

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2002.04.18</b>	(73) Titular(es): <b>SUD-CHEMIE AG.</b>	
(30) Prioridade(s): <b>2001.04.19 DE 10119233</b>	<b>6, LENBACHPLATZ D-80 333 MUNCHEN</b>	<b>DE</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2004.01.21</b>	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: <b>2008.05.14</b>	<b>MAX EISGRUBER</b>	<b>DE</b>
<b>144/2008</b>	<b>JÜRGEN LADEBECK</b>	<b>US</b>
	<b>JÜRGEN KOY</b>	<b>DE</b>
	<b>HUBERT SCHIESSLING</b>	<b>DE</b>
	<b>WOLFGANG BUCKL</b>	<b>DE</b>
	(74) Mandatário:	
	<b>MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA</b>	
	<b>AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **PROCESSO PAPA A PREPARAÇÃO DE HIDROTALCITES**

(57) Resumo:

**RESUMO****"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROTALCITES"**

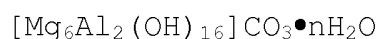
A invenção descreve um processo para a preparação de hidrotalcites, utilizando pelo menos um composto de um metal divalente (componente A) e pelo menos um composto de um metal trivalente (componente B), em que pelo menos um dos componentes anteriores não é utilizado sob a forma de uma solução, caracterizado pelo facto de se submeter a trituração intensiva a) pelo menos um dos componentes A e/ou B, que não seja utilizado sob a forma de uma solução, imediatamente antes ou durante a mistura dos componentes, e/ou b) a mistura que contém os componentes A e B, até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) aproximadamente entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  e submeter o produto de hidrotalcite assim obtido a remoção, a secagem e facultativamente a calcinação, facultativamente após um tratamento de envelhecimento ou um tratamento hidrotérmico. Os precursores de hidrotalcite amorfa ou as hidrotalcites cristalinas finamente divididas obtidos de acordo com o processo da invenção podem ser utilizados particularmente como catalisadores, suporte de catalisadores, cargas de nanocompósitos ou co-estabilizadores numa matriz de polímeros.

## DESCRIÇÃO

### **"MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROTALCITES"**

A presente invenção diz respeito a um método para a preparação de hidrotalcites a partir de compostos de metais bivalentes e trivalentes.

A hidrotalcite tal como existe na natureza é obtida a partir do mineral brucite e possui a seguinte fórmula geral ideal:



Nas hidrotalcites há alguns iões de magnésio que foram substituídos por iões de alumínio e por tal motivo a camada individual recebe uma carga positiva. Este facto é compensado por iões carbonato, os quais, em conjunto com água de cristalização, estão situados nas camadas intermediárias.

Nas hidrotalcites sintéticas, o magnésio pode ter sido substituído, total ou parcialmente, por zinco, cálcio, ferro(II), cobalto, cobre, cádmio, níquel e/ou manganês e o alumínio pode ter sido substituído, total ou parcialmente, por ferro(III), boro, manganês, bismuto e/ou cério.

Na literatura estão descritos principalmente três métodos diferentes para a síntese de hidrotalcites.

O método mais antigo descreve a co-precipitação de soluções de metais bivalentes e trivalentes na presença de um anião. O valor de pH é mantido constante ou então está compreendido entre valores neutros e ligeiramente básicos, partindo inicialmente de um valor bastante ácido ou então de um valor bastante básico. Após este passo, efectua-se um tratamento hidrotérmico. Este método pode ser utilizado praticamente para todas as hidrotalcites que assim podem

ser preparadas. É possível consultar um resumo de uma tal síntese por co-precipitação, v.g., na obra "Catalysis Today", 11 (2), (1991), páginas 173 a 301 e em particular nas páginas 201 a 212. Estes procedimentos têm limitações a nível da sua aplicação técnica, uma vez que necessitam, em parte, de uma determinada qualidade das matérias-primas solúveis (custo das matérias-primas) e de um pré-tratamento das matérias-primas (tempo de síntese), além de exigirem equipamento muito complexo. Além do mais, durante a conversão formam-se sais solúveis, tais como cloreto de sódio, enquanto produtos secundários, os quais devem ser removidos por enxaguamento quer do produto precipitado quer do produto final, o que faz com que sejam necessárias quantidades superiores de água de limpeza e faz aumentar o teor em sais das águas residuais. Os sais solúveis mais comuns e baratos são os cloretos de metais. Nas diferentes partes do sistema, os cloretos provocam uma forte corrosão. As partes do sistema que entram em contacto com tais matérias-primas devem ser concebidas para suportar tal acção. De um modo geral, apenas são adequados para este fim os equipamentos ou revestimentos de titânio. Isto faz com que o equipamento para este seja muito dispendioso.

O método à base de óxidos de sais descreve a conversão de um sal de um metal com um óxido ou hidróxido de um outro metal. Utilizando ácidos ou bases, atingir-se-á, em última instância, um valor óptimo de pH. De um modo geral, este valor está compreendido entre valores neutros e ligeiramente básicos. Por exemplo, o composto  $MgO$  pode ser convertido numa hidrotalcite utilizando  $AlCl_3$ . A selecção de matérias-primas adequadas permite reduzir os custos em comparação com o método de co-precipitação, considerando

que os óxidos são geralmente menos dispendiosos do que os sais solúveis. Além disso, as águas residuais também contêm menos sais. Constitui uma das desvantagens deste método o facto de ser muito difícil preparar produtos de fase pura.

O terceiro método descreve a conversão dos óxidos, hidróxidos ou carbonatos dos metais bivalentes ou trivalentes. Na literatura de patentes de invenção, tal como nos documentos DE 20 61 114, U.S. 5 399 329 e U.S. 5 578 286, são apresentados exemplos de tal método. Para além dos custos relativamente baixos das matérias-primas, também as águas residuais têm um teor em sais relativamente baixo.

V.P. Isupov, L.E. Chupakhina e R.P. Mitrofanova, em J. Mater. Synth. Proc., Vol. 8, nº 3/4, 2000, 251-253, descrevem uma síntese em fase sólida para a preparação de hidróxidos de camada dupla. Depois, submete-se os eductos, activados mecanicamente por secagem, a tratamento com uma mistura de hidróxido de magnésio e um sal de alumínio num activador por aceleração de 60 g.

V. Figusch e E. Burianova, em Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry, págs. 81-85, descrevem a preparação de produtos cerâmicos de espinela-óxido de magnésio a partir de misturas finamente trituradas de magnesite e gibbsite. Também é possível obter hidrotalcites misturando num triturador suspensões aquosas de  $\text{MgCO}_3 \bullet 2\text{Al}(\text{OH})_3$  (MA) e  $3\text{MgCO}_3 \bullet \text{Al}(\text{OH})_3$  (3 MA), com um teor em sólidos de 20% em peso, durante 3 horas, seguindo-se a secagem a 105°C.

No documento EP 0 117 289 A1 encontra-se descrito um carbonato de magnésio e alumínio básico e cristalino de fórmula geral  $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_3 \bullet \text{H}_2\text{O}$ .

O documento WO 01/12570 descreve, *inter alia*, a preparação de um artigo moldado resistente à abrasão, que contém argila aniónica cristalina, por mistura de MgO com gibsita ou com gel de alumina amorfo. Este documento descreve ainda uma homogeneização facultativa da mistura. A seguir a este passo, segue-se a calcinação, a re-suspensão e o envelhecimento dos artigos moldados.

Em resumo, até à data, mesmo utilizando matérias-primas não dispendiosas, não foi possível obter nenhuns produtos com uma qualidade elevada e constante. Em consequência, os produtos da técnica anterior apresentam as desvantagens a seguir descritas. O custo elevado das matérias-primas utilizadas: os sais solúveis estão disponíveis sob a forma de soluções (*v.g.*, solução de  $\text{MgCl}_2$  ou solução de  $\text{AlCl}_3$ ) ou no estado sólido. Os produtos sólidos de sais solúveis são mais dispendiosos do que as suas soluções e não podem ser utilizados por motivos económicos. Devido ao teor em aniões geralmente superior, o seu teor em metal é baixo (*v.g.*,  $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : teor em Mg aproximadamente igual a 11%). A partir do momento em que se pretende utilizar óxidos ou hidróxidos dos metais, estes devem ser altamente reactivos para se garantir uma conversão bem sucedida. Por sua vez, isto dá origem a custos elevados em matérias-primas.

Constitui um objectivo para o desenvolvimento de novos sistemas a utilização eficaz de recursos e um impacto ambiental mínimo. No caso de se utilizar as soluções de sais, os custos de transporte são excessivamente elevados, devido ao teor relativamente pequeno em ingredientes activos. As fracções aniónicas que não estão incorporadas no produto são descarregadas no sistema de águas residuais.

De acordo com os métodos da técnica anterior, são utilizadas matérias-primas o mais activas possível, em particular no caso de se pretender utilizar suspensões de sólidos. A resistência à armazenagem das matérias-primas activas é limitada.

Num sistema, o manuseamento das matérias-primas activas é mais difícil. O processamento destas matérias-primas activas também é problemático, já que a sua reactividade muda bastante em consequência dos diferentes tempos de armazenagem no sistema. Em consequência, o produto final (hidrotalcite) sofre flutuações significativas da qualidade. Por exemplo, o  $\text{MgO}$  liga-se em água, produzindo simultaneamente uma quantidade significativa de calor. Sendo assim, no caso de tempos de armazenagem prolongados ou no caso de mau funcionamento do sistema, a utilização de uma suspensão aquosa de  $\text{MgO}$  constitui um risco em termos de segurança. O  $\text{MgO}$  é uma matéria-prima activa particularmente difícil de manusear. As espécies activas devem ser utilizadas sob a forma de suspensões com um teor reduzido de sólidos. No entanto, no caso de se utilizar suspensões excessivamente diluídas, o custo das preparações aumenta, uma vez que é necessário tratar volumes maiores (tamanho da caldeira, tubagens, elementos de mistura).

Há um outro problema que surge, *v.g.*, no caso de se utilizar alumínio sob a forma de soluções de aluminato não dispendiosas e facilmente disponíveis. Estas são estabilizadas utilizando derivados de açúcar para garantir que não ocorre a cristalização de  $\text{Al(OH)}_3$  durante a armazenagem. Os açúcares não são incorporados no produto, sendo descarregados nas águas residuais. Isto faz aumentar o

valor CSB para além dos valores limites permissíveis. As soluções de aluminato de sódio de menor qualidade possuem teores variáveis de substância activa.

Por outro lado, no caso de serem utilizadas matérias-primas menos reactivas, não é possível preparar hidrotalcite com uma pureza de fase elevada. É possível detectar fases de substâncias iniciais, ou outras fases, que são indicativas da conversão incompleta das matérias-primas. A qualidade das hidrotalcites obtidas é frequentemente insuficiente para aplicações específicas, tais como, *v.g.*, agentes estabilizadores para PVC.

Sendo assim, constitui o objecto da presente invenção proporcionar um método para a preparação de hidrotalcites, o qual permita a utilização vantajosa de materiais de partida não dispendiosos e ambientalmente seguros para a preparação de hidrotalcites e o qual ultrapassa as desvantagens descritas antes dos métodos da técnica anterior, proporcionando, ainda assim, hidrotalcites de elevada qualidade.

Este objectivo é atingido pelo processo de acordo com a reivindicação 1. As variantes preferidas deste método estão descritas minuciosamente nas sub-reivindicações.

De um modo surpreendente, descobriu-se um processo para a preparação de hidrotalcites utilizando pelo menos um composto de um metal divalente (componente A) e pelo menos um composto de um metal trivalente (componente B), em que pelo menos um dos componentes anteriores não é utilizado sob a forma de uma solução, caracterizado pelo facto de se submeter a trituração intensiva a) pelo menos um dos componentes A ou B, que não seja utilizado sob a forma de uma solução, imediatamente antes ou durante a mistura dos



componentes, e/ou b) mistura que contém os componentes A e B, até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) aproximadamente entre  $0,1\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$ , em particular entre aproximadamente entre  $0,5\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$  e de preferência aproximadamente entre  $1\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$ , em que o teor em sólidos da(s) suspensão(ões) obtida(s) por trituração intensiva com os componentes A ou B e/ou a suspensão de ambos os componentes está compreendido entre 30% e 60% em peso, e submeter o produto de hidrotalcite assim obtido a remoção e a secagem, facultativamente após um tratamento de envelhecimento ou um tratamento hidrotérmico. De acordo com uma variante preferida da invenção, o tamanho médio das partículas (valor  $D_{50}$ , isto é, em que 50% das partículas existentes são mais pequenas em relação ao tamanho especificado para as partículas) também pode ser de  $3\ \mu\text{m}$  ou inferior, em particular de  $2\ \mu\text{m}$  ou inferior, após trituração intensiva.

De preferência, o valor  $D_{90}$  (isto é, em que 90% das partículas existentes são mais pequenas em relação ao tamanho de partículas especificado) após trituração intensiva fica compreendido entre  $1\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$  ou inferior, em particular entre  $1,5\ \mu\text{m}$  e  $4\ \mu\text{m}$  e mais preferencialmente entre  $1,5\ \mu\text{m}$  e  $3,5\ \mu\text{m}$ .

Tal como aqui utilizado, o termo "hidrotalcite" designa um hidróxido de camada dupla que possui a fórmula geral seguinte:



em que o símbolo A representa um catião de um metal bivalente, o símbolo B representa um catião de um metal trivalente e o símbolo C representa um anião monovalente ou

plurivalente e aos símbolos w, x, y, z e n aplicam-se as condições seguintes:  $0 < z \leq x \leq 4 \leq w \leq \frac{1}{2} y$  e  $12 \geq n \geq 0$ .

Estas condições também abrangem os compostos de fórmula geral  $A_6B_2(OH)_{16}C_z \bullet 4H_2O$ , em que o símbolo A representa  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ , o símbolo B representa  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  e o símbolo C é seleccionado entre um conjunto de aniões constituído por  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  e alguns boratos, carboxilatos e polioximetallatos, em que  $\frac{1}{2} \leq z \leq 2$  (em função da carga dos aniões substituídos).

As variantes preferidas da presente invenção dizem respeito a compostos derivados da fórmula geral ideal  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \bullet nH_2O$  descrita antes. Em comparação com a brucite, na hidrotalcite houve alguns iões de magnésio que foram substituídos por iões de alumínio e em consequência a camada individual fica com carga positiva. Tal é compensado pelos aniões carbonato, os quais, conjuntamente com a água de cristalização, estão localizados nas camadas intermédias. Nas hidrotalcites sintéticas, o magnésio pode ter sido substituído, total ou parcialmente, por zinco, cálcio, ferro(II), cobalto, cobre, cádmio, níquel e/ou manganês e o alumínio pode ter sido substituído, total ou parcialmente, por ferro(III), boro, manganês, bismuto e/ou cério. Nas hidrotalcites de acordo com a presente invenção, o carbonato que se encontra fundamentalmente presente nas camadas intermédias, pode depois ser substituído, total ou parcialmente, por um ou vários dos aniões descritos antes, incluindo os aniões com radicais orgânicos.

A presente invenção faz com que seja possível utilizar vantajosamente matérias-primas inactivas convencionais, que não são dispendiosas e se encontram facilmente disponíveis

no mercado, para a preparação de hidrotalcites de elevada qualidade. Em particular, as hidrotalcites preparadas de acordo com a presente invenção possuem uma pureza de fase >90%, em particular >95% e mais preferencialmente >98%, conforme determinado pelo método ASTM C 1365-98. O processo é seguro e tem um impacto mínimo sobre o ambiente (em particular, as águas residuais).

Além disso, o procedimento de acordo com a presente invenção permite a preparação de hidrotalcites pulveriformes de partículas finas, em particular com um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) compreendido entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ , em especial entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  e mais preferencialmente entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

A expressão "matérias-primas inactivas" designa matérias-primas que são insolúveis, isto é, a solubilidade do meio de reacção e/ou do solvente utilizado, de preferência água, a 25°C e a um valor de pH entre 6 e 7, é inferior a  $5 \times 10^{-8}$ , em particular inferior a  $1 \times 10^{-9}$  e mais preferencialmente inferior a  $5 \times 10^{-10}$ . De um modo geral, a superfície BET (DIN 66123) de tais materiais é inferior a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , de preferência inferior a 10  $\text{m}^2/\text{g}$  e mais preferencialmente inferior a cerca de 6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tais produtos são relativamente estáveis durante a armazenagem, são fáceis de manusear e geralmente são menos dispendiosos do que os produtos activos. De um modo surpreendente, tais matérias-primas inactivas podem ser activadas sem custos, através de uma trituração intensiva de acordo com o processo da presente invenção, e convertidos numa hidrotalcite de elevada qualidade. Como exemplos de tais matérias-primas inactivas refere-se os óxidos, hidróxidos e carbonatos de metais bivalentes e trivalentes, de

preferência de magnésio e zinco, em que o termo "carbonatos" designa tanto os carbonatos neutros (v.g.,  $\text{MgCO}_3$ ) como os carbonatos básicos (tal como *magnesia alba* e/ou bicarbonatos [v.g.,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ]). Os óxidos de zinco e os óxidos de alumínio são particularmente preferidos.

Estas matérias-primas (inactivas) insolúveis (Componentes A e/ou B que não são utilizados sob a forma de uma solução) são preferencialmente utilizadas sob a forma de uma suspensão.

De acordo com a presente invenção utiliza-se pelo menos uma fonte de um metal bivalente e pelo menos uma fonte de um metal trivalente. É possível utilizar facultativamente um ou vários compostos, os quais podem conter metais bivalentes e/ou trivalentes diferentes.

Como metais bivalentes preferidos, mas sem que isso constitua qualquer limitação,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e/ou  $\text{Cu}^{2+}$ .

Como metais trivalentes preferidos, mas sem que isso constitua qualquer limitação,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  e/ou catiões trivalentes de metais terrosos raros.

A trituração intensiva faz aumentar grandemente a capacidade de reacção dos compostos de metais bivalentes e trivalentes que não são utilizados sob a forma de uma solução, em particular a das matérias-primas inactivas supramencionadas, tais como os carbonatos, óxidos e/ou hidróxidos insolúveis de metais bivalente e/ou os óxidos e hidróxidos dos metais trivalentes, o que permite obter níveis de conversão e qualidade das hidrotalcites surpreendentemente bons. De uma forma surpreendente concluiu-se que, para se conseguir resultados particularmente bons, a trituração

intensiva deveria ser efectuada de uma forma tal que se obtenha um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) compreendido aproximadamente entre  $0,1\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$ , em particular entre  $0,4\ \mu\text{m}$  e  $2\ \mu\text{m}$ , e mais preferencialmente entre  $0,4\ \mu\text{m}$  e  $1,1\ \mu\text{m}$ . Os valores  $D_{90}$  preferidos estão compreendidos entre  $1\ \mu\text{m}$  e  $10\ \mu\text{m}$ , em particular entre  $1\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$ , e mais preferencialmente entre  $1,5\ \mu\text{m}$  e  $2,5\ \mu\text{m}$ . Tomando em consideração que, normalmente, o tamanho médio inicial das partículas das matérias-primas inactivas é significativamente maior do que o que se obtém após a trituração intensiva, então o processo de trituração intensiva de acordo com a presente invenção proporciona partículas significativamente mais pequenas, normalmente pelo menos em cerca de 30%, em vez de simplesmente proporcionar a homogeneização e/ou a mistura da suspensão.

Admite-se que as partículas intensivamente trituradas exibem uma proporção entre superfície/volume particularmente vantajosa, a qual favorece a subsequente conversão em hidrotalcite de qualidade elevada. Em última instância, obtém-se uma hidrotalcite de partículas finas e de elevada qualidade, a qual é particularmente adequada, por exemplo, para utilização como aditivo de plásticos. Para tal aplicação, são preferíveis as hidrotalcites com um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) inferior a cerca de  $1\ \mu\text{m}$  e um valor  $D_{90}$  que não ultrapasse  $2\ \mu\text{m}$  a  $3\ \mu\text{m}$ .

De um modo geral, a trituração intensiva pode ser efectuada com qualquer dispositivo de trituração adequado, desde que se observem os parâmetros de acordo com a presente invenção. De preferência, a trituração intensiva é efectuada num moinho de moagem a húmido, em particular num

moinho de esferas ou num moinho de estrangulamento. Durante a trituração há uma elevada quantidade de energia (aproximadamente 0,5 a 10 kW/litro, de preferência aproximadamente 1 a 10 kW/litro) que é aplicada sobre a energia mecânica do sistema e esta elevada quantidade de energia também irá dar origem para além da trituração/mistura, a uma reacção química, isto é, uma reacção de partículas sólidas, presumindo-se que os iões se desligam da superfície activada. De acordo com uma variante preferida da invenção, durante a fase final da trituração, é possível reduzir a quantidade de energia, *v.g.* para um valor entre 2 e 5 kW/litro.

De preferência, a trituração intensiva é efectuada a um valor de pH compreendido no intervalo entre cerca de 7 e 13,5 e a uma temperatura compreendida entre cerca de 20°C e 100°C. Durante a trituração, a temperatura aumenta.

De acordo com o processo da presente invenção, submete-se à trituração intensiva, descrita antes, pelo menos um dos componentes de partida, isto é, um composto dos metais bivalentes e/ou trivalentes e/ou a mistura dos compostos de metais bivalentes e/ou trivalentes. Uma vez que os componentes de partida já foram suficientemente activados para a preparação de hidrotalcites em consequência da trituração intensiva descrita para o processo de acordo com a presente invenção, há muitos casos em que já não é necessário uma trituração intensiva suplementar durante e/ou após a mistura dos componentes de metais bivalentes e/ou trivalentes. O mesmo se aplica no caso de se utilizar como matéria-prima inactiva apenas um dos componentes A e B anteriores, em particular sob a forma

de uma suspensão, enquanto o outro componente é utilizado sob a forma de uma solução.

De acordo com uma variante particularmente preferida, utiliza-se óxido de magnésio inactivo enquanto composto do metal bivalente (componente A) e submete-se à trituração intensiva de acordo com a presente invenção. Neste caso, enquanto composto do metal trivalente (componente B), é possível utilizar hidróxido de alumínio, o qual é convertido em aluminato de sódio por adição de hidróxido de sódio. Sendo assim, não é necessário efectuar a trituração intensiva da solução de aluminato de sódio. Durante a trituração intensiva (trituração a húmido), o óxido de magnésio inicialmente inactivo é convertido, pelo menos parcialmente, no hidróxido. De preferência, neste momento, já estará a ser fornecido dióxido de carbono enquanto fonte de carbonato. Depois efectua-se a mistura com o composto do metal trivalente e de preferência com a solução de aluminato de sódio supramencionada.

No caso de a trituração intensiva de acordo com uma variante preferida da invenção ser efectuada durante ou após a mistura dos compostos dos metais bivalentes e trivalentes, então tal trituração intensiva pode prosseguir preferencialmente até se formar uma fase de hidrotalcite amorfa ou cristalina.

Uma tal trituração intensiva da suspensão mista, que pode ser efectuada, v.g., durante 1 a 3 minutos a 7 kW/litro e/ou cerca de 10 a 20 minutos a 5 kW/litro, produz novas fases: inicialmente, uma fase de hidrotalcite amorfa e uma fase de hidrotalcite cristalina até um determinado limite (v.g., 3% a 4%). A fase precursora de hidrotalcite amorfa encontra-se presente com um tamanho de grânulos

pequenos. No caso de aumentar a quantidade de energia fornecida, v.g., prolongando a duração da trituração, faz-se aumentar a percentagem da fase de hidrotalcite cristalina.

Para se obter bons resultados, concluiu-se que o método de acordo com a presente invenção exige a adição em excesso de uma fonte de carbonato. Tal como aqui utilizado, o termo "excesso" designa uma quantidade  $>0,5$  mol de  $\text{CO}_2$  e/ou carbonato por mole de Al (e/ou metais trivalentes utilizados). De preferência, estão compreendidos entre:  $>0,5$  a 3 mol, em particular 0,8 a 2,5 mol e mais preferencialmente 1,0 a 2,0 mol de  $\text{CO}_2$  e/ou carbonato/mole de Al e/ou metais trivalentes utilizados. De acordo com a presente invenção, a adição tem lugar antes da mistura dos compostos do metal bivalente e trivalente, ou durante a mesma, embora em cada um dos casos tenha lugar antes de qualquer pós-tratamento hidrotérmico facultativo de preparação.

De um modo surpreendente, concluiu-se que a adição de dióxido de carbono enquanto fonte de carbonato produz resultados particularmente vantajosos. Em alternativa, o carbonato também pode ser fornecido sob a forma de um correspondente composto do metal bivalente e/ou trivalente, que contenha carbonato, ou por adição suplementar de sais que contenham carbonato. No entanto, a adição de  $\text{CO}_2$  é claramente preferível. Por adição de  $\text{CO}_2$ , também é possível ajustar e/ou manter o pH da suspensão das matérias-primas ou da suspensão de mistura num valor desejado.

Assim, de acordo com uma das variantes da invenção, pelo menos um dos componentes A ou B é activado



individualmente por meio de trituração intensiva, sendo tal efectuado, de acordo com a presente invenção, mesmo antes da subsequente conversão pelo processo da invenção. Com tal, pretende-se garantir que a activação conseguida por meio da trituração intensiva não se perde, antes da conversão pelo processo da invenção, em consequência de reacções indesejáveis. Sendo assim, normalmente, a trituração intensiva é efectuada num período máximo de 5 horas anterior à conversão de acordo com a presente invenção. Admite-se que as superfícies das partículas activas que foram activadas durante a trituração intensiva poderão desempenhar uma função a este respeito.

O teor em sólidos da(s) suspensão(ões) e/ou suspensão mista utilizadas, que contém os compostos dos metais bivalentes e trivalentes, está compreendido entre cerca de 30% em peso e 60% em peso. No que diz respeito aos equipamentos utilizados para a trituração intensiva, também se demonstrou que estes limites eram praticáveis.

De acordo com uma variante preferida, o processo para a preparação de hidrotalcites a partir de compostos de metais bivalentes e trivalentes é caracterizado por se submeter (a) as suspensões individuais de carbonatos, óxidos e/ou hidróxidos insolúveis de metais bivalentes e de óxidos e/ou hidróxidos insolúveis de metais trivalentes ou (b) uma suspensão mista dos componentes a uma trituração intensiva até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) aproximadamente entre 1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , em que, no caso de se utilizar óxidos ou hidróxidos de metais bivalentes e trivalentes se adiciona uma fonte de carbonato antes, durante ou após a trituração intensiva, sendo as suspensões individuais indicadas na alínea (a) misturadas entre si, e

em que, em ambos os casos, se mantém a trituração intensiva até se obter uma fase de hidrotalcite amorfa e/ou uma fase de hidrotalcite que é caracterizada por um diagrama de difracção de raios X bem definido e se efectuar a separação, a secagem e facultativamente a calcinação do produto resultante.

De preferência, mistura-se entre si os componentes A e B a uma temperatura aproximadamente entre 40°C e 100°C e em especial a uma temperatura aproximadamente entre 80°C e 90°C.

A conversão da mistura dos compostos dos metais bivalentes e trivalentes (componentes A e B) ocorre de imediato. Em consequência, são geralmente suficientes tempos de conversão compreendidos entre 0 e 48 horas, antes do pós-processamento térmico ou hidrotérmico.

De acordo com uma variante da presente invenção, os carbonatos, óxidos e/ou hidróxidos dos metais trivalentes podem ser substituídos, total ou parcialmente, por sais solúveis (v.g., aluminato de sódio).

De preferência, como compostos de metais trivalentes refere-se hidróxido de alumínio, formas activas de óxido de alumínio e/ou aluminato de sódio. Estes compostos sofrem hidrólise na suspensão, daí resultando uma reacção entre o hidróxido de alumínio e o carbonato do metal bivalente. O NaOH formado neste processo é utilizado para ajustar o valor de pH.

De acordo com uma outra variante da presente invenção, os carbonatos insolúveis dos metais bivalentes podem ser preparados *in situ* por conversão dos respectivos óxidos e/ou hidróxidos com carbonatos solúveis. De preferência, em pelo menos uma das suspensões, em particular numa

suspensão mista dos óxidos ou hidróxidos dos metais bivalentes ou trivalentes, adiciona-se bicarbonato de sódio e/ou carbonato de sódio como fonte de carbonato. Assim, o valor de pH da suspensão pode ser ajustado para o valor desejado. De preferência, o valor de pH está compreendido aproximadamente entre 6 e 13,5. Também é possível adicionar tais carbonatos ou bicarbonatos solúveis no caso de se utilizar carbonatos insolúveis de metais bivalentes.

De acordo com uma variante do processo de acordo com a presente invenção, é possível submeter a fase de hidrotalcite amorfa e/ou a fase de hidrotalcite parcialmente cristalina a um pós-tratamento hidrotérmico e/ou um processo de envelhecimento térmico, em que se separa o produto obtido a partir da suspensão, se submete a secagem e facultativamente a calcinação. De um modo geral, o pós-tratamento hidrotérmico é efectuado a uma temperatura compreendida entre  $>100^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$  e durante um período aproximadamente entre 1 e 20 horas, sendo tal tratamento constituído por uma fase de aquecimento, uma fase em que se mantém a temperatura e uma fase de arrefecimento. Estas fases individuais dependem do tamanho do sistema utilizado. O pós-tratamento hidrotérmico faz aumentar ainda mais a percentagem da fase de hidrotalcite cristalina, caracterizada por um diagrama de difracção de raios X bem definido, ao passo que a percentagem da fase de precursor de hidrotalcite amorfa diminui correspondentemente.

De um modo geral, bombeia-se uma suspensão (pasta), que possui um teor em partículas sólidas aproximadamente entre 30% em peso e 60% em peso, através das matérias-primas, com um tempo de residência prolongado na câmara de trituração do moinho utilizado. No caso de se utilizar o

moinho de estrangulamento 'FRYMA-MS-32', carregou-se a câmara de trituração, v.g., com uma percentagem elevada (até cerca de 70%) de elementos de trituração ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , esferas de vidro). A temperatura da pasta está compreendida aproximadamente entre 20°C e 100°C e o valor de pH está compreendido aproximadamente entre 7 e 14. Durante o processo de trituração, a viscosidade da pasta aumenta. À medida que o tempo de residência na câmara de trituração aumenta (= aumento do número de passagens na bomba ou taxa de bombeamento inferior), as partículas são finamente trituradas. De acordo com uma variante, geralmente, obtém-se um tamanho dos grânulos aproximadamente entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  (valor  $D_{50}$ , isto é, o tamanho de partículas de 50% das partículas é inferior ao valor especificado).

No caso de a suspensão mista que contém os componentes A e B ser submetida a trituração intensiva, a energia fornecida directamente proporciona a formação de uma fase mista constituída por um produto amorfo aos raios X e uma hidrotalcite cristalina. Esta última proporciona os núcleos de cristalização durante um processamento suplementar facultativo, por meio de um pós-tratamento hidrotérmico. Comparativamente com uma síntese da hidrotalcite hidrotérmica conhecida, este passo do processo proporciona resultados significativamente melhores (cristalinidade superior, rendimento superior, duração inferior da síntese e melhor qualidade). O processo de trituração intensiva anterior faz com que seja possível, tal como referido antes, otimizar todo o processo no que diz respeito a uma flexibilidade melhorada em termos de selecção de matérias-primas (matérias-primas mais baratas) e de tempos mais pequenos de síntese.

Os estudos do espectro de difracção de raios X demonstram que a percentagem de hidrotalcite cristalina na pasta aumenta, à medida que aumenta o tempo de residência na câmara de trituração. No caso de a pasta no circuito ser bombeada através da câmara de trituração, a trituração faz com que seja possível preparar directamente a hidrotalcite cristalina sem ser necessário efectuar o pós-tratamento hidrotérmico. O processo de trituração proporciona resultados excepcionalmente bons no caso de se utilizar carbonatos ou bicarbonatos básicos de metais bivalentes e hidróxido de alumínio.

Em vez de um pós-tratamento hidrotérmico, ou complementarmente ao mesmo, também é possível efectuar um tratamento de envelhecimento num intervalo de temperaturas compreendido aproximadamente entre 90°C e 135°C, durante um período compreendido entre 0,1 hora e 10 horas.

As duas variantes do método de acordo com a presente invenção são explicadas mais minuciosamente nas figuras aqui apresentadas em anexo, em que

a fig. 1 mostra um esquema do processo de acordo com uma primeira variante da presente invenção e

a fig. 2 mostra um esquema do processo de acordo com uma segunda variante da presente invenção.

Tal como apresentado na fig. 1, em primeiro lugar, prepara-se uma pasta a partir das matérias-primas (óxidos, hidróxidos e carbonatos de metais), bem como a partir de soda e/ou bicarbonato e água, a um valor de pH entre 7 e 14, a qual é processada num moinho de estrangulamento ('FRYMA MS32') a uma temperatura compreendida entre aproximadamente 20°C e 100°C. Em função do grau de trituração, obtém-se predominantemente uma fase de

hidrotalcite amorfa com uma pequena percentagem da fase de hidrotalcite cristalina (ramo esquerdo do esquema do processo) ou obtém-se predominantemente a fase de hidrotalcite cristalina com uma pequena percentagem da fase de hidrotalcite amorfa (ramo direito do esquema do processo). No ramo direito, não se efectua nenhum pós-tratamento hidrotérmico, sendo o produto submetido imediatamente a isolamento, secagem e calcinação.

No ramo esquerdo, submete-se a fase de hidrotalcite amorfa a um pós-tratamento hidrotérmico, em que a baixa percentagem de fase de hidrotalcite cristalina proporciona os núcleos de cristalização. De um modo geral, o pós-tratamento hidrotérmico tem lugar a uma temperatura compreendida aproximadamente entre 100°C e 200°C e possui um tempo de reacção compreendido aproximadamente entre 1 e 20 horas. O produto obtido é submetido a filtração, a secagem e facultativamente a calcinação.

Tal como apresentado na fig. 2, em primeiro lugar, prepara-se uma solução de aluminato de sódio a partir de hidróxido de alumínio e a uma temperatura elevada (aproximadamente 100°C). Num outro recipiente, prepara-se uma suspensão de óxido de magnésio em água fria (temperatura máxima de 20°C). Subsequentemente, efectua-se a trituração intensiva de acordo com a presente invenção, sendo esta uma trituração a húmido. Neste processo, também ocorre a conversão, pelo menos parcial, em hidróxido de magnésio. Depois, adiciona-se dióxido de carbono, daí resultando, por um lado, que o valor do pH possa ser diminuído e ajustado até um valor compreendido no intervalo desejado, entre 9 e 11. Simultaneamente, o dióxido de

carbono em excesso fornece o carbonato que é necessário para as camadas intermédias da hidrotalcite.

Depois de se misturar a solução de aluminato de Na com a suspensão de MgO, tratada tal como descrito antes, para formar uma suspensão mista e se converter esta suspensão durante aproximadamente 1 hora, é possível efectuar o tratamento hidrotérmico convencional para se obter o tamanho desejado de cristalites da hidrotalcite. Por último, efectua-se a filtração, a secagem e facultativamente a desaglomeração.

É possível utilizar as hidrotalcites, que podem ser obtidas de acordo com o método da presente invenção, (a) como catalisadores ou suportes de catalisadores ou (b) como cargas e co-estabilizadores para polímeros.

No caso da primeira aplicação (a), são particularmente adequadas as hidrotalcites maioritariamente amorfas que exibem grandes superfícies (aproximadamente entre 60 m<sup>2</sup>/g e 80 m<sup>2</sup>/g), tal como determinado de acordo com BET (DIN 66132), uma acentuada estrutura de partículas finas, bem como boas propriedades de deformação. No entanto, para tal aplicação, os produtos obtidos por pós-tratamento hidrotérmico também são adequados no caso de se desejar catalisadores e/ou suportes de catalisadores com superfícies pequenas e cristalites grandes.

Tais catalisadores podem ser utilizados para todas as reacções em que sejam utilizados catalisadores de hidrotalcite. A título exemplificativo, é possível referir a síntese de éteres glicólicos a partir de óxidos de olefinas (US-A-5 110 992) e a reacção de epoxidação de olefinas (US-A-5 260 495). Há outras reacções que se

encontram descritas na obra Chem. Commun., 1998, páginas 295 a 296.

No caso de outras reacções, é possível adicionar componentes de activação, tais como níquel e metais nobres, às hidrotalcites de acordo com a presente invenção. Neste caso, os catalisadores são adequados para reacções de hidrogenação, desidrogenação, alquilação, etc..

As hidrotalcites cristalinas que podem ser obtidas de acordo com a presente invenção são particularmente adequadas para utilização enquanto cargas, uma vez que podem ser preparados com uma cor branca, o que torna possível preparar materiais compósitos poliméricos totalmente brancos e/ou transparentes. Além do mais, concluiu-se de forma surpreendente que é bastante fácil incorporar em plásticos as hidrotalcites que podem ser obtidas de acordo com o processo da presente invenção. Para tal fim, no entanto, em casos individuais, também é possível utilizar o precursor de fase de hidrotalcite amorfa.

Praticamente todos os materiais poliméricos que podem ser utilizados na técnica são adequados enquanto fase polimérica para as cargas nanocompósitas utilizáveis de acordo com a presente invenção.

A produção de materiais compósitos a partir da matriz polimérica e de cargas nanocompósitas finamente dispersas recorre a métodos que são conhecidos *per si*. De um modo geral, estes métodos compreendem os seguintes passos:

a) incorporação da hidrotalcite num monómero, oligómero ou polímero, em que são utilizados preferencialmente equipamentos de mistura e dispersão de corte elevado;



b) policondensação, polimerização ou reticulação térmica e/ou química facultativas dos monómeros e/ou polímeros e

c) subsequente processamento do material compósito resultante através de moldagem por vazamento, extrusão e/ou injeção.

Como polímeros adequados refere-se, entre outros, poliolefinas, hidratos de carbono poli-halogenados (v.g., PVC), epóxidos, poliésteres, acrilatos, metacrilatos, poliuretanos, policarbamidas, poliamidas, policarbonatos e borracha.

Como equipamentos de dispersão de corte elevado é possível utilizar agitadoras de alta velocidade, moinhos coloidais, dispositivos de amassar, extrusoras e outros equipamentos de dispersão. A dispersão pode ter lugar à temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas.

As hidrotalcites de acordo com a presente invenção também são adequadas como co-estabilizadores para polímeros, em particular para hidratos de carbono poli-halogenados e olefinas. No primeiro caso, as hidrotalcites capturam o HCl que se forma durante a desintegração. No último caso, as hidrotalcites evitam as descolorações que resultam da redução de cadeia provocada por resíduos dos catalisadores que são utilizados para o fabrico de poliolefinas.

Seguidamente, descrever-se-á mais minuciosamente a presente invenção através dos exemplos seguintes.

#### Preparação inicial

Efectuou-se a trituração intensiva utilizando um moinho de estrangulamento 'FRYMA' (grau de enchimento

esférico de 70%, regulação da bomba entre 2 L e 4 L de suspensão por minuto com uma entrada de energia aproximadamente de 7 kW por litro).

Em primeiro lugar, foram efectuados ensaios preliminares com as matérias-primas ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$  básico,  $\text{ZnO}$ ) para determinar o seu comportamento no moinho e para ajustar de uma forma adequada as pastas para os ensaios reais (teor em sólidos). Durante os ensaios preliminares, após três passagens através do moinho (total de 9 minutos), determinou-se um tamanho médio de grânulos do pó seco compreendido entre 1  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$  (= valor  $D_{50}$ ). Verificou-se ainda que a viscosidade da pasta aumenta de uma forma significativa; em alguns casos, foi necessário diluir a pasta com  $\text{H}_2\text{O}$ .

Exemplo 1: trituração intensiva de uma suspensão mista que contém os compostos dos metais bivalentes e trivalentes

Depois de se completar os ensaios sobre o comportamento das matérias-primas, foram realizados cinco ensaios no moinho de estrangulamento (grau de enchimento esférico de 70%, regulação da bomba entre 2 L e 7 L de suspensão por minuto; número de passagens 5; amostragem após a primeira, terceira e quinta passagens para se determinar o tamanho dos grânulos).

Os parâmetros dos ensaios estão agrupados no quadro I.

Quadro I

Parâmetros do ensaio para a preparação de hidrotalcites										
Ensaio n°	Matérias-primas	Quantidade [kg]	Massa (pasta)		Número de passagens	Valor de pH após				
			pH	T (°C)		1ª passagem	2ª passagem	3ª passagem	4ª passagem	5ª passagem
1	MgO	3,165	13,1	TA	3	13,4	13,4	12,8 (60°C)		
	Al(OH) <sub>3</sub>	2,925								
	Soda	3,06								
	H <sub>2</sub> O	10								
	H <sub>2</sub> O suplementar (após a 1ª passagem)	4								
2	MgCO <sub>3</sub> bas.	7,318	10	TA	5	9	9,8	10	9,4	9,4
	Al(OH) <sub>3</sub>	2,925								
	H <sub>2</sub> O	30								
	Solução de soda (17%)	1								
	Solução de soda (17%)	0,65								
	Solução de soda (17%)	0,85								
Após a 1ª passagem, ajustou-se o valor de pH a 10										
Após a 1ª passagem, ajustou-se o valor de pH a 10										
Após a 1ª passagem, ajustou-se o valor de pH a 10										
3	MgCO <sub>3</sub>	5,464	9,8	TA	5	8,6	9,6	9,4	9,3	9,3
	ZnCO <sub>3</sub>	2,242								
	Al(OH) <sub>3</sub>	2,925								
	H <sub>2</sub> O	29								
	H <sub>2</sub> O suplementar	2								
	Solução de soda (17%)	1								
Após a 1ª passagem, ajustou-se o valor de pH a 10; depois deixou-se de ajustar o valor de pH										
4	MgO	2,363	13,3	TA	5	13,1	Manteve-se o valor de pH constante a 13,1 com soda			13,1
	ZnO	1,546								
	Al(OH) <sub>3</sub>	2,925								
	Soda	3,06								
	H <sub>2</sub> O	10								
	H <sub>2</sub> O suplementar	4								
5	MgCO <sub>3</sub> bas.	7,318	8,8	TA	5					8,2
	Al(OH) <sub>3</sub>									
	H <sub>2</sub> O	2,925								
		30								
TEMPERATURA AMBIENTE = temperatura ambiente (20°C)										

Determinou-se a distribuição dos tamanhos dos grãos tal como a seguir se descreve.

Utilizou-se um analisador do tamanho de partículas por difracção com laser, fabricado por 'Malvern' ('Mastersizer'), que faz com que seja possível determinar a distribuição do tamanho de partículas num intervalo compreendido entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 900  $\mu\text{m}$ . O dispositivo baseia-se no princípio da difracção da luz por partículas pequenas.

Para preparar as amostras, misturou-se uma amostra aproximadamente de 50 mg num recipiente de vidro, com a capacidade de 20 mL, com aproximadamente 10 mL de etanol e tratou-se durante 5 minutos com um dispositivo de ultrasons. Transferiu-se a suspensão para a unidade de dispersão do dispositivo e adicionou-se etanol até se obter a concentração correcta das amostras, conforme determinado pelo dispositivo de medição. No final da medição, os resultados foram guardados e impressos.

Os resultados dos ensaios (tamanhos de partículas  $D_{50}$  e  $D_{90}$  antes do pós-tratamento hidrotérmico) estão agrupados no quadro II seguinte.

Quadro II

Número do ensaio	Distribuição do tamanho de partículas	
	$D_{50}$	$D_{90}$
2	0,39	1,34
4	0,25	3,28
5	0,4	1,82

#### Exemplo 2: trituração intensiva da matéria-prima inactiva MgO

Introduziu-se 2 litros de água fria (20°C) num recipiente de processamento. No mesmo recipiente,

dispersou-se 1667 g de MgO com o auxílio de uma agitadora 'Pendraulik'.

A água fria foi utilizada para se evitar a reacção imediata de conversão em  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . A superfície BET do MgO utilizado era de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ; a solubilidade do produto em água, a  $25^\circ\text{C}$  (pH 7), era  $< 1 \times 10^{-10}$ .

Utilizando um moinho de esferas com agitadora (moinho de esferas, do tipo 'Drais PM-1 RL-V'), submeteu-se a suspensão de magnésio resultante às seguintes condições: uma passagem, débito de 125 g por minuto; taxa de enchimento da câmara de trituração: 70% com esferas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (diâmetro entre 1 mm e 1,5 mm); lavagem final com 1 litro de água de lavagem; consumo de energia do moinho: 0,8 kW; entrada de energia: 2,7 kW por litro).

Após a trituração intensiva, o tamanho médio de partículas era aproximadamente de  $0,7 \mu\text{m}$  ( $D_{50}$ ). Durante o aquecimento da suspensão, deu-se uma conversão em  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , pelo menos de forma parcial. O teor em sólidos da suspensão é aproximadamente de 30%.

Diluiu-se 276 g da suspensão de MgO triturada (teor em Mg de 17,6%) em 2 L de água VE.

Pela parte inferior, introduziu-se 58,8 g de  $\text{CO}_2$ . Durante o processo, o hidróxido de magnésio é convertido, pelo menos parcialmente, em carbonato de magnésio. Mantém-se a introdução ao longo de aproximadamente 2 a 3 horas. Durante o processo, o valor de pH diminui desde cerca de um valor de pH igual a 11 até um valor de pH aproximadamente de 10.

Num outro recipiente, dissolveu-se 70,9 g de hidróxido de alumínio em 128 g de hidróxido de sódio (teor em NaOH de 50%) a  $100^\circ\text{C}$ , ocorrendo a formação de aluminato de sódio.

Depois, misturou-se a dispersão de hidroxicarbonato de magnésio, obtida tal como descrito antes, com a solução de aluminato de Na. A mistura teve lugar sob agitação intensiva. Se necessário, ajusta-se o valor de pH da suspensão mista até aproximadamente 11; a temperatura da suspensão mista é aproximadamente de 80°C.

O produto resultante pode ser submetido a filtração, lavagem e secagem utilizando os métodos da técnica anterior, v.g., secagem por pulverização. Em função das requisitos específicos da hidrotalcite que se pretende preparar, é depois possível efectuar um tratamento hidrotérmico convencional.

O difractograma de raios X deste produto apresenta uma fase de hidrotalcite pura.

## 2. Pós-tratamento hidrotérmico

Diluiu-se 620 g de cada uma das pastas do exemplo 1 em 2 litros de água. A suspensão mista do exemplo 2, bem como as dos exemplos 1 e 2 de referência (ver *infra*) foram utilizadas sob uma forma não diluída. Numa autoclave agitada, aqueceu-se continuamente estas suspensões mistas (pastas) ao longo de duas horas até 180°C, num passo único, manteve-se a 180°C durante seis horas e arrefeceu-se até 80°C ao longo de dez horas. Removeu-se por filtração os cristais de hidrotalcite resultantes e secou-se a 140°C.

Os valores correspondentes para os produtos de acordo com os ensaios 3 e 4 do exemplo 1 estão a seguir indicados: aqueceu-se até 140°C durante uma hora, manteve-se a 140°C durante seis horas e arrefeceu-se até 80°C ao longo de dez horas.

Determinou-se as distribuições do tamanho dos grânulos (tal como especificado antes), bem como as superfícies específicas (de acordo com BET, DIN 66131) e bem assim o grau de cristalinidade, expresso como sendo a proporção entre a fase de hidrotalcite cristalina e a fase de hidrotalcite amorfa, conforme determinado pelo método de difracção de raios X, de acordo com a norma ASTM D 396/85. Analisou-se o produto em termos de altura do pico ( $h_1$ ) e em termos de metade da largura do pico ( $b_1$ ) (pico 003 com  $2[\Theta]=11,7\%$ ) em relação a um valor padrão ( $h_2$  e/ou  $b_2$ ).

$$K = \frac{h_2 \times b_2}{h_1 \times b_1}$$

O grau de cristalinidade K assim determinado está agrupado no quadro III, bem como outras propriedades dos produtos obtidos.

Em todos os ensaios, os ensaios de difracção de raios X indicaram que em função do tempo de residência no moinho de estrangulamento, dá-se a formação de hidrotalcite Mg/Al e/ou hidrotalcite Mg/Zn/Al. A percentagem de hidrotalcites cristalinas aumenta quando o tempo de residência no moinho aumenta. Com base na amplitude do reflexo dos reflexos de hidrotalcite é possível concluir que se formaram cristais de hidrotalcite muito pequenos. Após cinco passagens através do moinho, o valor  $D_{90}$  estava compreendido entre  $1,8 \mu\text{m}$  e  $3,3 \mu\text{m}$ . A utilização de carbonatos básicos dos metais bivalentes proporciona percentagens mais elevadas de fase de hidrotalcite cristalina na mistura de produto. No caso da utilização de óxidos, é necessário ajustar constantemente o valor de pH da pasta.

### Exemplo 1 de comparação

Numa autoclave, dissolveu-se 84,8 g de soda, isenta de água, em 2,1 litros de água. Fechou-se a autoclave e adicionou-se 23,7 g de dióxido de carbono.

Preparou-se uma solução de 406,6 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 121,2 g de  $\text{AlCl}_3$  em 1 litro de água. A seguir, bombeou-se esta solução para dentro da autoclave, duas horas após a adição de dióxido de carbono.

Removeu-se por filtração a suspensão e lavou-se utilizando um método isento de cloreto. Depois, introduziu-se novamente o resíduo restante em 3 litros de água, a que já se tinha adicionado 84,8 g de soda isenta de água e 23,7 g de dióxido de carbono. Submeteu-se então esta suspensão ao tratamento hidrotérmico tal como descrito no ponto 2.

### Exemplo 2 de comparação

Efectuou-se a síntese de hidrotalcite, incluindo o pós-tratamento hidrotérmico, tal como descrito no exemplo 2, com excepção de não se ter efectuado o passo de trituração intensiva. Além disso, foi utilizado um composto  $\text{MgO}$  idêntico ao descrito no exemplo 2, o qual possuía um tamanho médio de partículas aproximadamente de 0,7  $\mu\text{m}$ .

### Exemplo 3: utilização das hidrotalcites preparadas enquanto aditivos para plásticos

Numa misturadora rápida (fabricada por 'Henschel'), pesou-se os componentes seguintes e misturou-se intensivamente até uma temperatura de 120°C.

Solvin 271 PC

2 kg



DIDP (est.) 1 kg

Estearato de zinco 0,1 kg

Estearato de cálcio 0,2 kg

Após agitação durante 24 horas, utilizou-se esta mistura seca para os ensaios subsequentes.

Processou-se 110 g da mistura seca e 0,73 g da hidrotalcite a 180°C durante cinco minutos numa calandra de rolos para se obter uma película laminada. O rolo posterior funciona a 15 r.p.m. e o rolo anterior a 11 r.p.m.. Ajusta-se a distância entre os rolos para 0,4 mm.

A partir da película laminada resultante, corta-se 50 mg e coloca-se num tubo de vidro. No topo do tubo, coloca-se um papel de tornassol que é utilizado para detectar os primeiros traços de HCl que se separam do PVC. Guarda-se o tubo de vidro num bloco térmico a 200°C. Determina-se o tempo decorrido até se verificar os primeiros traços de HCl, indicado pela descoloração vermelha do papel indicador. Este valor é designado por valor VDE.

Quadro III

Ensaio número	Distribuição dos grânulos		BET [m <sup>2</sup> /g]	Grau de cristalinidade	VDE [minutos]
	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>			
1 (exemplo 1)	0,8	2,1	17	100% = padrão 1 (Pd. 1)	31
2 (exemplo 1)	0,9	3,6	15	90% (Pd. 1)	28
3 (exemplo 1)	1,1	5,2	12	80% (Pd. 2)	18
4 (exemplo 1)	1,0	3,9	14	100% = padrão 2 (Pd. 2)	35
5 (exemplo 1)	0,8	4,2	16	90% (Pd. 1)	30
Exemplo 2	0,65	1,2	16	102% (Pd. 1)	32
Exemplo 1 de comparação	0,82	1,4	14	95% (Pd. 1)	30
Exemplo 2 de comparação	1,5	4,9	17	70% (Pd. 1)	16

Os resultados apresentados antes demonstram claramente que o método de acordo com a presente invenção faz com que seja possível preparar hidrotalcites particularmente vantajosas, as quais são mesmo superiores aos produtos preparados utilizando o método de co-precipitação, no que diz respeito aos valores de VDE.

**REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO**

A presente listagem de referências citadas pela requerente é apresentada meramente por razões de conveniência para o leitor. Não faz parte da patente de invenção europeia. Embora se tenha tomado todo o cuidado durante a compilação das referências, não é possível excluir a existência de erros ou omissões, pelos quais o EPO não assume nenhuma responsabilidade.

**Patentes de invenção citadas na descrição**

- DE 2061114 [0008]
- US 5399329 A [0008]
- US 5578286 A [0008]
- EP 0117289 A1 [0011]
- WO 0112570 A [0012]
- US 5110992 A [0064]
- US 5260495 A [0064]

**Literatura citada na descrição, para além das patentes de invenção**

- *Catalysis Today*, 1991, vol. 11(2), 173-301201-212 [0006]
- V.P. ISUPOV; L.E. CHUPAKHINA; R.P. MITROFANOVA. *J. Mater. synth. Proc.*, 2000, vol. 8 (3/4), 251-253 [0009]
- V. FIGUSCH; E. BURIANOVA. *Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry*, 81-85 [0010]
- *Chem. Commun.*, 1998, 295-296 [0064]

Lisboa, 15/07/2008

### **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para a preparação de hidrotalcites utilizando pelo menos um composto de um metal divalente (componente A) e pelo menos um composto de um metal trivalente (componente B), em que pelo menos um dos componentes anteriores não é utilizado sob a forma de uma solução, **caracterizado pelo facto** de se submeter a trituração intensiva
  - a) pelo menos um dos componentes A e/ou B, que não seja utilizado sob a forma de uma solução, imediatamente antes ou durante a mistura dos componentes e/ou
  - b) a mistura que contém os componentes A e B, até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) aproximadamente entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , em que o teor em sólidos da(s) suspensão(ões) utilizada(s) para a trituração intensiva com os componentes A ou B e/ou a suspensão mista de ambos os componentes está compreendido entre cerca de 30% em peso e 60% em peso, e submeter o produto de hidrotalcite assim obtido a separação, a secagem e a calcinação facultativa, facultativamente após um tratamento de envelhecimento ou um tratamento hidrotérmico.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo facto** de a trituração intensiva ser efectuada até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) compreendido no intervalo aproximadamente entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  e em particular entre 1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ .

3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado pelo facto de** a trituração intensiva ser efectuada até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) de aproximadamente  $3\text{ }\mu\text{m}$  ou inferior e em particular aproximadamente  $2\text{ }\mu\text{m}$  ou inferior.
4. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** a trituração intensiva ser efectuada até se obter um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) compreendido aproximadamente entre  $1\text{ }\mu\text{m}$  e  $5\text{ }\mu\text{m}$ , em particular entre  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  e  $4\text{ }\mu\text{m}$  e mais preferencialmente entre  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  e  $3,5\text{ }\mu\text{m}$ .
5. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** se preparar uma hidrotalcite pulveriforme e de partículas finas, preferencialmente com um tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) compreendido entre  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  e  $2\text{ }\mu\text{m}$ , em particular entre  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  e  $1\text{ }\mu\text{m}$  e mais preferencialmente entre  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  e  $1\text{ }\mu\text{m}$ .
6. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** as hidrotalcites preparadas exibirem uma pureza de fase  $> 90\%$ , em particular  $> 95\%$  e mais preferencialmente  $> 98\%$ .
7. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** pelo menos um dos componentes A ou B ter um produto de solubilidade

no meio de reacção e/ou no solvente utilizado, de preferência água, a 25°C e a um valor de pH de 7, inferior a  $5 \times 10^{-8}$ , em particular inferior a  $1 \times 10^{-9}$  e mais preferencialmente inferior a  $5 \times 10^{-10}$  e ser utilizado sob a forma de uma suspensão ou de uma pasta.

8. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de o composto de um metal divalente ser seleccionado entre carbonatos, hidroxicarbonatos, óxidos e/ou hidróxidos.
9. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de o composto de um metal trivalente ser seleccionado entre óxidos e/ou hidróxidos.
10. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se adicionar pelo menos uma fonte de carbonato, em particular dióxido de carbono, antes, durante ou após a mistura dos compostos dos metais bivalentes e trivalentes (componentes A e B).
11. Processo de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo facto** de se adicionar pelo menos uma fonte de carbonato, em particular dióxido de carbono, antes, durante ou após a mistura e/ou a conversão dos compostos dos metais bivalentes e trivalentes (componentes A e B), numa quantidade pelo menos de 0,5 mol de  $\text{CO}_2$  e/ou carbonato por mole de Al (ou metais trivalentes utilizados), de preferência cerca de 0,5 a

3 mol, em particular 0,8 a 2,5 mol e mais preferencialmente 1,0 a 2,0 mol de  $\text{CO}_2$  e/ou carbonato por mole de Al (ou metais trivalentes utilizados).

12. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de o componente A conter, enquanto metal bivalente,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e/ou  $\text{Cu}^{2+}$ .
13. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de o componente B conter, enquanto metal trivalente,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  e/ou catiões trivalentes de metais terrosos raros.
14. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de, no caso (b) de acordo com a reivindicação 1, a trituração intensiva ser efectuada até se obter uma fase de hidrotalcite amorfa ou uma fase de hidrotalcite **caracterizada** por um padrão de difracção de raios X bem definido.
15. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se misturar entre si os componentes A e B a uma temperatura compreendida aproximadamente entre 20°C e 100°C e de preferência aproximadamente entre 40°C e 80°C.
16. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se utilizar como componente B, pelo menos parcialmente, sais

solúveis em vez dos carbonatos, óxidos e/ou hidróxidos dos metais trivalentes.

17. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de os compostos dos metais bivalentes utilizados serem carbonatos, óxidos e/ou hidróxidos de magnésio e/ou zinco e os compostos dos metais trivalentes utilizados serem hidróxido de alumínio, formas activas de óxido de alumínio e/ou aluminato de sódio.
18. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de os carbonatos insolúveis dos metais bivalentes serem produzidos *in situ* por conversão dos correspondentes óxidos e/ou hidróxidos com carbonatos solúveis.
19. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se adicionar enquanto fonte de carbonato, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou dióxido de carbono pelo menos a uma das suspensões com os componentes A ou B, de preferência à suspensão mista dos óxidos ou hidróxidos dos metais bivalentes e trivalentes.
20. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se utilizar uma suspensão aquosa de óxido de magnésio enquanto componente A, sendo esta submetida a uma trituração intensiva antes da mistura com o componente B, para



assim activar o óxido de magnésio e formar hidróxido de magnésio.

21. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se utilizar uma solução de aluminato de sódio enquanto componente B, a qual pode ser preparada misturando soda cáustica com hidróxido de alumínio.
22. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se efectuar a trituração intensiva a um valor de pH compreendido no intervalo aproximadamente entre 7 e 13,5, em particular entre 9 e 13, e a temperaturas compreendidas no intervalo entre aproximadamente 20°C e 100°C e em particular entre 40°C e 80°C.
23. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se efectuar a trituração intensiva num moinho de moagem a húmido, em particular num moinho de estrangulamento ou num moinho de esferas.
24. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se submeter a fase de hidrotalcite amorfa ou a fase de hidrotalcite parcialmente cristalina a um pós-tratamento hidrotérmico ou a um envelhecimento térmico, sendo o produto resultante separado da suspensão, submetido a secagem e facultativamente a calcinação.

25. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto** de se efectuar o pós-tratamento hidrotérmico a temperaturas compreendidas aproximadamente entre  $> 100^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$  durante um período compreendido aproximadamente entre 1 e 20 horas.
26. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 25, em que a hidrotalcite obtida é ainda utilizada como catalisador ou suporte de catalisador.
27. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 25, em que a hidrotalcite obtida é ainda utilizada como agente de carga e/ou co-estabilizador para polímeros.

Lisboa, 15/07/2008

Fig. 1

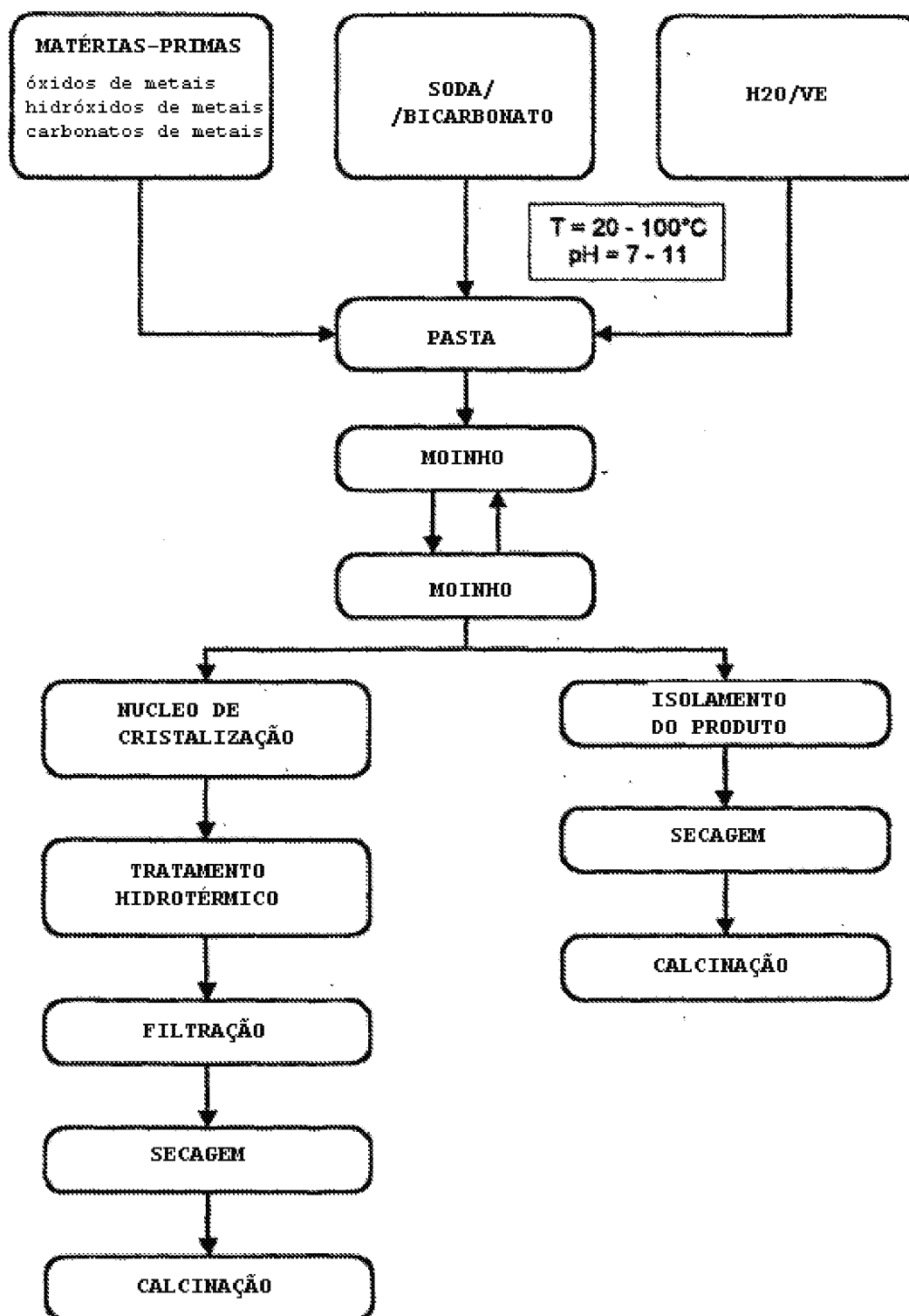


Fig. 2

