



(11) Número de Publicação: **PT 1409428 E**

(51) Classificação Internacional:
C03C 25/42 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2002.07.24**

(30) Prioridade(s): **2001.07.25 FR 0109902**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.04.21**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.11.02
002/2007**

(73) Titular(es):

SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.

130, AVENUE DES FOLLAZ 73000 CHAMBERY

FR

SAINT-GOBAIN QUARTZ S.A.S.

FR

(72) Inventor(es):

BERTRAND MAQUIN

FR

CATHERINE JACQUIOD

FR

DIDIER LEFEVRE

FR

ARNAUD MARCHAL

FR

OLIVIER LARLUS

FR

(74) Mandatário:

RAQUEL PINHEIRO RAMALHO DA COSTA FRANÇA

AV DUQUE D ÁVILA 32 1 ESQ 1000-141 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **FIBRA MINERAL MUNIDA DE UM REVESTIMENTO MESOPOROSO**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

EPÍGRAFE: **"FIBRA MINERAL MUNIDA DE UM REVESTIMENTO MESOPOROSO"**

A presente invenção diz respeito à criação, sobre fibras minerais, de revestimentos minerais apresentando poros de dimensões seleccionados no domínio de 2 a 50 nm ; no seguimento da descrição o termo «micro poroso» refere-se a dimensões de poros de 0,2 a 2 nm e o termo «mesoporoso» a dimensões de poros de 2 a 50 nm. Estas fibras de superfície específica assim aumentada são susceptíveis de constituir excelentes suportes de catalisadores ou elementos absorventes, nomeadamente no domínio do tratamento ou da filtração dos efluentes líquidos ou gasosos.

A sua actividade catalítica ou foto catalítica pode provir de diferentes formas modificadas da sílica mesoporosa : inserção de elementos de transição na sua rede de sílica pela oxidação dos olefinos, inserção de alumínio tendo em vista uma catalise ácida para a refinação de hidrocarbonetos por exemplo, inclusão de agrupamentos metálicos de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou dos seus óxidos, TiO₂ para a foto catalise.

No domínio da filtração dos metais pesados, a funcionalização das zonas de superfície pelos agrupamentos tiol permite obter excelentes rendimentos. Estas fibras podem igualmente ser utilizadas para descontaminar os efluentes de compostos como os arsenatos.

Podem igualmente ser citados como exemplos de aplicação reacções de catálise destinadas a diminuir a taxa de incombustíveis (CO) mas também a taxa de NO_x e SO_x na combustão do propano, a retenção de poeiras mais ou menos finas presentes num gás, reacções de catálise produzindo-se a temperaturas tão elevadas quanto 600 a 900° C nomeadamente no domínio do tratamento dos gases quentes industriais, a desodorização nos dispositivos de ventilação, aquecimento, compartimentos brancos, habitáculos de veículos de transporte.

Conhece-se já, por outro lado, materiais em pó ou granulados comercializados pela sociedade Móbil sob a denominação M41 S, apresentando poros de dimensões superiores a 1,5 nm (dimensão máxima nos zeolitos). Estes materiais são muito procurados no domínio da catálise. A sua muito alta superfície específica, a mono dispersidade dos tamanhos de poro e a fraca tortuosidade da sua rede garantem com efeito respectivamente uma alta actividade, uma alta selectividade e uma difusão rápida das espécies no interior dos poros. A dimensão relativamente

importante dos seus poros tornam-nos especialmente adaptados à catálise colocando em jogo compostos de grande tamanho.

O pedido EP-1 044 935 A1 descreve a criação de poros directamente sobre fibras de vidro por um processo subtractivo tal como um ataque ácido ; o documento WO-99/37705 A1 menciona a filabilidade de composições tendo em vista obter fibras porosas na sua massa. Estes dois tipos de fibras relativamente frágeis e friáveis, de uma coesão perfectível, apresentam propriedades mecânicas limitadas.

A patente US-5,834,114 descreve a enduçāo de fibras de vidro por uma resina fenólica, o endurecimento desta depois da criação de poros no revestimento constituído pela resina, por carbonização desta. Este documento não precisa de qualquer maneira o controle dos parâmetros da carbonização que permite regular mais ou menos a dimensão dos poros obtidos. Além disso, sendo dado a natureza do revestimento poroso e o seu processo de obtenção, pode-se esperar uma resistência mecânica, nomeadamente uma resistência à abrasão insuficientes para as aplicações nas quais as fibras têm além do mais de sofrer uma fricção, por exemplo.

Em consequência, a invenção diz respeito a fibras de superfície mesoporosa podendo ser colocadas sob uma forma de

alta resistência mecânica, tal como uma trama, um véu, um tecido, um feltro ou outro, nos quais as fibras são associadas no caso presente a um ligante. Ela tem mais precisamente por objectivo colocar à disposição de tais produtos de transformação fibras cuja superfície específica seja aumentada como requerido pelas aplicações consideradas mencionadas precedentemente, cuja alta resistência mecânica assim como a mesoporosidade persistem sobre longas durações, mesmo em condições de utilização exigentes de tensões mecânicas, de abrasão, de altas temperaturas, de corrosão, de ataques químicos diversos, e que sejam inertes em relação a agentes activos, catalisadores ou outros susceptíveis de ser inseridos, até mesmo enxertados nos poros.

Para este fim, a invenção tem por objecto uma fibra mineral munida de um revestimento mesoporoso essencialmente mineral.

Assim combinam-se as excelentes propriedades mecânicas inerentes às fibras minerais e a resistência mecânica e química procurada pelo carácter essencialmente mineral do revestimento poroso, pelo facto de a fibra e o seu revestimento serem os dois minerais sendo além disso de natureza para favorecer a adesão do segundo sobre o primeiro. É facilmente comprehensível que estas qualidades serão idealmente aproveitadas nas aplicações nas quais um fluxo gasoso ou líquido eventualmente carregado de partículas

sólidas de massas diversas entre em contacto com o material fibroso a uma pressão relativamente importante.

Segundo modos de realização preferidos, a fibra da invenção é constituída de um vidro ou de sílica.

O revestimento mesoporoso é à base de pelo menos um composto de um pelo menos dos elementos : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe e Mo, no caso presente em ligação covalente com elementos tais como O, S, N, C ou semelhante.

A invenção tem por outro lado por objecto um produto compreendendo fibras tais como descritas precedentemente e eventualmente um constituinte orgânico do tipo de um ligante, de superfície específica pelo menos igual a $10\text{ m}^2/\text{g}$, nomeadamente pelo menos igual a $30\text{ m}^2/\text{g}$. As superfícies específicas são extractos de medidas de isotermos de absorção de N_2 na temperatura do azoto líquido e calculadas segundo o modelo BET. De maneira mais adequada, este produto encontra-se sob a forma de uma trama, de um véu, de um feltro, de uma lã, de fibras cortadas, de um fio contínuo nomeadamente enrolado, ou de um tecido.

Um outro objecto da invenção reside num processo de criação de

um revestimento mesoporoso sobre fibras tendo em vista obter um produto como descrito mais acima. Este processo compreende:

- a colocação em contacto de fibras com uma composição de grupos ligadores orgânicos e de pelo menos um precursor do material constituindo o revestimento mesoporoso,
- a polimerização ou a precipitação e o aumento das moléculas do precursor em redor dos grupos ligadores orgânicos, depois
- a eliminação dos grupos ligadores orgânicos.

Segundo um modo de realização interessante e representado pelo exemplo 4 mais abaixo, realiza-se sucessivamente uma temperatura de nucleação (produção de cristais) de 90 a 150°C, depois uma temperatura de aumento cristalino de 150 a 190° C.

Outros objectos da invenção são as aplicações da fibra revestida em catálise, foto catalise, na filtração e o tratamento de gás ou de líquidos, assim como a sua utilização a alta temperatura, quer dizer até 900° C pelo menos, aplicações e utilização mencionadas em detalhe na parte introdutiva deste pedido. Em particular, a resistência notável

da fibra da invenção a temperatura elevada deve ser sublinhada.

A invenção é ilustrada pela descrição seguinte de exemplos de realização.

EXEMPLO 1

Submete-se um véu de fibras de vidro ao tratamento descrito mais abaixo. Este véu pode ser definido por um teor ponderal de 3 % de amido, um diâmetro médio das fibras de 12 μm , uma superfície específica inferior a 0,2 m^2/g e a composição das fibras seguinte, expressa em percentagens ponderais :

- SiO_2 : 66,02
- Al_2O_3 : 3,4
- CaO : 7
- MgO : 2,95
- Na_2O : 15,85
- K_2O : 0,7
- B_2O_3 : 4,5
- TiO_2 : 0,17
- Fe_2O_3 : 0,17
- SO_3 : 0,25.

Uma banda do véu, de 40 cm de largura é revestida de uma solução por pulverização ou imersão, em contínuo. A solução contem, para 1 mole de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - tetraetoxisilano, TEOS em abreviado -, 10 moles de água a pH 2 (ajustada por HCl), 40 moles de etanol a 96 % e x moles de um copolímero blocos polioxietileno-polioxipropileno, comercializado pela sociedade BASF sob a marca registada Pluronic PE 6200.

Após esta pulverização ou imersão, o véu passa numa estufa a 200° C sobre linha durante 10 minutos.

O véu é de seguida submetido a um tratamento térmico compreendendo :

- uma subida de temperatura do ambiente a 175° C a uma velocidade de 350° C/h,
- um patamar de 2 horas a 175° C,
- uma subida de 175 a 400° C à razão de 50° C/h,
- e uma manutenção a 400° C durante 12 horas.

Este tratamento térmico é destinado a eliminar os grupos

ligadores orgânicos constituídos pelos blocos de copolímero e em redor dos quais é efectuada a polimerização do TEOS precursor de sílica. Esta eliminação dá lugar a uma rede porosa.

O tratamento térmico tem por outro efeito eliminar o amido presente inicialmente no véu.

Avalia-se a percentagem ponderal de revestimento depositado em relação ao peso inicial de véu diminuído do peso inicial de amido, a superfície específica do véu (segundo o método descrito precedentemente) assim tratado assim como o diâmetro médio dos poros, segundo o método dos isotermos de libertação segundo o modelo BJH. Os resultados são consignados nos quadros mais abaixo, nos quais x designa o número de moles de blocos de copolímero presentes na solução de tratamento para um mole de TEOS.

QUADRO 1 (imersão)

X	0,123	0,171	0,245
% de revestimento	10,6	10,4	11,2
Superfície específica (m^2/g)	38	45	37
Diâmetro de poros (nm)	3,6	3,2	3,2

QUADRO 2 (pulverização)

X	0,016	0,049
% de revestimento	4,9	11,7
Superfície específica (m^2/g)	48	48
Diâmetro de poros (nm)	2	3 a 4

EXEMPLO 2

Trata-se de uma amostra de filtro de sílica de 2 m x 0,4 m, de menos de 0,3 m^2/g de superfície específica, pela solução descrita no exemplo precedente no qual x é igual a 0,082.

A amostra, arrastada por uma banda de transporte a uma velocidade de 30 m/h, é submetida sucessivamente a uma imersão na solução, tem uma sucção que atravessa a banda por depressão de 150 mm de água para uma primeira amostra, respectivamente mais de 220 mm de água para uma segunda amostra depois por uma passagem em estufa a 230° C destinada a evaporar os solventes.

Calcina-se de seguida a amostra segundo o mesmo ciclo térmico que se descreveu no exemplo 1 afim de eliminar os grupos ligadores orgânicos para formar a rede porosa como explicado mais acima.

Mede-se a tomada de massa das amostras antes e depois da calcinação ; os resultados são consignados no Quadro 3 mais abaixo.

QUADRO 3 (tomada de massa em %)

	Primeira amostra	Segunda amostra
Antes calcinação	13	16
Após calcinação	7	14

Avalia-se a superfície específica pelo mesmo método que precedentemente : $86 \text{ m}^2/\text{g}$ e $87 \text{ m}^2/\text{g}$ para a primeira a segunda amostra, respectivamente. Na mesma ordem, os raios dos poros médios são de $6,7$ e $6,8 \text{ nm}$ respectivamente. A repartição das superfícies específicas em função das razões de poros é consignada no quadro mais abaixo. A % y designa a proporção de superfície específica associada ao domínio de raios de poros indicada.

QUADRO 4 (repartição das superfícies em função dos raios de poros)

De (nm)	A (nm)	Primeira amostra A %	Segunda amostra A %
0	1,5	5,7	3,6
1,5	3	54,0	41,7
3	5	29,4	36,4
5	10	8,4	14,3
10	50	1,6	2,0

EXEMPLO 3 (comparativo)

Trata-se um véu de fibras têxteis de 15 µm de diâmetro, de vidro de composição seguinte, expressa em percentagens ponderais :

- SiO_2 : 55,8
- Al_2O_3 : 13
- CaO : 23
- MgO : 0,3
- Na_2O : 0,5
- K_2O : 0,3
- B_2O_3 : 6,2
- TiO_2 : 0,11
- Fe_2O_3 : 0,12
- SO_3 : 0,57.

Este véu é além disso caracterizado por uma superfície específica inferior a $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prepara-se uma composição, chamada gel E, e compreendendo em moles :

- 5 TPAOH (hidróxido de tetra-n-propilamónio) ;

- 25 SiO_2 ;
- $420 \text{ H}_2\text{O}$.

Para isto acontecer, mistura-se 10,015 g de uma mistura de 30 % em massa de sílica e 70 % em massa de água comercializada pela sociedade Aldrich sob a marca registada Ludox HS-30 e 10,169 g de TPAOH a 20 % em massa na água.



É de seguida imergida numa quantidade de gel E definido mais acima tal que a sua massa é 6 vezes superior àquela das fibras e mantida a 170°C durante 6 horas e 30 minutos.



A eliminação dos grupos ligadores orgânicos proveniente de TPAOH é efectuada aqui por calcinação flash : introdução e manutenção do véu durante 2 horas num forno previamente aquecido a 480°C .

Mede-se a superfície específica da maneira especificada mais acima e obtém-se um valor de $140 \text{ m}^2/\text{g}$. A quase totalidade dos poros formados na sílica é no domínio de tamanhos (diâmetros) de poros de 3 a 8 Å, dimensões caracterizando um zeolito.

Isola-se uma fibra de pelo menos 2 cm de comprimento de véu antes e após formação do seu revestimento poroso e avalia-se a

Resistência à Tracção Unitária, quer dizer que se cola uma extremidade de cada fibra e mede-se a força de tracção necessária para a romper. Isso permite determinar sobre os dois conjuntos de fibras, antes e após tratamento, uma manutenção mecânica média de 25 %, definindo uma percentagem de manutenção das propriedades mecânicas.

EXEMPLO 4 (comparativo)

Trata-se um véu de fibras de vidro da mesma superfície específica e da mesma composição que no exemplo 3.

Preparam-se duas soluções de composições molares seguintes :

- gel H (4 TPAOH : 25 SiO₂ : 420 H₂O) ; e
- gel | (3 TPAOH : 25 SiO₂ : 420 H₂O)

como indicado no exemplo 3 para o gel E.

As composições e as fibras são colocadas em contacto numa relação mássica composição/fibras igual a 6, num primeiro tempo a uma temperatura relativamente baixa (130° C) de nucleação, quer dizer de produção de cristais, depois num segundo tempo a temperatura mais elevada (170° C) na qual tem

lugar a cristalização propriamente dita, quer dizer o crescimento dos cristais.

Estas operações são seguidas, como nos exemplos precedentes, de uma eliminação dos grupos ligadores orgânicos provindo do TPAOH, pelo tratamento térmico seguinte : passagem da temperatura ambiente a 200° C em 30 minutos, patamar a 200° C durante 1 hora, subida a 500° C em 2 horas e manutenção a esta temperatura durante 3 horas, depois arrefecimento à temperatura ambiente por inércia.

Avalia-se a superfície específica da maneira especificada mais acima, e a percentagem em peso de revestimento formado por difracção de raios X pelas bitolas revestimento poroso/fibras por um lado, pelas fibras tratadas segundo o exemplo por outro, calculo do ar dos picos com subtração da linha de base. Os resultados são consignados no quadro mais abaixo.

QUADRO 5

Gel	H				
Nucleação	4h-130°C	4h-130°C	3h-130°C	4h-130°C	3h-130°C
Cristalização	3h-150°C	3h-150°C	1h-170°C	1h-170°C	2h-170°C
Espessura MEB	1,1 μm	3 μm	1 μm	2,7 μm	2,5 μm
Superfície específica(m ² /g)	35	107	30	93	84
Estado das fibras	muito bom	médio	bom	médio	médio
% em peso de revestimento	8,8 - 10	26,8-30,6	7,5-8,6	23,3-26,6	21-24

Os diâmetros dos poros são compreendidos na sua quase totalidade entre 3 e 8 Å como no exemplo 3. Constatase que a realização de uma temperatura de nucleação e de uma temperatura de cristalização como descrito precedentemente permite diminuir a duração de formação do revestimento e a adesão do revestimento poroso sobre a fibra. As superfícies específicas elevadas são atingidas.



As manutenções mecânicas tais como definidas no exemplo 3 são pelo menos de 25 % o que permite considerar uma aplicação como zeolito nas condições de tensões mecânicas mais exigentes.

Lisboa, 31 de Janeiro de 2007



REIVINDICAÇÕES

1^a - Fibra mineral munida de um revestimento mesoporoso de dimensões de poros de 2 a 50 nm essencialmente mineral à base de pelo menos um composto de um pelo menos dos elementos : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe e Mo.

2^a - Fibra de acordo com a reivindicação n° 1, **caracterizada por** ser constituída de um vidro ou de sílica.

3^a - Produto compreendendo fibras de acordo com uma das reivindicações n° 1 a 2 e eventualmente um constituinte orgânico tal como um ligante, de superfície específica pelo menos igual a 10 m²/g, nomeadamente pelo menos igual a 30 m²/g.

4^a - Produto de acordo com a reivindicação n° 3, **caracterizado por** ser sob a forma de uma trama, de um véu, de um feltro, de uma lã, de fibras cortadas, de um fio contínuo nomeadamente enrolado, ou de um tecido.

5^a - Processo de criação de um revestimento mesoporoso sobre fibras tendo em vista obter um produto de acordo com a reivindicação n° 3 ou 4, **caracterizado por** compreender :

- a colocação em contacto de fibras com uma composição de grupos ligadores orgânicos e de pelo menos um precursor do material constituindo o revestimento mesoporoso,
 - a polimerização ou a precipitação e o aumento das moléculas do precursor em redor dos grupos ligadores orgânicos, depois
-
- a eliminação dos grupos ligadores orgânicos.

6^a - Processo de acordo com a reivindicação nº 5, caracterizado por serem realizadas sucessivamente uma temperatura de nucleação de 90 a 150° C, depois uma temperatura de aumento cristalino de 150 a 190° C.

7^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, na rede mesoporosa, caracterizada por serem inseridos elementos de transição, para a oxidação dos olefinos.

8^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, na rede mesoporosa, caracterizada por ser inserido Al, em catalise ácido, nomeadamente para a refinação de hidrocarbonetos.

9^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, na rede mesoporosa, **caracterizada por** serem incluídos agrupamentos metálicos de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou os seus óxidos, de TiO₂, em catálise ou foto catálise.

10^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, **caracterizada por** as zonas da superfície serem funcionalizadas pelos agrupamentos tiol, na filtração dos metais pesados ou a descontaminação de efluentes de arsenatos ou similares.

11^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, nas reacções de catálise destinadas a diminuir a taxa de queimadores CO e/ou a taxa dos NO_x e SO_x, nomeadamente na combustão do propano.

12^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, na retenção de poeiras num gás.

13^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, no tratamento dos gases quentes industriais.

14^a - Aplicação de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, na desodorização nos dispositivos de ventilação, aquecimento, das salas brancas, dos habitáculos de veículos de

transporte ou outros recintos.

15^a - Utilização de uma fibra de acordo com a reivindicação nº 1, à temperatura elevada, nomeadamente até 900° C.

Lisboa, 31 de Janeiro de 2007

