

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.03.10	(73) Titular(es): DEGUSSA GMBH
(30) Prioridade(s): 2002.03.22 DE 10212680	BENNIGSENPLATZ 1 40474 DÜSSELDORF DE
(43) Data de publicação do pedido: 2004.12.29	(72) Inventor(es): STIPAN KATUSIC DE
(45) Data e BPI da concessão: 2007.08.08	GÜNTHER MICHAEL DE
104/2007	GEOFFREY J. VARGA DE
	PETER KRESS DE
	EDWIN STAAB DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ÓXIDO DE ZINCO NANOMÉTRICO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

"ÓXIDO DE ZINCO NANOMÉTRICO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO"

Pó de óxido de zinco, em escala nanométrica, produzido por via pirogénica, tendo uma área de superfície BET de 10 a 200 m²/g, o qual se apresenta na forma de agregados de partículas primárias anisotrópicas e em que os agregados possuem um diâmetro médio de 50 a 300 nm. É obtido a partir de pó de zinco, que é convertido em pó de óxido de zinco nas quatro zonas de reacção sucessivas, zona de evaporação, zona de nucleação, zona de oxidação e zona de extinção. Pode ser utilizado em formulações de protectores solares.

DESCRIÇÃO

"ÓXIDO DE ZINCO NANOMÉTRICO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO"

A presente invenção fornece óxido de zinco em pó, em escala nanométrica, produzido por via pirogénica, um processo para a sua preparação e a sua utilização.

Estão descritos muitos tipos de pós de óxido de zinco. Os pós são usados em tintas, revestimentos, em resinas e fibras. Um segmento importante é a utilização dos pós de óxido de zinco na área dos cosméticos, particularmente como um ingrediente de formulações para a protecção solar.

Em princípio, existem duas possibilidades para se sintetizarem os pós de óxido de zinco, os processos químicos em via húmida e os processos em fase gasosa. Nos processos químicos em via húmida, são geralmente utilizados como material de partida os compostos de zinco que podem ser convertidos em óxido de zinco por uma reacção térmica, tais como o hidróxido de zinco, o oxalato de zinco ou o carbonato de zinco. O inconveniente do método químico em via húmida é o facto de as partículas de óxido de zinco que são produzidas se aglomerarem em grandes unidades, o que, em particular nas aplicações em cosmética, é indesejável. O processo, que é geralmente realizado como um processo descontínuo, envolve a filtração e a secagem das partículas, operações que têm custos relativamente elevados.

Além disso, as impurezas provenientes do processo e dos materiais de partida somente podem ser removidas do produto final com grande dificuldade, e incompletamente.

Os processos em fase gasosa, ou processos pirogénicos, permitem um processo mais eficaz em termos de custos. Estes incluem os processos francês e americano, que são utilizados para produzir óxido de zinco numa escala industrial.

Ambos os processos envolvem a oxidação de vapor de zinco. O inconveniente, neste caso, é a formação de grandes agregados de partículas primárias e uma pequena área de superfície BET.

A técnica anterior descreve várias possibilidades para a síntese em fase gasosa, com a finalidade de se conseguir uma maior área de superfície BET, melhor transparência e elevada protecção aos raios UV. Em última análise, todos estes processos têm em comum a oxidação do vapor de zinco.

A Patente JP 56-120518 descreve a oxidação do vapor de zinco com ar ou oxigénio, para formar partículas de óxido de zinco aciculares não agregadas, que frequentemente somente com dificuldade podem ser incorporadas nas formulações para a protecção solar.

A Patente US 6 335 002 descreve a oxidação do vapor de zinco com ar ou oxigénio. É afirmado que, variando os parâmetros do processo, se formam partículas primárias que são essencialmente isotrópicas na forma e têm um reduzido grau de aglomeração, embora não seja revelada qualquer definição do grau de aglomeração. O vapor de zinco é oxidado numa chama de H_2 ou propano e ar ou oxigénio, sendo empregue um excesso de oxigénio.

Globalmente, e independentemente da produção, a técnica anterior proporciona numerosos tipos de óxidos de zinco de forma acicular, esférica, tetraédrica, na forma de

hastes e flocos, como é descrito, por exemplo, na Patente US 5 441 726.

A técnica anterior ilustra o extraordinário interesse no óxido de zinco, particularmente na sua utilização na protecção da radiação UV em formulações para a protecção solar.

O objecto da presente invenção é fornecer um pó de óxido de zinco que exhibe uma elevada transparência, combinada com uma boa protecção à radiação UV. Deverá, ainda, ser capaz de ser imediatamente incorporado em dispersões. É um objectivo, além deste, revelar um processo para a produção de pó de óxido de zinco.

Este objectivo é alcançado por um pó de óxido de zinco produzido por via pirogénica, em escala nanométrica, possuindo uma área de superfície BET de 10 a 200 m²/g, caracterizado pelo facto de se apresentar na forma de agregados de partículas primárias anisotrópicas e por os agregados possuírem um diâmetro médio de 50 a 300 nm, e por os agregados compreenderem uma mistura de partículas primárias nodulares e de partículas primárias aciculares, estando a relação das partículas primárias nodulares para as aciculares compreendida entre 99:1 e 1:99.

Entende-se que as partículas primárias são as partículas mais pequenas em imagens TEM de alta resolução, cujo tamanho, obviamente, já não é possível reduzir ainda mais. Várias partículas primárias podem congrega-se nos seus pontos de contacto, formando agregados. Estes agregados são ainda impossíveis, ou muito difíceis, de reduzir novamente em tamanho, utilizando-se dispositivos de dispersão. Alguns destes agregados podem aglutinar-se

frouxamente, formando aglomerados, podendo este processo ser invertido novamente por meio de uma dispersão adequada.

O termo anisotrópico significa que o arranjo dos átomos é diferente ao longo dos três eixos espaciais. As partículas primárias anisotrópicas incluem, por exemplo, as que são aciculares, nodulares ou em forma de lâmina. Um arranjo cúbico ou esférico, por exemplo, seria isotrópico.

Pirogénico refere-se à formação dos óxidos pela oxidação à chama de metais ou não metais, ou dos seus compostos, em fase gasosa, numa chama produzida por reacção de um gás combustível, de preferência hidrogénio, e oxigénio. Formam-se inicialmente partículas primárias não porosas, altamente dispersas, que, à medida que a reacção prossegue, coalescem para formar agregados, e estes podem ainda congregam-se para formar aglomerados.

As partículas primárias nodulares apresentam de preferência um diâmetro médio de 10 a 50 nm e as partículas primárias aciculares apresentam de preferência um comprimento de 100 nm até 2000 nm e uma largura de 10 nm a 100 nm.

Os agregados no pó de acordo com a invenção podem apresentar uma estrutura bastante anisotrópica, definida por um factor de forma F (círculo) inferior a 0,5. A variável F (círculo) descreve o desvio de um agregado relativamente a uma forma circular perfeita. Num objecto perfeitamente circular F (círculo) é igual a 1. Quanto menor for este valor, mais a estrutura do objecto se afasta da forma circular perfeita. O parâmetro é definido de acordo com a norma ASTM 3849-89.

O pó de acordo com a invenção pode apresentar, na sua superfície, uma concentração de oxigénio, como humidade não dessorvível, na forma de unidades Zn-OH e/ou Zn-OH_2 , de pelo menos 40%. É determinada por análise de XPS (XPS = espectroscopia fotoelectrónica de raios X) dos sinais de oxigénio a 532 até 533 eV e a 534 até 535 eV.

O pó de acordo com a invenção pode apresentar, de preferência, uma transmissão não superior a 60% a um comprimento de onda de 310 nm e 360 nm.

Numa forma de realização particular, a densidade a granel do pó de acordo com a invenção é de 40 a 120 g/L.

A invenção também fornece um processo para a produção do pó de acordo com a invenção, o qual é caracterizado pelo facto de o pó de zinco ser convertido em pó de óxido de zinco em quatro zonas de reacção sucessivas, zona de evaporação, zona de nucleação, zona de oxidação e zona de extinção,

- ♦ em que, na zona de evaporação, o pó de zinco, transportado para a mesma por uma corrente de um gás inerte, é evaporado numa chama de ar e/ou oxigénio e de um gás combustível, de preferência hidrogénio, na condição de os parâmetros da reacção serem escolhidos de forma que não ocorra a oxidação do zinco,
- ♦ e em que, na zona de nucleação, onde chega da zona de evaporação, a mistura reactiva quente, constituída por vapor de zinco, vapor de água como produto da reacção da reacção na chama e eventualmente excesso do gás combustível, arrefece a temperaturas inferiores à do ponto de ebulição do zinco ou é arrefecida por meio de um gás inerte,

- ♦ e em que, na zona de oxidação, a mistura proveniente da zona de nucleação é oxidada com ar e/ou oxigénio,
- ♦ e em que, na zona de extinção, a mistura de oxidação é arrefecida a temperaturas inferiores a 400°C por adição de um gás de arrefecimento (por exemplo, azoto, ar, árgon, dióxido de carbono).

O processo pode ser realizado de forma que seja utilizado na zona de evaporação um excesso de gás combustível, expresso em valores λ de 0,5 a 0,99, de preferência de 0,8 a 0,95.

Numa forma particular de realização, o processo pode ser realizado de forma que a temperatura, na zona de evaporação, esteja compreendida, de preferência, entre 920°C e 2000°C. Na zona de nucleação a temperatura pode estar compreendida, de preferência, entre 500°C e 900°C, particularmente de preferência entre 700°C e 800°C.

Além disso, a taxa de arrefecimento

- ♦ na zona de nucleação, pode estar, de preferência, compreendida entre 100 Kelvin/segundo e 10 000 Kelvin/segundo, particularmente de preferência entre 2000 Kelvin/segundo e 3000 Kelvin/segundo, e
- ♦ na zona de extinção a taxa de arrefecimento pode, de preferência, estar compreendida entre 1000 Kelvin/segundo e 50 000 Kelvin/segundo, particularmente de preferência entre 5000 Kelvin/segundo e 15 000 Kelvin/segundo.

O tempo de residência da mistura reactiva

- ♦ na zona de evaporação, pode estar, de preferência, compreendido entre 0,1 segundos e 4 segundos, de preferência entre 0,5 segundos e 2 segundos,
- ♦ na zona de nucleação pode estar compreendido entre 0,05 segundos e 1,00 segundo, de preferência entre 0,1 segundos e 0,2 segundos,
- ♦ na zona de oxidação pode estar compreendido entre 5 milissegundos e 200 milissegundos, de preferência entre 10 milissegundos e 30 milissegundos,
- ♦ e na zona de extinção pode estar compreendido entre 0,05 segundos e 1,00 segundo, de preferência entre 0,1 segundos e 0,2 segundos.

O processo também pode ser realizado de forma que o ar e/ou oxigênio e o gás combustível possam ser fornecidos a um ou mais pontos dentro da zona de evaporação.

O pó de óxido de zinco pode ser separado da corrente gasosa por meio de um filtro, ciclone, lavador ou outro dispositivo separador adequado.

O pó de acordo com a invenção pode ser usado como um filtro solar, como agente de vulcanização, como corante em tintas, em resinas sintéticas, em composições farmacêuticas e cosméticas, como matéria prima de cerâmica, ou como um catalisador.

O novo pó de óxido de zinco de acordo com a invenção obtém as suas propriedades, tais como, por exemplo, o tamanho de agregados definido e os baixos valores de transmissão na gama dos UV, que são importantes para as aplicações para formulações de filtros solares, por exemplo, através do novo processo de produção. Ao contrário da técnica anterior, que, no caso do processo pirogênico,

parte sempre da oxidação do vapor de zinco, no processo de acordo com a invenção o vapor de zinco é arrefecido até uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do zinco antes da oxidação. Isto conduz a uma nucleação, uma formação de cristalitos de zinco. O mecanismo desta formação e a estrutura dos cristalitos não está explicada. A morfologia do pó de zinco pode ser variada fazendo-se variar os parâmetros do processo, tais como, por exemplo, as taxas de arrefecimento, os tempos de residência e/ou as temperaturas.

Exemplos

Métodos analíticos

A área de superfície BET é determinada de acordo com a Norma DIN 66131.

As micrografias de transmissão electrónica foram obtidas com um microscópio electrónico de transmissão Hitachi, modelo H-75000-2. Foram analisados aproximadamente 500 a 600 agregados por meio da câmara CCD no microscópio electrónico de transmissão.

A variável F (forma) é igual ao quociente do diâmetro mínimo do agregado pelo máximo. A variável F (círculo) é calculada como F (círculo) = $4n \times \text{área de superfície média} / 2 (P)$, em que P = perímetro dos agregados.

As variáveis F (forma) e F (círculo) descrevem o desvio de uma partícula de uma forma circular perfeita. F (forma) e F (círculo) são 1 para um objecto perfeitamente circular. Quanto menor for o valor, mais afastada está a estrutura do objecto da forma circular perfeita.

Os parâmetros são definidos de acordo com a Norma ASTM 3849-89.

As propriedades de superfície são determinadas por análise XPS em grande área (1 cm^2) (XPS = espectroscopia fotoelectrónica de raios X), tanto no estado original como após 30 minutos de erosão da superfície por bombardeamento iónico (iões de árgon a 5 keV). As estruturas finas dos sinais do oxigénio são determinadas por análise de curvas Gaussiana/Lourenciana para o oxigénio.

São utilizadas soluções aquosas a 1% para as medições da transmissão. A dispersão é realizada por meio de um instrumento ultrassónico de Bandelin Elektronik. O período de actuação dos ultra-sons é de um minuto. As medições são realizadas utilizando-se um espectrómetro Perkin Elmer Lambda 2 UV/vis.

A densidade a granel foi determinada de acordo com a Norma DIN-ISO 787/XI.

Exemplos

A figura 1 mostra um fluxograma do processo de acordo com a invenção, com as fases do processo e os fluxos mássicos de entrada e de saída.

Tem-se: I = evaporação; II = nucleação; III = oxidação; IV = extinção; A = pó de óxido de zinco + gás inerte; B = vapor de zinco, água, (gás combustível); C = partículas de zinco, água, (gás inerte, gás combustível); D = partículas de óxido de zinco, água, (gás inerte); a = gás combustível, ar/O₂; b = arrefecimento (gás inerte); c = ar/O₂; d = gás de arrefecimento.

Exemplo 1:

É transportado pó de zinco (250 g/h, granulometria ≤ 5 μm) por meio de uma corrente de azoto (1,5 m³/h) para uma zona de evaporação, onde arde uma chama de hidrogénio (hidrogénio: 4,25 m³/h, ar: 8,40 m³/h, $\lambda = 0,82$). O pó de zinco é aqui evaporado. A mistura reactiva, constituída por vapor de zinco, hidrogénio, azoto e água, é em seguida arrefecida até uma temperatura de 850°C através da adição de 1 m³/h de azoto. São depois adicionados 5 m³/h de ar de oxidação e 34 m³/h de ar de extinção, caindo deste modo a temperatura da reacção para valores inferiores a 400°C. O pó de óxido de zinco obtido é separado da corrente gasosa por filtração.

Exemplo 2

Análogo ao exemplo 1, sendo os parâmetros alterados para os valores apresentados no Quadro 1.

Exemplo 3 (exemplo comparativo)

Análogo ao exemplo 1, excepto por ter um excesso de ar, em comparação com o oxigénio, na zona de evaporação. Os parâmetros são alterados para os valores apresentados no Quadro 1.

Exemplo 4 (exemplo comparativo)

Análogo ao exemplo 1, excepto por não ter zona de nucleação, e a temperatura antes da oxidação não cair abaixo do ponto de ebulição do zinco. Os parâmetros são alterados para os valores apresentados no Quadro 1.

A caracterização dos produtos obtidos destes exemplos é apresentada no Quadro 2.

A avaliação da análise das imagens revela a diferença muito nítida entre os pós de óxido de zinco de acordo com a invenção e com a técnica anterior, para a área de superfície média das partículas, para os tamanhos dos agregados e para o factor de forma F (círculo).

As análises de XPS foram realizadas com os pós de óxido de zinco de acordo com a invenção, dos exemplos 1 e 2. Verificou-se que o teor de humidade, como oxigénio não dessorvível, na forma de unidades Zn-OH e Zn-OH_2 , é de 55,5% (exemplo 1) e de 48,3% (exemplo 2). Desta forma, a humidade é significativamente mais elevada, por exemplo, no produto de óxido de zinco Nanotek de Nanophase Technologies.

A figura 2 mostra uma micrografia electrónica de transmissão do pó de acordo com a invenção. Podem ser vistos claramente os agregados de agregados nodulares e aciculares.

Quadro 1: parâmetros do processo

			Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3⁽¹⁾	Exemplo 4⁽¹⁾
evaporação	zinco	g/h	250	300	300	250
	azoto	m ³ /h	1,5	1,5	1,0	2
	hidrogénio	m ³ /h	4,3	4,6	5	4,5
	ar	m ³ /h	8,4	9,0	22	20,5
	lambda		0,82	0,84	1,8	1,9
nucleação	gás de arrefecimento	m ³ /h	1	1,5	1	0,5
	temperatura	°C	850	870	1050	960
oxidação	ar de oxidação	m ³ /h	5,0	4,0	4	-
extinção	gás de extinção	m ³ /h	34,0	30,0	10	-
	temperatura	°C	285	296	424	526
(1) exemplo comparativo						

Quadro 2: propriedades dos produtos

		Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3⁽¹⁾	Exemplo 4⁽¹⁾
área de superfície BET	m ² /g	36	20	7,5	16
área de superfície média	nm ²	5306	15762	61070	3220219
diâmetro médio do agregado	nm	75	133	186	515
granulometria primária média	nm	17	24	43	79
factor de forma F (forma)		0,61	0,61	0,59	0,62
factor de forma F (círculo)		0,37	0,32	0,43	0,65
densidade a granel	g/L	80	62	90	100
transmissão	%	50	56	60	66
morfologia		agregados predominantemente nodulares	agregados constituídos por agulhas e nódulos	agulhas e tetraedros não agregados	predominantemente agulhas, não agregadas
(1) exemplo comparativo					

Lisboa, 8 de Outubro de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Pó de óxido de zinco, em escala nanométrica, produzido por via pirogénica, tendo uma área de superfície BET de 10 a 200 m²/g, caracterizado por se apresentar na forma de agregados de partículas primárias anisotrópicas e por os agregados possuírem um diâmetro médio de 50 a 300 nm, e por os agregados compreenderem uma mistura de partículas primárias nodulares e de partículas primárias aciculares, estando a relação das partículas primárias nodulares para as aciculares compreendida entre 99:1 e 1:99.
2. Pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as partículas primárias nodulares apresentarem um diâmetro médio de 10 a 50 nm e as partículas primárias aciculares apresentarem um comprimento de 100 nm até 2000 nm e uma largura de 10 nm a 100 nm.
3. Pó de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por os agregados apresentarem uma estrutura amplamente anisotrópica, definida por um factor de forma F (círculo) inferior a 0,5.
4. Pó de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por a concentração de oxigénio na superfície do pó, como humidade não dessorvível na forma de unidades Zn-OH e/ou Zn-OH₂, determinada por análise de XPS dos sinais de oxigénio a 532 até 533 eV e a 534 até 535 eV, ser de pelo menos 40%.
5. Pó de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado por a transmissão, a um comprimento de onda de 310 nm e 360 nm, não ser superior a 60%.

6. Pó de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado por a densidade a granel estar compreendida entre 40 e 120 g/L.
7. Processo para a produção do pó de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado por o pó de zinco ser convertido em pó de óxido de zinco em quatro zonas de reacção sucessivas, zona de evaporação, zona de nucleação, zona de oxidação e zona de extinção, em que, na zona de evaporação, o pó de zinco, transportado para a mesma por uma corrente de um gás inerte, é evaporado numa chama de ar e/ou oxigénio e de um gás combustível, de preferência hidrogénio, na condição de os parâmetros da reacção serem escolhidos de forma que não ocorra a oxidação do zinco, e em que, na zona de nucleação, onde chega, proveniente da zona de evaporação, a mistura reactiva quente, constituída por vapor de zinco, vapor de água como produto da reacção da reacção na chama e eventualmente excesso do gás combustível, aquela arrefece até temperaturas inferiores à do ponto de ebulição do zinco ou é arrefecida por meio de um gás inerte, e em que, na zona de oxidação, a mistura proveniente da zona de nucleação é oxidada com ar e/ou oxigénio, e em que, na zona de extinção, a mistura de oxidação é arrefecida a temperaturas inferiores a 400°C por adição de um gás de arrefecimento.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por ser utilizado, na zona de evaporação, um excesso de gás combustível, expresso em valores λ de 0,5 a 0,99, de preferência de 0,8 a 0,95.

9. Processo de acordo com as reivindicações 7 ou 8, caracterizado por a temperatura, na zona de evaporação, estar compreendida entre 920°C e 2000°C, e na zona de nucleação estar compreendida entre 500°C e 900°C, particularmente de preferência entre 700°C e 800°C.
10. Processo de acordo com as reivindicações 7 a 9, caracterizado por a taxa de arrefecimento, na zona de nucleação, estar compreendida entre 100 Kelvin/segundo e 10 000 Kelvin/segundo, particularmente de preferência entre 2000 Kelvin/segundo e 3000 Kelvin/segundo, e na zona de extinção estar compreendida entre 1000 Kelvin/segundo e 50 000 Kelvin/segundo, particularmente de preferência entre 5000 Kelvin/segundo e 15 000 Kelvin/segundo.
11. Processo de acordo com as reivindicações 7 a 10, caracterizado por o tempo de residência, na zona de evaporação, estar compreendido entre 0,1 segundos e 4 segundos, de preferência entre 0,5 segundos e 2 segundos, na zona de nucleação estar compreendido entre 0,05 segundos e 1,00 segundo, particularmente de preferência entre 0,1 segundos e 0,2 segundos, na zona de oxidação estar compreendido entre 5 milissegundos e 200 milissegundos, particularmente de preferência entre 10 milissegundos e 30 milissegundos, e na zona de extinção estar compreendido entre 0,05 segundos e 1,00 segundo, particularmente de preferência entre 0,1 segundos e 0,2 segundos.
12. Processo de acordo com as reivindicações 7 a 11, caracterizado por o ar e/ou oxigénio e o gás combustível poderem ser fornecidos a um ou mais pontos dentro da zona de evaporação.

13. Processo de acordo com as reivindicações 7 a 12, caracterizado por o pó de óxido de zinco ser separado da corrente gasosa por meio de um filtro, ciclone, lavador ou outro dispositivo separador adequado.
14. Utilização do pó de acordo com as reivindicações 1 a 6 como um filtro solar, como agente de vulcanização, como corante em tintas, em resinas sintéticas, em composições farmacêuticas e cosméticas, como matéria prima de cerâmica, como catalisador.

Lisboa, 8 de Outubro de 2007

1/2

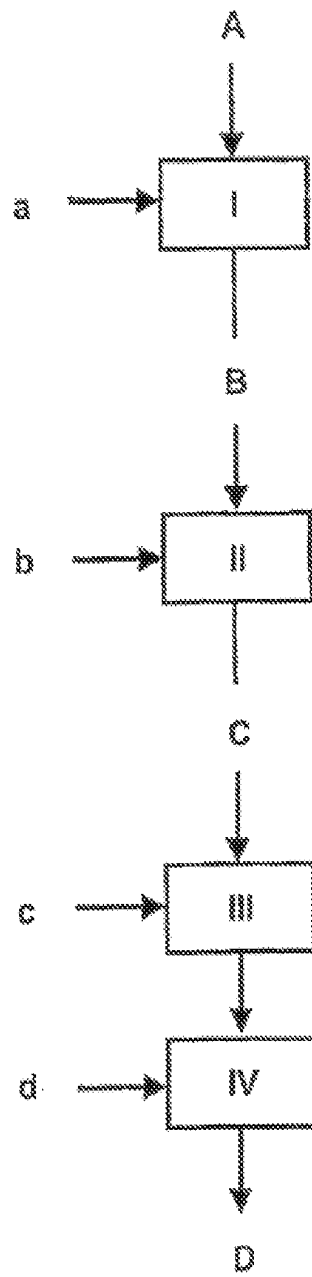


Figura 1

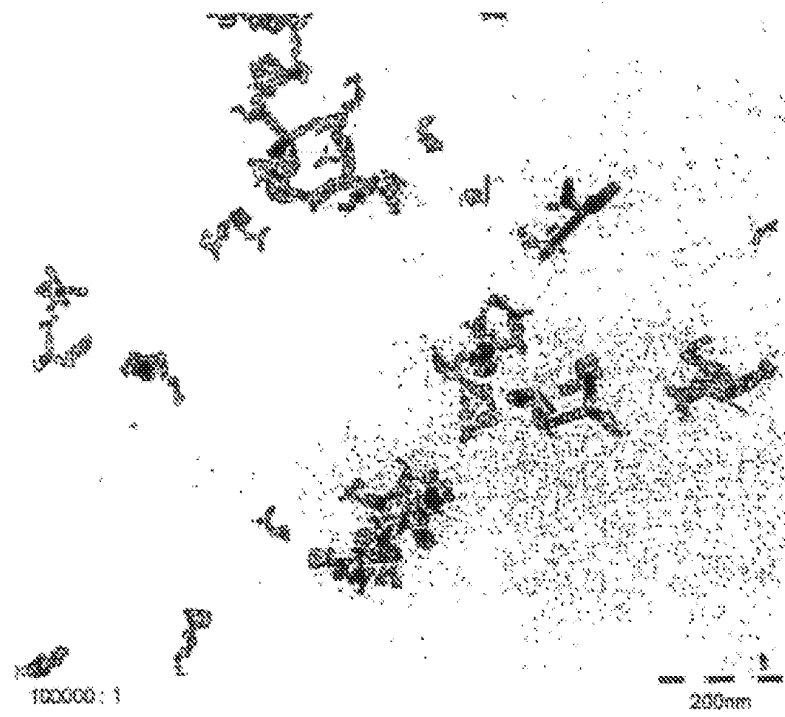


Figura 2