

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2007.09.28	(73) Titular(es): INNOVNANO - MATERIAIS AVANÇADOS, S.A. RUA EDMUNDO MANUEL DA SILVA, Nº 34, APARTADO 102 7600-095 ALJUSTREL PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2008.02.19	
(45) Data e BPI da concessão: 2008.10.23 215/2008	(72) Inventor(es): JOÃO MANUEL CALADO DA SILVA PT ELSA MARISA SANTOS ANTUNES PT
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ÓXIDOS CERÂMICOS ESFÉRICOS NANOCRISTALINOS, PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES**

(57) Resumo:

O PRESENTE INVENTO DIZ RESPEITO A ÓXIDOS CERÂMICOS ESFÉRICOS NANOCRISTALINOS, AO PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES. ESTES ÓXIDOS, OBTIDOS POR DETONAÇÃO DE UMA EMULSÃO DE ÁGUA EM ÓLEO (A/O), ALÉM DA MORFOLOGIA ESFÉRICA E DA NANOCRISTALINIDADE, EVIDENCIAM UM CONJUNTO DE CARACTERÍSTICAS COMPLEMENTARES, NOMEADAMENTE DIMENSÃO DE PARTÍCULA INFERIOR A 40 UM, DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA BIMODAL, ELEVADA PUREZA, DESAGLOMERAÇÃO E FASES CRISTALINAS ESTÁVEIS. ESTE CONJUNTO DE CARACTERÍSTICAS TORNA ESTES PÓS PARTICULARMENTE INDICADOS PARA VÁRIOS TIPOS DE UTILIZAÇÃO COMO POR EXEMPLO EM PROCESSOS DE REVESTIMENTOS, PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE SEMI-ACABADOS (NEAR NET SHAPE PROCESS) E, QUANDO APLICADOS À INDÚSTRIA CERÂMICA, PERMITEM OBTER PEÇAS CERÂMICAS DENSAS E POROSAS COM RESISTÊNCIA MECÂNICA EXTREMAMENTE ELEVADA.

DESCRIÇÃO

"ÓXIDOS CERÂMICOS ESFÉRICOS NANOCRISTALINOS, PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES"

Domínio Técnico da Invenção

A presente invenção diz respeito a um processo de obtenção de pós de óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos, com aplicação nas áreas de cerâmica de alta tecnologia.

Antecedentes da Técnica

O rápido desenvolvimento na área das especialidades cerâmicas de alta tecnologia, com novas e promissoras aplicações em vastas áreas, tem estimulado, não só o surgimento de diferentes processos de conformação e sinterização bem como, métodos e técnicas de obtenção de pós com novas funcionalidades.

De uma forma geral, é referido na literatura que as propriedades ideais dos pós, para a produção de peças cerâmicas com elevadas performances, devem obedecer ao seguinte conjunto de requisitos: morfologia, dimensão da partícula, tipo de distribuição de tamanhos, pureza, estado de aglomeração, fases cristalográficas, dimensão da cristalite e estrutura interna das partículas.

1 - Morfologia

A esfericidade das partículas relaciona-se com o grau de empacotamento dos pós, que é muito elevado quando a partícula é esférica, o que confere excelente escoabilidade, melhor precisão nas dimensões finais e melhor resistência mecânica das peças.

2 - Tamanho de partícula: 0,1 a 10 microns

Partículas com dimensões menores exibem um melhor grau de reactividade, permitindo assim temperaturas e tempos de sinterização mais baixos, logo elevando a rentabilidade do processo.

3 - Tipo de distribuição de tamanhos

A distribuição bimodal melhora o grau de empacotamento das partículas, que se traduz em valores de densidade em verde mais elevados e, consequentemente, beneficia a etapa de densificação.

4 - Pureza

A elevada pureza é um requisito fundamental nos pós cerâmicos, dado que pequenas percentagens de contaminantes podem afectar fortemente as propriedades mecânicas, eléctricas, ópticas e magnéticas.

5 - Estado de aglomeração

A existência de pós aglomerados favorece o aparecimento de porosidade interna sendo esta extremamente difícil de eliminar durante a etapa de sinterização.

6 - Fases cristalográficas

Se as fases cristalinas dos pós não forem estáveis, poderão ocorrer, durante o processo de sinterização, variações de volume, devido às transformações de fase, e originar defeitos na peça final.

7 - Tamanho da cristalite

A dimensão da cristalite influencia fortemente as propriedades mecânicas, ópticas, eléctricas e magnéticas.

Quanto menor for o tamanho do cristal maior será a resistência mecânica da peça.

8 - Estrutura interna da partícula

A porosidade interna nas partículas é muito difícil de eliminar durante o processo de sinterização, apresentando as peças finais densidades e propriedades mecânicas mais baixas.

Esfericidade

A morfologia esférica das partículas é um requisito bastante importante num pó cerâmico, devido a um conjunto vasto de motivos:

- Permite atingir, durante o processo de conformação, das peças, densidades de empacotamento elevadas (60 % da densidade real da partícula);
- Devido à forma muito regular das partículas, os pós apresentam excelentes características de escoabilidade que são muito importantes para a sua utilização nos chamados processos de produção de semi-acabados processos de produção de semi-acabados (near net shape process), nomeadamente na moldagem por injeção (CIM - *Ceramic Injection Molding*) e no enchimento (Slip Casting);
- A regularidade das partículas (decorrente da sua morfologia) permite que, durante a sinterização, o crescimento de grão seja regular, conduzindo a graus de encolhimento (*shrinkage*) homogêneos nas várias dimensões, tendo consequências na concepção dos moldes e nas tolerâncias obtidas nas peças finais;
- Por outro lado, ao partir de partículas esféricas, obtém-se, após o processo de sinterização, poros igualmente esféricos que conferem às peças cerâmicas finais uma maior resistência mecânica.

Devido ao facto do ponto de fusão da generalidade dos óxidos ser superior a 2000°C, a obtenção de partículas esféricas densas é apenas acessível por um número reduzido de métodos (tabela 1), uma vez que a obtenção dessa esfericidade implica a síntese a temperaturas superiores ao ponto de fusão.

Tabela 1 - Métodos de síntese de óxidos esféricos

Método	Dificuldade na síntese dos pós
Fusão e resolidificação de pós cerâmicos em plasma gasoso	Eficiência energética muito baixa
Aglomeração e secagem de pó (Spray Drying)	Tamanhos de partículas elevados (superior a 30 microns)
Métodos de combustão de emulsão ou de solução	Obtenção de esferas ocas

Devido à facilidade em atingir temperaturas acima dos 2000°C e de uma forma muito económica, o processo proposto na presente invenção permite a obtenção, com uma elevada eficiência energética, de pós densos com uma morfologia esférica, ultrapassando assim as dificuldades dos métodos, constantes no estado da técnica, acima mencionadas.

Dimensão das cristalites

O tamanho dos cristais (grãos) na peça cerâmica final vai determinar, em última análise, todo o conjunto de propriedades mecânicas, ópticas, eléctricas e magnéticas. Esta dimensão final depende não só do tamanho inicial das cristalites no pó, mas também do crescimento que irá ocorrer durante o ciclo de sinterização.

Na generalidade dos métodos conhecidos, os pós de óxidos são obtidos a partir da conversão dos hidróxidos do respectivo metal, através de uma etapa de tratamento térmico (calcinação). Por exemplo, no processo Bayer as partículas finais do hidróxido de alumínio são convertidas, em fornos rotativos de calcinação, em óxido de alumínio. O tratamento térmico demorado a altas temperaturas conduz a um crescimento acentuado da cristalite, sendo difícil obter cristais com dimensão inferior a 0,5 microns.

No método proposto pela presente invenção, em virtude da elevada taxa de arrefecimento, os cristais dos pós cerâmicos são de dimensão nanométrica, ou seja, inferiores a 100 nanómetros.

Os pós de óxidos cerâmicos, obtidos pelo método proposto na presente invenção, conjugam assim duas características de extrema importância: a esfericidade e a nanocristalinidade, com uma elevada eficiência energética.

Para além das características de esfericidade e nanocristalinidade, o método permite igualmente alcançar outras, já mencionadas anteriormente, nomeadamente, tamanho de partícula inferior a 40 microns, distribuição de tamanhos de partícula bimodal, elevada pureza, partículas totalmente desaglomeradas e de estrutura densa.

A síntese de pós esféricos de óxidos cerâmicos nanocristalinos, a altas temperaturas e pressões, a partir da detonação de uma emulsão de água em óleo (A/O), tal como o preconizado na presente invenção, permite a obtenção de peças cerâmicas densas e porosas com resistência mecânica extremamente elevada.

Para além disso, as excelentes características de escoabilidade dos pós, torna-os particularmente indicados para processos de produção de semi-acabados nomeadamente, a moldagem por injeção, enchimento e revestimentos.

A detonação é uma reacção adiabática muito rápida e é caracterizada por ocorrer, simultaneamente, a elevadas temperaturas (cerca de 3000°C) e pressões (50 Kbar. Assim, de acordo com as características dos elementos químicos, deduz-se que uma vasta gama de metais reage com o oxigénio na fase gasosa e os restantes reagem na fase líquida. Deste modo, existe um momento na reacção em que os produtos formados (óxidos cerâmicos) estão no estado líquido e só posteriormente passam ao estado sólido.

A síntese de óxidos através do processo de detonação surge assim como um processo alternativo com excelentes potencialidades, uma vez que se atingem temperaturas elevadas de uma forma muito económica. O facto de todos os produtos (óxidos cerâmicos) serem sintetizados no estado líquido, leva à obtenção de pós esféricos. As pressões elevadas atingidas durante a reacção favorecem a formação de fases cristalinas mais densas.

Os pós sintetizados por detonação apresentam ainda propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, térmicas e eléctricas diferentes das normais, devido à combinação simultânea de elevadas pressões e temperaturas durante este processo de síntese.

A utilização do processo de detonação na síntese de materiais com propriedades especiais é referida num

conjunto de documentos de patente e publicações, nomeadamente:

O documento US 5855827 descreve um processo cíclico para a produção de revestimentos cerâmicos em diferentes substratos. A detonação ocorre, numa mistura gasosa contendo uma suspensão de metais de granulometria extremamente fina. O processo da presente invenção distingue-se deste pela utilização de uma emulsão A/O na fase líquida ou sólida, possibilitando um melhor controlo das condições de síntese dos óxidos.

O documento EP 1577265 divulga um processo industrial para a produção de pó fino de alumina, a partir de um processo cíclico de detonação de alumínio granulado misturado com um agente oxidante. A presente invenção distingue-se deste pela incorporação de diversos tipos de percussores metálicos (como por exemplo não limitativo: metais, nitratos, sulfatos, acetatos) e pelo controlo das propriedades finais dos óxidos sintetizados nomeadamente, a esfericidade e a nanocristalinidade.

O documento Fenglei H., Yi T., Shourong Y., "Synthesis Mechanism and Technology of ultrafine diamond from detonation"- " **Physics of the Solid State**, MAIK Nauka/Interperiodica ISSN 1063-7834 (Impresso) 1090-6460 (Online) Vol. 46, Nº 4, Abril 2004, pág. 616-619, divulga a obtenção de pós de diamante nanométricos, a partir da detonação de explosivos ricos em carbono. A presente invenção distingue-se pela utilização de uma emulsão A/O rica em metais ou em sais dos respectivos metais, para a produção de óxidos com características de esfericidade e nanocristalinidade.

O documento Chiganova, G.A., "Detonation synthesis of ultrafine alumina"- "", **Inorganic Materials**, MAIK Nauka/Interperiodica ISSN 0020-1685 (Impresso) 1608-3172 (Online) Vol. 41 N° 5, Maio 2005, pág. 468-475, divulga a utilização da energia da explosão para acelerar e oxidar alumínio em placas muito finas, numa câmara com oxigénio, produzindo alumina nanométrica. Na presente invenção, a oxidação do metal ocorre unicamente na frente de detonação, enquanto neste documento a reacção do alumínio ocorre, posteriormente, numa câmara gasosa, obtendo-se alumina com fases cristalinas de transição (não estáveis).

A detonação é ainda referida, num conjunto de documentos, como método de transformação de fases ou ainda como método de compactação/densificação de pós cerâmicos, que ocorre após a passagem da onda de choque, conseguindo-se densificações próximas de 100% e, face à rapidez do processo, o crescimento do grão é mínimo. De salientar que, neste caso, a detonação é um método alternativo aos processos convencionais de sinterização e na presente invenção a detonação é um método de síntese de pós cerâmicos.

O documento NL 1014199 divulga fracções em pó (2) que são adicionadas a um cilindro interno (1) no interior de um cilindro externo (3), sendo o espaço entre os dois cilindros preenchido com explosivo (4), o qual é detonado de modo a compactar as fracções em pó. Um método para o choque dinâmico ou compressão por compactação de fracções metálicas, cerâmicas ou poliméricas em pó, compreende a adição de fracções ou de suas combinações em proporções específicas de mistura e distribuições num primeiro cilindro vertical (interno). Este é depois colocado no

fundo de um segundo cilindro vertical (externo) contendo diâmetro e altura maiores, sendo o espaço entre os dois cilindros preenchido com explosivo antes da adição de um detonador (9), através do centro da extremidade superior do segundo cilindro. A detonação do explosivo gera uma onda de choque que passa através das fracções em pó. Seleccionam-se a quantidade e o tipo de explosivo para gerar uma compressão de alto impacto das fracções em pó. A presente invenção distingue-se deste pela utilização da detonação como método de síntese de óxidos cerâmicos.

Descrição da Invenção

A presente invenção consiste num processo de síntese de óxidos cerâmicos, por detonação de uma emulsão de água em óleo (A/O), característicos por possuírem morfologia esférica e por serem nanocristalinos (dimensão das cristalites inferior a 100 nanómetros), e que conjugam, ainda, o seguinte conjunto de características:

- a) Dimensão das partículas menor que 40 microns,
- b) Distribuição granulométrica bimodal;
- c) Elevada pureza - superior a 99,5%;
- d) Diferentes fases cristalinas;
- e) Partículas desaglomeradas.

Para além do conjunto de características já mencionado, o facto das partículas serem formadas a partir de um mecanismo de coalescência, a temperaturas e pressões muito altas, desenvolvidas pelo processo de detonação, confere aos pós individualmente, e às peças cerâmicas ou a matrizes em que estes pós são incorporados como agentes de reforço, uma resistência mecânica extremamente elevada.

O processo de síntese dos pós de óxidos cerâmicos nanocristalinos da presente invenção consiste essencialmente na detonação de uma emulsão, com a consequente síntese dos óxidos cerâmicos referidos enquanto produtos da reacção de detonação.

A emulsão de base referida na presente invenção é do tipo (A/O), largamente utilizada no fabrico de emulsões explosivas, sendo composta por duas fases intimamente ligadas sob a acção de um tensioactivo:

- a) Fase interna (aquosa e rica em oxigénio)
- b) Fase externa (à base de compostos orgânicos)

Um dos aspectos essenciais para este processo é a incorporação de elementos metálicos na sua composição, através de, pelo menos uma, das duas formas seguintes:

- 1- A partir de metais (Al, Ti, Si, Mg etc), com diferentes formas e geometrias, nomeadamente, pó fino, grânulos, folhas, quadrados misturados e homogeneizados na emulsão base já referida;
- 2- Através da dissolução na fase oxidante, ou simplesmente através da adição, na forma sólida, de precursores metálicos, como por exemplo não limitativo, nitratos, sulfatos, cloretos, acetatos, dos correspondentes metais, tais como nitrato de magnésio, cloreto de titânio e sulfato de Zircónio.

Durante o processo de detonação da emulsão, formam-se os respectivos óxidos a partir da reacção entre o elemento metálico (M) e o oxigénio (O).

Embora não exista um consenso absoluto sobre esta matéria, admite-se que o mecanismo de formação dos óxidos ocorra

através de uma reacção globalmente exotérmica, genericamente de acordo com a seguinte cinética:

- 1- $M(s) \rightarrow M(l)$
- 2- $M(l) \rightarrow M(g)$
- 3- $M(g) + O(g) \rightarrow MO(g)$
- 4- $MO(g) \rightarrow MO(l)$
- 5- $MO(l) \rightarrow MO(s)$

em que (s) representa o estado sólido, (g) representa o estado gasoso e (l) representa o estado líquido.

As etapas (1 a 5) ocorrem em três fases distintas da reacção de detonação:

a) Etapas 1 e 2

Ocorrem na fase designada como Pico de Van Newman, que corresponde à compressão máxima originada pela passagem da onda de choque, que provoca o aquecimento e a consequente passagem do metal do estado sólido ao líquido (etapa 1) e seguidamente gasoso (etapa 2).

b) Etapa 3

Ocorre na fase designada como zona de reacção, que corresponde à zona que precede e sustenta a passagem da onda de choque e termina, no caso de detonações ideais, no ponto C,J (Chapman, Jouget).

c) Etapas 4 e 5

Ocorre na fase designada como zona de Taylor, que corresponde à expansão adiabática dos gases resultantes da reacção.

A emulsão água em óleo (A/O) é particularmente indicada para o processo de síntese de pós, por detonação, por três motivos:

1. Devido ao elevado grau de homogeneidade entre as fases oxidante e combustível, tem a estrutura necessária para assegurar reacções químicas completas durante a detonação.

2. Apresenta uma grande flexibilidade em termos da possibilidade de adicionar os diferentes precursores metálicos (solubilizando na solução oxidante, incorporando na fase combustível ou simplesmente misturando na matriz base) o que permite um controlo apertado da pureza e de outras propriedades dos pós sintetizados.

3. É uma emulsão explosiva estável, muito segura e insensível ao choque e fricção, devido ao elevado teor de água na sua composição.

Como regra geral, a composição da emulsão tem de garantir uma entalpia de reacção global exotérmica, caso contrário, não ocorrerá a reacção de detonação de uma forma reprodutível e estável.

A incorporação de metais na composição da emulsão origina grandes libertações de energia e temperatura finais elevadas decorrentes do carácter exotérmico da reacção de oxidação dos metais. Em contrapartida, a integração de elementos endotérmicos na composição da emulsão, tais como água, sais metálicos (como por exemplo, não limitativo, nitratos, sulfatos), implica uma diminuição do calor de explosão e da temperatura final dos gases.

O factor de maior importância para a obtenção de partículas de morfologia esférica é a temperatura de reacção. A obtenção de partículas esféricas, por detonação, requer que a temperatura na zona de reacção, isto é, no ponto C,J

(Chapman, Jouget) seja superior ao ponto de fusão dos óxidos, permitindo que estes se encontrem no estado líquido no diagrama de fases (P,T) respectivo e consequentemente através de um processo de coalescência atinjam a forma esférica.

A tabela 2 apresenta as temperaturas no ponto C,J, calculadas por simulação para a composição de uma matriz oxidante com 30 % de metal, e as temperaturas de fusão dos respectivos óxidos à pressão de 1 atmosfera. De notar que esta temperatura de fusão sobe, no entanto, com a pressão (segundo a relação de Clapeyron), mas desce por outro lado substancialmente com a diminuição do tamanho das partículas, nomeadamente abaixo de 50 nanómetros.

Tabela 2 - Temperaturas no ponto C,J, calculadas por simulação para a composição de uma matriz oxidante com 30 % de metal, e as temperaturas de fusão dos respectivos óxidos à pressão de 1 atmosfera.

Composição	Temperatura no ponto C,J (°C)	Temperatura de fusão do óxido a P=1 atm (°C)
Matriz(70) + Al(30)	4294	2072
Matriz(70) + Si(30)	4176	1410
Matriz(70) + Mg(30)	4034	2852
Matriz(70) + Ti(30)	3465	1830
Matriz(70) + Zr(30)	3450	2700
Matriz(70) + Zn(30)	3422	1975
Matriz(70) + Fe(30)	2199	1538

Constata-se que para a generalidade dos casos as temperaturas da reacção com 30% de metal são claramente superiores à temperatura de fusão dos respectivos óxidos.

Através da composição da emulsão é possível controlar a temperatura no ponto C, J e, conseqüentemente, a forma final das partículas. De referir que a expansão muito rápida dos gases quentes, onde ocorre o crescimento das partículas através de um mecanismo de coalescência, é considerado um processo adiabático (isto é, sem troca de calor com o exterior), pelo que com a detonação se atinge uma elevada eficiência energética.

O tamanho das cristalites define-se essencialmente na zona de Taylor (expansão dos gases), sendo estas tanto mais pequenas quanto maior for a velocidade de arrefecimento das partículas de óxido. De notar que o tamanho da cristalite final é a característica que mais influencia a resistência mecânica dos pós de óxidos ou das peças cerâmicas que os incorporam.

O processo de síntese de pós por detonação é ideal, deste ponto de vista, porque a velocidade de arrefecimento pode ser muito rápida, permitindo obter cristais nanométricos. Pelo facto dos pós serem sintetizados a temperaturas superiores à temperatura do processo de sinterização, a taxa de crescimento da cristalite durante o ciclo de sinterização é menor. A combinação destes dois motivos conduz à obtenção de cristais muito pequenos, com algumas dezenas de nanómetros nas peças cerâmicas finais, e conseqüentemente à existência de valores de resistência mecânica elevados tanto nas peças cerâmicas porosas como densas.

A dimensão final das partículas, depende fundamentalmente do tempo de coalescência que por sua vez é proporcional à diferença entre a temperatura da reacção no ponto C,J e a

temperatura de fusão do óxido (considera-se que quando a temperatura de fusão é atingida, a partícula solidifica e o seu crescimento cessa) desta forma, regulando a temperatura da reacção é possível controlar o tamanho final das partículas.

Para um determinado tipo de geometria da emulsão, um cilindro por exemplo, constata-se que durante o processo de expansão radial as partículas da periferia têm menor número de colisões e crescem menos. Assim, quanto menor for a espessura do cilindro inicial, maior a relação (área superficial/volume) e consequentemente mais estreita e uniforme será a distribuição obtida.

As fases, tal como o tamanho das cristalites, definem-se na zona de expansão dos gases, obtendo-se as fases mais estáveis, quando a temperatura se mantém elevada durante mais tempo. De referir que, além da temperatura, as elevadas pressões, atingidas durante a detonação, tendem a favorecer a formação de fases cristalinas mais densas. De salientar, que os diagramas de fase neste processo têm em consideração três variáveis: pressão, temperatura e composição. No entanto, actualmente, ainda não são conhecidos diagramas de fases com a influência da pressão, uma vez que os processos químicos habituais não conjugam, normalmente, em simultâneo altas pressões e temperatura.

O grau de pureza obtido no óxido depende unicamente dos contaminantes iniciais existentes nas matérias-primas presentes na composição da emulsão, uma vez que o único produto sólido formado é o próprio óxido, sendo os restantes gasosos.

Existe um conjunto de aplicações em que um dos requisitos é o carácter hidrófobo do óxido, por forma a ser compatível com o meio (líquido, suspensão, matriz, etc.) onde é aplicado. Nestes casos, usualmente, é necessário colocar um revestimento prévio de modo a obter essa funcionalidade.

Durante a detonação, devido à sua maior reactividade, os metais ganham a corrida pelo oxigénio, sendo o óxido o primeiro composto a formar-se. Assim, pelo controlo do balanço de oxigénio da emulsão, é possível prever a formação de um revestimento de carbono, ou seja, se na composição inicial existir unicamente oxigénio necessário para a reacção estequiométrica com o metal, todo o carbono existente nessa composição não terá a possibilidade de se combinar com o oxigénio e como tal, surge como revestimento do óxido formado.

O menor ou maior grau de revestimento é função do balanço de oxigénio global da composição inicial.

Assim, a emulsão explosiva, para além da composição em água, nitratos e a fase externa, referida anteriormente, deve ainda possuir um balanço de oxigénio negativo, compreendido entre 0 a 400 g/kg, de forma a permitir a obtenção de um revestimento hidrófobo nos pós sintetizados, garantido pela inclusão de uma fase externa, rica em hidrocarbonetos, compreendida entre 2 a 30%.

O método de síntese de pós, descrito na presente invenção, distingue-se dos processos conhecidos por razões económicas, é um processo com elevada eficiência energética uma vez que a detonação é uma reacção adiabática (sem troca de calor com o exterior). Por outro, nos processos

convencionais da indústria química é difícil conjugar simultaneamente pressões e temperaturas elevadas, que têm influência nas propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, térmicas e eléctricas dos óxidos formados.

Os pós sintetizados por detonação têm a particularidade de conjugar propriedades, que por outros processos, se tornam extremamente difíceis de obter em simultâneo. A morfologia esférica é uma característica dos pós acessível por poucos métodos, essencialmente por motivos económicos e, noutros casos, obtêm-se esferas ocas, que não são desejáveis para a maioria das aplicações. Nos processos conhecidos, as fases cristalinas estáveis são obtidas sujeitando os pós a tratamentos térmicos, normalmente realizados a temperaturas elevadas, cuja maior desvantagem é o aumento da dimensão da cristalite.

Os pós obtidos por detonação de uma emulsão A/O, exibem um conjunto de propriedades que os torna particularmente indicados para processos de produção de semi-acabados nomeadamente, na moldagem por injeção, enchimento e revestimentos.

Estes óxidos, naturalmente, são sintetizados a temperaturas e pressões simultaneamente elevadas, assim quando aplicados à indústria cerâmica permitem, obter peças cerâmicas densas e porosas com resistência mecânica extremamente elevada.

Descrição Detalhada da Invenção

Em termos gerais, o processo de obtenção de óxidos cerâmicos, a partir da detonação de uma emulsão água em óleo (A/O), ocorre em duas etapas:

1. Obtenção da emulsão A/O

A emulsão é produzida de acordo com as seguintes etapas:

1.1 - Preparação da solução oxidante: dissolução dos precursores metálicos em água, de acordo com a composição pretendida. Estes precursores metálicos podem ser seleccionados de entre nitratos, sulfatos, acetatos, etc. A quantidade de água deve estar compreendida entre 3 a 50% e o precursor metálico entre 2 a 90%.

1.2 - Preparação da mistura combustível: homogeneização do hidrocarboneto, compreendido entre 50 a 95%, com o respectivo tensioactivo compreendido entre 5 a 50%.

1.3 - Emulsificação: Homogeneização das fases oxidante (valores compreendidos entre 70 a 98%) e combustível (valores compreendidos entre 2 a 30%), num emulsificador, no intervalo de temperatura de 70 a 110°C, obtendo-se uma emulsão estável.

1.4 - Adição de sensibilizante: formação de uma mistura homogénea (emulsão sensível) constituída por dois elementos essenciais: a emulsão, obtida na etapa 3, e o sensibilizante necessário para se obter uma detonação estável.

1.5 - Incorporação adicional de precursores metálicos no estado sólido e/ou metal: se a quantidade de metal introduzida na etapa 1 na forma de precursor não for suficiente, pode misturar-se na emulsão (concluída na etapa 4), precursores metálicos na forma sólido e/ou metal de modo a obter a percentagem de metal pretendida. Esta adição e respectiva homogeneização ocorrem num tanque com agitação.

2 - Encartuchamento da emulsão: a emulsão, formada nas etapas 1 a 5, é de seguida embalada numa geometria cilíndrica numa encartuchadora adequada.

3 - Detonação da emulsão A/O, com a recolha dos óxidos formados. O cartucho de emulsão é colocado numa câmara de detonação, e, seguidamente, é iniciado por um detonador eléctrico.

4 - Recolha dos pós de óxidos: Os pós são posteriormente recolhidos num depósito que está acoplado à respectiva câmara de detonação.

Os pós obtidos de acordo com o processo acima descrito, depois de recolhidos, são sujeitos a vários tipos de análise para sua caracterização:

a) - Difracção de Raio-X

A difracção de Raio-X permite identificar o material, as suas fases cristalinas e o tamanho da cristalite. O valor da dimensão da cristalite é determinado através da equação de Scherrer e com os valores da largura a meia altura do pico mais intenso do difractograma de Raio-X.

b) - Distribuição do Tamanho de Partícula

A distribuição do tamanho de partícula é determinada num granulómetro a partir de uma suspensão constituída pelo pó, água e 1 ml de dispersante quimicamente compatível com o pó que se pretende analisar. Através do gráfico obtido, verifica-se qual o tipo de distribuição (monomodal, bimodal ou multimodal) do respectivo pó.

c) - Determinação da morfologia do pó

É colocada uma pequena quantidade de pó sobre uma fita de cola-carbono, que por sua vez está colada num suporte apropriado ao microscópio electrónico de varrimento - SEM a ser utilizado, e finalmente o pó é revestido com uma camada nanométrica de carbono. Seguidamente, procede-se à

observação no SEM da morfologia, da textura, bem como do estado de aglomeração do pó. De salientar, que esta análise é apenas qualitativa.

Tabela 3 - Características dos pós obtidos de acordo com as condições dos exemplos 1 e 2.

Óxido cerâmico	Tamanho médio partícula (μm)	Morfologia	Dimensão da cristalite (nm)	Fases Cristalinas
Alumina	6,5	Esférica	60	Alfa
Titânia	3,9	Esférica	40	Rutilo
Alumina	5,9	Esférica	45	Alfa + Gama

Exemplos

Exemplo 1: Preparou-se uma mistura homogênea com os seguintes reagentes/quantidades:

- Matriz (óleo: 5%; NH_4NO_3 :85%; H_2O :10%): 139,5g;
- Alumínio esférico (150 <diâmetro da partícula <500 μm): 60g;
- Sensibilizador: 0,5g;
- Velocidade de detonação de mistura: 4700 m/s.

A mistura explosiva foi colocada num cartucho de geometria cilíndrica e foi iniciada através de um detonador eléctrico. A alumina obtida da reacção do alumínio com o oxigénio é essencialmente alumina alfa, apresenta morfologia esférica e tem uma distribuição de tamanhos de partícula bimodal (Tabela 3).

O tamanho da cristalite é cerca de 60 nanómetros (este valor foi calculado através da equação de Scherrer e com os valores da largura a meia altura determinados com base no difractograma de Raio-X).

Exemplo 2: Para a obtenção de pó de óxido de titânio preparou-se uma mistura homogénea com os seguintes reagentes/quantidades:

- Matriz (óleo: 5%; NH_4NO_3 : 80%; H_2O : 15%): 159,5g;
- Titânio granulado (100 <diâmetro da partícula <800 μm): 40g;
- Sensibilizador: 0,5g;
- Velocidade de detonação da mistura: 4800 m/s

A mistura explosiva foi colocada num cartucho de geometria cilíndrica e foi iniciada através de um detonador eléctrico. A titânia sintetizada pelo processo de detonação apresenta maioritariamente a fase cristalina rutilo, apresenta morfologia esférica e tem uma distribuição de tamanhos de partícula bimodal (Tabela 3).

Exemplo 3: Preparou-se uma mistura homogénea com os seguintes reagentes/quantidades:

- Matriz (óleo: 5%; NH_4NO_3 : 55%; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 40%): 139,5g;
- Alumínio esférico (150 <diâmetro da partícula <500 μm): 60g;
- Sensibilizador: 0,5g;
- Velocidade de detonação de mistura: 4300 m/s.

A mistura explosiva foi colocada num cartucho de geometria cilíndrica e foi iniciada através de um detonador eléctrico. A alumina obtida da reacção do alumínio com o oxigénio é constituída por 80% de alumina alfa e 20% de alumina gama, apresenta morfologia esférica e tem uma distribuição de tamanhos de partícula bimodal (Tabela 3).

O tamanho da cristalite é cerca de 45 nanómetros (este valor foi calculado através da equação de Scherrer e com os valores da largura a meia altura determinados com base no difractograma de Raio-X). O tamanho da cristalite é inferior à alumina obtida no exemplo 1, uma vez que a temperatura da reacção é ligeiramente mais baixa.

Lisboa, 8 de Outubro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1- Processo de síntese de óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos em pó, **caracterizado por** se realizar através da detonação de uma emulsão de água em óleo (A/O), produzida a partir de metais e precursores metálicos dissolvidos na sua composição, a temperaturas superiores ao ponto de fusão do óxido (2000°C) e pressões superiores a 50 kbar.

2- Processo de síntese de óxidos cerâmicos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os metais e os precursores metálicos dissolvidos na emulsão, serem seleccionados, não limitativamente, de entre os seguintes elementos: alumínio, silício, zircónio, nitrato de zinco, nitrato de níquel, nitrato de magnésio, sulfato de alumínio, carbonato de cobre, cloreto de titânio, acetato de manganês.

3- Processo de síntese de óxidos cerâmicos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a emulsão explosiva possuir um teor de água entre 3 a 50%.

4- Processo de síntese de óxidos cerâmicos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a emulsão explosiva ter um balanço de oxigénio negativo, compreendido entre 0 a 400 g/kg.

5- Processo de síntese de óxidos cerâmicos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a emulsão ter como base uma solução de nitratos com grau de pureza superior a 99,5% e por a fase externa estar compreendida entre 2 a 30%.

6- Óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos em pó, obtidos de acordo com o processo das reivindicações anteriores, **caracterizados por** apresentarem:

- a) distribuição granulométrica bimodal;
- b) grau de pureza superior a 99,5%;
- c) partículas desaglomeradas;
- d) fases cristalinas estáveis,
- e) dimensão das partículas menor que 40 µm.

7- Utilização do processo de síntese de óxidos cerâmicos, de acordo com as reivindicações 1 a 7, **caracterizada por** se destinar à produção de óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos.

8- Utilização dos óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada por** serem aplicados em processos do tipo de produção de semi-acabados, preferencialmente a moldagem por injeção, enchimento e revestimentos.

9- Utilização dos óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizada por** se destinar à sua aplicação em as peças cerâmicas ou em matrizes como agentes de reforço.

Lisboa, 8 de Outubro de 2008.