

"OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"

5 Materiais porosos são extremamente importantes nos campos da nanotecnologia [Cassagneau *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **4**, 189 (1994)], dos sistemas químicos integrados [Gimenez *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 167 (1999); Hosono *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 287 (1993) e PI9702823], do estudo do comportamento de sólidos e líquidos em poros muito pequenos [Jackson *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **93**, 9002 (1990)], dos efeitos de confinamento quântico [Wlodarczyk *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1967 (1996)] e das interações cooperativas em reações conduzidas em ambientes confinados [Maia *et al.*, *Quím. Nova*, **23**, 204 (2000)].

10 Materiais porosos nanoestruturados ou nanoporosos têm merecido grande importância nos campos de separação, catálise e sensoriamento de gases, devido à sua elevada área superficial, elevada porosidade e distribuição estreita do tamanho de poros. Interesse adicional tem recebido a área de *design* e desenvolvimento de
15 membranas nanoestruturadas e catalisadores, contendo estrutura porosa estável, para aplicações em processos de separação e de catálise conduzidos em altas temperaturas [Kumar, *Appl. Catal. A*, **119**, 163 (1994)]. Tais catalisadores têm grande importância tecnológica visto que muitas reações químicas são mais
20 econômicas quando conduzidas em elevadas temperaturas [Kumar *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 59 (1994)]. Processos de catálise heterogênea envolvendo óxidos semicondutores ou metais suportados em estruturas porosas constituem um exemplo importante de aplicação de Sistemas Químicos Integrados. O conceito de Sistema Químico Integrado (SQI) refere-se a sistemas heterogêneos multifásicos
25 envolvendo vários componentes diferentes (semicondutores, polímeros, vidros, catalisadores, membranas etc.), concebidos e arranjados para funções específicas ou para conduzirem determinadas reações ou processos [Bard, A. J., "Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology", New York : John-Wiley & Sons, 1994]. Frequentemente, os diferentes componentes estão
30 organizados estruturalmente e apresentam efeitos sinérgicos ou cooperativos. As propriedades dos SQI resultam, usualmente, da interação entre seus componentes individuais. Por esta razão, as propriedades resultantes podem diferir drasticamente daquelas observadas para os componentes individuais.

35 De uma maneira geral, os SQI podem apresentar os seguintes componentes [Bard, A. J., "Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology", New York : John-Wiley & Sons, 1994]: i) suportes: (metais, polímeros, vidros, materiais bidimensionais, argilas, zeólitas, vidros e cerâmicas

porosas, entre outros); ii) catalisadores (metais, compostos semicondutores e organometálicos, enzimas); iii) portadores de carga (condutores eletrônicos como pares redox, polímeros condutores e condutores iônicos); iv) ligantes e agentes de acoplamento (silanos); v) centros fotossensíveis (semicondutores inorgânicos, pigmentos, compostos orgânicos e organometálicos fotossensíveis); vi) centros eletroativos (pares redox); vii) centros quimicamente sensíveis (receptores biológicos, ligantes metálicos seletivos e centros estereo-específicos). Os componentes nos SQI podem ser multifuncionais, como por exemplo, um semicondutor pode, ao mesmo tempo, ser utilizado como suporte, catalisador ou centro fotoativo.

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de vitrocerâmica porosa com esqueleto principal de fosfato de nióbio (NbPO_5), a partir da devitrificação controlada de um vidro precursor seguido de um processo de lixiviação, para utilização como suporte poroso multifuncional na preparação de sistemas químicos integrados.

A importância tecnológica das vitrocerâmicas deve-se a vários aspectos, sendo que o principal, talvez, esteja na possibilidade de obtenção do vidro com composição química uniforme e moldado na forma desejada. A homogeneidade do vidro, juntamente com a maneira controlada do desenvolvimento dos cristais, pode resultar em uma vitrocerâmica com estrutura de grãos uniforme e livre de porosidade. Outra característica importante do processo é que as composições químicas dos vidros precursores podem ser variadas em uma grande faixa de concentrações, juntamente com as variações nas condições de tratamento térmico, da etapa de devitrificação. Como resultado, as características das vitrocerâmicas podem ser variadas de maneira controlada, implicando na versatilidade das suas aplicações. Entende-se, nesta patente, por vitrocerâmica, todo material preparado pela devitrificação controlada de um vidro precursor, resultando em fases cristalinas, podendo também, apresentar uma fração vítrea.

As vitrocerâmicas porosas preparadas pela devitrificação controlada de um vidro oferece uma grande vantagem sobre os métodos convencionais de sinterização de pós, pois permite um melhor controle do tamanho e da forma dos poros, além de evitar todas as variáveis intrínsecas do processo de sinterização. Um aspecto importante das vitrocerâmicas porosas, em relação aos esqueletos vítreos, é que estas combinam as vantagens de um esqueleto poroso, a facilidade de obtenção e de controle da porosidade com as funcionalidades do cristal [Strnad, Z., "Glass-ceramic materials", Amsterdam : Elsevier, 1986; Mazurin, O.V., "Phase separation in glass", Amsterdam : Elsevier, 1984; McMillan, P.W., "Glass-ceramics",

London : Academic Press, 1979; Doremus, R.H., "Glass science", New York : John Wiley & Sons, 1973). Dois preceitos fundamentam a obtenção de vitrocerâmicas porosas a partir de vidros precursores: i) que o processo de devitrificação proporcione pelo menos duas fases, uma solúvel e outra insolúvel, para uma determinada condição de lixiviação e, ii) que cada uma das fases separadas apresentem elevada conectividade, a fim de preservar a estrutura porosa ao término do processo de lixiviação.

Inicialmente, a pesquisa e o desenvolvimento de vitrocerâmicas porosas estavam focados principalmente em sistemas à base de sílica, seguindo a invenção do vidro poroso Vycor (Patente US2106744 e US2286275). Como alternativa aos esqueletos de sílica vítrea, surgiram vitrocerâmicas porosas com esqueleto rico em TiO_2 , a partir do tratamento térmico seguido de lixiviação de vidros do sistema (MgO ou Na_2O)- TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 -CaO [Kokubu *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4309 (1985)].

Em 1989, Hosono e colaboradores reportaram que vitrocerâmicas porosas com esqueleto $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ haviam sido preparadas pela devitrificação de vidros $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, seguido de lixiviação da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [Hosono *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1587 (1989)]. Esta foi a primeira vitrocerâmica porosa com esqueleto fosfato, obtida via devitrificação de um vidro precursor, descrita na literatura. A partir desse trabalho pioneiro, uma nova família de vitrocerâmicas fosfato, constituídas de misturas de fases cristalinas lixiviáveis, do tipo $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, e fases insolúveis, tais como $(\text{Li ou Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e TiO_2 , a partir da devitrificação de um vidro precursor, tem sido descrita na literatura [Hosono *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2536 (1990); Hosono *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3149 (1990); Hosono *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2862 (1992); Hosono *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 86 (1992); Hosono *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 90 (1992); Hosono *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 287 (1993); Hosono *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L7 (1993); Kishioka *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 155 (1994); Hosono *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 185 (1995); Yamamoto *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 822 (1997); Kasuga *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 777 (1997); Yamamoto *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2201 (1998); Kasuga *et al.*, *Chem. Mater.*, **10**, 3562 (1998); Kasuga *et al.*, *J. Mater. Res.*, **13**, 3357 (1998); Yamamoto *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 211 (2000)].

De acordo com Hosono e colaboradores [Hosono *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3149 (1990)], a devitrificação do sistema vítreo $6\text{Li}_2\text{O-24TiO}_2\text{-39CaO-31P}_2\text{O}_5$ resulta nas fases cristalinas $12 \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 13 \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e uma fração minoritária de TiO_2 . Estudo complementar por espectroscopia Raman permitiu

estabelecer que a composição das fases presentes na vitrocerâmica é dada pela estequiometria $(12-x) \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + (13-2x) \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + x \text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4 + 3x \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + x \text{TiO}_2$ ($0 \leq x \leq 6$), sendo que a proporção das fases depende das condições de devitrificação [Mazali *et al*, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1251 (2001)].

5 Quanto maior a fração de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é convertida em $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, maior é a fração de fósforo lixiviada [$2 \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 3 \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$] e, tal fato pode ser utilizado para controlar a porosidade da matriz vitrocerâmica [Hosono *et al*, *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 185 (1995)]. A presença de pequena quantidade de Na_2O na composição $45\text{CaO}-25\text{TiO}_2-30\text{P}_2\text{O}_5$, é responsável pela separação das fases

10 $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ e $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, refletindo a versatilidade de ajuste da composição dos vidros, no desenho das fases finais desejadas [Hosono *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1587 (1989); Hosono *et al*, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 90 (1992)].

Um exemplo de sistema químico integrado, cuja funcionalidade vêm da presença de cristais ocorre em vitrocerâmicas porosas obtidas a partir do sistema

15 vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, onde foram obtidas duas fases, variando as condições de lixiviação: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$). Esta última apresenta uma estrutura lamelar que confere ao cristal propriedades de troca iônica e de intercalação de moléculas orgânicas polares entre as lamelas [Hosono *et al*, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 287 (1993); Kasuga *et al*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 777 (1997)].

20 O interesse por estruturas porosas constituídas pela fase $\alpha\text{-NbPO}_5$ (NbOPO_4) derivam do fato de que compostos do tipo $\alpha\text{-MXO}_5$ ou MOXO_4 ($M = \text{Nb, V, Ta}$ e $X = \text{P, As, S}$) apresentam propriedades eletrônicas, catalíticas, de sorção e troca-iônica, exibindo elevada estabilidade térmica e hidrolítica [Bruque *et al*, *Inorg. Chem.*, **26**, 847 (1987); Beněš *et al*, *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 47, (1986); Yubao *et al*, *J. Solid State Chem.*, **141**, 64 (1998)]. A fase $\alpha\text{-NbPO}_5$ apresenta grupos niobila ($\text{Nb}=\text{O}$) que podem estabelecer interações do tipo doador-receptor com ligantes orgânicos, por exemplo, com compostos metalorgânicos ou organometálicos, os quais podem ser impregnados na estrutura porosa, como fonte precursora de óxidos

25 semicondutores com atividade catalítica, por meio de sua decomposição térmica.

30 A rota de preparação da fase $\alpha\text{-NbPO}_5$ descrita na literatura consiste em dissolver o Nb_2O_5 em HF (40% m/m) sob refluxo por um período de 48 horas. Encerrado o período de refluxo, é feita a adição de H_3PO_4 concentrado e a mistura é aquecida para promover a evaporação do HF. O precipitado resultante deve ser lavado com HNO_3 5 mol L^{-1} e diversas vezes com água destilada para remover o

35 excesso de ácido livre e, então, seco ao ar. O $\alpha\text{-NbPO}_5$ é obtido na forma de pó [Bruque *et al*, *Inorg. Chem.*, **26**, 847 (1987); Beněš *et al*, *J. Solid State Chem.*, **141**, 64 (1998)]. Cabe ressaltar, a necessidade de se trabalhar nesse procedimento

de síntese com todo o material a base de Teflon (inclusive revestimento de bancada e capela) para evitar o ataque por parte do HF. Tal procedimento de síntese é conduzido sob condições ácidas extremamente drásticas.

De acordo com os princípios da presente invenção, os objetivos propostos e outros são atingidos mediante o processo de preparação dos vidros niobofosfato de composição geral $x(\text{Na}_2\text{O ou Li}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$ (onde $4 \leq x \leq 6$, $12 \leq y \leq 18$ e $43 \leq z \leq 51$) seguido de devitrificação desses vidros e posterior lixiviação, compreendendo as seguintes etapas:

a) É efetuada a mistura mecânica das matérias-primas precursoras dos vidros: P_2O_5 [na forma do próprio P_2O_5 ou na forma dos precursores: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$], Nb_2O_5 (na forma do próprio Nb_2O_5), CaO (empregando como precursores: acetato, carbonato, citrato ou oxalato de cálcio) e Li_2O ou Na_2O (empregando como precursores: acetato, carbonato, citrato ou oxalato de lítio ou de sódio). As fontes individuais de CaO e P_2O_5 podem ser substituídas por CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ ou CaP_2O_7 .

b) A mistura dos pós obtida na etapa a) é transferida para cadinho de platina ou de sílica ou de alumina;

c) O cadinho com a mistura das matérias-primas precursoras do vidro é transferida para um forno de resistência, aquecido na temperatura de trabalho compreendida entre $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e $1400\text{ }^\circ\text{C}$, onde sofrem processos de decomposição seguido de fusão, por um período não inferior a 1 hora e não superior a 3 horas, sofrendo processo de agitação em intervalos de 20 minutos;

d) Após concluído o período de refino (homogeneização dos componentes fundidos) da mistura das matérias-primas da etapa c), o vidro fundido é retirado do forno na temperatura de trabalho e, então, vertido sobre molde de aço inoxidável ou de grafite;

e) Os moldes com os vidros são, então, levados ao recozimento em estufa, na temperatura de trabalho compreendida entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, durante período não inferior a 1 hora e não superior a 2 horas;

f) Após transcorrido o período de recozimento, a temperatura da estufa é reduzida lentamente até a temperatura ambiente;

g) Os blocos de vidro assim produzidos são submetidos a corte e polimento (este último, opcional), para a obtenção dos discos, que serão utilizados para a preparação das vitrocerâmicas porosas;

h) Os discos obtidos na etapa g) são submetidos a um processo de devitrificação, obedecendo a seguinte programação: i) em cadinhos de platina ou de alumina ou de sílica, os discos são colocados em forno mufla na temperatura

ambiente; ii) a uma taxa de aquecimento que pode variar de 5 a 20 °C/min, a temperatura do forno é elevada para o patamar de nucleação, compreendido entre 620 °C e 640 °C, no qual permanece por um período não inferior a 4 horas e não superior a 24 horas; iii) concluído o patamar de nucleação, a temperatura do forno é elevada a uma taxa de aquecimento, que pode variar de 5 a 20 °C/min, para o patamar de devitrificação, compreendido entre 820 °C e 840 °C, no qual permanece por um período não inferior a 4 horas e não superior a 12 horas; iv) após concluído o patamar de devitrificação, a temperatura do forno mufla é reduzida lentamente até a temperatura ambiente;

i) A vitrocerâmica densa obtida após o término da etapa h) é submetida a um processo de lixiviação, que consiste na imersão dos discos em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, em recipiente de polietileno, por período não inferior a 8 horas e não superior a 24 horas, em condições ambiente. Após o período de lixiviação, os discos foram secos em estufa, em temperatura compreendida entre 120 °C e 140 °C, por um período não inferior a 2 horas e não superior a 4 horas.

Ao término deste processo, obtemos a fase α -NbPO₅ na forma de monólitos porosos auto-suportados [Mazali *et al*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 2113, (2001)]. A sigla (L-N)NCP designa o sistema $x(\text{Na}_2\text{O}$ ou $\text{Li}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$ e os prefixos v, vc e vcp designam, respectivamente, as condições de vidro, vitrocerâmica densa e vitrocerâmica porosa.

O cumprimento dos objetivos da presente invenção será melhor detalhado por meio da descrição dos resultados experimentais do processo de obtenção das vitrocerâmicas porosas com esqueleto principal constituído pela fase α -NbPO₅. Os resultados a seguir apresentados, são representativos e reprodutíveis dentro das variações de x, y e z considerando a composição base do vidro precursor $x(\text{Li}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$, para as diferentes matérias-primas precursoras do vidro, para os diferentes cadinhos de fusão e devitrificação, para os diferentes tempos de nucleação e devitrificação, para as diferentes taxas de aquecimento, para os diferentes tempos de lixiviação, dentro das diferentes combinações dessas variáveis.

Os sistemas vítreos apresentaram estruturas sem periodicidade a médias e longas distâncias, o que é evidenciado pela ausência de picos associados as reflexões de planos cristalinos, tratando-se, portanto, de sólidos não-cristalinos, ou simplesmente vidros, o que é constatado com base no difratograma da Figura 1 [a Figura 1 apresenta o difratograma de raios X do sistema v-(L-N)NCP]. Nos difratogramas de raios X dos sistemas vc-(L-N)NCP e vcp-(L-N)NCP, apesar das distâncias interplanares serem muito próximas, o padrão de difração de raios X

sugere a presença das seguintes fases na vitrocerâmica anterior a lixiviação: (□) α - NbPO_5 (NbOPO_4), (■) β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (○) β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e (*) LiCaPO_4 [a Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X da —●— vc-(N-L)NCP e da —○— vcp-(N-L)NCP]. A ausência do pico em $46,6^\circ$ (2θ) na vcp-(N-L)NCP, confirma a remoção da

5 fase LiCaPO_4 após a etapa de lixiviação.

O espectro infravermelho da vc-(N-L)NCP, apresentado na Figura 3 [a Figura 3 apresenta os espectros infravermelho da —●— vc-(N-L)NCP e da —○— vcp-(N-L)NCP)], confirma a presença de grupos pirofosfatos, caracterizados pelos modos vibracionais (onde ν_{as} e ν_{s} representam, respectivamente, estiramento assimétrico e estiramento simétrico): $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{2-})$ (entre 1210 e 1100 cm^{-1}), $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3^{2-})$ (entre 1065 e 1000 cm^{-1}), $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ (entre 972 e 944 cm^{-1}) e, especialmente pela banda em 725 cm^{-1} , característica do $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ da fase β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [Waal *et al*, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1129 (1994) e Cornilsen *et al*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 602 (1979)]. A ocorrência da fase β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, na vc-(L-N)NCP, também é confirmada pela espectroscopia

10 Raman [a Figura 4 apresenta os espectros Raman da —●— vc-(N-L)NCP e da —○— vcp-(N-L)NCP] com bandas em 1047 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3^{2-})$] e 737 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{POP})$], as quais são características do grupos pirofosfato, bem como pelas bandas em 1138 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1172 cm^{-1} e 1207 cm^{-1} atribuídas ao $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{2-})$ [Waal *et al*, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1129 (1994) e Cornilsen *et al*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 602

15 (1979)]. O espectro infravermelho da vc-(L-N)NCP é bem mais simples em comparação ao da vcp-(L-N)NCP. As bandas nos espectros infravermelho e Raman associadas aos grupos P-O-P não são mais observadas na (L-N)NCP porosa, indicando que a fase β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ foi lixiviada durante o tratamento ácido. Nos espectros da vc-(L-N)NCP, a sobreposição das bandas das fases β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (no

20 espectro infravermelho entre 900 - 1200 cm^{-1}) e α - NbPO_5 (no espectro Raman entre 950 - 1100 cm^{-1}) impede a observação das bandas da fase β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Esta fase apresenta bandas em 944 cm^{-1} e 967 cm^{-1} , no espectro Raman, e bandas entre 1000 - 1100 cm^{-1} , no espectro infravermelho [Bertolluza *et al*, *J. Raman Spectrosc.*, **11**, 10 (1981) e Corbridge *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **493**, (1954)], devido aos

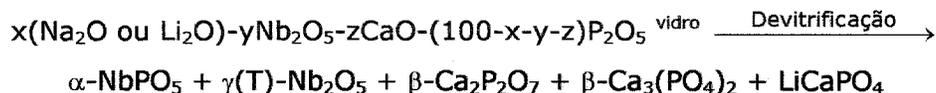
25 modos vibracionais do grupo ortofosfato (PO_4^{3-}). Pelo mesmo motivo, não é possível a observação de bandas associadas a fase LiCaPO_4 , na vc-(L-N)NCP.

Os espectros Raman da vc-(L-N)NCP e vcp-(L-N)NCP (Figura 4) exibem uma banda extremamente intensa em 805 cm^{-1} , inequivocamente atribuída aos grupos niobila ($\text{Nb}=\text{O}$) da fase α - NbPO_5 [Stranford *et al*, *J. Solid State Chem.*, **52**, 248

35 (1984) e Stranford *et al*, *J. Solid State Chem.*, **76**, 407 (1988)]. As outras bandas ativas da fase α - NbPO_5 no espectro Raman, da Figura 4, foram atribuídas ao modo

$\nu(\text{P-O})$ [1016 cm^{-1} (ν_{as}) e 988 cm^{-1} (ν_{s})], ao modo δ (deformação) P-O-P (460 cm^{-1} e 377 cm^{-1}) e ao modo $\delta(\text{O-Nb-O})$ (614 cm^{-1} e 377 cm^{-1}) [Jehng *et al*, *Chem. Mater.*, **3**, 100 (1991) e McConnell *et al*, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1067 (1976)]. A banda em 289 cm^{-1} , presente nos espectros Raman da Figura 4, é atribuída a ocorrência de octaedros NbO_6 distorcidos [McConnell *et al*, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1067 (1976)]. As bandas remanescentes no espectro infravermelho da vcp-(L-N)NCP (Figura 3) em 955 cm^{-1} , 630 cm^{-1} e 586 cm^{-1} são atribuídas aos diferentes $\nu(\text{Nb-O})$, considerando que a fase $\alpha\text{-NbPO}_5$ consiste de octaedros NbO_6 distorcidos. As bandas Raman em 630 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , na vc-(L-N)NCP e vcp-(L-N)NCP (Figura 4), são atribuídas a presença da fase $\gamma(\text{T})\text{-Nb}_2\text{O}_5$, como fase minoritária. As bandas Raman na região de $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ são características dos modos de estiramento de estruturas octaédricas NbO_6 ligeiramente distorcidas no Nb_2O_5 [Jehng *et al*, *Chem. Mater.*, **3**, 100 (1991) e McConnell *et al*, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1067 (1976)]. O Nb_2O_5 exibe diferentes polimorfos e as transições de fase são fortemente dependentes da temperatura de tratamento térmico. Na faixa de temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $850 \text{ }^\circ\text{C}$, a qual inclui o intervalo de temperaturas de devitrificação empregadas na presente patente ($800\text{-}840 \text{ }^\circ\text{C}$), ocorre a fase $\gamma(\text{T})\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Considerando a composição genérica dos vidros precursores $x(\text{Na}_2\text{O}$ ou $\text{Li}_2\text{O})\text{-yNb}_2\text{O}_5\text{-zCaO}\text{-(}100\text{-x-y-z)P}_2\text{O}_5$, a complementaridade das técnicas de difração de raios X e espectroscopias infravermelho e Raman permitiu identificar a ocorrência das seguintes fases após o término do processo de devitrificação:



sendo as fases $\alpha\text{-NbPO}_5$ (majoritária) e $\gamma(\text{T})\text{-Nb}_2\text{O}_5$ insolúveis nas condições de lixiviação adotadas na presente patente enquanto as fases $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e LiCaPO_4 são solúveis na solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada na presente patente. Cabe destacar, que a proporção das fases identificadas sofrerão variação dependendo dos valores de x , y e z adotados na formulação geral do vidro precursor, porém, independe das demais variáveis do processo. A capacidade total de lixiviação das fases solúveis, considerando a composição estequiométrica, varia entre $42,5\text{-}47,0\%$ em massa. Experimentalmente, obtivemos uma perda de massa de $(38,5\text{-}43,0)\pm 1,5\%$. O valor experimental inferior ao esperado justifica-se pela presença de frações das fases solúveis embebidas na fase insolúvel, de maneira a estarem protegidas do processo de lixiviação.

A morfologia da vcp-(L-N)NCP foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, na superfície de fratura dos discos, a qual confirmou a estrutura porosa

da vcp-(L-N)NCP após a etapa de lixiviação [a Figura 5 apresenta a micrografia eletrônica de varredura da vcp-(L-N)NCP]. Com base na micrografia da Figura 5, a vcp-(L-N)NCP pode ser definida como uma estrutura tridimensional de canais interconectados.

5 A Tabela 1 resume as propriedades físico-químicas da vcp-(L-N)NCP, sendo que o intervalo de valores apresentados representa as variações de x, y e z no vidro precursor $x(\text{Na}_2\text{O ou Li}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$. A distribuição de tamanho de poros da vcp-(L-N)NCP determinada por porosimetria de mercúrio é unimodal com uma largura média dos poros de 650-800 nm [a Figura 7 apresenta a distribuição de tamanho de poros da vcp-(L-N)NCP obtida por porosimetria de mercúrio, considerando como referência a vitrocerâmica obtida a partir do vidro precursor $6\text{Li}_2\text{O}-18\text{Nb}_2\text{O}_5-43\text{CaO}-33\text{P}_2\text{O}_5$]. Com base na classificação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC [Rouquerol *et al*, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739 (1994)], a vcp-(L-N)NCP consiste em uma matriz macroporosa.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas das vitrocerâmicas porosas obtidas a partir da devitrificação, seguida de lixiviação, de vidros do sistema $x(\text{Na}_2\text{O ou Li}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$.

Diâmetro Médio dos Poros	650-800 nm
Volume dos Poros	0,14-0,19 cm ³ /g
Porosidade	37-44 vol.%
Densidade Real (excluindo os poros)	3,75±0,06 g cm ⁻³
Densidade Aparente (incluindo os poros)	2,25-2,85 g cm ⁻³
Solubilidade	Insolúvel em ácidos inorgânicos (exceto HF concentrado) e bases

Em consequência da elevada porosidade, os materiais porosos tendem a ser instáveis durante tratamentos térmicos a altas temperaturas, seja em relação a estabilidade da fase majoritária seja quanto a manutenção da estrutura porosa, em decorrência de processos de densificação. Nesse contexto, as alterações na natureza das fases da vcp-(L-N)NCP envolve unicamente a evolução estrutural da fase minoritária de Nb₂O₅ com a temperatura, sendo possível prever qual será a natureza da fase na temperatura de trabalho. Quanto a estabilidade térmica da estrutura porosa, a mesma sofre uma pequena expansão até 950 °C, antes de iniciar o processo de densificação [a Figura 7 apresenta a curva de —●— dilatometria e da —○— taxa de retração linear da vcp-(N-L)NCP em função da temperatura]. A vcp-(L-N)NCP exibe uma pequena taxa de retração linear em

990 °C, porém a máxima taxa de retração linear ocorre em temperaturas superiores a 1150 °C.

Concluindo, a devitrificação seguida de lixiviação do sistema vítreo $x(\text{Na}_2\text{O}$ ou $\text{Li}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$ possibilitou a obtenção de uma vitrocerâmica porosa com esqueleto principal constituído pela fase $\alpha\text{-NbPO}_5$. A vcp-(L-N)NCP caracteriza-se por apresentar estabilidade térmica quanto a natureza das fases constituintes e frente a densificação, resistência química e mecânica, possibilitando sua utilização como suporte para ancorar óxidos com propriedades catalíticas, eletroquímicas e de sensoriamento de gases, na elaboração de sistemas químicos integrados. Destacamos também, que o processo descrito nesta patente, possibilita a obtenção de monólitos porosos auto-suportados sem necessidade de processos de sinterização, além de representar uma rota de preparação que não apresenta os inconvenientes de se trabalhar com HF concentrado.

REIVINDICAÇÕES

1. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS", caracterizado por: preparar vidros do sistema $x(\text{Na}_2\text{O ou Li}_2\text{O})-y\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{CaO}-(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$ (onde $4 \leq x \leq 6$, $12 \leq y \leq 18$ e $43 \leq z \leq 51$) por processo de fusão em cadinho de alumina ou sílica ou platina em forno de resistência.

2. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS", caracterizado por: utilizar na preparação dos vidros descritos na reivindicação 1 as matérias-primas: P_2O_5 [na forma do próprio P_2O_5 ou na forma dos precursores: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$], Nb_2O_5 (na forma do próprio Nb_2O_5), CaO (empregando como precursores: acetato, carbonato, citrato ou oxalato de cálcio) e Li_2O ou Na_2O (empregando como precursores: acetato, carbonato, citrato ou oxalato de lítio ou de sódio); as fontes individuais de CaO e P_2O_5 podendo ser substituídas por CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ ou CaP_2O_7 .

3. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS", caracterizado por: realizar a fusão das matérias-primas dos vidros, descritos nas reivindicações 1 e 2, em temperatura compreendida na faixa de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 1 a 3 horas.

4. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS", caracterizado por: prover o recozimento do vidro, descrito na reivindicação 1, em forno mufla em temperatura compreendida entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 1 a 2 horas.

5. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS", caracterizado por: submeter a processo de devitrificação, o vidro obtido de acordo com as reivindicações de 1 a 4, obedecendo a seguinte programação: i) em cadinhos de platina ou de alumina ou de sílica, os discos são colocados em forno mufla na temperatura ambiente; ii) a uma taxa de aquecimento que pode variar de 5 a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, a temperatura do forno é elevada para o patamar de nucleação, compreendido entre $620\text{ }^\circ\text{C}$ e $640\text{ }^\circ\text{C}$, no qual permanece por um período não inferior a 4 horas e não superior a 24 horas; iii) concluído o patamar de nucleação, a temperatura do forno é elevada a uma taxa de aquecimento, que pode variar de 5 a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para o patamar de

devitrificação, compreendido entre 820 °C e 840 °C, no qual permanece por um período não inferior a 4 horas e não superior a 12 horas; iv) após concluído o patamar de devitrificação, a temperatura do forno mufla é reduzida lentamente até a temperatura ambiente.

5 **6. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"**, caracterizado por: obter, de acordo com o descrito na reivindicação 5, uma vitrocerâmica densa (livre de porosidade) e constituída pelas fases α -NbPO₅, γ (T)-Nb₂O₅, β -Ca₂P₂O₇, β -Ca₃(PO₄)₂ e LiCaPO₄.

10 **7. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"**, caracterizado por: submeter, a vitrocerâmica descrita na reivindicação 6, a um processo de lixiviação, que consiste na imersão das vitrocerâmicas densas, na forma de discos, em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, em recipiente de polietileno, por período não inferior a 8 horas e não superior a 24 horas, em condições ambiente; após o período de lixiviação, os discos serem secos em estufa, em temperatura compreendida entre 120 °C e 140 °C, por um período não inferior a 2 horas e não superior a 4 horas.

15 **8. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"**, caracterizado por: proporcionar, de acordo com o descrito na reivindicação 7, a lixiviação, quase total, das fases β -Ca₂P₂O₇, β -Ca₃(PO₄)₂ e LiCaPO₄ constituintes da vitrocerâmica densa, como descrito na reivindicação 6.

20 **9. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"**, caracterizado por: obter, de acordo com as reivindicações de 1 a 7, a fase α -NbPO₅ (fase majoritária) e Nb₂O₅ (minoritária) na forma de monólitos porosos auto-suportados adequado para atuar como suporte multifuncional na preparação de sistemas químicos integrados.

25 **10. "OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"**, caracterizado por: apresentar, a vitrocerâmica porosa com esqueleto constituído pela fase majoritária α -NbPO₅, diâmetro médio de poros entre 650-800 nm, porosidade média de 40 vol.%, estabilidade térmica quanto a natureza das fases constituintes e frente a processos de densificação até temperaturas em torno de 950 °C, resistência química a ácidos inorgânicos (exceto HF) e bases e resistência mecânica.

30

35

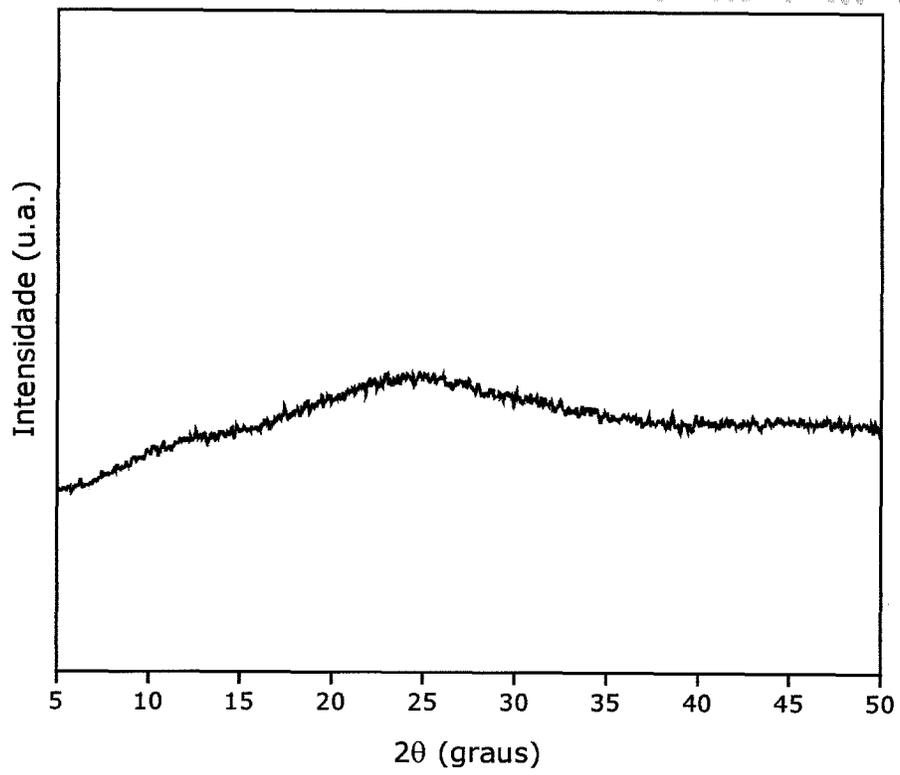


FIGURA 1

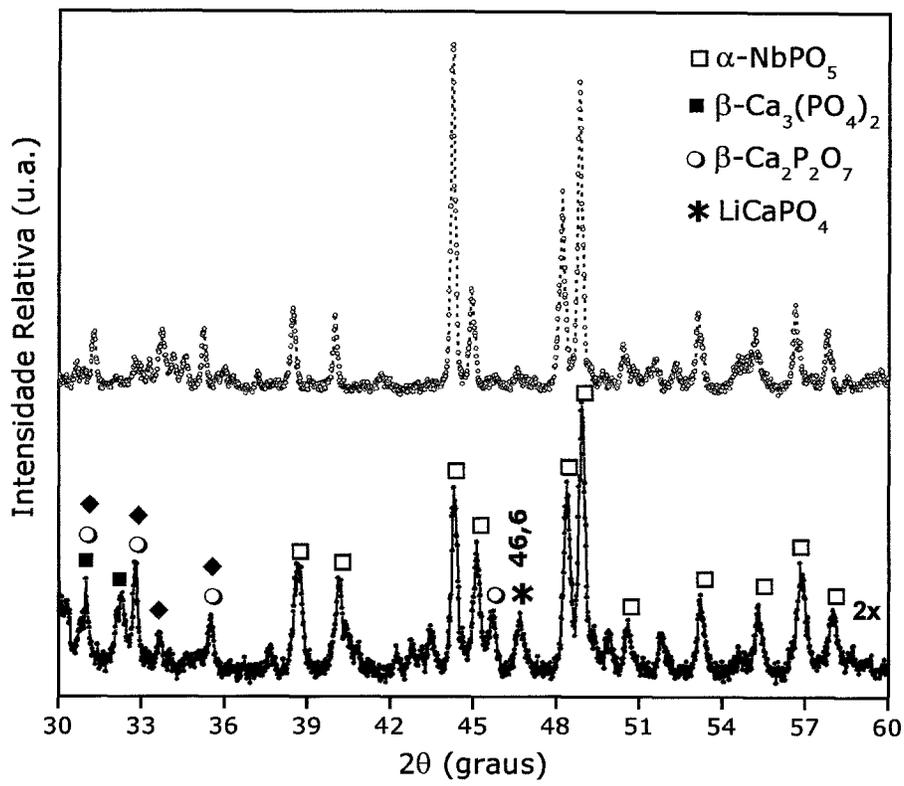


FIGURA 2

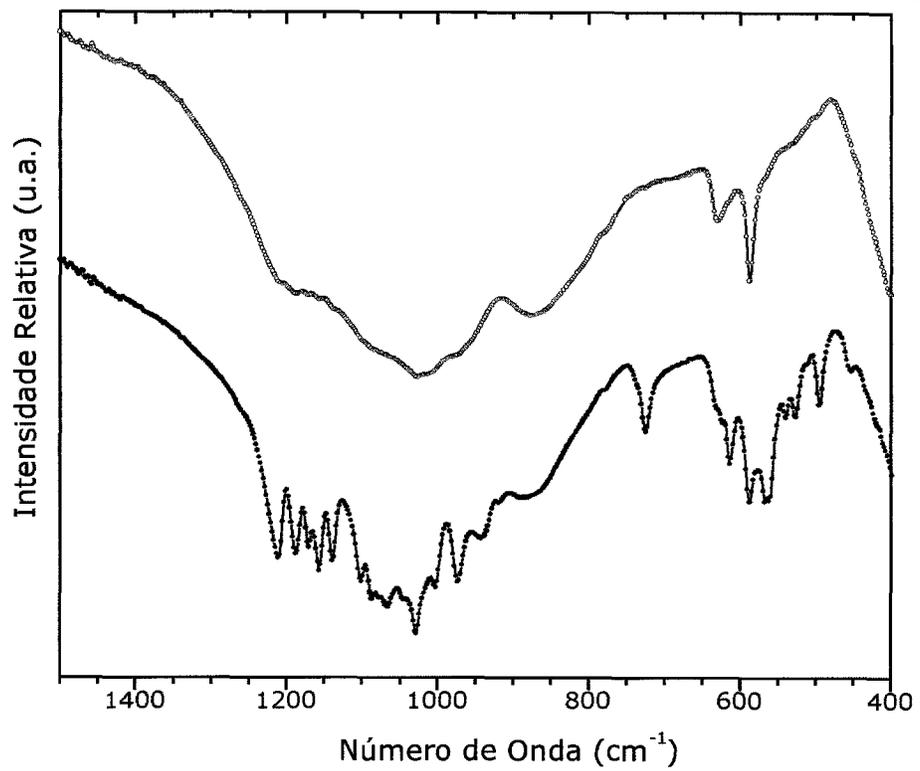


FIGURA 3

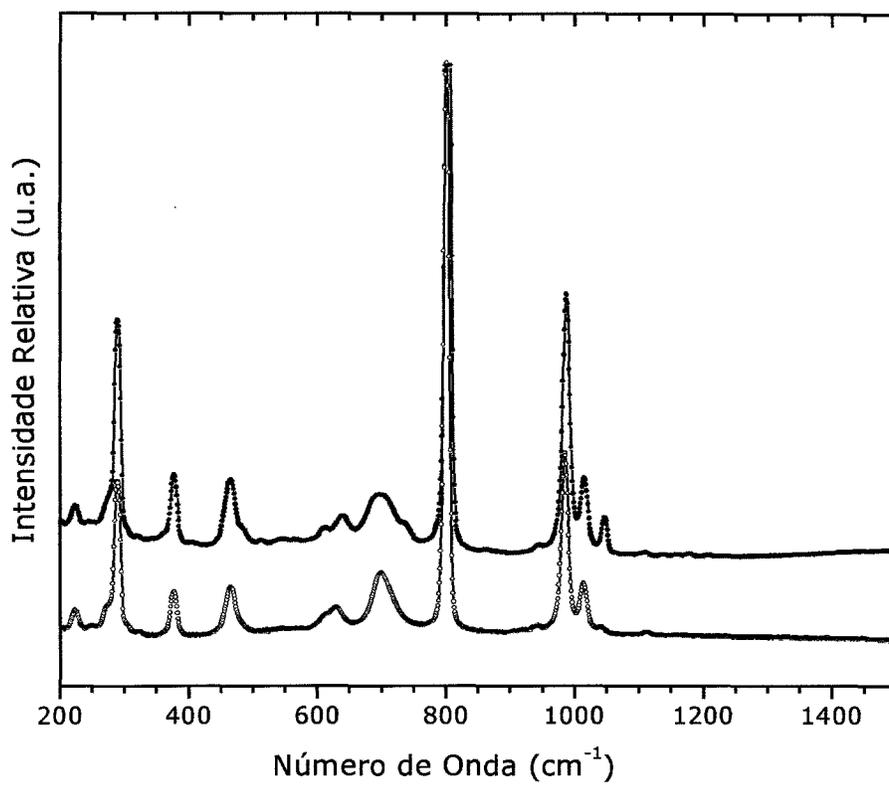


FIGURA 4

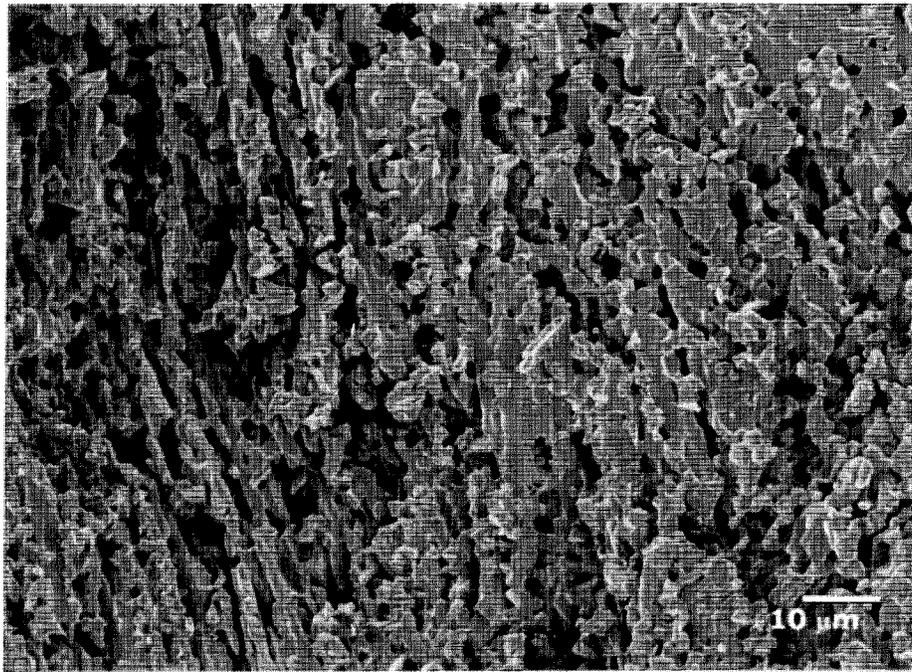


FIGURA 5

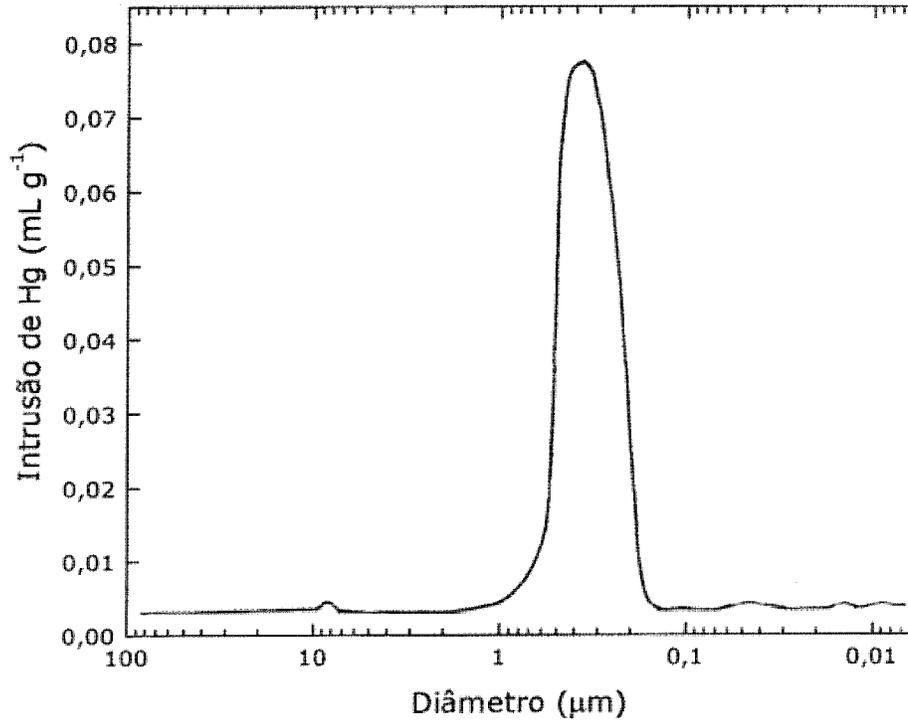


FIGURA 6

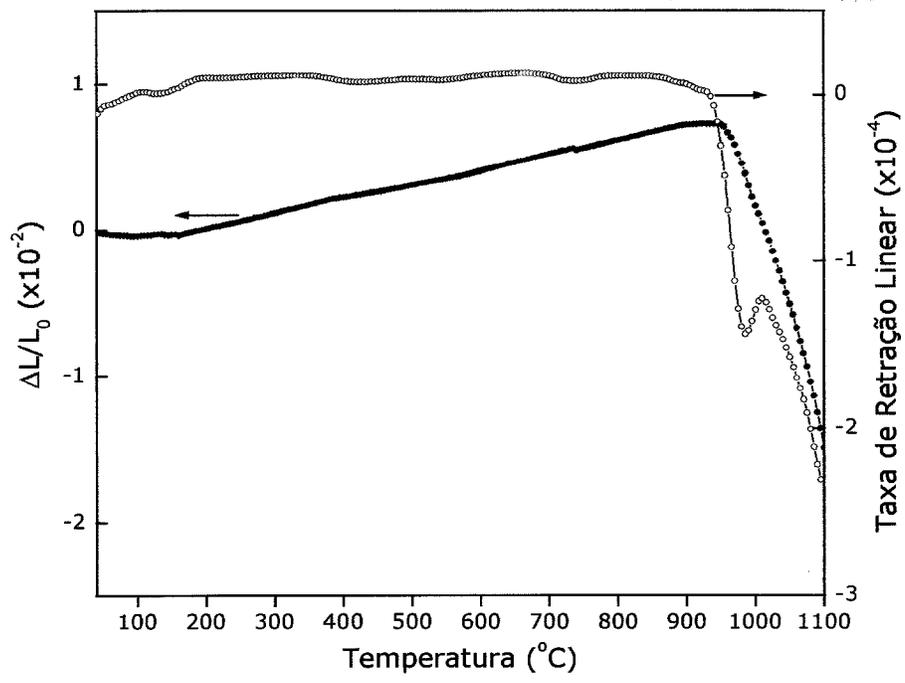


Figura 7

RESUMO

"OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICA POROSA COM ESQUELETO DE FOSFATO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA PREPARAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS"

5 A presente invenção refere-se a um processo de preparação de vitrocerâmica porosa com esqueleto principal de fosfato de nióbio (NbPO_5), a partir da devitrificação controlada de vidros precursores do sistema $x(\text{Na}_2\text{O}$ ou $\text{Li}_2\text{O})$ - $y\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $z\text{CaO}$ - $(100-x-y-z)\text{P}_2\text{O}_5$ (onde $4 \leq x \leq 6$, $12 \leq y \leq 18$ e $43 \leq z \leq 51$) seguido de um processo de lixiviação. O processo descrito nesta patente, permitiu a

10 obtenção da fase α - NbPO_5 (fase majoritária) na forma de monólitos porosos auto-suportados adequado para atuar como suporte multifuncional na preparação de sistemas químicos integrados. A vitrocerâmica porosa com esqueleto constituído pela fase majoritária α - NbPO_5 caracteriza-se por apresentar diâmetro médio de poros entre 650-800 nm, porosidade média de 40 vol.%, estabilidade térmica

15 quanto a natureza das fases constituintes e frente a processos de densificação até temperaturas em torno de 950 °C, resistência química a ácidos inorgânicos (exceto HF) e bases e resistência mecânica.