



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

(11) PI 0509859-9 B1



(22) Data do Depósito: 13/04/2005

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: MÉTODO PARA CONTROLAR UMA LOCALIZAÇÃO DE UM METAL DENTRO DE UM COLÓIDE DE SÍLICA CONTENDO METAL

(51) Int.Cl.: B01F 3/12; C01F 17/00; C01B 33/20.

(30) Prioridade Unionista: 19/04/2004 US 10/827,214.

(73) Titular(es): NALCO COMPANY.

(72) Inventor(es): BRIAN T. HOLLAND; FRANCOIS BATLLO; CARMEN Y. ORTIZ; DENNIS L. MACDONALD.

(86) Pedido PCT: PCT US2005012371 de 13/04/2005

(87) Publicação PCT: WO 2005/104683 de 10/11/2005

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/10/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO COLOIDAL, MÉTODOS PARA FORMAR UMA COMPOSIÇÃO COLOIDAL, E UMA COMPOSIÇÃO DE SILICATO COLOIDAL, MÉTODO PARA CONTROLAR UMA LOCALIZAÇÃO DE UM METAL DENTRO DE UM COLÓIDE DE SÍLICA CONTENDO METAL, E, MATERIAL PARA USO EM UMA APLICAÇÃO INDUSTRIAL São fornecidas composições coloidais e métodos de preparar as mesmas. As composições coloidais incluem um silicato e um metal nele disperso. As composições coloidais podem ainda incluir um estabilizador, tal como uma amina quaternária, para intensificar a dispersão da carga de metal dentro do silicato. As composições coloidais podem ser produzidas de tal modo que o metal seja disperso dentro do silicato de uma maneira controlada.

“MÉTODO PARA CONTROLAR UMA LOCALIZAÇÃO DE UM METAL DENTRO DE UM COLÓIDE DE SÍLICA CONTENDO METAL”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção diz respeito em geral a composições coloidais e métodos de sua produção. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a sílicas coloidais, tais como as sílicas que têm um metal nelas disperso através de uma ampla faixa de conteúdo de metal e que possa ser disperso de uma maneira controlada.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] A preparação e uso de materiais coloidais, tais como a sílica coloidal, são geralmente conhecidos. Por exemplo, a sílica coloidal com uma superfície revestida de metal é geralmente conhecida e usada. Tipicamente, o colóide da sílica é primeiramente sintetizado. O colóide é então revestido com um óxido de metal. Durante este procedimento, superfícies tanto negativas quanto positivamente carregadas são obtidas, dependendo das propriedades do material de partida metálico e do método de revestimento usado. Os colóides de sílica contendo metal são úteis em uma multiplicidade de aplicações, tal como agentes químicos de polimento mecânico na indústria eletrônica, especialmente em aplicações de revestimento, e como materiais de suporte em processos catalíticos. Apesar desta versatilidade, os colóides de sílica do tipo convencional apresentam várias desvantagens.

[0003] Como o metal é tipicamente introduzido na superfície da partícula de sílica coloidal, a quantidade e tipo do componente de metal a serem adicionados à partícula de sílica são efetivamente limitados à área superficial e à morfologia da superfície da partícula. Além disso, os sóis (soluções coloidais) de sílica de tratamento superficial convencional são instáveis em pH neutro, isto é, pH 6 a 8. Como é evidente com os colóides de aluminossilicato, por exemplo, as espécies de alumínio não ligadas ou fracamente ligadas à superfície da partícula coloidal tipicamente se hidrolisam

sob condições de PH neutro. Isto pode resultar ou em precipitação ou em coagulação do material de revestimento da partícula. Isto é particularmente problemático para a indústria eletrônica já que a demanda continua a surgir quanto a pastas de polimento mecânico químico que sejam estáveis em pH neutro.

[0004] Uma necessidade,, portanto existe de composições coloidais aprimoradas, tais como os colóides à base de sílica, que têm maiores cargas de metal que possuem estabilidade melhorada através de uma maior faixa de pH e/ou outras características adequadas. Uma necessidade correspondentemente existe de um método eficiente e barato de produzir tais composições.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0005] A presente invenção diz respeito em geral a composições coloidais e métodos de sua produção. Em particular, a presente invenção diz respeito a composições coloidais que incluam um silicato com um metal disperso dentro do silicato e em cargas variáveis de metal que podem variar a partir de tão elevado quanto 35% em peso com base na sílica. As composições coloidais podem ainda incluir um estabilizador, tal como um composto quaternário, que pode facilitar a dispersão e a carga do metal dentro do silicato.

[0006] A este respeito, a presente invenção provê uma nova e única alternativa para colóides de sílica de tratamento superficial convencional. As composições coloidais da presente invenção podem ser produzidas de qualquer maneira adequada. Preferivelmente, as composições coloidais são, em geral, sintetizadas em conformidade com dois procedimentos como ainda detalhado abaixo de acordo com as várias formas de realização da presente invenção.

[0007] De acordo com o primeiro procedimento de síntese, um método de produzir um colóide de sílica inclui o fornecimento de uma

solução alcalina tendo um componente de estabilização, adicionando-se uma solução de ácido silícico à solução alcalina, e formando-se um colóide das partículas de sílica em que o componente de estabilização é disperso na totalidade de cada partícula. Além disso, um componente de metal catiônico pode ser adicionado à solução alcalina contendo o estabilizador em uma forma de realização. A adição da solução de ácido silícico à solução alcalina forma assim um colóide das partículas de sílica tendo tanto o componente de estabilização quanto o componente de metal dispersos dentro de uma ou mais das partículas de silicato, tal como de uma maneira homogênea.

[0008] Em uma forma de realização, o estabilizador é um composto quaternário, de preferência uma amina quaternária, tal como um hidróxido de amônio quaternário e outros. O estabilizador desempenha várias funções na síntese da sílica coloidal. Por exemplo, o estabilizador provê o componente OH^- à solução alcalina, o qual catalisa a reação entre o ácido silícico e o componente de metal para formar o colóide. O estabilizador também possibilita mais do componente de metal para ligar-se ou quimicamente combinar-se com o componente de sílica durante a formação do colóide. O colóide de sílica resultante demonstra a capacidade de carregar quantidades aumentadas de metal. O colóide pode ter um conteúdo de metal de cerca de 0,0001 % em peso a cerca de 35% em peso, com base na sílica. As partículas coloidais são amorfas e esféricas quanto à forma. Além disso, a composição coloidal pode ser ainda processada para produzir uma estrutura cristalina como descrito em maiores detalhes abaixo. O diâmetro das partículas coloidais situa-se na faixa de cerca de 2 nm a cerca de 1000 nm de acordo com uma forma de realização.

[0009] Em conformidade com o segundo procedimento de síntese, um método de preparar um colóide de sílica contendo metal é propiciado, em que uma solução de ácido silícico é reagida com um componente de metal catiônico para formar uma solução de silicato de metal. A solução de silicato

de metal é subsequente adicionada a uma solução alcalina para formar um colóide das partículas de silicato de metal. A reação da solução de ácido silícico com o componente de metal forma um monômero de silicato de metal que é subsequente polimerizado quando a solução de silicato de metal é adicionada à solução alcalina. A polimerização forma uma microestrutura ou esqueleto homogêneo em treliça de silicato de metal completamente em toda a fase sólida do colóide.

[00010] A polimerização do silicato de metal e a utilização de um componente de metal catiônico polivalente na formação do colóide produz colóides de silicato de metal tendo um conteúdo de metal na faixa de cerca de 0,0001 % a tão elevado quanto 2 % em peso de sílica de acordo com uma forma de realização. A estrutura em treliça do silicato de metal na totalidade da fase sólida também melhora a estabilidade do colóide. O colóide de silicato de metal da presente invenção permanece solúvel na totalidade da faixa de pH, isto é, de pH 1 a 14. A fase sólida do colóide de silicato de metal da presente invenção é substancialmente amorfa tendo uma conformação de partículas geralmente esférica e tamanho na faixa de cerca de 2 nm a cerca de 1000 nm, de acordo com uma forma de realização.

[00011] Com o segundo procedimento de síntese, a localização de um componente de metal dentro do colóide de sílica contendo metal pode ser eficazmente controlada. A solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico pode ser seletivamente adicionada à solução alcalina para formar um colóide de partículas de sílica contendo metal que se ache disperso dentro de uma ou mais das partículas. A sequência e duração em que a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico são adicionadas, efetivamente controla a localização do metal dentro da fase sólida do colóide. Por exemplo, a solução de silicato de metal pode ser adicionada à solução alcalina antes que a solução de ácido silícico forme um colóide das partículas de sílica tendo metal disperso dentro de uma camada de núcleo interna de cada partícula.

Alternativamente, a solução de ácido silícico pode ser adicionada à solução alcalina antes da solução de silicato de metal, para formar um colóide de partículas de sílica tendo um núcleo de sílica e metal disperso dentro de uma camada externa ou exterior de cada partícula. Além disso, a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico podem ser adicionadas à solução alcalina de uma maneira alternada para formar um colóide de partículas de sílica tendo várias camadas, em que as camadas se alternam entre camadas contendo metal e camadas contendo sílica apenas de uma maneira de repetição ou sucessiva.

[00012] Para esta finalidade, em uma forma de realização, a presente invenção fornece uma composição coloidal. A composição coloidal inclui um silicato dopado com um metal, e um estabilizador disperso dentro do silicato.

[00013] Em uma forma de realização, o silicato dopado com metal inclui cerca de 35% em peso ou menos de metal à base de sílica.

[00014] Em uma forma de realização, o estabilizador inclui um composto quaternário.

[00015] Em uma forma de realização, o composto quaternário é amina quaternária.

[00016] Em uma forma de realização, uma quantidade do estabilizador se correlaciona com uma quantidade do metal.

[00017] Em outra forma de realização, a presente invenção fornece uma composição de silicato coloidal dopada com um metal. A composição de silicato coloidal inclui uma ou mais partículas em que o metal é disperso dentro de uma ou mais das partículas de silicato.

[00018] Em uma forma de realização, o metal é disperso de uma maneira controlada.

[00019] Em uma forma de realização, uma ou mais das partículas de silicato inclui uma estrutura em camadas.

[00020] Em uma forma de realização, o metal é controlavelmente

disperso dentro de uma ou mais camadas de partículas da estrutura em camadas.

[00021] Em uma forma de realização, o metal inclui um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição de 1ª fileira, um metal de transição de 2ª fileira, um lantanídeo, e combinações destes.

[00022] Em uma forma de realização, o metal é de cerca de 2 % em peso ou menos, com base na sílica.

[00023] Em ainda outra forma de realização, a presente invenção fornece um método para formar uma composição coloidal. O método inclui preparar uma solução residual incluindo um estabilizador; preparar uma solução de ácido silícico; e misturar e ainda processar a solução residual e a solução de ácido silícico para formar a composição coloidal.

[00024] Em uma forma de realização, um metal é adicionado à solução residual.

[00025] Em uma forma de realização, a composição coloidal inclui o estabilizador e um silicato dopado com o metal, de tal modo que o estabilizador e o metal sejam dispersos dentro de uma ou mais partículas do silicato.

[00026] Em uma forma de realização, o metal inclui cerca de 35% em peso ou menos com base na sílica.

[00027] Em uma forma de realização, a composição coloidal é ainda processada para formar uma estrutura cristalina.

[00028] Em uma forma de realização, a composição coloidal é ainda processada por aquecimento.

[00029] Em uma forma de realização, um metal é adicionado à solução residual antes da cristalização.

[00030] Em uma forma de realização, a composição coloidal inclui um zeólito.

[00031] Em uma forma de realização, o estabilizador inclui uma amina

quaternária.

[00032] Em ainda outra forma de realização, a presente invenção provê um método para formar uma composição de silicato coloidal. O método inclui preparar uma solução de ácido silícico, uma solução de silicato de metal e uma solução alcalina; misturar e ainda processar a solução de ácido silícico e a solução de silicato de metal com a solução alcalino; e formar uma ou mais partículas de silicato dopadas com um metal, em que o metal é disperso dentro de uma ou mais das partículas de silicato.

[00033] Em uma forma de realização, o metal é disperso de uma maneira controlada.

[00034] Em uma forma de realização, a sílica dopada com metal inclui cerca de 2 % em peso ou menos, do metal com base em sílica.

[00035] Em uma forma de realização, o metal inclui um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição de 1^a fileira, um metal de transição de 2^a fileira, um lantanídeo, e combinações destes.

[00036] Em uma outra forma de realização, é fornecido um método para controlar uma localização de um metal dentro de um colóide de sílica contendo metal. O método inclui preparar uma solução de ácido silícico, uma solução de silicato de metal e uma solução alcalina; e seletivamente adicionar a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico à solução alcalina para formar um colóide de partículas de sílica contendo o metal.

[00037] Em uma forma de realização, o método ainda compreende adicionar a solução de silicato de metal antes da solução de ácido silícico e formar o colóide de partículas de sílica tendo o metal disperso dentro de uma camada interna de uma ou mais das partículas de sílica.

[00038] Em uma forma de realização, o método ainda compreende adicionar a solução de ácido silícico antes da solução de silicato de metal e formar o colóide das partículas de sílica tendo o metal disperso dentro de uma camada externa de uma ou mais partículas de sílica.

[00039] Em uma forma de realização, o método ainda compreende adicionar a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico de uma maneira alternada e formar o colóide das partículas de sílica tendo uma camada contendo metal e uma camada contendo não metal.

[00040] Em uma forma de realização, as partículas de sílica incluem uma estrutura em camadas que tem a camada contendo não metal disposta sobre a camada contendo metal de uma maneira de repetição.

[00041] Aspectos e vantagens adicionais da presente invenção acham-se descritas e serão evidentes na seguinte Descrição Detalhada das Formas de realização Presentemente Preferidas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PRESENTEMENTE PREFERIDAS

[00042] A presente invenção diz respeito em geral a composições coloidais e métodos de seu preparo. Como aqui usado, o termo “colóide” e outros termos semelhantes, incluindo “coloidal”, “sol” e outros, refere-se a um sistema de duas fases tendo uma fase dispersa e uma fase contínua. Os colóides da presente invenção têm uma fase sólida dispersa ou em suspensão em uma fase líquida substancialmente contínua, tipicamente uma solução aquosa. Assim, o termo “colóide” encerra ambas as fases, enquanto “partículas coloidais” ou “partículas” referem-se às fases dispersa ou sólida.

[00043] Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a composições coloidais que incluem um silicato e que podem ser produzidas de uma maneira fácil e barata, como descrito abaixo em maiores detalhes. Em geral, a presente invenção provê dois tipos de procedimentos de síntese. Em um procedimento de síntese, a presente invenção utiliza uma solução residual que inclui um estabilizador, tal como um composto quaternário. O estabilizador pode intensificar a síntese coloidal de várias maneiras, tal como pela estabilização e melhor permitir que um metal seja disperso dentro do silicato da composição coloidal. Acredita-se que o estabilizador possa

também intensificar a capacidade do silicato de ter carga mais elevada de metal, tal como cerca de 35% em peso ou menos, com base em sílica. Em outro procedimento de síntese, o ácido silícico e uma solução de silicato de metal são seletivamente adicionados a uma solução alcalina, dessa forma produzindo um colóide que inclui um silicato com um metal nele disperso de uma maneira controlada. A presente invenção é agora descrita abaixo em maiores detalhes que incluem exemplos específicos que são ilustrativos das composições, e métodos da presente invenção de acordo com várias formas de realização, sem limitação.

[00044] Em uma forma de realização da presente invenção, um método de preparar uma composição coloidal provê a adição de uma solução de ácido silícico a um vaso de reação que inclua uma solução residual tendo uma solução aquosa contendo um componente de metal e um componente de estabilização para formar um colóide de partículas de sílica. Em uma forma de realização, o estabilizador é uma amina ou composto quaternário. Exemplos não limitativos de aminas adequadas para uso como o estabilizador incluem a dipropilamina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, diisobutilamina, isopropilamina, diisopropilamina, dimetilamina, ácido etilenodiaminatetraacético, piridina, e outros, e combinações destes. Preferivelmente, o componente de estabilização é uma amina quaternária que forma uma solução alcalina quando dispersa em água, tal como hidróxido de amônio quaternário. Além disso, é ainda preferível que a amina quaternária inclua um íon de amônio tetralquílico em que cada grupo alquila tem um comprimento de cadeia de carbono de 1 a 10, os grupos alquila sendo os mesmos ou diferentes. Exemplos não limitativos de aminas quaternárias adequadas para uso como o estabilizador incluem o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), o hidróxido de tetrabutilamônio

(TBAOH), o hidróxido de tetraexilamônio, o hidróxido de tetraoctilamônio, o hidróxido de tributilmetilamônio, hidróxido de trietilmetilamônio, hidróxido de trimetilfenilamônio, hidróxido de metiltripropilamônio, hidróxido de dodeciltrimetilamônio, hidróxido de hexadeciltrimetilamônio, hidróxido de dimetildodeciletilamônio, hidróxido de dietildimetilamônio, e outros, e combinações destes. Igualmente, as formas de brometo e cloreto dos sais de amônio acima mencionados podem ser usadas pela passagem através de uma coluna de troca de hidróxido (ânion) para produzir os materiais de hidróxido de alquilamônio.

[00045] O metal pode incluir qualquer material adequado e ser derivado de qualquer material adequado, incluindo sais de metais que sejam solúveis ou substancialmente solúveis em uma solução aquosa. Em uma forma de realização, o metal inclui um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição de 1ª fileira, um metal de transição de 2ª fileira, um lantanídeo, e combinações destes. Componentes de metal preferidos incluem o alumínio, o cério, o titânio, o estanho, zircônio, zinco, cobre, níquel, molibdênio, ferro, rênio, vanádio, boro, e outros, e qualquer combinação destes.

[00046] A solução de ácido silícico pode ser preparada pela passagem de uma solução de silicato de sódio através de um leito de resina de troca de cátion de H^+ . A solução de ácido silícico deionizada resultante tende a ser bastante reativa e é tipicamente mantida fria para retardar a polimerização. Após a adição da solução de ácido silícico à solução alcalina no resíduo, o OH^- desassociado do estabilizador catalisa uma reação de polimerização entre o componente de metal catiônico e um componente de silicato do ácido silícico para formar o colóide das partículas de sílica. A reação por esse meio produz uma fase sólida composta do componente de metal, do estabilizador e da sílica em que o metal e o estabilizador são dispersos dentro das partículas de sílica. A utilização do componente estabilizador remove a necessidade de

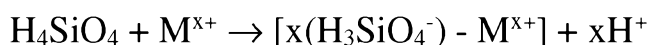
se fornecer um resíduo contendo catalisadores alcalinos, tais como NaOH, KOH, NH_4OH , e outros, e combinações destes. Deve ser observado que qualquer tipo de solução de ácido silícico pode ser utilizada.

[00047] Além da formação de partículas catalisadoras, o estabilizador serve como um agente de solubilização para o componente de metal. Sem que se pretenda estar ligados a qualquer teoria particular, acredita-se que o cátion de amina quaternária interaja com o ânion de óxido de metal no resíduo (MO_4^{x-} em que M é o cátion de metal) finalmente estabilizando o metal. Acredita-se que a amina quaternária mantenha o ânion de óxido de metal em um estado de coordenação quádruplo ou orientação tetraédrica de modo que as relações de silício para metal de quatro possam ser obtidas. A estabilização do componente de metal desta maneira produz um número maior de articulações de silício-metal possibilitando que a fase sólida do colóide carregue uma quantidade aumentada de metal, em comparação com os colóides tratados superficialmente, por exemplo.

[00048] Em uma forma de realização, o colóide de sílica resultante é capaz de suportar de cerca de 0,0001 % em peso a cerca de 35% em peso de metal com base na sílica. A fase sólida de sílica estabilizada com metal também demonstra estabilidade aumentada e permanece estável em uma faixa de pH de cerca de 1 a cerca de 14. O técnico habilitado observará que “estável” significa que a fase sólida do colóide está presente, dispersa através do meio e estável na totalidade desta faixa inteira de pH sem efetivamente nenhum precipitado. A fase sólida em uma forma de realização é amorfa e tem várias partículas que são geralmente esféricas na forma. As partículas coloidais têm um diâmetro na faixa de cerca de 2 nanômetros (nm) a cerca de 1000 nm, correspondente a uma forma de realização.

[00049] Em outra forma de realização da presente invenção, o ácido silícico é utilizado para incorporar ou dispersar um componente de metal no esqueleto da sílica coloidal (isto é, dopar). O método inclui preparar um

resíduo. O resíduo inclui uma solução aquosa que pelo menos inclua uma amina quaternária como definido neste relatório, ou um agente alcalino. Os agentes alcalinos adequados incluem, por exemplo, NaOH, KOH, NH₄OH, e outros, e combinações destes. A solução de ácido silícico (podendo ser preparada como anteriormente examinado ou de outra maneira adequada) é reagida com um componente de metal catiônico para formar uma solução de silicato de metal, representada quimicamente abaixo:



[00050] A solução de silicato de metal e subseqüentemente adicionada ao resíduo para formar o colóide. Durante a formação das partículas, o OH⁻ presente no resíduo catalisa a copolimerização do componente de metal catiônico e do silicato (SiO₄⁻) do ácido silícico. Isto produz um colóide com o metal disperso dentro do silicato (isto é, incorporado no esqueleto da partícula como examinado acima), tal como tendo uma distribuição homogênea do componente de metal completamente na fase sólida inteira do colóide. Sem que se pretenda estar ligados a qualquer teoria particular, acredita-se que a dispersão e a carga do metal sejam obtidas quando a copolimerização forme uma treliça de silicato de metal na totalidade da microestrutura da fase sólida. Exemplos não limitativos de metais adequados que podem ser usados como componente de metal catiônico incluem o alumínio, cério, titânio, estanho, zircônio, zinco, cobre, níquel, molibdênio, ferro, rênio, vanádio, boro, metais de transição de 1^a e 2^a fileiras, lantanídeos, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, e outros, e qualquer combinação destes. Como anteriormente examinado, o componente de metal pode ser derivado de qualquer fonte de metal adequada, incluindo, por exemplo, qualquer sal de metal adequado que seja solúvel ou substancialmente solúvel em uma solução aquosa.

[00051] Em conformidade com este procedimento de síntese concorde com uma forma de realização, os colóides de silicato de metal da presente invenção podem ter um conteúdo de metal de cerca de 0,0001 % a cerca de 2

% em peso com base na sílica. Os colóides de silicato de metal da presente invenção são amorfos e geralmente esféricos na forma, em que as partículas têm um diâmetro efetivo ou tamanho de partícula de cerca de 2 nm a cerca de 1000 nm, em uma forma de realização. Os colóides de silicato de metal são estáveis em uma faixa de pH de cerca de 1 a cerca de 14, não apresentando efetivamente nenhuma precipitação nesta faixa. O técnico habilitado observará que o tamanho das partículas coloidais pode ser ajustado pela variação do tempo de adição da solução de silicato de metal ao resíduo.

[00052] Como anteriormente examinado, o procedimento de síntese acima descrito pode ser utilizado para efetivamente controlar a localização do método e a sua carga dentro das partículas coloidais. Em uma forma de realização, a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico são seletivamente adicionadas ao resíduo para controlar a posição do metal dentro da fase sólida do colóide, como desejável. Tanto a solução de ácido silícico quanto a solução de silicato de metal podem ser adicionadas ao resíduo para iniciar a formação das partículas ou para produzir ou de outra forma aumentar o tamanho de uma partícula de sílica pura inicialmente adicionada ao resíduo. Por exemplo, a solução de silicato de metal é adicionada ao resíduo antes da solução de ácido silícico em uma forma de realização. Esta sequência de adição produz um colóide de sílica contendo metal, em que o metal é disperso em um núcleo ou camada interna da partícula coloidal. A adição subsequente do ácido silícico pode ser usada para cobrir a porção interna da partícula contendo metal, com uma camada contendo em cima sílica sem o metal.

[00053] Alternativamente, a solução de ácido silícico pode ser adicionada ao resíduo antes da adição da solução de silicato de metal, em uma forma de realização. Esta sequência de adição produz partículas coloidais tendo um núcleo ou interior composto de sílica. A solução de silicato de metal pode, então, ser adicionada para revestir a partícula de sílica para produzir uma partícula contendo metal sobre uma superfície externa ou camada externa

da partícula em que o metal seja disperso dentro desta camada de partículas. O técnico habilitado observará a miríade de possibilidades disponíveis para a composição da fase sólida de colóides. A adição apenas da solução de silicato de metal ao resíduo pode produzir um colóide tendo uma dispersão ou distribuição de metal dentro de uma ou mais das partículas coloidais conforme anteriormente examinado. A adição da solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico de uma maneira alternada ou uma sequência tal como silicato de metal - ácido silícico - silicato de metal - ácido silícico, pode produzir uma partícula coloidal tendo várias camadas em que as camadas contendo metal são separadas por camadas contendo sílica e sem um metal, em uma forma de realização. Observar-se-á que a duração da adição ácido silícico e/ou silicato de metal pode ser variada quando desejável, para variar a largura ou a espessura de cada camada de partícula no colóide. As múltiplas partículas colóides em camadas da presente invenção são geralmente esféricas na forma e têm um tamanho de partícula efetivo de cerca de 1 nm a cerca de 1000 nm de acordo com uma forma de realização.

[00054] Deve-se observar que as composições coloidais e os métodos de produzir as mesmas podem ser modificados por qualquer maneira adequada. Por exemplo, as composições coloidais, como descritas acima, podem ser ainda processadas para formar uma estrutura cristalina, tal como um silicato cristalino, um metalossilicato cristalino incluindo um zeólito, e outros, e combinações destes. Em uma forma de realização, o tratamento hidrotérmico continuado em temperaturas adequadas e através de um período de tempo adequado, pode produzir um silicato mais cristalino, incluindo os metalossilicatos, tais como zeólitos, das composições coloidais acima descritas em que a composição coloidal inclui silicato e um estabilizador com ou sem um metal disperso dentro do silicato, exemplos específicos dos quais sendo fornecidos abaixo em maiores detalhes.

[00055] De acordo com uma forma de realização, se o resíduo no

segundo procedimento de síntese for substituído por um cátion orgânico, tal como aqueles usados no procedimento de síntese um (por exemplo, um estabilizador que inclua hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) e/ou outros), o tratamento hidrotérmico continuado após o ácido silícico ou a solução contendo metal/ácido silícico tenham sido adicionados, pode resultar na formação de um silicato ou metalossilicato mais cristalinos incluindo um zeólito.

[00056] A sílica coloidal dopada é útil em numerosas aplicações industriais, incluindo, por exemplo, as indústrias de aplicações dentárias, separação de proteínas, peneiras moleculares, membranas nanoporosas, guias de ondas, cristais fotônicos, aplicações refratárias, clarificação de vinho e suco, planarização mecânica química de componentes semicondutores e unidade de disco, suportes catalisadores, auxiliares de retenção e de drenagem na fabricação de papel, cargas, revestimentos superficiais, materiais cerâmicos, aglutinantes de fundição de revestimentos, agentes de alisamento, materiais de sustentação, formulações cosméticas e abrasivos de polimento no vidro, ópticas e eletrônicas e de semicondutores. A forma da sílica usada em uma aplicação particular depende, em grande parte, do tamanho das partículas de sílica e das características de porosidade. A sílica coloidal dopada tendo as características desejadas é facilmente preparada de acordo com o método desta invenção.

[00057] Em uma forma de realização, esta invenção é um material para uso em uma aplicação industrial compreendendo a composição coloidal descrita neste relatório.

[00058] Em uma forma de realização, a aplicação industrial é selecionada do grupo consistindo em suportes catalisadores, auxiliares de retenção e drenagem na fabricação de papel, cargas, agentes de alisamento, materiais de sustentação e abrasivos de polimento.

[00059] A presente invenção será ainda entendida com referência aos seguintes exemplos ilustrativos, de acordo com as várias formas de realização, sem limitação.

Procedimento de síntese um:

[00060] Uma solução de hidróxido de tetrametilamônio a 5 % em peso (20 a 25 % em peso) foi adicionada a um reator de 12 galões (45,36 litros) junto com 10,23 % em peso de água deionizada (DI). Uma solução de cloridrato de alumínio a 0,70 % em peso (50 % em peso) foi adicionada a 19,82 % em peso de água DI. A solução de cloridrato de alumínio foi então adicionada ao reator na temperatura ambiente em uma velocidade de 200 ml/minuto. O reator foi aquecido a 100 °C. Depois, 64,25 % em peso de ácido silícico foram adicionados ao reator em uma velocidade ascendente de 100 a 200 ml/minuto durante 3,25 horas. Como mostrado abaixo, a Tabela 1 relaciona as características físicas do aluminossilicato coloidal produzido no reator de 12 galões (45,36 litros) após ter sido concentrado por ultrafiltração.

Tabela 1

Aluminossilicato Coloidal Concentrado [reator de 12 galões (45,36 litros)]	Resultados
% em peso de sólidos (gravidade específica)	25,30
% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (cinza)	24,72
% em peso de sólidos (removendo água) “inclui componente orgânico”	29,75
pH	11,02
Gravidade Específica	1,1671
Condutância (mhos)	7100
Tamanho de Partículas (nm), Titulação	5,00
% em peso de Al_2O_3 (BOS), ICP	3,93

Procedimento de síntese dois:

1. Preparação das soluções contendo alumínio

Solução monomérica contendo alumínio:

[00061] Uma solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,37 M foi preparada com um pH de 2,2 e foi usada tendo sido preparada como ainda descrito abaixo.

Solução polivalente contendo alumínio:

[00062] Uma segunda solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,50 M foi preparada. Esta solução foi passada através de uma coluna de troca de íons contendo uma resina de troca de ânions (Dowex 550A (OH^-)). 100 g da solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram passados através de 100 ml de resina. O pH da solução contendo alumínio foi de cerca de 3,4 após ter sido passado através da coluna. O cloridrato de alumínio também pode ser usado.

2. Preparação de ácido silícico:

[00063] 25,00 g de silicato de sódio foram adicionados a 57,37 g de água DI. A solução foi passada através de uma coluna contendo resina de troca de cátions (Dowex 650C (H^+)). Cerca de 40 ml de resina por 100 g de solução de silicato de sódio diluída foram usados para produzir uma solução de ácido silícico. À solução de ácido silícico, uma quantidade adequada de solução contendo alumínio para produzir a concentração desejada (ppm) de alumínio com base na sílica (BOS) foi adicionada como detalhado abaixo na Tabela 2.

3. Preparação dos colóides de metalossilicato

[00064] Exemplo 1: A solução de ácido silícico/solução de alumínio monomérico (2,93 g de 0,37 M solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 0,30 g de NaOH (50 % em peso) em 14,40 g de água DI durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 68,57 g de solução de ácido silícico/solução de alumínio foi adicionado.

[00065] Exemplo 2: A solução de ácido silícico/solução de alumínio polivalente (3,02 g de 0,50 M solução de troca de ânion $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 0,30 g de NaOH (50 % em peso) em 14,20 g de água DI durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 68,57 g

de solução de ácido silícico/solução de alumínio foi adicionado.

[00066] Exemplo 3: A solução de ácido silícico/solução de alumínio polivalente (3,02 g de 0,50 M solução de troca de ânion $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 0,30 g de NaOH (50 % em peso) em 14,20 g de Exemplo 2 durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 68,57 g de solução de ácido silícico/solução de alumínio foi adicionado.

[00067] Exemplo 4: A solução de ácido silícico/solução de alumínio (3,02 g de 0,50 M solução de troca de ânion $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 0,30 g de NaOH (50 % em peso) em 14,20 g de Exemplo 3 durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 68,57 g de solução de ácido silícico/solução de alumínio foi adicionado.

[00068] Exemplo 5: Síntese da Planta Piloto:

[00069] A solução de ácido silícico/solução de alumínio (0,67 g de uma 0,87 M solução de cloridrato de alumínio) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 0,11 g de NaOH (50 % em peso) em 3,82 g de 20 nm sol de sílica em 8,18 g de água DI durante um aumento de 4,75 horas. A reação foi aquecida em 93°C. Um total de 87,89 g de solução de ácido silícico/solução de alumínio foi adicionado. O produto final foi de troca de cátion para remover o excesso de sódio, filtrado em partículas grandes (LPC) e o pH ajustado para 6,4.

[00070] Exemplo 6: Colóides de sílica dopada com cério

[00071] Uma solução de 0,50 M $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ foi preparada mediante a adição de 46 g de $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ em 100 ml de água DI depois a adição de 1N HCl até que dissolvida. A solução foi depois completada em 200 ml com água DI.

[00072] Uma solução de ácido silícico foi preparada onde 200 g de (silicato de sódio) foram adicionados em 1000 g de água DI. A solução foi passada através de uma coluna contendo uma resina de troca de cátion (Dowex 650C (H^+)). Cerca de 40 ml de resina para 100 g de solução de

silicato de sódio diluída foram usados.

[00073] À solução de ácido silícico, uma quantidade da solução contendo cério foi adicionada para fornecer a concentração desejada (ppm) de cério com base em sílica (BOS) como ilustrado na Tabela 2.

[00074] A solução de ácido silícico/solução de cério (6,2 ml de 0,5 M solução de $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 5 g de KOH (45 % em peso) em 200 g de água DI durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 1200 g de solução de ácido silícico/solução de cério foi adicionado para produzir os colóides de sílica dopada com cério.

[00075] Exemplo 7: Colóides de sílica dopada com titânio

[00076] Uma solução contendo titânio foi preparada. Em particular, uma solução de 0,50 M TiCl_4 foi preparada por lentamente adicionar 100 ml de água DI em uma proveta contendo 9,4 g de TiCl_4 e 10 ml de álcool isopropílico.

[00077] O ácido silícico foi preparado da mesma maneira como descrito no Exemplo 6. Ao ácido silícico foi adicionado uma quantidade de solução contendo titânio para produzir a concentração desejada (ppm) de titânio com base em sílica (BOS) como ilustrado abaixo na Tabela 2.

[00078] A solução de ácido silícico/solução de titânio (12,6 ml de 0,5 M solução de TiCl_4) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 5 g de KOH (45 % em peso) em 200 g de água DI durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 1200 g de solução de ácido silícico/solução de cério foi adicionado para produzir os colóides de sílica dopada com titânio.

[00079] Exemplo 8: Colóides de sílica dopada com zinco:

[00080] A solução contendo zinco usada neste procedimento foi um produto comercialmente disponível, a saber 1N $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. O ácido silícico foi preparado da mesma maneira como descrito no Exemplo 6. Ao ácido silícico foi adicionado uma quantidade de solução contendo zinco para fornecer a concentração desejada (ppm) de zinco com base em sílica (BOS) como

ilustrado abaixo na Tabela 2. A solução de ácido silícico/solução de zinco (6 ml de 1 M solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) foi adicionada a um resíduo cáustico contendo 5 g de KOH (45 % em peso) em 200 g de água DI durante um aumento de 5,0 horas. Um total de 1200 g de solução de ácido/solução de cério foi adicionado para produzir o colóide de sílica dopada com zinco.

Procedimento de síntese três

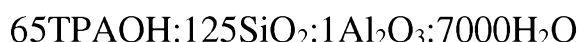
Preparação de silicato cristalino e colóides de metalossilicato

[00081] Exemplo 9: O Silicato-1 Coloidal foi sintetizado com uma distribuição limitada do tamanho de partícula a partir de uma composição molar de:



[00082] A fonte de sílica foi ácido silícico. O recipiente do reator foi carregado com uma solução de TPAOH de 20 a 25 % em peso, que foi aquecida para 90°C. A isto, o ácido silícico foi adicionado durante 3 horas. Uma solução transparente resultou, a qual foi aquecida por 18 horas.

[00083] Exemplo 10: O ZSM-5 Coloidal foi sintetizado com uma distribuição limitada do tamanho de partícula a partir de uma composição molar de:



[00084] A fonte de sílica foi ácido silícico. O recipiente do reator foi carregado com uma solução de TPAOH de 20 a 25 % em peso, que foi aquecida para 90°C. A isto, a solução alumínio/ácido silícico foi adicionada durante 2 horas. Uma solução transparente resultou, a qual foi aquecida por 24 horas.

Colóides de metalossilicato:

[00085] A Tabela 2 mostra as várias amostras dopadas com metal preparadas com os diferentes resíduos, pH das diferentes soluções contendo metal, quantidades de metal adicionadas à sol de ácido com base em sílica (BOS) e uma variedade de técnicas de caracterização para determinar o tamanho de partícula e a extensão, se houver, da aglomeração. Como

mostrado abaixo, a Tabela 2 fornece um resumo dos procedimentos da síntese de acordo com os Exemplos de 1 a 10 como detalhado acima:

Tabela 2

Amostra (resíduo)	Fonte de metal e pH	Quantidades teóricas e calculadas de metal (ICP) BOS ^a (ppm)	Diâmetro de partícula QELS e (TEM) (nm)	Diâmetro de partícula (nm) e (área superficial) m ² /g Titulação	Observações	PH da solução final [% em peso final de SiO ₂ dopada com metal]
Exemplo 1 (H ₂ O/NaOH)	AlCl ₃ ·6H ₂ O 2,2	3.500 (3.281)	47,8 (29,6)	12,9 (233)	Prec.	7,68 [6,54]
*Exemplo 2 (H ₂ O/NaOH)	AlCl ₃ ·6H ₂ O 3,4 Troca de ânion	5.000 (1.508)	28,5 (27,3)	15,3 (196)	Nenhum Prec.	9,60 [6,63]
*Exemplo 3	AlCl ₃ ·6H ₂ O 3,4 Troca de ânion	5.000 (3.683)	47,9 (51,1)	20,9 (143)	Nenhum Prec.	9,20 [7,33]
*Exemplo 4	AlCl ₃ ·6H ₂ O 3,4	5.000 (3.911)	82,8 (29,6)	24,3 (123)	Nenhum Prec.	9,05 [7,67]
Exemplo 5	Al ₂ (OH) ₅ Cl ₃ ·2H ₂ O 3,8	3.192 (2.446)	49,3 (53,9)	29,4 (102)	Nenhum Prec.	6,87 [32,7]
Exemplo 6	Ce ₂ (CO ₃) ₃	11650	50,8		Nenhum Prec.	5,55
Exemplo 7	TiCl ₄	3985	45,7		Nenhum Prec.	5,42
Exemplo 8	Zn(NO ₃) ₂	5438			Nenhum Prec.	5,38
Exemplo 9	-	-	241		Nenhum Prec. Silicalito em XRD	11,5
Exemplo 10	Al ₂ (OH) ₅ Cl ₃ ·2H ₂ O 3,8	26000	292		Nenhum Prec. ZSM-5 em XRD	15,5

* Fonte de alumínio é de troca de ânion para remover o cloreto e aumentar o pH. ^aBOS significa com base em sílica. Exemplo 5 após a deionização de cátion e pH ajustado para 6,87.

[00086] Em geral, os colóides dopados com metal descritos acima e produzidos conforme as várias formas de realização apresentam boa estabilidade na faixa de pH de 3 a 9. Por exemplo, um teste de estabilidade foi conduzido sobre o colóide de aluminossilicato filtrado e deionizado de cátion do Exemplo 5. O pH foi ajustado para 4,1, 6,5 e 8,5 e os diâmetros de partículas eficazes foram medidos (QELS) antes e após o tratamento térmico durante duas semanas a 60°C. Nenhuma geleificação ocorreu com estas

amostras após o tratamento térmico e os diâmetros de partícula permaneceram essencialmente os mesmos como demonstrado abaixo na Tabela 3:

Tabela 3

pH	Diâmetro de Partícula (inicial) (QELS, nm)	Diâmetro de Partícula (Após Aquecimento @ 60°C/duas semanas (QELS, nm)
4,1	49,6	48,6
6,5	49,6	49,6
8,5	49,6	49,2

[00087] As composições coloidais da presente invenção podem ser utilizadas em vários tipos diferentes e adequados de aplicações em quaisquer formas e quantidades destas. Por exemplo, a composição coloidal pode ser usada como um agente de polimento mecânico químico incluindo o uso de componentes eletrônicos; um material catalisador e seu suporte incluindo o uso na indústria petroquímica, tal como craqueamento para aumentar as frações de gasolina; como um detergente ou seu agente para remover íons de cálcio e/ou o próprio da solução; e quaisquer outros tipos de aplicações adequadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para controlar uma localização de um metal dentro de um colóide de sílica contendo metal, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

preparar uma solução de ácido silícico, uma solução de silicato de metal, e uma solução alcalina;

seletivamente adicionar a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico à solução alcalina, para formar um colóide de partículas de sílica contendo o metal;

formar uma ou mais partículas de silicato dopado com um metal, em que o metal seja disperso dentro de uma ou mais das partículas de silicato e em que a fase sólida do colóide de silicato de metal é amorfa;

em que a etapa de seletivamente adicionar a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico à solução alcalina, para formar um colóide de partículas de sílica contendo o metal compreende uma das seguintes etapas alternativas:

- a) adicionar a solução de silicato de metal antes da solução de ácido silícico, e formar o colóide de partículas de sílica em que o metal seja disperso dentro de uma camada interna de uma ou mais das partículas de sílica, ou
- b) adicionar a solução de ácido silícico antes da solução de silicato de metal, e formar o colóide de partículas de sílica em que o metal seja disperso dentro de uma camada externa de uma ou mais das partículas de sílica, ou
- c) adicionar a solução de silicato de metal e a solução de ácido silícico de uma maneira alternada e formar o colóide das partículas de sílica tendo uma camada contendo metal e uma camada contendo não metal.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que as partículas de sílica dopadas com o metal incluem 2 % em peso do metal, com base na sílica.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado do grupo consistindo em um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição de 1ª fileira, um metal de transição de 2ª fileira, um lantanídeo, e combinações destes.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa c) uma ou mais das partículas de sílica incluem uma estrutura em camada que têm uma camada contendo não metal disposta sobre a camada contendo metal de uma maneira de repetição.