concentração.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

Em um aspecto, a inovação do presente invento é a preparação de nanopartículas metálicas de tamanho desejado usando silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base da sílica, como estabilizadores e

controladores de tamanho. Por sua natureza os silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, são solúveis em água e solventes polares tornando a dispersão coloidal de nanopartículas estável. A diferença principal entre outros estabilizadores é que a solução de nanopartículas pode ser evaporada em baixa temperatura formando um pó que pode ser facilmente armazenado por vários meses, facilmente transportado, recuperado e aplicado na preparação de outros materiais e dispositivos.

É, portanto, um objeto da invenção o processo de obtenção de nanopartículas de metais nobres compreendendo as etapas:

- a) redução dos íons dos metais nobres presentes na solução inicial;
- b) adição de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, como estabilizantes e controladores de tamanho.

Em uma realização preferencial, o processo de obtenção de nanopartículas compreende o uso do método de redução de sais.

Em uma realização preferencial, os silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos a base de sílica contêm qualquer um dos seguintes grupos catiônicos; propilamônio, 1-propilpiridínio, 1-propil-4-alquilpiridínio, 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e 1-aza-4-azoniabicyclo[2.2.2]octano.

Em uma realização preferencial, as nanopartículas de metais nobres são obtidas em forma de pó a partir da evaporação da solução de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica.

Em uma realização preferencial, há re-dissolução do pó de nanopartículas de metais nobres em um solvente polar, podendo-se obter uma dispersão coloidal de diferentes níveis de concentração, mantendo as características originais das nanopartículas.

Estes 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.

Descrição Detalhada da Invenção

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.

Obtenção das Nanopartículas de Metais Nobres

5 A presente invenção descreve a preparação de nanopartículas metálicas de tamanho desejado usando silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, como estabilizadores e controladores de tamanho. Por sua natureza os silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, são solúveis em água e solventes polares tornando a dispersão coloidal de nanopartículas estável. A diferença principal entre outros estabilizadores é que a solução de nanopartículas pode ser evaporada em baixa temperatura formando um pó que pode ser facilmente armazenado também por vários meses.

Processo de Obtenção das Nanopartículas de Metais Nobres

15 A presente invenção descreve o processo de obtenção de nanopartículas de metais nobres compreendendo as etapas:

a) redução dos íons dos metais nobres presentes na solução inicial, à partir de qualquer método encontrado no estado da arte;

20 b) adição de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, como estabilizantes e controladores de tamanho.

Em uma realização preferencial, o processo de obtenção de nanopartículas compreende o uso do método de redução de sais.

Em uma realização preferencial, os silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos a base de sílica contêm qualquer um dos seguintes grupos catiônicos; propilamônio, 1-propilpiridínio, 1-propil-4-alquilpiridínio, 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e 1-aza-4-azoniabicyclo[2.2.2]octano.

Armazenamento das Nanopartículas de Metais Nobres em Forma de Pó

30 A presente invenção descreve o armazenamento das nanopartículas de metais nobres na forma de pó através da evaporação da dispersão coloidal em temperaturas brandas, restando apenas um pó de nanopartículas de metais nobres.

Em uma realização preferencial, o pó obtido pode ser re-dissolvido em água e/ou solvente polar a fim de se obter uma nova dispersão coloidal com diferentes níveis de concentração.

Estes 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.

Exemplo 1. Realização Preferencial

O invento é baseado na síntese de nanopartículas metálicas de metais nobres (Au, Ag, Pt, e Pd) usando-se o método da redução de sais desses metais em solução aquosa em concentração na faixa de 10^{-1} a 10^{-6} mol L⁻¹. Os redutores empregados são o borohidreto de sódio (NaBH₄), citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇), hidrogênio gasoso (H₂) ou etileno glicol (C₂H₆O₂), usando-se como estabilizador e controlador de tamanho, solução de silsesquioxanos ou materiais híbridos iônicos a base de sílica, na concentração de 0,01 a 200 g L⁻¹. Esses compostos contêm os seguintes grupos orgânicos catiônicos, propilamônio, 1-propilpiridínio, 1-propil-4-alquilpiridínio, 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e 1-aza-4-azoniabicyclo[2.2.2]octano (Figura 1). Esses compostos são solúveis em água e solventes polares e apresentam a característica de estabilizar e controlar o tamanho na síntese de nanopartículas metálicas de metais nobres em dispersões coloidais aquosas e solventes polares. Essas dispersões coloidais podem ser evaporadas em temperaturas brandas, convertendo-as em pós que podem posteriormente ser redissolvidos em água ou solventes polares, mantendo suas propriedades morfológicas e ópticas, isto é, mantendo o tamanho e a forma das nanopartículas e seu espectro de absorção de luz na região do ultravioleta e visível.

O contra íon X⁻, representado na Figura 1, pode ser haleto, nitrato, sulfato ou ânions de ácidos carboxílicos.

A seguir são apresentados alguns resultados importantes que mostram a versatilidade de obtenção de nanopartículas de metais nobres. No anexo 1 são apresentadas três dispersões coloidais de nanopartículas de prata

estabilizadas com material híbrido a base de sílica contendo o grupo nitrato de 1-propilpiridínio, representado na Figura 1 C. Essas nanopartículas foram preparadas a partir da redução de nitrato de prata em solução aquosa com diferentes concentrações de estabilizante.

5 No anexo 2 é apresentada uma fotografia de nanopartículas de ouro na forma de pó, como são armazenadas. Essas nanopartículas foram estabilizadas com o silsesquioxano contendo o grupo iônico 1,4-bis(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano, representado na Figura 1D.

10 Pode-se observar que as nanopartículas encontram-se na forma sólida pulverizada, de fácil manuseio, estocagem e transporte seguro.

Na Figura 2 é apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro com tamanho menor que 15 nm. Essas nanopartículas foram preparadas a partir de solução de HAuCl_4 10^{-4} mol L^{-1} , estabilizadas com silsesquioxano iônico contendo o grupo de 1-aza-15 4(propil)azoniabicyclo[2.2.2]octano, representado na Figura 1A.

Na Figura 3 é apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de paládio estabilizadas com silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4-bis(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano, representado na Figura 1D, com diâmetros menores que 5 nm.

20 Pode-se observar nas Figuras 2 e 3 que é possível obter nanopartículas com tamanhos diferentes e distribuição estreita de tamanho. Esse controle de tamanho das nanopartículas é alcançado a partir da relação nas quantidades de metal e estabilizante usada durante a síntese.

Na Figura 4 são apresentados espectros de absorção de luz obtidos na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) de nanopartículas de prata redissolvidas em água após terem sido armazenadas, na forma de pó, por diferentes períodos de tempo. Essas nanopartículas foram estabilizadas por silsesquioxano contendo o grupo orgânico 1-propilpiridínio, representado na Figura 1C.

30 Pode-se observar que não há deslocamento aparente no pico de absorção, mesmo após as nanopartículas terem sido estocadas por 30 dias.

Esse resultado é uma evidência da estabilidade das nanopartículas durante o período de estocagem, visto que suas propriedades ópticas, que estão relacionadas com seu tamanho, são mantidas.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES USANDO SILSESQUIOXANOS E/OU MATERIAIS HÍBRIDOS IÔNICOS A BASE DE SÍLICA COMO ESTABILIZANTES

5

1. Processo de obtenção de nanopartículas de metais nobres, **caracterizado por** compreender as etapas:

a) redução dos íons dos metais nobres presentes na solução inicial;

10

b) adição de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica, como estabilizantes e controladores de tamanho.

2. Processo de obtenção de nanopartículas, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar o método de redução de sais na redução dos íons dos metais nobres.

15

3. Processo de obtenção de nanopartículas, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica que contenham qualquer um dos seguintes grupos catiônicos: propilamônio, 1-propilpiridínio, 1-propil-4-alkilpiridínio, 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e 1-aza-4-azoniabicyclo[2.2.2]octano.

20

4. Processo de obtenção de nanopartículas, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** obter as nanopartículas em forma de pó.

5. Processo de obtenção de nanopartículas, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pela** obtenção do pó ser realizada a partir da evaporação da solução de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos à base de sílica.

25

6. Processo de obtenção de nanopartículas, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, **caracterizado pelo** pó de metais nobres em água e/ou solvente polar ser re-dissolvido para obtenção de uma dispersão coloidal.

30

7. Processo de obtenção de nanopartículas, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pela dispersão** compreender as propriedades

originais das nanopartículas e se apresentar em dispersões coloidais de diferentes níveis de concentração.

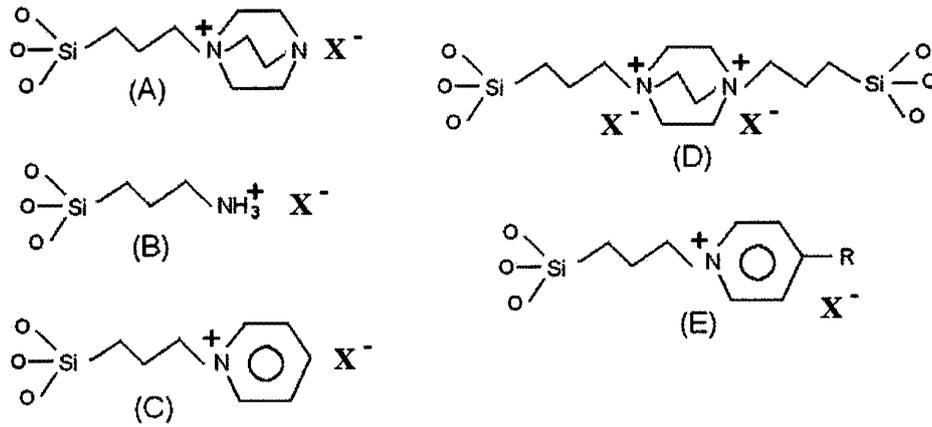
FIGURAS

Figura 1

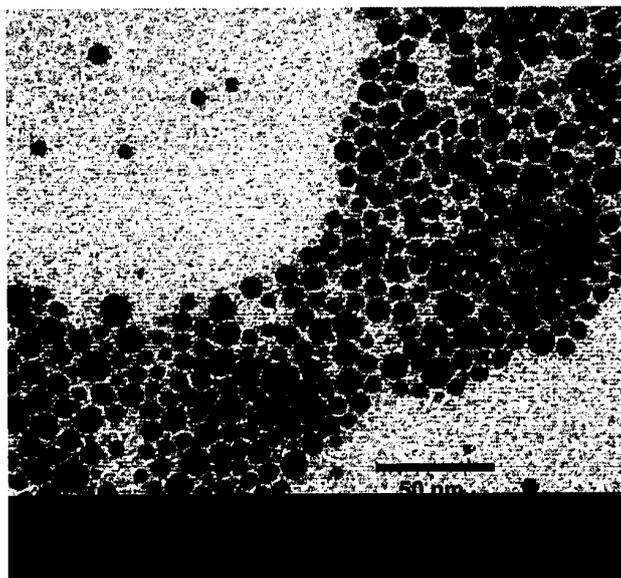


Figura 2

2/2

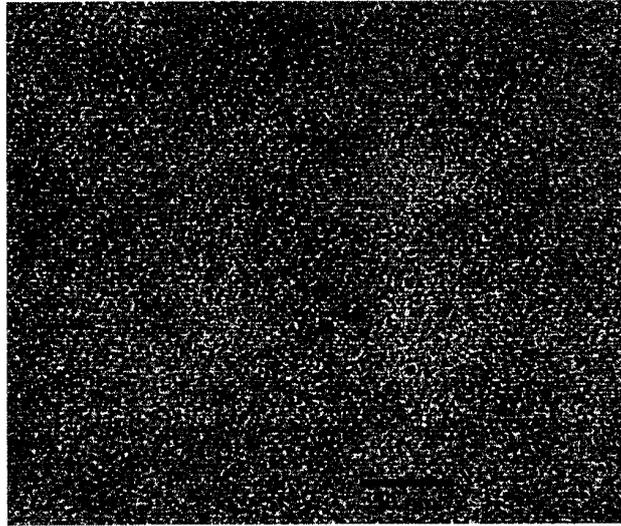


Figura 3

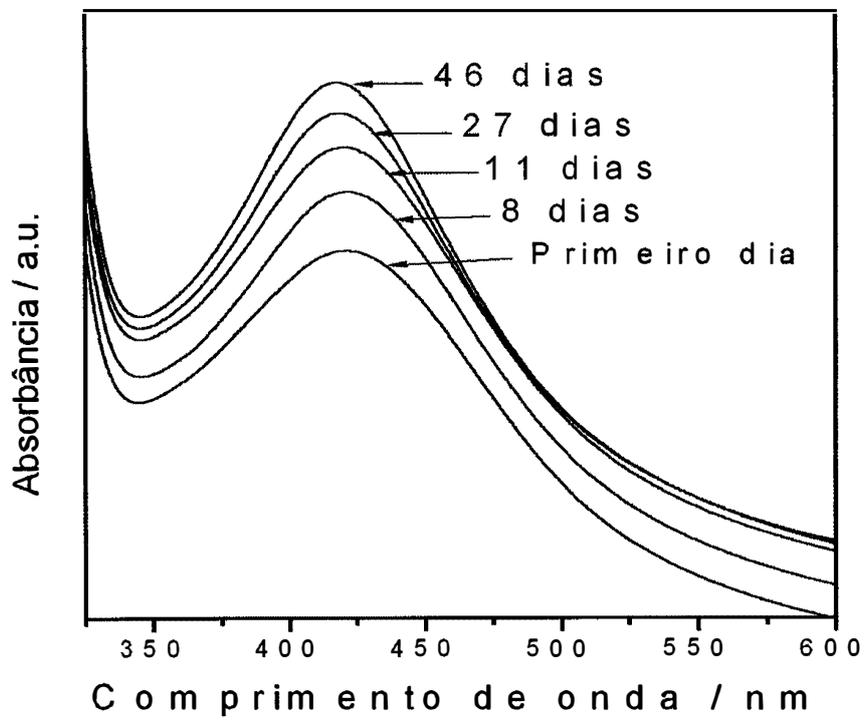


Figura 4

Resumo**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES
USANDO SILSESQUIOXANOS E/OU MATERIAIS HÍBRIDOS IÔNICOS A BASE
DE SÍLICA COMO ESTABILIZANTES**

5

A presente invenção descreve a utilização de silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos a base de sílica como estabilizantes e controladores de tamanho na síntese de nanopartículas de metais nobres. A partir da utilização dos mesmos como agentes estabilizantes, é possível o armazenamento das nanopartículas em forma de pó, e também sua re-
10 dissolução, para obtenção de dispersões coloidais das nanopartículas em diferentes níveis de concentração, mantendo suas propriedades originais.