

"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE "

O α -hidrogenofosfato de germânio (α -GeP) pertence à família dos sais ácidos de metais tetravalentes (SAMT), materiais de estrutura lamelar e fórmula geral $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$, onde $M^{IV} = Zr, Ti, Sn, Th, Ce, Ge, Pb, Si$ e Hf ; e $X = P$ ou As [Alberti, G. "Recent Developments in Ion Exchange, Williams, P. A. & Hudson, M. J. (eds.), London-New York Elsevier Applied Science, 1987]. Basicamente, a estrutura dos SAMT é constituída de planos dos átomos metálicos interconectados por grupos fosfato, dos quais três átomos de oxigênio participam de ligações com átomos metálicos, e o quarto, ligado a um próton, é direcionado para o interior dos espaços interlamelares constituindo-se em sítios ácidos passíveis de participar em processos de troca iônica de cátions orgânicos, inorgânicos e bases de Lewis.

Apesar da similaridade estrutural, os materiais desta classe diferem entre si em vários aspectos, nos quais se incluem a distância interlamelar, o grau de hidratação, a capacidade de troca iônica e a estabilidade química [Clearfield, A., "Inorganic Ion Exchange Materials", Boca Raton CRC Press, 1982].

Inicialmente, o interesse sobre os SAMT recaía fortemente sobre sua capacidade de troca iônica, a qual despertou grande interesse de centros de tecnologia nuclear para o seu desenvolvimento. Tais compostos foram preparados, em princípio, amorfos ou com reduzida cristalinidade [Amphlet, C. B., "Inorganic Ion Exchangers", Amsterdam Elsevier, 1964]. Porém, a possibilidade de intercalação de espécies orgânicas, inorgânicas e organometálicas, além da capacidade de polimerização *in situ* de espécies monoméricas intercaladas, despertaram grande interesse sobre as formas cristalinas dos materiais pertencentes à classe dos SAMT [Ding, Y.; Jones, D. J.; Maireles-Torres, P. & Rozière, J., *Chem. Mater.*, **7**(1995)562].

Sais ácidos de metais tetravalentes cristalinos têm sido preparados através de processo de refluxo do material amorfo em ácido fosfórico concentrado por 24 a 100 horas [Clearfield, A. & Stynes, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**(1964)1117], ou através do processo de complexação com fluoreto no qual o material é dissolvido em ácido fluorídrico concentrado e, após aquecimento a 60-65 °C por períodos de 17 a 48 horas, cristaltos de

maiores dimensões são isolados do meio de reação [Troup, J. M. & Clearfield, A., *Inorg. Chem.*, **16**(1977)3311]. Dentre tais abordagens, a última mostra-se mais eficiente quanto ao grau de cristalinidade alcançado pelo produto, visto que cristais de α -hidrogenofosfato de zircônio assim obtidos possibilitaram o refinamento da sua estrutura cristalina.

De maneira geral, metodologias visando a obtenção de hidrogenofosfatos de metais tetravalentes lamelares através de refluxo por tempo prolongado levam à obtenção de materiais com baixa cristalinidade. Para alguns compostos desta classe, tal dificuldade tem sido suplantada mediante tratamentos em condições hidrotérmicas a temperaturas entre 150 e 300 °C, como proposto na patente JP62226807 e nos trabalhos de Patrono e colaboradores [Patrono, P.; La Ginestra, A.; Ferragina, C.; Massucci, M. A.; Frezza, A. & Vecchio, S., *J. Thermal Anal.*, **38**(1992)2603] e Hayashi e colaboradores [Hayashi, H.; Torii, K. & Nakata, S., *J. Mater. Chem.*, **7**(1997)557]. Hidrogenofosfatos de zircônio, titânio, estanho e cério (IV) com elevada cristalinidade são obtidos em curtos períodos de tempo através deste método.

A presente invenção relata o desenvolvimento de um processo de múltiplas etapas para obtenção de α -hidrogenofosfato de germânio (α -GeP) que acreditamos ser o mais puro e mais cristalino já preparado.

É conhecida a reduzida estabilidade química de sais de germânio (IV) frente à hidrólise. O α -GeP é rapidamente hidrolisado em meio aquoso originando o óxido correspondente. Provavelmente esta é a razão que faz deste material o menos estudado dentre a classe dos SAMT. Por outro lado, a maior eletronegatividade do átomo de Ge, em relação aos demais átomos metálicos tetravalentes formadores de SAMT, potencializa as propriedades de ácido sólido inerentes a esta estrutura [Ramis, G.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; La Ginestra, A.; Galli, P. & Massucci, M. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988)881], permitindo a formação de compostos de intercalação e membranas trocadoras de íons que podem atuar com alta eficiência em meios não-aquosos.

A alta tendência à hidrólise e os altos preços dos halogenetos de Ge (IV) tornam o GeO_2 o precursor de primeira escolha para a síntese de α -GeP. Entretanto, sua baixa solubilidade em ácido fosfórico torna a síntese relativamente lenta se comparada aos processos de síntese dos demais

fosfatos desta classe, cujos precursores metálicos são prontamente solúveis em ácido fosfórico concentrado.

Estudos prévios sobre a reação entre GeO_2 e H_3PO_4 são descritos nas referências [Everest, D. A., *J. Chem. Soc.*, (1953)4117], [Lelong, B.; *Ann. Chim. France*, **9**(1964)229], [Avduevskaya, K. A. & Tananaev, I. V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1965)197] e [Winkler, A. & Thilo, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**(1966)92]. Os resultados apresentados nestes trabalhos apontam para obtenção de amostras de α -GeP impuras, multifásicas e com reduzida cristalinidade.

La Ginestra e colaboradores [La Ginestra, A.; Galli, P.; Berardelli, M. L. & Massucci, M. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **4**(1984)527] utilizaram o GeCl_4 como precursor de íons Ge (IV) na síntese do α -GeP através de refluxo em H_3PO_4 concentrado. Entretanto, apesar de apontarem a obtenção de α -GeP cristalino, seus resultados não são conclusivos sobre a obtenção de sólidos com elevada organização estrutural. Adicionalmente, o processo de síntese envolve contratempos com a dificuldade na manipulação de GeCl_4 , uma vez que sua elevada volatilidade e capacidade de hidrólise exigem condições especiais para a sua manipulação, desnecessárias no caso do uso de GeO_2 .

Tentativas de obtenção de α -GeP com elevada cristalinidade também envolveram o uso de tratamentos hidrotérmicos a temperaturas superiores a 180°C , nos moldes descritos na referência [Patrono, P.; La Ginestra, A.; Ferragina, C.; Massucci, M. A.; Frezza, A. & Vecchio, S., *J. Thermal Anal.*, **38**(1992)2603]. Contudo, apesar da eficiência alcançada na obtenção de hidrogenofosfatos de zircônio, titânio e estanho (IV) com elevadas cristalinidades, tal procedimento não alcança mesmo êxito quando utilizado na preparação de α -GeP, uma vez que poucas horas de tratamento a 180°C culminam na obtenção do produto de hidrólise em detrimento de amostras com elevada cristalinidade. Tal fato demonstra que, além do meio aquoso, tratamentos em meio ácido a temperaturas iguais ou superiores a 180°C representam condições desfavoráveis para aumento de cristalinidade do α -GeP.

Nesta invenção o GeO_2 foi utilizado como precursor inicial de íons Ge (IV) na síntese de α -GeP. O aumento da cristalinidade foi conseguida através de múltiplos processamentos, os quais envolveram refluxos do

precursor GeO_2 em ácido fosfórico concentrado seguido de tratamento hidrotérmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura na qual a estabilidade química do $\alpha\text{-GeP}$ não fica comprometida.

Na etapa inicial, 6,0 g de GeO_2 (Aldrich - 99,998 %) foram adicionados a 70 mL de H_3PO_4 (Merck - 85 % - P.A.) previamente aquecido a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Manteve-se o sistema sob agitação a esta temperatura durante 25 horas. O processo foi acompanhado retirando-se amostras do sólido do meio de reação após 14 horas e após o seu término. Isolou-se o sólido por centrifugação sendo o mesmo lavado sucessivas vezes com etanol.

Nas Figuras 1A e 1B [a Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X mostram os difratogramas de raios X do (A) GeO_2 e das amostras de $\alpha\text{-GeP}$ obtidas após (B) refluxo de 14 horas; (C) refluxo de 25 horas; (D) refluxos consecutivos de 25 e 100 horas; (E) refluxos consecutivos de 25 e 100 horas e tratamento hidrotérmico de 720 horas] nota-se claramente uma diminuição na intensidade dos picos de difração do GeO_2 e o surgimento de novos picos associados à formação do $\alpha\text{-GeP}$ após 14 horas de reação, indicando o consumo do precursor. Visando-se acelerar o processo de reação, 1,5 g do sólido isolado após refluxo por 25 horas foi submetido a novo refluxo em 40 mL de H_3PO_4 85 % durante 100 horas. A renovação do meio de reação visa acelerar os processos de conversão do óxido ao $\alpha\text{-GeP}$ e propiciar a organização estrutural da fase lamelar.

Após o período de 100 horas, o sólido isolado e lavado com etanol apresentou o difratograma da Figura 1D, onde observa-se claramente a ausência de todos os picos de difração atribuídos ao GeO_2 , além de aumento na intensidade dos picos relacionados ao $\alpha\text{-GeP}$, implicando já num aumento da cristalinidade.

Alcançada a pureza de fase do $\alpha\text{-GeP}$ após refluxo de 100 horas, a obtenção de alta cristalinidade da amostra ocorreu mediante tratamento hidrotérmico à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. A opção por tal temperatura foi tomada em virtude da já constatada baixa estabilidade do $\alpha\text{-GeP}$ em temperaturas superiores. Em uma ampola de 50 mL foram adicionados 0,5 g da amostra isolada após tratamento de 100 horas e 6 mL de H_3PO_4 85 %. A ampola foi selada e aquecida em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 720 horas. O sólido obtido ao final do processo, após lavagem com etanol, apresentou o difratograma de raios X da Figura 1E. Tal difratograma mostra que os picos

de difração de α -GeP foram mantidos, indicando que o material não sofreu decomposição durante o tratamento hidrotérmico e, adicionalmente, revela um intenso aumento da intensidade dos picos, indicando tratar-se de um sólido de cristalinidade muito elevada. A amostra de α -GeP obtida por este procedimento é, ao nosso conhecimento, a mais cristalina já sintetizada. A implementação, nesta invenção, de tratamento hidrotérmico em temperatura de 100 °C constitui-se na etapa diferencial que permitiu que a alta cristalinidade da amostra fosse alcançada em lugar da sua decomposição.

Na Tabela 1 estão apresentadas as razões molares P:Ge obtidas para as amostras de α -GeP através de análise por fluorescência de raios X em aparelho Shimadzu EDX-700 usando-se GeO_2 e KHP_4 como padrões. Observa-se para a amostra obtida após refluxo de 14 horas a presença de uma maior quantidade relativa de Ge em relação às demais, fato este esperado em virtude da presença de grande quantidade de GeO_2 não consumido nesta etapa da síntese. Em contrapartida, após tratamento térmico de 100 horas, bem como após o tratamento hidrotérmico, a razão P:Ge observada (2:1) é exatamente a esperada para o α -GeP puro.

Tabela 1: Razões molares P:Ge obtidas para as amostras de α -GeP.

Processo/Etapa	Razão molar P:Ge
Refluxo de 14 horas	1,3
Refluxo de 25 horas	2,1
Refluxo de 25 horas + 100 horas	2,0
Refluxo de 25 horas + 100 horas e tratamento hidrotérmico de 720 horas	2,0

As curvas t.g. mostradas na Figura 2 [a Figura 2 apresenta as curvas t.g. das amostras obtidas após (A) refluxo de 14 horas; (B) refluxo de 25 horas; (C) refluxos consecutivos de 25 e 100 horas e; (D) refluxos consecutivos de 25 e 100 horas e tratamento hidrotérmico de 720 horas] revelam uma progressiva definição dos eventos térmicos, que passam a ser observados em faixas mais estreitas de temperatura, à medida que as etapas de preparação são realizadas. Tais eventos, que entre as faixas de temperatura 200 e 250 °C e 400 e 600 °C apresentam a melhor definição na curva D, referente à amostra altamente cristalina, indicando mais uma vez sua elevada organização estrutural. Ambas as perdas de massa são

referentes à eliminação de moléculas de água do sólido. O primeiro evento é atribuído à eliminação de um mol de água de hidratação, obtendo-se a fase desidratada e, o último, à perda de um mol de água estrutural, resultando na formação do pirofosfato de germânio. A partir destes resultados, juntamente com as razões molares P:Ge obtidas através de fluorescência de raios X (Tabela 1), podemos concluir que a amostra isolada após refluxo de 100 horas bem como a resultante do tratamento hidrotérmico apresentam fórmula mínima $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A elevada cristalinidade da amostra isolada ao final do processo de múltiplas etapas proposto nesta invenção é ainda caracterizada pela sua micrografia eletrônica de varredura (amostras recobertas com ouro em porta-amostra de Cu-Zn foram observadas em microscópio MEV JEOL JSM T-300) obtida a partir de região representativa da amostra. A micrografia registrada para esta amostra, juntamente com aquelas referentes as amostras obtidas após 14 e 25 horas de refluxo e para a amostra submetida a novo refluxo de 100 horas, estão agrupadas na Figura 3 [a Figura 3 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das amostras obtidas após (A) refluxo de 14 horas; (B) refluxo de 25 horas; (C) refluxos consecutivos de 25 e 100 horas e; (D) refluxos consecutivos de 25 e 100 horas e tratamento hidrotérmico de 720 horas]. Nesta Figura observa-se claramente o efeito de cada uma das etapas sobre a evolução estrutural do sólido. A amostra final, de alta cristalinidade, revela a formação de cristalitos pseudo-hexagonais com distribuição de tamanho entre 1 e 5 μm , não observados nas demais micrografias e, portanto, evidenciando o enorme aumento de cristalinidade ocasionado pelo tratamento hidrotérmico de 720 horas, corroborando as informações obtidas pela técnica de difratometria de raios X.

Diante do exposto, a presente invenção permite afirmar que foi elaborado um novo processo de síntese em múltiplas etapas que possibilita a obtenção de α -hidrogenofosfato de germânio altamente cristalino e com pureza de fase mediante uso de reagentes comuns, contornando-se ainda, problemas relacionados à estabilidade química deste material frente a meios aquosos e as severas condições hidrotérmicas de tratamento.

REIVINDICAÇÕES

1. **"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE"**, caracterizado por: obter α -hidrogenofosfato de germânio (α -GeP) de elevada cristalinidade, reagindo-se
5 óxido de germânio (IV) e grande excesso de ácido fosfórico com concentração não inferior a 12 mol dm^{-3} .

2. **"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE"**, caracterizado por: utilizar na
10 síntese descrita na reivindicação 1 uma sucessão de três etapas consecutivas de processamento visando a total conversão do GeO_2 ao α -GeP e também um progressivo aumento da cristalinidade do produto, as quais envolvem: i) refluxo inicial da mistura de precursores; ii) novo refluxo em H_3PO_4 do material isolado na primeira etapa para garantir a pureza de fase do α -GeP e; iii) tratamento hidrotérmico em H_3PO_4 visando-se o aumento da cristalinidade do
15 material.

3. **"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE"**, caracterizado por: refluxar os
20 materiais de partida descritos na reivindicação 1 à temperaturas não inferiores a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e não superiores a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por período não superior a 100 horas visando-se converter o óxido de germânio IV ao α -GeP.

4. **"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE"**, caracterizado por: realizar nova
25 etapa de refluxo sobre o material isolado após etapa descrita na reivindicação 3 em H_3PO_4 com concentração não inferior a 12 mol dm^{-3} por período não superior a 100 horas.

5. **"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE"**, caracterizado por: tratar
30 hidrotermicamente o sólido isolado após refluxo descrito na reivindicação 4 em temperaturas não inferiores a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e não superiores a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ por períodos superiores a 100 horas.

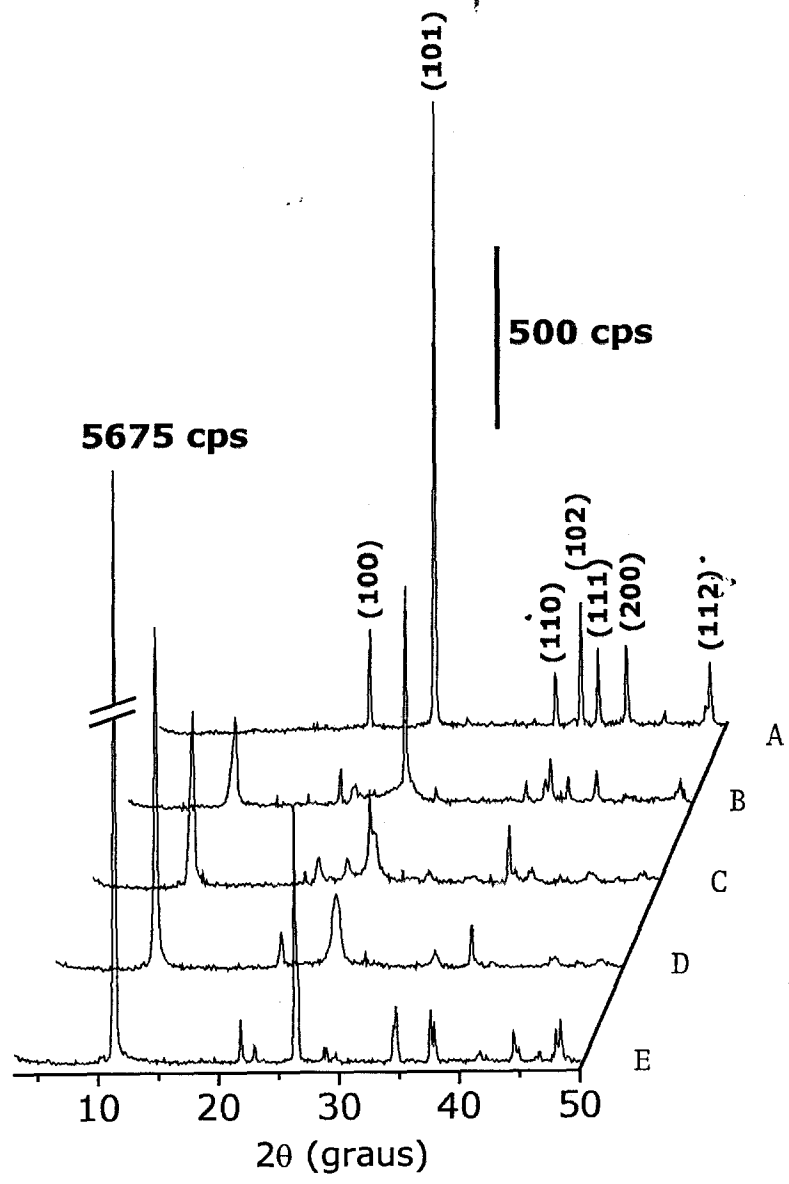


Figura 1

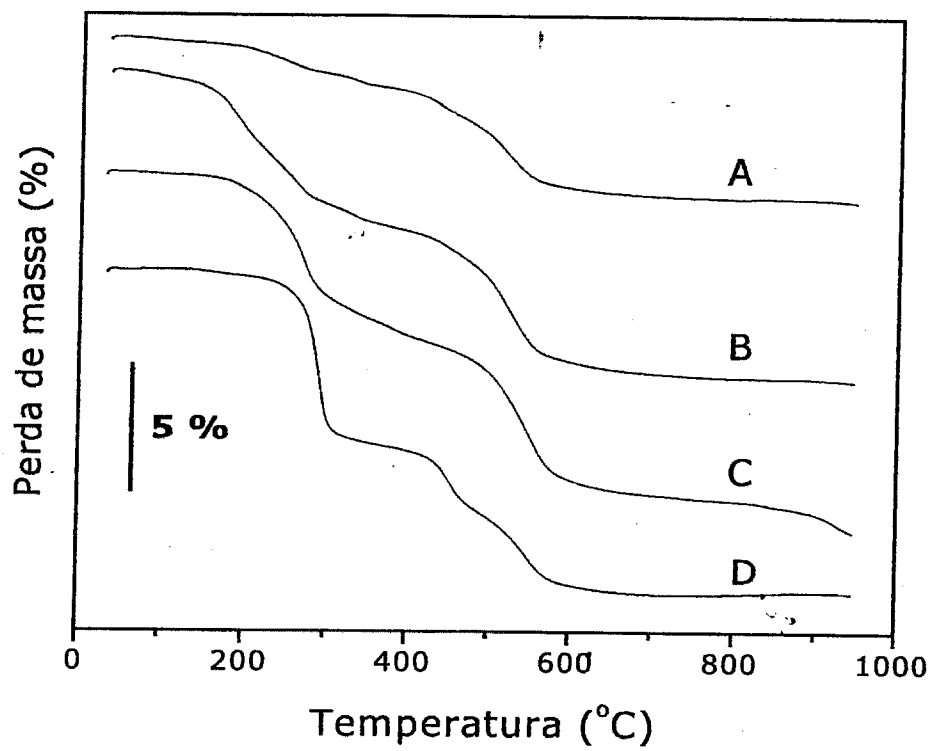


Figura 2

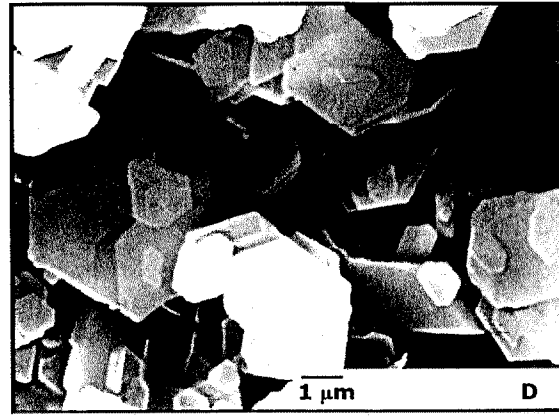
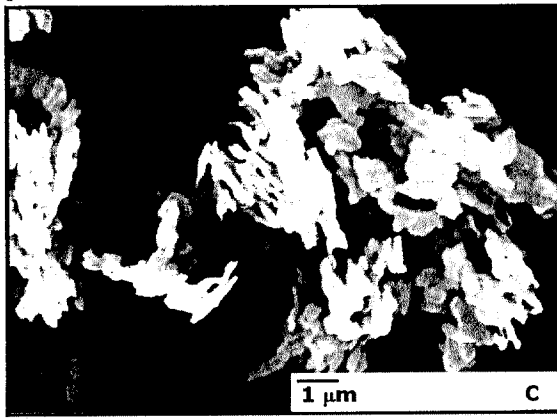
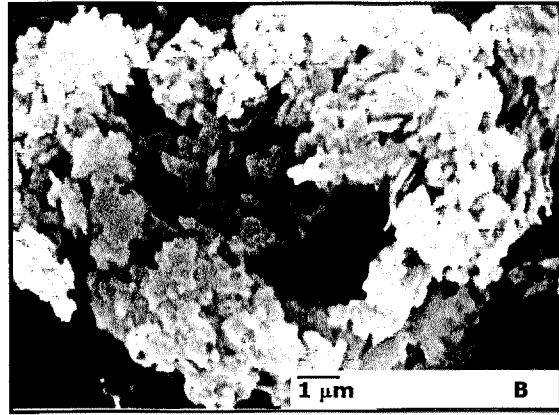
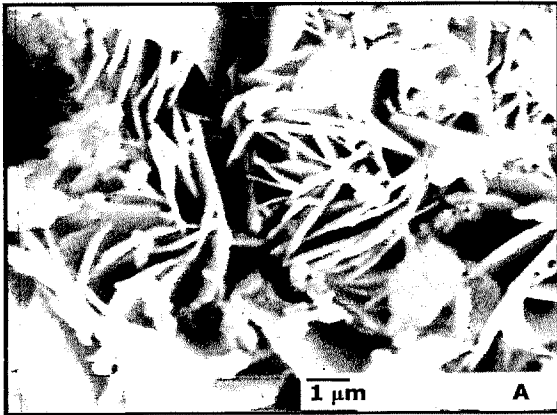


Figura 3

RESUMO**"PRODUÇÃO DE α -HIDROGENOFOSFATO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA E ALTA CRISTALINIDADE"**

5 A presente invenção se refere a um novo processo constituído de múltiplas etapas para síntese de α -hidrogenofosfato de germânio (α -GeP) de elevada pureza e cristalinidade através da reação entre GeO_2 com H_3PO_4 . O presente processo consiste de etapas de refluxo e tratamento hidrotérmico sucessivos visando-se a uma progressiva organização estrutural do α -GeP.

10 O GeO_2 e H_3PO_4 foram refluxados a 100°C por um período de 25 horas. Acompanhou-se o processo retirando-se amostras do sólido do meio reacional após 14 horas e ao seu término, identificando-se as fases cristalinas através de difratometria de raios X. Após 25 horas de refluxo, o GeO_2 não é totalmente convertido ao α -GeP. O sólido é submetido então a um novo refluxo de 100 horas em H_3PO_4 visando-se ao consumo total do óxido e aumento de cristalinidade do α -GeP formado. Após 100 horas de refluxo o sólido isolado é transferido a uma ampola com H_3PO_4 , sendo então mantido em condições hidrotérmicas a 100°C por 720 horas para aumento de cristalinidade. Temperaturas superiores não foram usadas devido à baixa estabilidade térmica do α -GeP. Tal processo leva ao mais alto grau de cristalinidade alcançado para o α -GeP.

15

20