



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0619635-7 A2



* B R P I 0 6 1 9 6 3 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)

(51) Int.Cl.:

B01J 13/00
B01J 13/02
C01G 1/02
C01G 23/047
C01G 25/00
C01G 25/02
C23C 18/12

(54) Título: PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE TAMANHO NANO

(30) Prioridade Unionista: 11/12/2005 DK PA 2005 01755

(73) Titular(es): Scf Technologies A/S

(72) Inventor(es): Henrik Jensen, Steen Brummerstedt Iversen

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT DK2006000706 de 11/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/065446de 14/06/2007

(57) Resumo: PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE TAMANHO NANO. A presente invenção refere-se a um método de produzir um material de tamanho nano, tal como na forma de uma suspensão coloidal de partículas de tamanho nano e/ou como um revestimento e/ou como um filme fino compreendido por tais partículas de tamanho nano sobre a superfície de um substrato. A invenção também se refere a um aparelho para realizar o método de acordo com a presente invenção.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PRODUÇÃO
DE MATERIAIS DE TAMANHO NANO".

A presente invenção refere-se a um método de produzir um material de tamanho nano, tal como na forma de uma suspensão coloidal de 5 partículas de tamanho nano e/ou como um revestimento e/ou como um filme fino compreendido por tais partículas de tamanho nano sobre a superfície de um substrato. A invenção também se refere a um aparelho para realizar o método de acordo com a presente invenção.

Antecedentes

10 Há um interesse crescente em materiais de tamanho nano em diversas aplicações técnicas. Tais materiais de estrutura nano são pilares em muitas tentativas de desenvolver e explorar a nanotecnologia. Eles exibem propriedades que são significativamente diferentes daquelas de materiais iguais de tamanho maior. Durante a última década, a compreensão dos 15 materiais de estrutura nano melhorou dramaticamente através da aplicação de novos métodos experimentais para a caracterização de materiais na escala nano. Isto resultou na síntese de novos materiais únicos, com propriedades funcionais sem precedentes. Para os revestimentos de estrutura nano, as propriedades físicas, tais como o módulo elástico, a resistência, a rigidez, 20 a ductilidade, a difusividade, e o coeficiente de expansão térmica, podem ser manipuladas com base no controle em nano-metro do tamanho da partícula ou do grão primário. Para os pós de estrutura nano, os parâmetros, tais como a área de superfície, a solubilidade, a estrutura eletrônica e a condutividade térmica, são dependentes exclusivamente do tamanho.

25 As novas propriedades de tais materiais de estruturas nano podem ser exploradas e diversas aplicações novas podem ser desenvolvidas utilizando-as em diferentes indústrias. Os exemplos de aplicações potenciais incluem os novos materiais, tais como os materiais termoelétricos aperfeiçoados, os aparelhos eletrônicos, os revestimentos, os semicondutores, os 30 supercondutores de altas temperaturas, as fibras óticas, as barreiras óticas, os materiais fotográficos, os cristais orgânicos, os materiais magnéticos, as ligas que alteram o formato, os polímeros, os polímeros condutores, os materiais

cerâmicos, os catalisadores, os aparelhos eletrônicos, as tintas, os revestimentos, os lubrificantes, os pesticidas, os filmes finos, os materiais compósitos, os alimentos, os aditivos para alimentos, as substâncias antimicrobianas, os protetores solares, as células solares, os cosméticos, os sistemas de distribuição de fármacos para a liberação e o alvejamento controlados, etc.

A abordagem e a exploração de tais aplicações promissoras com os novos materiais geralmente requerem uma razão aperfeiçoada entre preço-desempenho para a produção de tais materiais nanoestruturados. Os parâmetros-chave que determinam o desempenho são o tamanho de partícula (grão) primária, a distribuição de tamanho das partículas primárias, a composição química e a pureza química, bem como a área de superfície dos pós, enquanto que os parâmetros primários em relação ao preço são a facilidade de processamento e a adequabilidade para a produção em massa.

Diversas técnicas foram usadas no passado para a fabricação de partículas de tamanho mícron ou nano. As técnicas convencionais para os pós de submícron incluem a secagem por atomização, a secagem por congelamento, a moagem e a Trituração com fluido, que são capazes de produzir pós na faixa de micrometros. As técnicas de fabricação para produzir materiais de submícron incluem as técnicas em fase de vapor de altas temperaturas, tais como a síntese em chama e os métodos de arco de plasma, que permitem a produção de pós na escala nano consistindo em aglomerados duros ou moles de partículas primárias.

O sol-gel em solução e a síntese hidrotérmica são os processos principais em baixas temperaturas para a produção de partículas finas com partículas ou grãos primários em nanoescala.

O processamento sol-gel é amplamente usado, visto que é uma tecnologia versátil que permite a produção de partículas finas de alta pureza, homogêneas, com um tamanho de partícula primária relativamente pequeno, a serem produzidas a partir de diversos materiais na forma de pós, filmes, fibras, esferas, monólitos, aerogéis, xerogéis, bem como revestimentos. Os precursores podem ser as substâncias orgânicas de metais, os metais, os sais inorgânicos etc.

As desvantagens-chave do processo sol-gel são que ele consome tempo, e necessita de tratamento posterior, tal como secagem e calcinação. No processo sol-gel tradicional, é necessário calcinar o produto por até 24 horas, para obter um produto cristalino. Além de um uso de energia mais elevado e um processo mais complicado, este tem o efeito lastimável que substancialmente ocorre o desenvolvimento de partículas primárias, e que a área de superfície específica pode ser diminuída por até 80 %.

O processamento hidrotérmico tem sido usado para a síntese em batelada de partículas diminutas de amplas faixas, tais como os pós de óxidos, tais como os materiais de tamanho nano, em quase um século. O termo hidrotérmico refere-se ao uso de água como o meio de reação e ao regime de pressão alta e temperatura média a alta aplicada. Uma desvantagem principal é a reação e o tempo de envelhecimento relativamente longos, por exemplo, horas a dias requeridos em temperaturas baixas a médias, e o ambiente muito corrosivo nas temperaturas mais elevadas. Ademais, as características dos ditos produtos de tamanho nano são bastante influenciadas por fatores tais como a taxa de aquecimento, a temperatura, as concentrações de precursores e/ou os reagentes. O resultado típico é um produto tendo uma ampla distribuição de tamanho de partícula, e é difícil de obter um produto uniforme, com características bem definidas, no nanorregime.

Arai e Adschari (US 5.635.154) descrevem um processo para a produção de partículas finas de óxidos por decomposição térmica de sais de metais em água, em condições sub- ou supercríticas. O processo compreende bombear um fluido pré-misturado contendo um sal de metal para uma tubulação tendo uma zona de aquecimento e uma de resfriamento subsequente. No final da tubulação está disposta uma válvula de descarga, através da qual o material produzido é descarregado para uma câmara coletora. O processo pode ser efetuado em um modo contínuo ou semicontínuo e pode resultar em materiais de tamanho nano para certos compostos e condições de reações. Entretanto, não obstante, ele não divulga informação de características importantes, tais como o tamanho de partícula primária e o tamanho de partícula secundária, a(s) distribuição(ões) de tamanho de parti-

cula, e como tais características são controladas. Nenhuma informação relacionada à mistura é dada e o processo tem diversas desvantagens.

Pessey e outros (US 0203.207A1) descrevem um processo de revestimento em condições próximas à crítica ou supercríticas. As partículas a serem revestidas são mantidas dispersas em uma mistura de reação com pelo menos um precursor, que está dissolvido em pelo menos um solvente, e colocadas sob pressão e temperatura supercríticas ou ligeiramente subcríticas, e subseqüentemente uma conversão do dito precursor ou precursores é causada por aumento da temperatura acima da temperatura de decomposição térmica e/ou pela ação de um reagente adequado, pelo que um filme de um material de revestimento é depositado sobre a superfície das ditas partículas, após o que o fluido é colocado em um estado gasoso para remover o solvente.

Lester e outros (WO 2005/077505A2) descrevem um reator de mistura em contracorrente para uso na síntese contínua de nanopartículas de metais ou óxidos de metais na água em alta temperatura, com o tamanho e o formato das partículas aperfeiçoados em comparação com os projetos anteriores de reatores. A mistura é divulgada como sendo entre um fluido aquecido pressurizado ou supercrítico e um fluido mais denso e a divulgação refere-se a um projeto específico de uma câmara misturadora.

Embora os métodos e os dispositivos conhecidos possam ter o potencial de produzir material de tamanho nano, eles ainda ficam em desvantagem de serem capazes de produzir eficientemente um nano material uniformemente dimensionado e os dispositivos usados para produzir os materiais são tipicamente bloqueados pelo material que está sendo formado. Em conexão com a presente invenção, verificou-se que uma causa de ocorrência comum para a distribuição de tamanho não uniforme e o bloqueio deriva-se da aplicação de calor e/ou esfriamento para obter as condições de processo requeridas para a formação dos nano materiais. O aquecimento e/ou o esfriamento podem ser efetuados durante ou após a mistura dos fluidos quando for efetuada uma produção contínua ou quando for efetuado um processo em batelada para levar o fluido até as condições de processo re-

queridas.

Tipicamente, o fluido no qual são para ocorrerem as reações que resultam na formação de nano materiais é aquecido por adição de calor, por exemplo, à parede de um vaso reator, em um modo similar ao trocador de calor. Desse modo, uma camada térmica de limite é gerada dentro do reator em que, por exemplo,

- a temperatura do fluido próxima à parede do reator é tão alta que os reagentes são destruídos,
 - a temperatura do fluido no centro do reator é tão baixa que ocorrem reações indesejadas.

Além disso, o tempo necessário para o aquecimento do fluido é tipicamente tão longo que, novamente, ocorrem reações indesejadas.

Ademais, a combinação de aplicar calor a um dispositivo de mistura, em que dois fluidos são misturados para formar nanomateriais, em um modo similar a um trocador de calor, resulta também em uma camada térmica de limite. O efeito é tipicamente que são produzidos nano materiais na mistura de fluidos somente nos arredores da fonte de calor (tipicamente as paredes do dispositivo de mistura). Tal formação local de nano materiais próximos a uma superfície resulta frequentemente no depósito dos nano materiais sobre a superfície - em particular, à medida que o nano material formado precipita-se do fluido - resultando no bloqueio do dispositivo de mistura.

Embora uma grande eficácia possa ser colocada no projeto de trocadores de calor para minimizar a camada térmica de limite, a precipitação e a deposição sobre as superfícies podem ainda ocorrer, as quais 25 demandam a bloquear as passagens de fluxo.

Assim, embora muitos dos processos e dispositivos sugeridos antes tenham mostrado ser capazes de produzir materiais de tamanho nano em curtas corridas de produção e em escala de laboratório, eles ainda parecem sofrer de não serem escalonáveis para corridas de produção mais longas e com uma produção maior.

Sumário da Invenção

Uma deficiência principal na exploração comercial difundida da

nanotecnologia tem sido até o momento a produção em grande escala de materiais de tamanho nano com homogeneidade e reproduzibilidade suficientes, em custos de preços acessíveis, de modo a torná-los competitivos no mercado.

5 Os materiais de tamanho nano no presente contexto geralmente compreendem as partículas de tamanho nano, tais como os grãos, os cristalitos e similares. Deve ser entendido que os ditos materiais de tamanho nano neste contexto preferivelmente serão interpretados em termos amplos. O dito tamanho nano pode compreender qualquer coisa a partir de uma partí-
10 cula de tamanho nano individual, um agregado ou agregados de partículas de tamanho nano, aglomerados de partículas de tamanho nano, tais como um pó, uma suspensão coloidal de tais partículas de tamanho nano, um filme fino ou um revestimento sobre um substrato compreendido pelas ditas partículas de tamanho nano ou mesmo um material de volume compreendi-
15 do pelas ditas partículas primárias.

Os diferentes aspectos da presente invenção buscam atender um ou mais dos seguintes objetivos:

Um objetivo da presente invenção pode ser lidar com a qualidade e a disponibilidade de materiais de tamanho nano proporcionando um
20 método para a produção de tais materiais, o qual permite a produção de nanomateriais mais homogêneos do que nos métodos até agora conhecidos, isto é, nanomateriais com uma alta pureza e/ou uma morfologia de partícula controlada, e/ou um diâmetro médio pequeno e/ou uma distribuição de tam-
manho mais estreita, e/ou uma fase e/ou estrutura mais controlada.

25 Um outro objetivo da presente invenção pode ser proporcionar um método que permita que tais nano materiais de alta qualidade sejam produzidos em tempos de processamento mais curtos e/ou em temperaturas mais baixas e/ou com uma taxa de desenvolvimento mais controlada e/ou com uma morfologia mais controlada, tal como uma cristalinidade e/ou um
30 formato mais controlável, do que até agora.

Ainda um outro objetivo da presente invenção pode ser propor-
cionar um método adequado para a produção em grande escala de tais na-

nomateriais com propriedades mais uniformes e/ou homogêneas, sem sofrer dos problemas da técnica anterior, tais como o bloqueio freqüente das tubulações.

Um objetivo adicional da presente invenção pode ser proporcionar um método aperfeiçoado para a introdução de fluido(s), e/ou reagente(s) químico(s) e/ou iniciador(es) e/ou precursor(es) e/ou catalisador(es) em uma zona de reação, por exemplo, evitando-se os bloqueios frequentes das tubulações de entrada para muitos projetos até agora conhecidos.

Ainda um objetivo adicional da presente invenção pode ser proporcionar um método aperfeiçoado para controlar uma reação química em um fluido denso, sob condições próximas à, ou supercríticas.

Ainda um outro objetivo adicional da presente invenção pode ser proporcionar um método que reduza ou elimine as necessidades por etapas de processamento posteriores, tais como a secagem e as calcinações.

Pode também ser um objetivo da presente invenção proporcionar um aparelho para a produção de um nanomaterial de acordo com o método acima descrito.

Adicionalmente, pode ser um objetivo proporcionar um produto obtido pelos métodos acima descritos, e as aplicações para uso do dito produto.

Estes objetivos e as vantagem que serão evidentes a partir da descrição a seguir são obtidos pelas modalidades preferidas que se seguem da invenção.

Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se à síntese de um material de tamanho nano. Portanto, uma modalidade preferida de um método de acordo com a presente invenção compreende produzir um nanomaterial por:

- pressurização de um primeiro fluido, e aquecimento do dito primeiro fluido até uma temperatura acima de sua temperatura crítica
- pressurização de um segundo fluido, e aquecimento do dito segundo fluido compreendendo pelo menos um precursor e/ou reagente até uma segunda temperatura abaixo da primeira temperatura e abaixo da tem-

peratura de decomposição térmica do(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s), e

- mistura, e preferivelmente controle da mistura, do primeiro fluido e do segundo fluido, preferivelmente em uma primeira zona de mistura,
- 5 de modo a proporcionar uma mistura de fluidos em uma temperatura que cause uma conversão dos ditos precursores e/ou reagentes em um material de tamanho nano, preferivelmente com características predefinidas.

O aquecimento e a pressurização do primeiro e/ou do segundo fluido são selecionados de modo que o fluido misto tenha as condições desejadas para a formação dos nano materiais. Entretanto, a formação pode ser endotérmica e, para manter seguindo a formação dos nano materiais - tipicamente em uma taxa preferida - pode ser adicionado calor à mistura de fluidos e o método pode preferivelmente compreender manter a dita mistura de fluidos na dita temperatura em um tempo de reação predefinido, enquanto 15 a mistura de fluidos está na zona de mistura. Além disso, o método pode preferivelmente compreender o esfriamento da dita mistura de fluidos até uma temperatura abaixo de 100 C, e a expansão da dita mistura de fluidos em uma ou mais etapas.

De acordo com as modalidades preferidas da presente invenção, 20 o método pode preferivelmente compreender o controle do potencial zeta e/ou do valor do pH da dita mistura de fluidos, de modo a manter o material produzido suspenso na mistura de fluidos. O controle do potencial zeta do fluido misto pode preferivelmente ser efetuado por controle do valor do pH da dita mistura de fluidos por adição de ácido e/ou base e/ou pode pelo menos ser controlado pelo controle da concentração de eletrólitos presentes na 25 dita mistura de fluidos.

Por este modo de controlar o potencial zeta e/ou o valor do pH, pode ser proporcionada uma suspensão estável e o risco de precipitação e deposição do nano material produzido pode tornar-se muito limitado, pelo 30 que o bloqueio por deposição dos nano materiais produzidos nas passagens de fluxo pode ser evitado.

Conforme indicado acima, as diversas modalidades preferidas

da presente invenção envolvem a adição de calor; na zona de mistura, a adição de calor pode ser proporcionada para manter a temperatura do fluido misto. Em tais modalidades, é preferido evitar o aquecimento não uniforme do fluido ou da mistura de fluidos, o que pode resultar em pontos quentes 5 em que a temperatura localmente é maior do que o que é visado. Assim, nas modalidades preferidas, pelo menos parte do dito aquecimento e/ou conversão envolve o aquecimento e/ou a excitação por microondas.

Alternativamente, ou além disso, o método de acordo com a presente invenção pode preferivelmente compreender que pelo menos um dos 10 ditos fluidos esteja sendo pelo menos parcialmente aquecido por troca de calor com a mistura de fluidos contendo o material de tamanho nano produzido, desse modo proporcionando um esfriamento da dita mistura de fluidos contendo o dito material de tamanho nano produzido.

Nas modalidades particulares preferidas, a manutenção da dita 15 mistura de fluidos na dita temperatura em um tempo de reação predefinido pode preferivelmente compreender a adição de calor ao fluido misto na zona de mistura, em um modo que uma temperatura uniforme substancial seja obtida do fluido misto na zona de mistura. Tal adição de calor é preferivelmente efetuada por exposição do fluido na zona de mistura a microondas.

De acordo com as modalidades preferidas da invenção, a mistura 20 pode preferivelmente ser efetuada em um modo tal que o fluido misto rapidamente obtenha uma distribuição de temperatura uniforme espacial substancial na zona de mistura, por exemplo, os pontos quentes na zona de mistura são substancialmente evitados. A mistura rápida pode, em muitas modalidades preferidas, ser obtida por introdução dos fluidos na zona de mistura como jatos, tipicamente no sentido que a razão da velocidade média dos fluidos a montante da dita primeira zona de mistura para a velocidade média 25 na dita primeira zona de mistura (v/v_{mis}) seja pelo menos 2, tal como pelo menos 4, e preferivelmente pelo menos 8, tal como pelo menos 16.

A velocidade média dos fluidos a montante da dita zona de mistura 30 pode preferivelmente ser determinada como o fluxo volumétrico da corrente de fluido em questão, dividido pela área da seção transversal de uma

entrada para a zona de mistura através da qual o fluido flui para a zona de mistura, e a velocidade média na dita zona de mistura pode preferivelmente ser determinada como o fluxo volumétrico total através da zona de mistura, dividido por uma área da seção transversal característica da zona de mistura.

- 5 A área da seção transversal característica pode, tipicamente para:
- uma zona de mistura em formato tubular com área da seção transversal constante, tal como uma zona de mistura com formato cilíndrico, ser a área da base,
 - uma zona de mistura em formato de funil, ser a média entre a área em que os fluidos entram na zona de mistura e a área em que os fluidos mistos deixam a zona de mistura,
 - uma zona de mistura em formato venturi, ser a área da seção transversal em frente da contração.

Alternativamente ou em combinação com isto, a razão entre o fluxo volumétrico total através da zona de mistura para o volume da zona de mistura pode preferivelmente ser maior do que 1/s, tal como maior do que 2/s, preferivelmente maior do que 5/s, tal como maior do que 10/s.

Em muitas modalidades de acordo com a presente invenção, o dito primeiro fluido pode adicionalmente ser, e/ou compreender, um precur-
20 sor e/ou reagente para a dita conversão.

Em muitas aplicações de acordo com a presente invenção, o dito material de tamanho nano é produzido em um modo semicontínuo ou contínuo. Uma modalidade preferida de acordo com a presente invenção pode ser a produção do dito nanomaterial em um modo contínuo.

25 A pressão dos ditos fluidos está geralmente na faixa de 100×10^5 - 1000×10^5 Pa (100 - 1000 bar), tal como na faixa de 150×10^5 - 500×10^5 Pa (150-500 bar), e preferivelmente na faixa de 150×10^5 - 350×10^5 Pa (150-350 bar), tal como na faixa de 150×10^5 - 300×10^5 Pa (150-300 bar). A temperatura após a mistura dos ditos fluidos está geralmente na faixa de
30 100-600 C, tal como na faixa de 100-500 C, e preferivelmente na faixa de 150-450 C, tal como na faixa de 150-400 C, e ainda mais preferivelmente na faixa de 175-400 C, tal como na faixa de 250-400 C.

Em muitas modalidades de acordo com a presente invenção, a temperatura de mistura é acima de 100 C, tal como acima de 150 C, e preferivelmente acima de 200 C, tal como acima de 250 C, e ainda preferivelmente acima de 300 C, tal como acima de 350 C.

5 Ademais, em muitas aplicações de acordo com a presente invenção, o tempo de reação para produzir o dito material de tamanho nano está na faixa de 0,01 segundo a 5 minutos, tal como 0,1 segundo a 2 minutos, e preferivelmente na faixa de 5 segundos a 1 minuto, tal como 5 segundos a 30 segundos, e ainda mais preferivelmente na faixa de 10 segundos a
10 25 segundos, tal como na faixa de 10-20 segundos.

A concentração do(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) pode estar na faixa de 0,001 mol/l a 30 mol/l, tal como na faixa de 0,01 a 20 mol/l, e preferivelmente na faixa de 0,1 mol/l a 10 mol/l, tal como na faixa de 0,2-10 mol/l, e ainda mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 5 mol/l.

15 Uma outra modalidade adicionalmente envolve a introdução de um terceiro fluido preaquecido na dita mistura de fluidos compreendendo os ditos primeiro e segundo fluidos. O dito terceiro fluido pode ser introduzido substancialmente na mesma posição que os ditos primeiro e segundo fluidos, ou em uma ou mais posições a jusante do dito primeiro ponto de mistura. O
20 dito terceiro fluido pode adicionalmente compreender um agente estabilizador e/ou catalisador(es) e/ou outro(s) precursor(es) e/ou reagente(s). O(s) dito(s) agente(s) estabilizador(es) pode(m) compreender um tensoativo, tal como um agente quelante, e/ou íons, tais como eletrólitos.

Mais fluidos podem ser introduzidos na(s) mesma(s) posição(ões) e/ou em outros pontos de mistura a jusante do dito primeiro ponto de mistura, e os ditos outros fluidos podem adicionalmente compreender um ou mais precursores e/ou reagentes adicionais.

O(s) precursor(es) e/ou o(s) reagente(s) adequado(s) de acordo com a presente invenção pode(m) ser selecionado(s) entre água, amônia, hidrazina, alcóxidos, acetatos, oxalatos, acetonatos, tais como acetilacetona-
30 tos, tais como acetonatos de hexafluoracetila, sais de metais, sulfatos de metais, nitratos de metais e/ou suas combinações.

A dita conversão pode ser causada por meio térmico e/ou por uma reação química.

Os fluidos de acordo com a presente invenção nos ditos fluidos podem ser selecionados entre a água, os álcoois, a amônia, o dióxido de carbono, os éteres, os ésteres, os alcanos tendo de 5 a 20 átomos de carbono, os alquenos tendo de 5-20 átomos de carbono e as suas misturas. Em algumas modalidades da presente invenção, os fluidos podem ser substancialmente o mesmo fluido, de modo a atuar como um solvente para a dita conversão, e em aplicações específicas, o dito fluido pode participar em uma reação química.

Em uma modalidade preferida, o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) pode(m) compreender pelo menos um alcóxido, tal como um alcóxido de metal e/ou semi-metal. O(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) pode(m) adicionalmente compreender a água em muitas modalidades de acordo com a presente invenção.

Nas modalidades específicas, em que o dito nanomaterial sendo sintetizado de acordo com a presente invenção for um nitreto e/ou oxonitretos, a amônia e/ou a hidrazina podem ser solventes e/ou precursor(es) e/ou reagente(s) preferidos.

Muitas modalidades preferidas envolvem o controle da razão entre os reagentes, de modo a controlar a fase específica ou as propriedades de um nanomaterial específico que está sendo sintetizado. Em uma modalidade preferida, um dos reagentes compreende a água, a razão entre a concentração de água para o dito um ou mais precursores está na faixa de 1-35, tal como na faixa de 1,5 a 15, e preferivelmente na faixa de 2 a 15, tal como na faixa de 3 a 15, e ainda mais preferivelmente na faixa de 4 a 12, tal como na faixa de 5-19.

Em muitas aplicações de acordo com a presente invenção, a dita mistura de fluidos compreende um material particulado de tamanho nano disperso ou suspenso nela. O dito material disperso ou suspenso de material particulado disperso e/ou suspenso pode ser produzido de acordo com a presente invenção e ser reciclado para o dito primeiro ponto de mistura para

a introdução.

É freqüentemente desejável controlar a estabilidade do dito nanomaterial que está sendo produzido no dito fluido. Em muitos aspectos da presente invenção, o dito nanomaterial é estabilizado na dita mistura de fluidos por ajuste da temperatura e/ou da pressão. Adicionalmente, o dito nanomaterial pode ser estabilizado na dita mistura de fluidos por controle do potencial zeta da dita mistura de fluidos, e o dito controle é efetuado por controle do pH da dita mistura de fluidos. Em uma modalidade preferida, o potencial zeta da dita mistura de fluidos compreendendo o dito nanomaterial pode estar na faixa de +/-10 a 70 mV e tal como na faixa de +/-20 a 65 mV, e preferivelmente na faixa de +/-25 a 60 mV, tal como na faixa de +/- 30 a 55 mV, e ainda mais preferivelmente na faixa de +/- 30 a 50 mV, tal como na faixa de +/- 35 a 50 MV.

O potencial zeta do nanomaterial na dita mistura de fluidos pode também ser controlado pelo controle da concentração de eletrólitos presentes na dita mistura de fluidos. Tais eletrólitos podem incluir os eletrólitos que não participam na dita conversão e/ou reação dos ditos precursores e/ou ditos reagentes.

Em muitas aplicações da presente invenção, o pH é mantido abaixo de 6, tal como abaixo de 5, e preferivelmente abaixo de 4, tal como abaixo de 3, e ainda mais preferivelmente abaixo de 2,5, tal como 2. Os exemplos de tais aplicações são as reações catalisadas por ácidos. Em outras aplicações, o pH pode ser mantido em condições alcalinas, por exemplo, tal como para catalisar uma reação catalisada por base. Em tais aplicações, o pH pode ser acima de 8, tal como acima de 9, e preferivelmente acima de 10, tal como acima de 10,5, e ainda mais preferivelmente acima de 11, tal como acima de 12.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção, e em particular as suas modalidades preferidas, será descrita em maiores detalhes no que se segue com referência aos desenhos que acompanham, nos quais:

As Figs. 1-7 mostram diversas modalidades, resultados e deta-

lhes de acordo com as modalidades preferidas da presente invenção.

Os desenhos são esquemáticos e mostrados para o propósito de ilustração.

A Fig. 1 mostra um fluxograma esquemático de uma modalidade preferida da presente invenção. Duas correntes de fluidos, fluido 1 e fluido 2, são pressurizadas (não mostrado) e aquecidas em um trocador de calor (Aquecedor) antes da introdução dos ditos fluidos na zona de mistura, após o que as reações na mistura de fluidos depois da dita zona de mistura são finalizadas por esfriamento em um resfriador e a mistura de fluidos é expandida através de uma válvula de expansão para produzir uma suspensão coloidal de um material de tamanho nano. O segundo fluido geralmente compreende pelo menos um precursor e/ou reagente. O Fluido 1 é geralmente aquecido até uma temperatura acima de sua temperatura crítica e o Fluido 2 pode ser preaquecido até uma temperatura abaixo da temperatura do dito primeiro fluido e abaixo da temperatura de decomposição térmica do dito primeiro fluido. Ademais, um ácido ou uma base e/ou eletrólitos podem ser adicionados a pelo menos um dos ditos fluidos, para controlar o pH e/ou o potencial zeta da dita mistura de fluidos na dita zona de mistura, de modo a manter suspenso o dito material produzido.

A Fig. 2 mostra um fluxograma esquemático de uma modalidade preferida de acordo com a presente invenção, adicionalmente incluindo um terceiro fluido sendo pressurizado e preaquecido, antes de ser introduzido na dita zona de mistura para a mistura com os ditos fluido 1 e fluido 2. A dita corrente de fluido 3 pode compreender um precursor e/ou reagente e/ou um ácido ou uma base e/ou eletrólitos adicionais para controlar o pH e/ou o potencial zeta da dita mistura de fluidos na dita zona de mistura, de modo a manter suspenso o dito material produzido.

A Fig. 3 é um desenho esquemático da presente invenção para uma modalidade preferida. O processo pode consistir em três etapas: a preparação de precursor primário, a zona de reação e mistura, e uma etapa de preparação de um revestimento ou de um filme. A seqüência das etapas, bem como a exclusão e/ou a combinação de uma ou duas das etapas po-

dem ser benéficas para as diferentes aplicações. A presente invenção pode ser dividida nas três etapas conforme descritas acima, com tempos predefinidos, tais como o tempo para a preparação do(s) precursor(es), t_{pre} , o tempo para a mistura, t_{mis} , o tempo de reação, $t_{reaç}$, e o tempo para a formação de revestimento ou filme, t_{revest} . Em uma modalidade preferida da presente invenção, pelo menos duas correntes de reagentes podem ser misturadas em um ponto de mistura predefinido. A corrente de reagentes pode ser uma mistura de um precursor e um fluido, tal como um álcool, amônia, CO₂, ácidos, ou água. O(s) precursor(es) poderia(m) compreender pelo menos um alcóxido de metal, acetato de metal, nitreto de metal, sulfato de metal, ou um cloreto de metal. Além disso, a(s) corrente(s) de reagentes pode(m) ser um fluido ou mistura de fluidos. As propriedades da(s) corrente(s) de reagentes podem ser alteradas por adição de sais e/ou espécies inertes. Ademais, à(s) corrente(s) de reagentes pode ser adicionado um agente oxidativo, tal como H₂O₂, ou um agente redutivo, tal como H₂ ou uréia. As diferentes correntes de reação não necessitam compreender o(s) mesmo(s) fluido(s). A(s) corrente(s) de reagentes pode(m) ser aquecida(s) até uma temperatura desejada antes de entrar no ponto de mistura. Além disso, duas ou mais correntes de reação poderiam ser misturadas antes do ponto de mistura. O número de correntes de reação a serem misturadas pode ser de 2 a 5 ou mais. O tempo de mistura(s), t_{mis} , pode ser variado de 1 s a 15 min. Uma ou mais das correntes de reagentes podem incluir um material inerte e/ou um catalisador, e/ou um material de semeadura e/ou uma espécie ácida ou básica.

Em uma modalidade preferida, uma e/ou mais correntes são superaquecidas, criando um gradiente de temperaturas na zona de mistura.

As taxas da(s) corrente(s) de reagentes podem ser constantes ou variadas durante o processo. Além disso, as correntes de reagentes podem ter diferentes taxas. Em uma modalidade particular com um sistema de fluxo de duas correntes, a vazão da corrente de reagente 1, F1, é muito maior do que a vazão da corrente de reagente 2, F2, tal como F1 >> F2. As vazões podem ser variadas em um modo controlado, tal como F1 >> F2 ou F1 > F2 ou F1 = F2 ou F2 > F1 ou F2 >> F1. Em um sistema de múltiplos fluxos,

as vazões dos fluxos individuais podem ser variadas dependendo das condições de processo desejadas.

Microondas adicionais podem ser incluídas na etapa de mistura, o que poderia resultar em uma mistura melhor e mais homogênea e/ou mais 5 rápida.

A(s) reação(ões) pode(m) ser iniciada(s) no ponto de mistura, bem como posteriormente no processo. A reação continua por um dado tempo, $t_{reaç}$, e o t_{mis} e o $t_{reaç}$ podem ser idênticos. Em uma modalidade, o tempo de reação total pode não exceder 5 min, e pode preferivelmente ser 10 menor do que 90 segundos, tal como na faixa de 0,1 a 30 segundo.

Durante o período de reação, a mistura de reação obtida a partir do ponto de mistura 1 pode ser aquecida ou/e esfriada após o ponto de mistura, em um modo controlado. O tratamento de aquecimento e/ou de esfriamento pode ser colocado em qualquer(quaisquer) ponto(s) durante o período 15 de reação. Além disso, a mistura de reação pode ser tratada com microondas, que pode auxiliar a superar as diferentes barreiras de energia nas temperaturas baixas ou médias. As microondas podem auxiliar a controlar a formação de diferente orientação de cristal e aumentam as propriedades de estrutura e tamanho. O tratamento de microondas pode ser incluído em 20 qualquer ponto durante o período de reação. Se o processo incluir o(s) tratamento(s) de microondas durante o processo, as intensidades das microondas nos diferentes locais no processo podem ser diferentes.

Um ou mais reagentes e/ou catalisadores e/ou sementes e/ou sais e/ou materiais inertes adicionais podem ser adicionados na dita zona de 25 mistura, durante o período de reação, em qualquer(quaisquer) ponto(s).

Após o período de reação, as partículas produzidas pela presente invenção podem ser retiradas do processo como uma suspensão. A suspensão pode ser uma estável ou um precipitado, dependendo das propriedades da suspensão, tais como o pH, a resistência iônica, a adição de estabilizador, e o potência zeta. 30

Em uma modalidade preferida, as partículas são recicladas para a zona de mistura e podem ser introduzidas no processo como material de

semeadura e/ou de catalisador homogêneo e/ou heterogêneo. Em uma outra modalidade, as partículas preparadas recicladas podem ser revestidas com um material diferente, dentro da dita zona de mistura e reação.

Além disso, em uma modalidade particular, as partículas podem 5 ser usadas para revestir um substrato, em que o substrato é colocado no vaso de revestimento antes do processo iniciar. O substrato poderia ser qualquer material com qualquer formato, tal como uma placa, uma esfera, uma esfera oca, um cilindro, um fio, bem como uma combinação do(s) diferente(s) formato(s). Ademais, o substrato pode ser um material veículo.

As partículas feitas pela presente invenção poderiam também 10 ser usadas para a preparação de filmes finos. A espessura do filme fino pode ser menos do que 100 nm e o tamanho do cristalito pode ser menos do que 50 nm, tal como abaixo de 20 nm, e preferivelmente menos do que 10 nm.

Durante o período de preparação do revestimento ou do filme, 15 as microondas podem ser incluídas para melhorar as propriedades do produto final. O tempo para a preparação do revestimento e do filme, t_{revest} , pode estar na faixa de < 1 min a 45 min.

Uma modalidade preferida para muitas aplicações compreende 20 uma combinação das etapas mostradas na Fig. 3. Por exemplo, um processo sol-gel pode ser combinado com um tratamento hidrotérmico. Primeiramente, uma formação de núcleos de sol-gel pode ser realizada, seguida por um tratamento hidrotérmico. O sol-gel e o processo hidrotérmico compreendem uma ou mais das etapas explicadas acima.

A Fig. 4 mostra um fluxograma esquemático para produzir um 25 composto polimetálico de acordo com uma modalidade preferida em conformidade com a presente invenção, exemplificada pela produção de PZT ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) como um revestimento. O composto polimetálico é produzido por um processo de mistura de três etapas, compreendendo três zonas de mistura subseqüentes para a adição dos reagentes. Os fluidos que contêm 30 precursores e/ou reagentes adicionais são pressurizados (não mostrado) e podem ser aquecidos antes da introdução nas ditas zonas de mistura

subseqüentes. Um aquecimento ou esfriamento adicional entre as ditas zonas de mistura subseqüentes pode adicionalmente ser efetuado entre as ditas zonas de mistura.

Deve ser observado que um diagrama de processo similar, sem
5 a etapa de revestimento, pode ser efetuado para produzir o mesmo material
na forma de uma suspensão coloidal. A figura é adicionalmente descrita no
exemplo ilustrativo 3.

A Fig. 5 mostra um outro fluxograma esquemático para produzir
um composto polimetálico de acordo com uma modalidade preferida em con-
10 formidade com a presente invenção, exemplificada pela produção de PZT
(Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃) como um revestimento, similar à figura 4, porém em que a
mistura de todos os precursores e/ou reagentes é efetuada na dita primeira
zona de mistura e em que a dita mistura de fluidos da dita zona de mistura
pode adicionalmente ser excitada e/ou aquecida usando microondas e pode
15 subseqüentemente, antes de entrar no dito vaso para a formação de reves-
timento e/ou filme sobre um substrato. A formação de revestimento e/ou fil-
me pode ser efetuada em uma pressão elevada, conforme indicada pela po-
sição da válvula de expansão, na figura.

Deve ser observado que um diagrama de processo similar, sem
20 a etapa de revestimento, pode ser efetuado para produzir o mesmo material
na forma de uma suspensão coloidal. A figura é adicionalmente descrita no
exemplo ilustrativo 4.

A Fig. 6 mostra as distribuições de tamanhos de partículas expe-
rimentais para a zircônia nanocristalina, produzida por um método de acordo
25 com a presente invenção, em três temperaturas diferentes e em uma pres-
são constante de 230×10^5 Pa (230 bar) na dita zona de mistura. As distribu-
ições de tamanhos de partículas determinadas por dispersão dos raios X de
ângulos pequenos e tamanhos de partículas similares foram determinadas a
partir de medições da difração dos raios X. Conforme visto a partir da figura,
30 todas os experimentos resultaram em tamanhos de partículas médios de
alguns nanômetros (1 nanometro = 10 Angstrom) e distribuição de tamanho
estreita. É adicionalmente visto que tanto o tamanho médio quanto a largura

da distribuição do tamanho aumentam com a temperatura crescente nestas condições. O experimento é adicionalmente descrito no exemplo 2.

Conforme indicado, por exemplo, em conexão com a fig. 3, a zona de mistura 1 pode preferivelmente compreender a adição de calor por transmissão de microondas para a zona de mistura. Um dispositivo 10, adequado para proporcionar a mistura e o aquecimento da mistura de fluidos pelas microondas, é mostrado esquematicamente na fig. 7a.

O dispositivo 10 compreende uma célula de fluxo de alta pressão 10a, projetada para suportar as condições do processo. A célula de fluxo 10a é equipada com uma janela de alta pressão transparente de microondas 10b. As microondas são geradas no gerador de microondas (MW), transferidas através do guia de ondas 10c e introduzidas através da janela 10b na célula de fluxo, em que a energia das microondas é dissipada para a mistura de fluidos que flui através da célula 10a. A energia dissipada resulta em um aumento da temperatura na mistura de fluidos - ou manutenção da temperatura - e pode também causar uma aceleração das reações químicas que ocorrem na mistura de fluidos, desse modo permitindo o uso de temperaturas menores para obter um material de tamanho nano com características predefinidas. Além disso, a aplicação de microondas para o aquecimento, de acordo com uma modalidade da presente invenção, permite um aquecimento muito rápido e controlável, desse modo resolvendo muitos problemas, tais como a obstrução relacionada aos processos da técnica anterior, e, com isso, resultando na produção mais controlável dos materiais de tamanho nano com características predefinidas, do que na técnica anterior.

Na fig. 7a, o dispositivo 10 é mostrado ter duas entradas e uma saída. Entretanto, entradas adicionais podem ser proporcionadas, tais como quatro, para igualar-se à modalidade mostrada na fig. 1. O dispositivo 10 pode ser aplicado em outros estágios no processo, por exemplo, no ponto de mistura 2 da fig. 1, em que um reagente adicional é adicionado ao produto do Ponto de mistura 1.

A fig. 7b mostra um dispositivo 12 similar ao da fig. 7a. Embora o MW, a célula de fluxo 12a, as janelas 12b e o guia de ondas 12c sejam to-

dos iguais aos correspondentes da fig. 7a, o dispositivo 12 compreende somente uma entrada. O dispositivo 12 com somente uma entrada é aplicável em combinação com, ou como uma alternativa para, os trocadores de calor usados de acordo com a presente invenção e, em particular, os trocadores de calor mostrados nas figs. 1-5, referidos nelas como Aquecedor.

5 Exemplo 1: Produção Contínua de TiO₂

A suspensão de TiO₂ nanocristalino de acordo com a presente invenção foi produzida usando um diagrama de processo conforme mostrado na figura 1.

10 O isopropanol ($T_c = 235,6\text{ C}$, e $P_c = 53,7$) contendo 5 % em peso de NH₄OH a 0,1 M em água foi usado como o fluido 1, e o fluido 2 era uma solução a 0,1 M de isopropóxido de titânio (ACROS 98 %) em isopropanol. Antes da mistura, 10 ml/min de fluido 2 foram pressurizados para $300 \times 10^5\text{ Pa}$ (300 bar) e aquecidos a uma temperatura de 175 C, e 10 ml/min de fluido 1 foram pressurizados para $300 \times 10^5\text{ Pa}$ (300 bar) e aquecidos a uma temperatura de 432 C, de modo a obter uma temperatura de mistura de 320 C. O pH da mistura de fluidos foi medido para 9,5. A razão da velocidade nas tubulações de entrada comparada com a velocidade após a mistura era 4.

15 A mistura de fluidos foi esfriada em um trocador de calor, antes de ser expandida através de uma válvula.

20 A difração de raios X de pó mostrou que foi produzido um produto inteiramente cristalino de titânia anatásio tendo um tamanho de cristalito de 11 nm +/- 3 nm. O tamanho de partícula a partir da difração de raios X de pó foi confirmado por medições das dispersões dos raios X de ângulos pequenos, que resultaram em um tamanho de partícula de 12 nm.

25 Exemplo 2: Produção Contínua de Zircônia

A suspensão de zircônia nanocristalina de acordo com a presente invenção foi produzida usando um diagrama de processo conforme mostrado na figura 1.

30 A água destilada foi usada como o fluido 1, e uma solução a 0,1 M de acetato de zircônia Zr(ac)₄ em água foi usada como o fluido 2. Ambos os fluidos foram pressurizados até uma temperatura de $230 \times 10^5\text{ Pa}$ (230

bar), antes da mistura. A vazão do fluido 1 era 15 ml/min e a vazão do fluido 2 era 5 ml/min. O fluido 2 foi preaquecido para uma temperatura de 50 C, antes da mistura, e o fluido 1 foi preaquecido para uma temperatura na faixa de 410 a 620 C, de modo a obter uma temperatura na zona de mistura na faixa de 300 a 450 C.

O resultado é mostrado na figura 6. Conforme visto a partir da figura, a zircônia nanocristalina com um diâmetro de alguns nanômetros é produzida para todas as temperaturas. Ademais, é visto que tanto o diâmetro de partícula médio quanto a largura da distribuição de tamanho de partícula aumentam com a temperatura.

A difração de raios X de pó mostrou que a zircônia produzida era inteiramente cristalina em todas as três temperaturas e que uma fase tetragonal é produzida em temperaturas abaixo da temperatura crítica, uma mistura de fases tetragonal e monoclinica é produzida próxima à temperatura crítica (375 C) e que a fase monoclinica é dominante na temperatura alta.

Portanto, as características do material de tamanho nano podem ser controladas por seleção adequada das condições de operação.

EXEMPLO ILUSTRATIVO 1: Produção de TiO₂ com uma mistura de fases de cristal

Os materiais de tamanho nano compreendendo fases de cristal mistas são importantes para muitas aplicações práticas. De acordo com um aspecto da presente invenção, tais fases de cristal mistas podem ser produzidas a partir de uma mistura precursora compreendendo dois ou mais alcóxidos de metais, nitretos de metais, sulfatos de metais ou sais de metais, de modo a obter diferentes fases de cristal no mesmo produto de óxido de metal. As diferentes fases de cristal podem ser sintetizadas a partir de certos precursores de metais. Por exemplo, a utilização de uma mistura de isoprotopróxido de titânio e amino oxalato de titânio resulta em uma mistura de anatásio e rútilo, ao passo que o amino oxalato de titânio pode ser usado para sintetizar o rútilo em baixas temperaturas.

EXEMPLO ILUSTRATIVO 2: Óxidos de metais estabilizados e ou dopados

Os óxidos de metais dopados e/ou os óxidos de metais estabili-

zados são importantes para muitas aplicações técnicas, por exemplo, fotocatalisadores ou células de combustível de óxidos sólidas. Tais óxidos de metais dopados ou estabilizados podem, de acordo com a presente invenção, ser produzidos por introdução dos precursores para o dito metal dopante no fluido 2 ou em uma corrente de reagente separada, Corrente de reagente 3.

5 **EXEMPLO ILUSTRATIVO 3:** Revestimento de PZT - mistura de três etapas

Os revestimentos de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) podem ser produzidos de acordo com a presente invenção através de um processo de mistura de três etapas, conforme mostrado na figura 4. A corrente de reagente 1 pode 10 ser um precursor de titânia, por exemplo, o isopropóxido de titânio, preaquecido antes de entrar no ponto de mistura 1. A corrente de reagente 2 pode ser um precursor de zircônia, por exemplo, o n-propóxido de zircônio, preaquecido antes de entrar no ponto de mistura. A corrente de reagente 1 e a corrente de reagente 2 podem, de acordo com um outro aspecto da presente 15 invenção, também ser misturados antes de entrarem no ponto de mistura 1. Um ou mais ligantes quelantes ou/e agentes estabilizadores ou/e catalisadores podem também ser introduzidos no ponto de mistura 1, para estabilizar o(s) sol(óis). A corrente de reagente 3 poderia ser um precursor de chumbo, tal como o acetato de chumbo, preaquecido antes de entrar no ponto de mistura 2. As correntes de reagentes 1-3 podem compreender o mesmo solvente ou uma ou mais correntes podem compreender (um) solvente(s) diferente(s). Após o ponto de mistura dois, um sol estável pode ser criado e um agente estabilizador, tal como a dietanolamina, pode ser usado. Um ácido pode também ser introduzido. A razão estequiométrica, x, entre Zr e Ti pode 20 ser alterada por controle do fluxo e da concentração das correntes de reagentes.

25

A temperatura na zona de reação e mistura pode ser abaixo de 500 °C, preferivelmente na faixa de 100 - 375 °C. A pressão pode ser acima do ponto crítico para o fluido e preferivelmente na faixa de 100×10^5 - $450 \times 30 10^5$ Pa (100 - 450 bar). O tempo total para a reação e a mistura pode ser menos do que 90 segundos e preferivelmente menos do que 45 segundos. Durante o período de reação e mistura, um tratamento de microondas pode

ser aplicado. As microondas podem diminuir a temperatura de cristalização, bem como estabilizar as propriedades do produto final.

As partículas criadas durante o período de mistura e reação podem ser usadas para revestir um substrato pré-instalado. O tratamento de revestimento pode ser efetuado no vaso de revestimento e pode incluir um tratamento de microondas. O(s) revestimento(s) pode(m) ter uma espessura menor do que 200 nm e preferivelmente abaixo de 50 nm, com um tamanho de cristalito de menos do que 20 nm, com uma distribuição de tamanho de cristalito estreita.

10 EXEMPLO ILUSTRATIVO 4: Revestimento de PZT - mistura de uma etapa

Os revestimentos e os filmes de PZT podem ser produzidos de acordo com a presente invenção e conforme explicado no Exemplo Ilustrativo 3; entretanto, a mistura de todos os precursores pode ser executada em uma etapa, conforme esquematicamente mostrado na figura 5.

15 EXEMPLO ILUSTRATIVO 5: Estabilização do material de tamanho nano no fluido por controle do potencial zeta e/ou do pH

As partículas sólidas dissolvidas em um eletrólito adsorvem íons específicos, tais como -COOH, OSO₃H, e NH₂, sobre a superfície e são, com isso, levadas para um potencial elétrico, determinado experimental como o potencial zeta. Os grupos de superfície podem reagir com o ácido ou a base para proporcionar cargas que estabilizam. A estabilidade dos colóides está relacionada ao potencial zeta e como um potencial zeta de pelo menos +/- 30 - 50 mV (escala absoluta) é requerido para obter uma suspensão, solução ou pasta estável.

25 A eletroquímica de superfície dos óxidos de metais hidratados é complicada, porém, em geral, os íons hidrogênio e hidroxila são determinantes potenciais para os sóis de óxidos de metais hidratados:



30 O pH da solução tem um grande impacto sobre a estabilidade das partículas e, em certo pH, a carga líquida é zero. Este ponto é chamado 'ponto zero de carga', zpc. Em pH > zpc., a Eq(II) é dominante e as partícu-

las são carregadas negativamente, enquanto que em pH < zpc., a Eq(II) é dominante e as partículas são carregadas positivamente. O potencial zeta dos óxidos é positivo em baixo pH e negativo em alto pH.

O potencial zeta depende do desvio do pH a partir do zpc. e do fato que o potencial zeta atrai íons carregados opostos presentes na solução. Portanto, o potencial zeta está relacionado com a concentração de eletrólitos e, para o dióxido de titânio, o potencial zeta diminui em relação a um aumento, por exemplo, na concentração de KCl.

O zpc. para a fase de rútilo do dióxido de titânio é 6,0, enquanto que o zpc. para o anatásio é em um pH mais baixo. O zpc. também depende das purezas presentes no pó, bem como do agente de dispersão. Se os tensioativos, os agentes quelantes ou outros estabilizadores estiverem presentes, a sua adsorção pode determinar a carga de superfície.

Além de influenciar a estabilidade das partículas ou dos colóides preparados, diversas reações importantes de acordo com a presente invenção são catalisadas por ácido ou base e, com isso, é importante controlar o pH durante o dito processo para a produção do dito produto de tamanho nano. A preparação de géis e/ou partículas de sílica por uma reação de sol-gel é um exemplo que mostra a importância de controlar o pH durante a formação da partícula. Tanto a hidrólise quanto a condensação do processo sol-gel de sílica podem ser catalisados com ácidos ou catalisadores. Uma combinação dos dois pode ser ideal. As propriedades do produto final podem ser alteradas dependendo do catalisador usado. Acredita-se que considerações similares sejam importantes para a produção de óxidos de metais de transição de amplas faixas de acordo com a presente invenção.

Em muitas modalidades da presente invenção, o pH e/ou o potencial zeta do fluido na zona de mistura é(são) controlado(s) por adição de ácido e/ou base ao fluido 1 e/ou ao fluido 2, e/ou controlado(s) por controle da concentração de eletrólitos no fluido 1 e/ou no fluido 2, antes da introdução na dita zona de mistura.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de síntese para produzir um material de tamanho nano, compreendendo as etapas de:

- pressurizar um primeiro fluido, e aquecer o dito primeiro fluido
- 5 até uma temperatura acima de sua temperatura crítica
- pressurizar um segundo fluido, e aquecer o dito segundo fluido compreendendo pelo menos um precursor e/ou reagente até uma segunda temperatura abaixo da primeira temperatura e abaixo da temperatura de decomposição térmica do(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s), e
- 10 - controlar a mistura do primeiro fluido e do segundo fluido em uma primeira zona de mistura, de modo a proporcionar uma mistura de fluidos em uma temperatura que cause uma conversão dos ditos precursores e/ou reagentes em um material de tamanho nano, com características predefinidas,
- 15 - enquanto o fluido estiver na zona de mistura, manter a dita mistura de fluidos na dita temperatura em um tempo de reação predefinido,
- esfriar a dita mistura de fluidos até uma temperatura abaixo de 100 C,
- expandir a dita mistura de fluidos em uma ou mais etapas, em
- 20 que
 - o potencial zeta e/ou o valor do pH da dita mistura de fluidos é controlado de modo a manter o material produzido suspenso na mistura de fluidos, o controle do potencial zeta do fluido misto é efetuado por controle do valor do pH da dita mistura de fluidos por adição de ácido e/ou base e/ou
 - 25 é controlado pelo controle da concentração de eletrólitos presentes na dita mistura de fluidos.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a razão da velocidade média dos fluidos a montante da dita primeira zona de mistura para a velocidade média na dita primeira zona de mistura (v/v_{mis}) é pelo menos 2, tal como pelo menos 4, e preferivelmente pelo menos 8, tal como pelo menos 16.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, em que a velocidade

média dos fluidos a montante da dita zona de mistura é determinada como o fluxo volumétrico da corrente de fluido em questão, dividido pela área da seção transversal de uma entrada para a zona de mistura através da qual o fluido flui para a zona de mistura.

5 4. Método de acordo com a reivindicação 2 ou 3, em que a velocidade média na dita zona de mistura é determinada como o fluxo volumétrico total através da zona de mistura, dividido por uma área da seção transversão característica da zona de mistura, a área da seção transversal característica é tipicamente para

10 - uma zona de mistura em formato tubular com área da seção transversal constante, tal como uma zona de mistura com formato cilíndrico, a área da base,

 - uma zona de mistura em formato de funil, a média entre a área em que os fluidos entram na zona de mistura e a área em que o fluido misto 15 deixa a zona de mistura,

 - uma zona de mistura em formato venturi, a área da seção transversal em frente da contração.

20 5. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a razão entre o fluxo volumétrico total através da zona de mistura para o volume da zona de mistura é maior do que 1/s, tal como maior do que 2/s, preferivelmente maior do que 5/s, tal como maior do que 10/s.

 6. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que pelo menos parte do dito aquecimento e/ou conversão envolve o aquecimento e/ou a excitação por microondas.

25 7. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que pelo menos um dos ditos fluidos está sendo pelo menos parcialmente aquecido por troca de calor com a mistura de fluidos contendo o dito nanomaterial produzido, com isso proporcionando um esfriamento da dita mistura de fluidos contendo o dito material de tamanho nano produzido.

30 8. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito esfriamento da dita mistura de fluidos envolve uma etapa adicional de esfriar, subsequente à dita primeira etapa de esfriar.

9. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um material de tamanho nano com características predefinidas é obtido por controle da pressão e da temperatura na dita primeira zona de mistura.

5 10. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que as ditas características predefinidas do dito material de tamanho nano incluem controlar o tamanho de cristal e/ou a cristalinidade e/ou a(s) fase(s) de cristal e/ou a distribuição de tamanho de cristal e/ou a composição de cristal, e/ou o formato de cristal.

10 11. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a adição de ácido e/ou base é feita ao primeiro e/ou ao segundo fluido, antes da mistura.

15 12. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o controle da concentração de eletrólitos presentes na dita mistura de fluidos é feito por adição de um ou mais eletrólitos ao primeiro e/ou ao segundo fluido, antes da mistura.

20 13. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que manter a dita mistura de fluidos na dita temperatura em um tempo de reação predefinido compreende adicionar calor ao fluido misto na zona de mistura em um modo que uma temperatura uniforme substancial seja obtida do fluido misto na zona de mistura.

25 14. Método de acordo com 13, em que o calor é adicionado por exposição do fluido na zona de mistura a microondas.

15. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito segundo fluido é e/ou compreende pelo menos um precursor e/ou reagente para a dita conversão.

30 16. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito material de tamanho nano é produzido em um modo semicontínuo ou contínuo.

17. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a pressão da dita mistura de fluidos está na faixa de 100 x 10⁵ - 1000 x 10⁵ Pa (100 - 1000 bar), tal como na faixa de 150 x 10⁵-500 x

10^5 Pa (150-500 bar), e preferivelmente na faixa de 150×10^5 - 350×10^5 Pa (150-350 bar), tal como na faixa de 150×10^5 - 300×10^5 Pa (150-300 bar).

18. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a pressão da mistura de fluidos é usada para controlar o
5 formato e a morfologia do dito material de tamanho nano.

19. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito primeiro fluido é aquecido até uma temperatura de pelo menos 450 C, tal como aquecendo até uma temperatura de pelo menos 500 C, e preferivelmente até uma temperatura de pelo menos 550 C, tal co-
10 mo pelo menos 600 C, antes de entrar na dita primeira zona de mistura, e aquecendo o dito segundo fluido até uma temperatura de 250 C no máximo, tal como 200 C no máximo, e a razão de fluxos de massa das ditas correntes de fluidos é controlada de modo a obter uma mistura rápida e uma temperatura predefinida na dita primeira zona de mistura.

15 20. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a temperatura na dita primeira zona de mistura está na faixa de 100-600 C, tal como na faixa de 100-500 C, e preferivelmente na faixa de 150-450 C, tal como na faixa de 150-400 C, e ainda mais preferivelmente na faixa de 175-400 C, tal como na faixa de 250-400 C.

20 21. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a temperatura na dita primeira zona de mistura é acima de 100 C, tal como acima de 150 C, e preferivelmente acima de 200 C, tal como acima de 250 C, e ainda preferivelmente acima de 300 C, tal como acima de 350 C.

25 22. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito tempo de reação predefinido para produzir o dito material de tamanho nano está na faixa de 0,01 segundo a 5 minutos, tal como 0,1 segundo a 2 minutos, e preferivelmente na faixa de 5 segundos a 1 minuto, tal como 5 segundos a 30 segundos, e ainda mais preferivelmente na
30 faixa de 10 segundos a 25 segundos, tal como na faixa de 10-20 segundos.

23. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a concentração do(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s)

na mistura de fluidos está na faixa de 0,001 mol/l a 30 mol/l, tal como na faixa de 0,01 a 20 mol/l, e preferivelmente na faixa de 0,1 mol/l a 10 mol/l, tal como na faixa de 0,2-10 mol/l, e ainda mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 5 mol/l.

5 24. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o potencial zeta da dita mistura de fluidos compreendendo o dito nanomaterial está na faixa de +/-10 a 70 mV e tal como na faixa de +/-20 a 65 mV, e preferivelmente na faixa de +/-25 a 60 mV, tal como na faixa de +/- 30 a 55 mV, e ainda mais preferivelmente na faixa de +/- 30 a 50 mV, tal
10 como na faixa de +/- 35 a 50 MV.

25 25. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o valor do pH da mistura de fluidos é abaixo de 6, tal como abaixo de 5, e preferivelmente abaixo de 4, tal como abaixo de 3, e ainda mais preferivelmente abaixo de 2,5, tal como 2.

15 26. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 1-24 precedentes, em que o valor do pH da mistura de fluidos é acima de 8, tal como acima de 9, e preferivelmente acima de 10, tal como acima de 10,5, e ainda mais preferivelmente acima de 11, tal como acima de 12.

20 27. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) é/são selecionado(s) entre a água, a amônia, a hidrazina, os alcóxidos de metal e/ou semi-metal e/ou os acetatos de metal e/ou semi metal, e/ou os oxalatos de metal e/ou semi-metal, e/ou os acetonatos de metal e/ou semi metal, tais como os acetilacetonatos de metal e/ou semi-metal, tais como os acetonatos de hexa-fluoracetil de metal e/ou semi metal, os sais de metal e/ou semi metal, os sulfatos de metal e/ou semi metal, os nitratos de metal e/ou semi metal e/ou os carbonatos de metal e/ou semi metal, as suas combinações.

25 28. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a dita conversão é causada por decomposição térmica e/ou por uma ou mais reações químicas.

30 29. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito fluido é selecionado entre e/ou compreende o hidro-

gênio, a água, os álcoois, a amônia, o dióxido de carbono, a hidrazina, o éter, os ésteres, os alcanos tendo de 5 a 20 átomos de carbono, os alquenos tendo de 5-20 átomos de carbono e as suas misturas.

30. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a dita reação envolve pelo menos um tipo de reação de sol-gel.
5

31. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) compreende(m) pelo menos um alcóxido.

10 32. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) compreende(m) a água.

15 33. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a razão entre a concentração de um dos reagentes comprendendo a água e a razão de água para o dito um ou mais precursores está na faixa de 1-35, tal como na faixa de 1,5 a 15, e preferivelmente na faixa de 2 a 15, tal como na faixa de 3 a 15, e ainda mais preferivelmente na faixa de 4 a 12, tal como na faixa de 5-19.

20 34. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um dos ditos fluidos compreende um material particulado de tamanho nano disperso ou suspenso nele.

35. Método de acordo com a reivindicação 34, em que o dito material disperso ou suspenso de material de tamanho nano é produzido de acordo com o método e reciclado para o dito primeiro ponto de mistura.

25 36. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um terceiro fluido preaquecido é introduzido e misturado com a dita mistura de fluidos compreendendo os ditos primeiro e segundo fluidos.

30 37. Método de acordo com a reivindicação 36, em que o dito terceiro fluido compreende um agente estabilizador e/ou um catalisador e/ou um outro precursor e/ou reagente.

38. Método de acordo com a reivindicação 36 ou 37, em que a

dita introdução do dito terceiro fluido é efetuada na dita primeira zona de mistura para a mistura do dito primeiro e do dito segundo fluido.

39. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um ou mais fluidos adicionados são introduzidos em uma 5 posição a jusante do dito primeiro ponto de mistura, os ditos fluidos compreendem adicionalmente um ou mais precursores e/ou reagentes.

40. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que pelo menos parte do dito aquecimento e/ou conversão envolve a excitação e/ou o aquecimento por microondas.

10 41. Método de acordo com a reivindicação 40, em que o aquecimento após o dito primeiro ponto de mistura e/ou segundo ponto de mistura e/ou terceiro ponto de mistura é pelo menos parcialmente efetuado por aquecimento usando microondas.

15 42. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, a cristalinidade do dito nanomaterial formado é acima de 30 %, tal como acima de 50 %, e preferivelmente acima de 60 %, tal como acima de 70 %, e ainda mais preferivelmente acima de 80 %, tal como acima de 90 %.

20 43. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial tem um tamanho de partícula médio abaixo de 30 nanometros, tal como abaixo de 25 nanometros, e preferivelmente abaixo de 20 nanometros, tal como abaixo de 15 nanometros, e ainda mais preferivelmente abaixo de 10 nanometros, tal como abaixo de 5 nanometros.

25 44. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o nanomaterial está na forma de esferas, esferas ocas, cilindros, agulhas, fios, tubos, tubos de paredes duplas e/ou múltiplas, flocos, estruturas rômbicas.

30 45. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende uma estrutura de núcleo-cobertura externa.

46. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial está na forma de uma suspensão coloi-

dal.

47. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que uma suspensão coloidal é produzida, e em que a concentração do dito nanomaterial na dita suspensão coloidal é até 30 % em peso, tal
5 como até 20 % em peso, e preferivelmente até 10 % em peso, tal como até 5 % em peso.

48. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que uma suspensão coloidal é produzida, e em que a concentração do dito nanomaterial na dita suspensão coloidal é acima de 0,1 % em
10 peso, tal como acima de 0,5 % em peso, e preferivelmente acima de 1 % em peso, tal como acima de 5 % em peso.

49. Método de depositar nanomateriais suspensos em um fluido tendo um potencial zeta e um valor de pH, o dito método compreendendo alterar uma ou mais das condições, tais como o potencial zeta, o valor do pH,
15 a pressão, a temperatura do fluido, de modo a precipitar os nanomateriais.

50. Método de acordo com 49, em que a precipitação é efetuada por alteração do valor do pH e/ou do potencial zeta do fluido.

51. Método de acordo com a reivindicação 49 ou 50, adicionalmente compreendendo produzir o fluido tendo nanomateriais suspensos por
20 um método de acordo com uma ou mais das reivindicações 1-48.

52. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial precipitado é depositado na forma de um revestimento e/ou um filme sobre um substrato.

53. Método de acordo com a reivindicação 52, em que a dita deposição é pelo menos parcialmente causada por uma alteração no potencial zeta.
25

54. Método de acordo com a reivindicação 52 ou 53, em que a dita deposição sobre a superfície do dito substrato é pelo menos parcialmente causada por uma expansão em uma câmara e/ou vaso de pressão com
30 preendendo o dito substrato.

55. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 52-54 em que a dita deposição sobre a superfície do dito substrato é efetuada por

introdução da dita mistura de fluidos compreendendo a dita mistura de fluidos em uma câmara e/ou vaso de pressão contendo um substrato e compreendendo um anti-solvente para a dita mistura de fluidos, com isso fazendo com que o dito nanomaterial seja depositado sobre a superfície do dito substrato.

5 56. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 52-55, em que o dito anti-solvente compreende o dióxido de carbono em um estado supercrítico.

10 57. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 52-56, em que o dito nanomaterial é submetido a microondas durante e/ou após a dita deposição sobre a superfície de um substrato.

15 58. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 52-57, em que a espessura da camada é abaixo de 1 micrón, tal como abaixo de 0,5 micrón, e preferivelmente abaixo de 100 nanometros, tal como abaixo de 50 nanometros, e preferivelmente abaixo de 30 nanometros, tal como abaixo de 20 nanometros.

20 59. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 52-58, em que o dito nanomaterial sobre a superfície sobre o dito substrato compreende menos do que 30 camadas moleculares, tal como menos do que 20 camadas moleculares, e preferivelmente menos do que 10 camadas moleculares, tal como menos do que 5 camadas moleculares.

25 60. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um ou mais óxidos e/ou um ou mais hidróxidos e/ou um ou mais nitretos e/ou um ou mais oxo-nitretos e/ou um ou mais carburetos e/ou um ou mais sulfetos ou suas combinações.

61. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um ou mais metais e/ou um ou mais semimetais.

30 62. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um ou mais dos elementos Ti, Zr, Al, Si, Zn, Ge, Ba, Sr, Fe, Ni, Co, Yt, Ce, Bi, Te, Se, Sc, Au, Ag, Pd, Pt, Pb, Ru e suas combinações.

63. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um titanato e/ou um zirconato.

5 64. Material de tamanho nano obtido pelo método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, o nanomaterial está preferivelmente suspenso em um fluido.

65. Aparelho para efetuar o método como definido nas reivindicações 1-63, compreendendo:

10 - um primeiro sistema de tubo compreendendo uma primeira unidade de aquecimento para aquecer o primeiro tubo até a primeira temperatura,

- um segundo sistema de tubo compreendendo uma segunda unidade de aquecimento para aquecer o segundo fluido até a segunda temperatura, e

15 - uma unidade de conexão para conectar o primeiro sistema de tubo com o segundo sistema de tubo.

66. Aparelho de acordo com a reivindicação 65, em que a unidade de conexão compreende um equipamento de mistura para criar uma mistura turbulenta do primeiro fluido e o segundo fluido.

20 67. Aparelho de acordo com a reivindicação 65 ou 66, em que o aparelho adicionalmente compreende uma câmara de separação nano.

68. Aparelho compreendendo uma ou mais das características como definidas em quaisquer das reivindicações 1-63 precedentes.

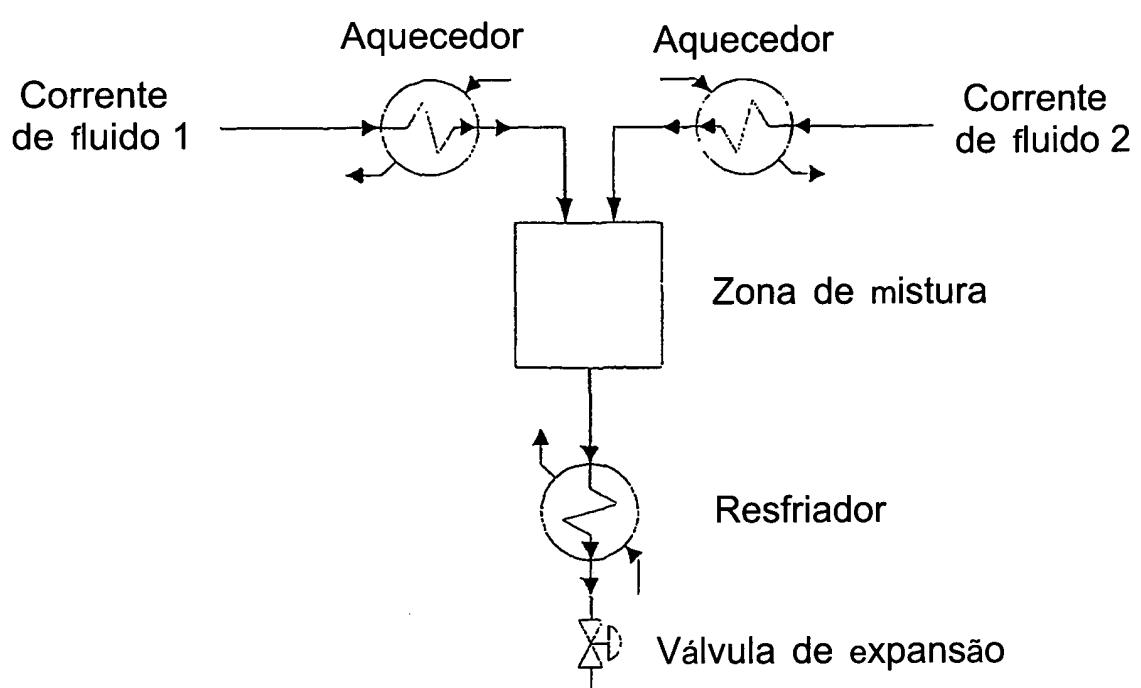


Fig. 1

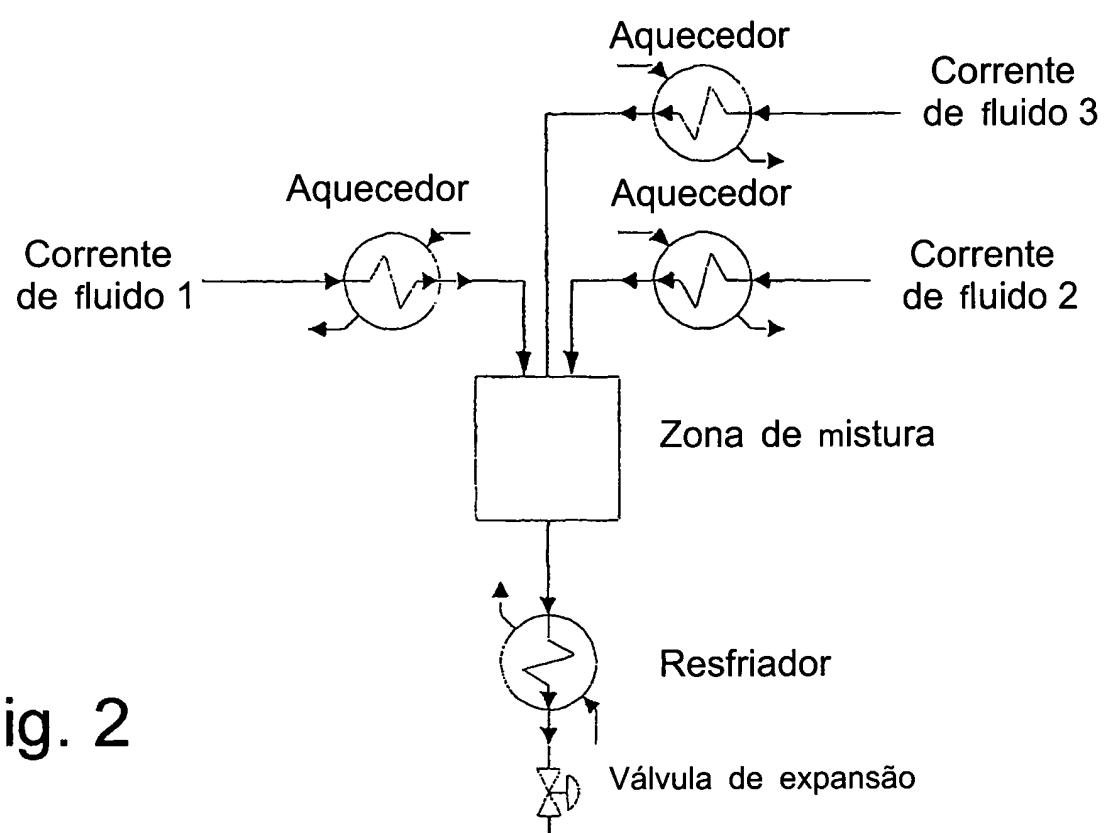


Fig. 2

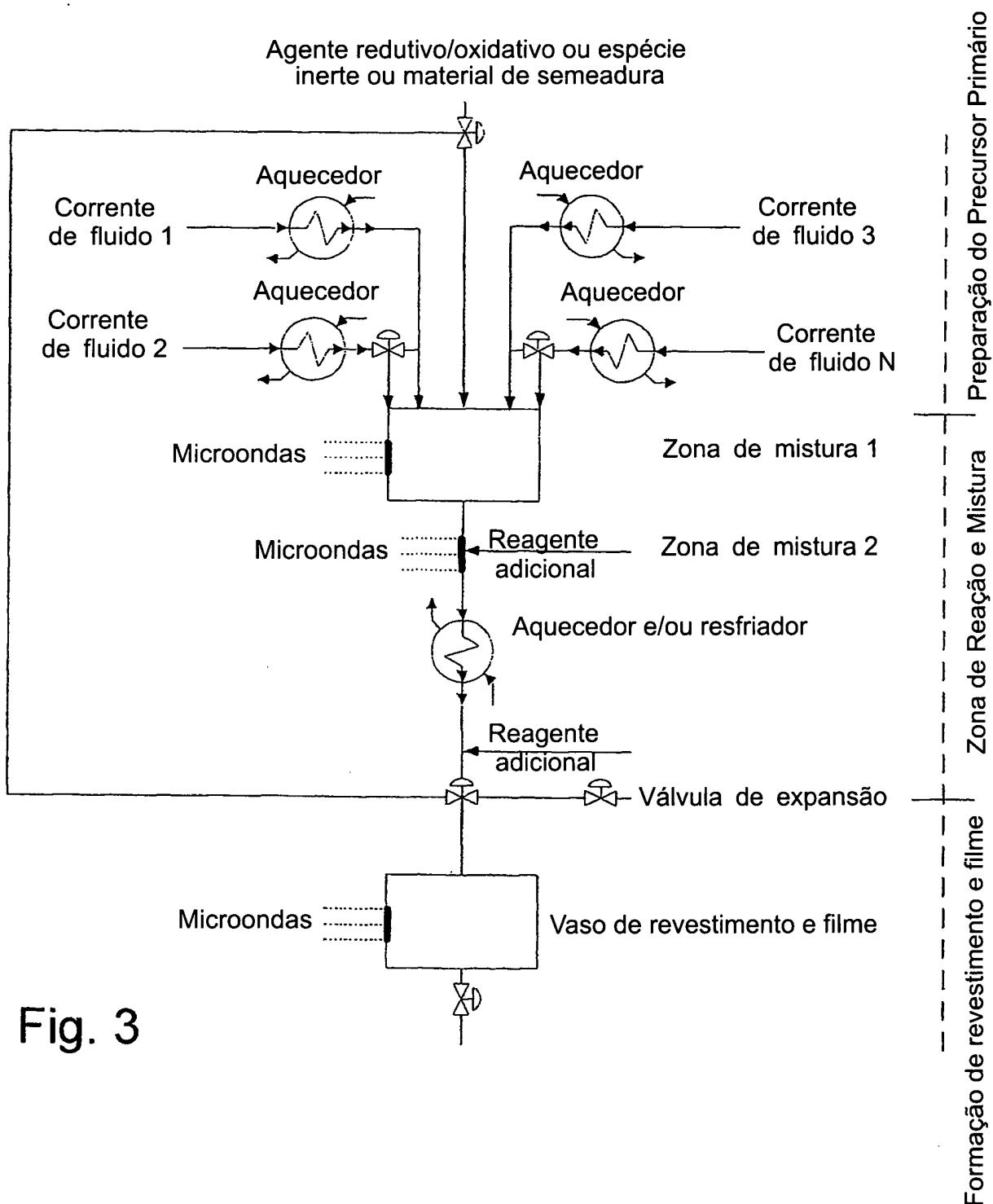


Fig. 3

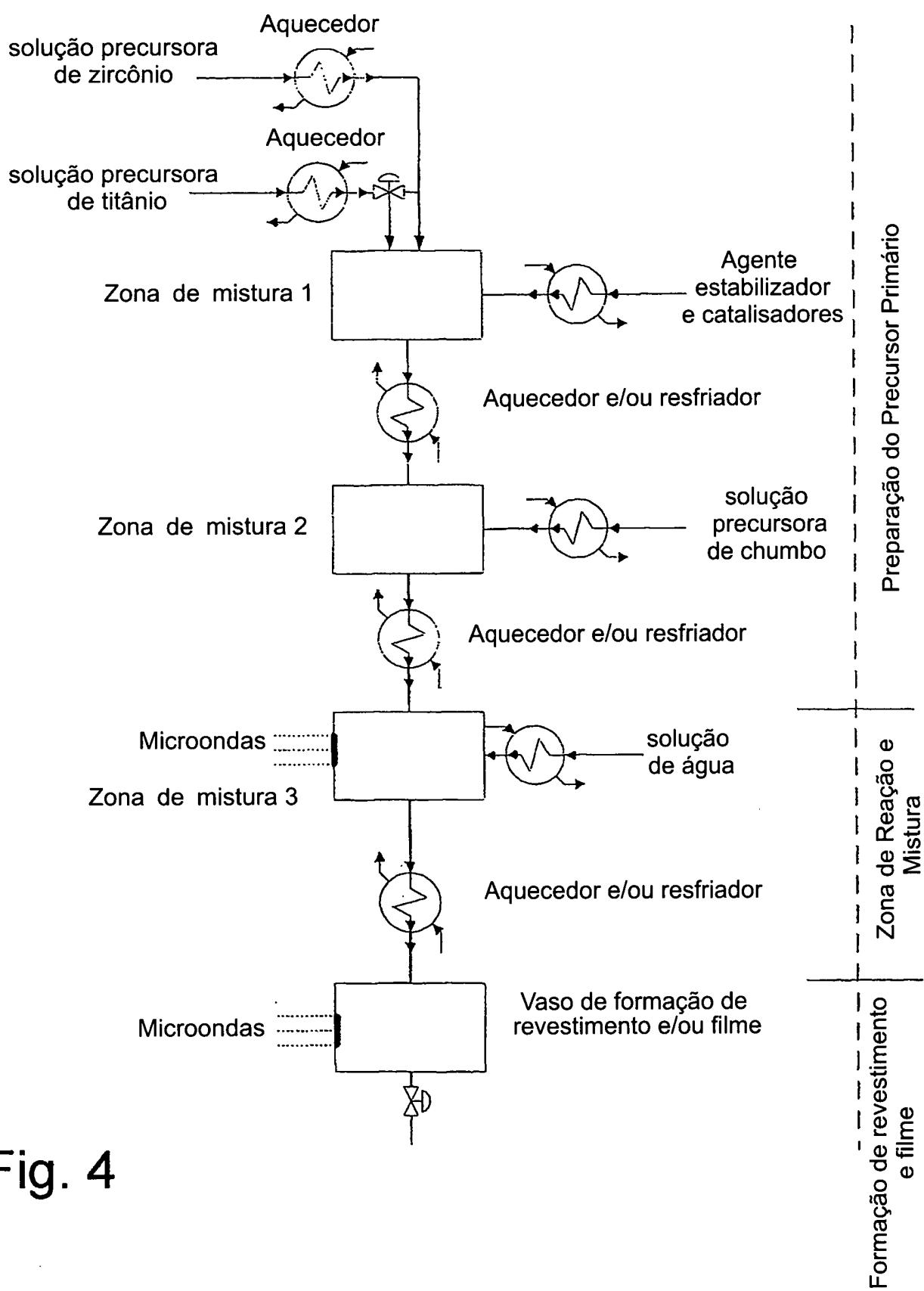


Fig. 4

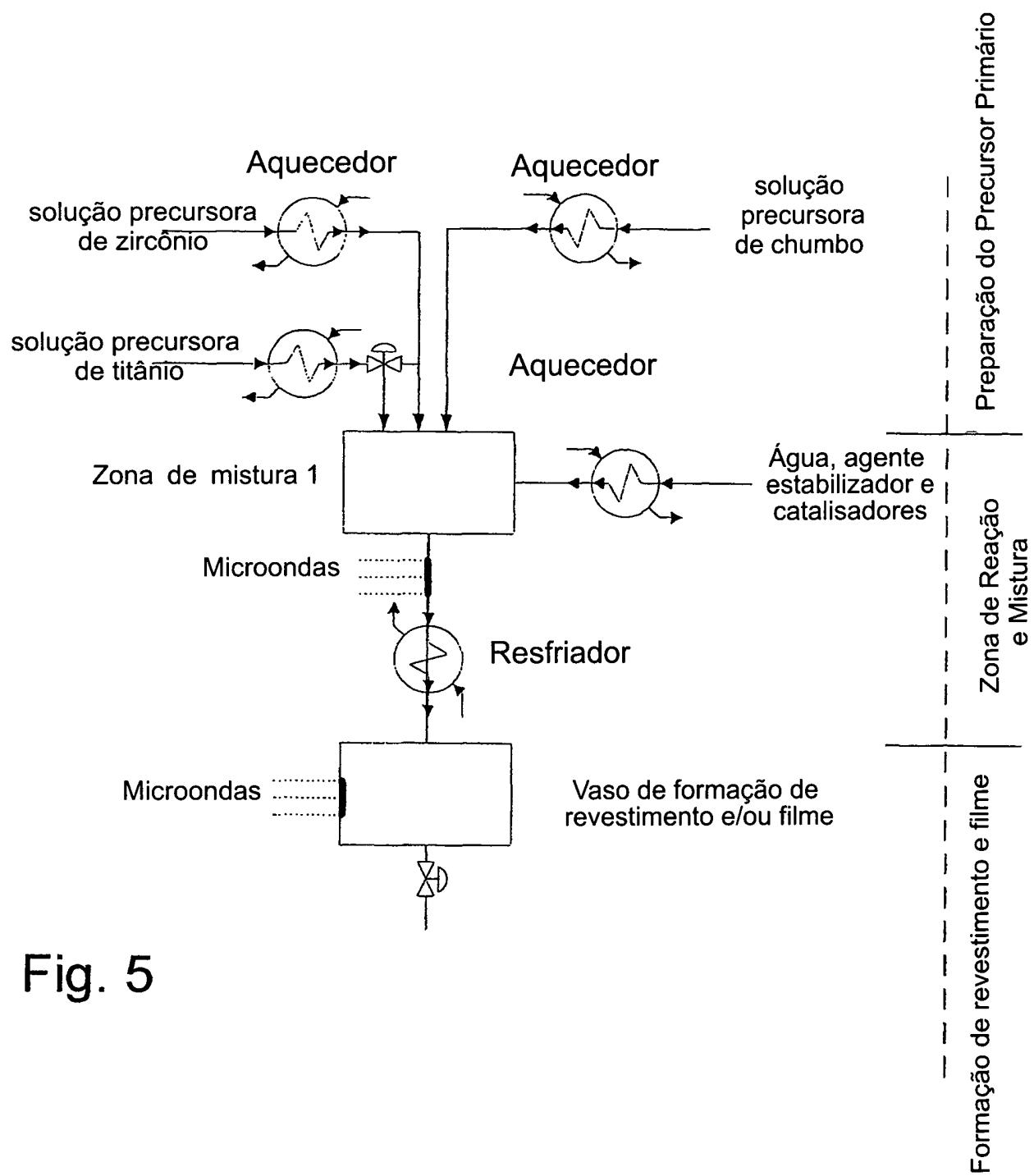


Fig. 5

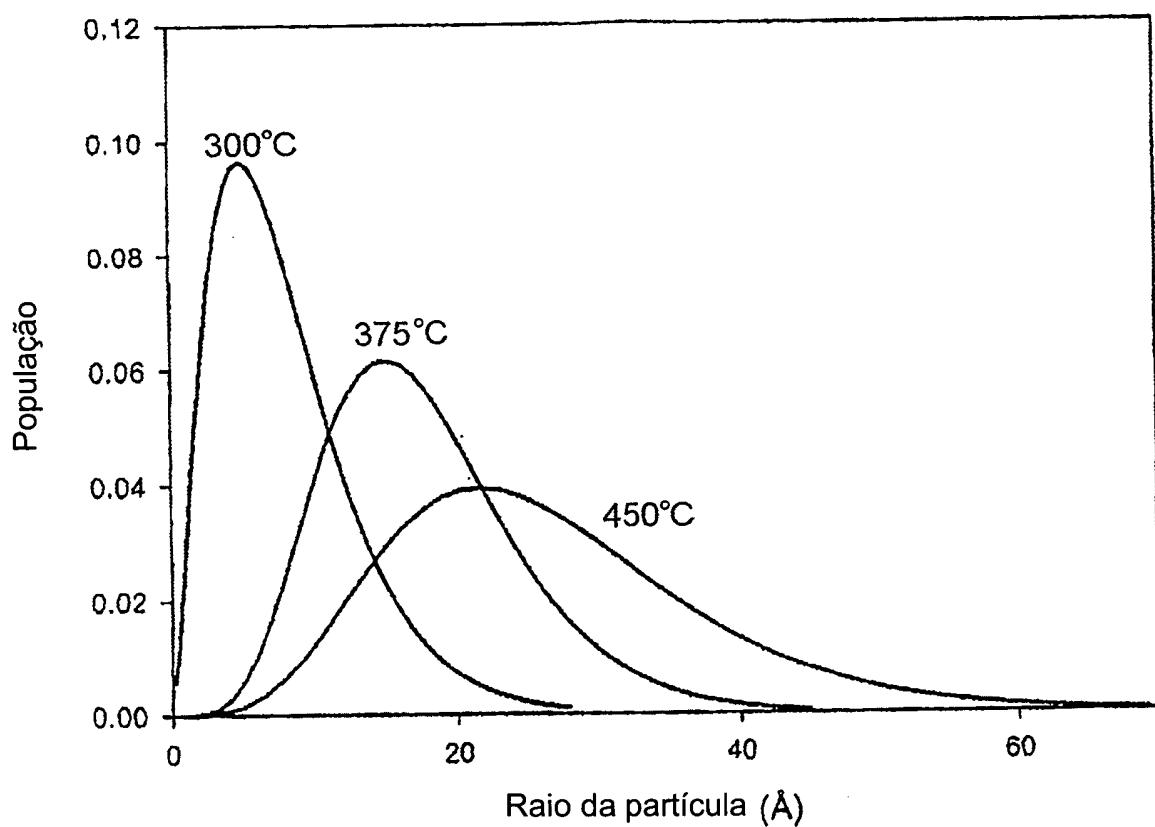


Fig. 6

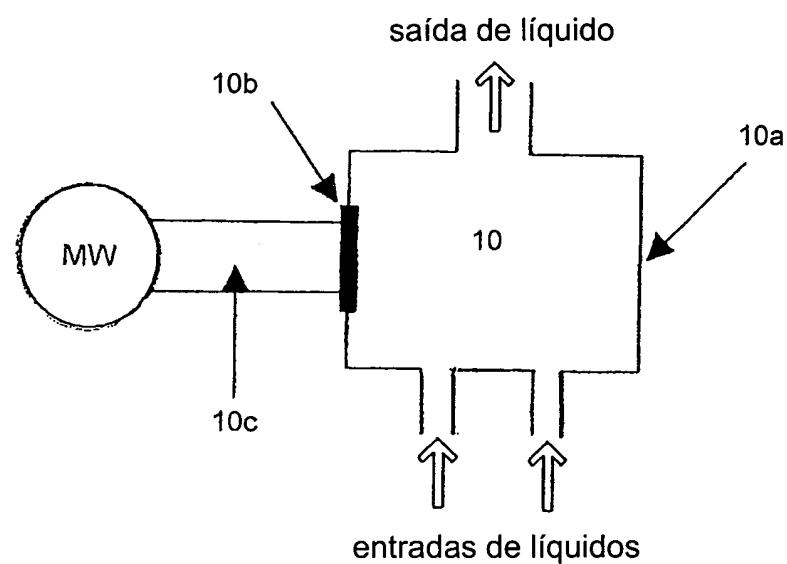


Fig. 7a

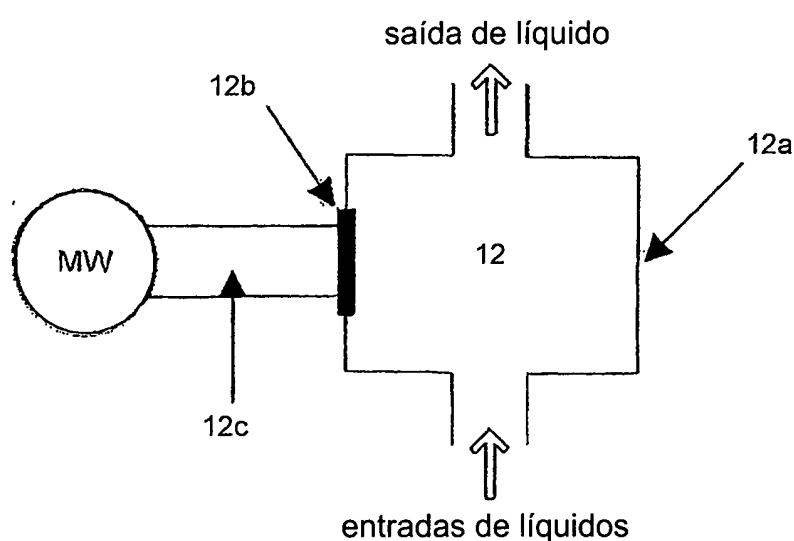


Fig. 7b

PI0619635-7

RESUMO

Patente de Invenção: "**PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE TAMANHO NANO**".

A presente invenção refere-se a um método de produzir um material de tamanho nano, tal como na forma de uma suspensão coloidal de 5 partículas de tamanho nano e/ou como um revestimento e/ou como um filme fino compreendido por tais partículas de tamanho nano sobre a superfície de um substrato. A invenção também se refere a um aparelho para realizar o método de acordo com a presente invenção.

Novo quadro reivindicatório (total de 51 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório de exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de síntese para produzir um material de tamanho nano, o dito material de tamanho nano é produzido em um modo semicontínuo ou contínuo, compreendendo as etapas de:

- 5 - pressurizar um primeiro fluido, e aquecer o dito primeiro fluido até uma temperatura acima de sua temperatura crítica
- 10 - pressurizar um segundo fluido, e aquecer o dito segundo fluido compreendendo pelo menos um precursor e/ou reagente até uma segunda temperatura abaixo da primeira temperatura e abaixo da temperatura de decomposição térmica do(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s), e
- 15 - controlar a mistura do primeiro fluido e do segundo fluido em uma primeira zona de mistura, de modo a proporcionar uma mistura de fluidos em uma temperatura que cause uma conversão dos ditos precursores e/ou reagentes em um material de tamanho nano, com características predefinidas,
- 20 - enquanto o fluido estiver na zona de mistura, manter a dita mistura de fluidos na dita temperatura em um tempo de reação predefinido,
- 25 - esfriar a dita mistura de fluidos até uma temperatura abaixo de 100 C,
- 30 - expandir a dita mistura de fluidos em uma ou mais etapas, em que
 - o potencial zeta da dita mistura de fluidos é controlado de modo que o potencial zeta da dita mistura de fluidos compreendendo o dito nanomaterial esteja na faixa de -20 mV a -65 mV ou na faixa de 20 mV a 65 mV, de modo a manter o material produzido suspenso na mistura de fluidos, o controle do potencial zeta do fluido misto é efetuado por controle do valor do pH da dita mistura de fluidos por adição de ácido e/ou base e/ou é controlado pelo controle da concentração de eletrólitos presentes na dita mistura de fluidos,
 - a razão da velocidade média dos fluidos a montante da dita primeira zona de mistura para a velocidade média na dita primeira zona de mistura (v/v_{mis}) é pelo menos 8.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a razão da velocidade média dos fluidos a montante da dita primeira zona de mistura para a velocidade média na dita primeira zona de mistura (v/v_{mis}) é pelo menos 16.

5 3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a velocidade média dos fluidos a montante da dita zona de mistura é determinada como o fluxo volumétrico da corrente de fluido em questão, dividido pela área da seção transversal de uma entrada para a zona de mistura através da qual o fluido flui para a zona de mistura.

10 4. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a velocidade média na dita zona de mistura é determinada como o fluxo volumétrico total através da zona de mistura, dividido por uma área da seção transversal característica da zona de mistura, a área da seção transversal característica é tipicamente para

15 - uma zona de mistura em formato tubular com área da seção transversal constante, tal como uma zona de mistura com formato cilíndrico, a área da base,

- uma zona de mistura em formato de漏斗, a média entre a área em que os fluidos entram na zona de mistura e a área em que o fluido misto deixa a zona de mistura,

20 - uma zona de mistura em formato venturi, a área da seção transversal em frente da contração.

25 5. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a razão entre o fluxo volumétrico total através da zona de mistura para o volume da zona de mistura é maior do que 1/s, tal como maior do que 2/s, preferivelmente maior do que 5/s, tal como maior do que 10/s.

6. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que pelo menos parte do dito aquecimento e/ou conversão envolve o aquecimento e/ou a excitação por microondas.

30 7. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que pelo menos um dos ditos fluidos está sendo pelo menos parcialmente aquecido por troca de calor com a mistura de fluidos contendo

o dito nanomaterial produzido, com isso proporcionando um esfriamento da dita mistura de fluidos contendo o dito material de tamanho nano produzido.

8. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito esfriamento da dita mistura de fluidos envolve uma 5 etapa adicional de esfriar, subsequente à dita primeira etapa de esfriar.

9. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um material de tamanho nano com características predefinidas é obtido por controle da pressão e da temperatura na dita primeira zona de mistura.

10 10. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que as ditas características predefinidas do dito material de tamanho nano incluem controlar o tamanho de cristal e/ou a cristalinidade e/ou a(s) fase(s) de cristal e/ou a distribuição de tamanho de cristal e/ou a composição de cristal, e/ou o formato de cristal.

15 11. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a adição de ácido e/ou base é feita ao primeiro e/ou ao segundo fluido, antes da mistura.

20 12. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o controle da concentração de eletrólitos presentes na dita mistura de fluidos é feito por adição de um ou mais eletrólitos ao primeiro e/ou ao segundo fluido, antes da mistura.

25 13. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que manter a dita mistura de fluidos na dita temperatura em um tempo de reação predefinido compreende adicionar calor ao fluido misto na zona de mistura em um modo que uma temperatura uniforme substancial seja obtida do fluido misto na zona de mistura.

14. Método de acordo com 13, em que o calor é adicionado por exposição do fluido na zona de mistura a microondas.

30 15. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito segundo fluido é e/ou compreende pelo menos um precursor e/ou reagente para a dita conversão.

16. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes,

dentes, em que a pressão da dita mistura de fluidos está na faixa de 100×10^5 - 1000×10^5 Pa (100 - 1000 bar), tal como na faixa de 150×10^5 - 500×10^5 Pa (150-500 bar), e preferivelmente na faixa de 150×10^5 - 350×10^5 Pa (150-350 bar), tal como na faixa de 150×10^5 - 300×10^5 Pa (150-300 bar).

5 17. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a pressão da mistura de fluidos é usada para controlar o formato e a morfologia do dito material de tamanho nano.

10 18. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito primeiro fluido é aquecido até uma temperatura de pelo menos 450 C, tal como aquecendo até uma temperatura de pelo menos 500°C, e preferivelmente até uma temperatura de pelo menos 550°C, tal como pelo menos 600°C, antes de entrar na dita primeira zona de mistura, e aquecendo o dito segundo fluido até uma temperatura de 250°C no máximo, tal como 200°C no máximo, e a razão de fluxos de massa das ditas correntes de fluidos é controlada de modo a obter uma mistura rápida e uma temperatura predefinida na dita primeira zona de mistura.

15 19. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a temperatura na dita primeira zona de mistura está na faixa de 100-600°C, tal como na faixa de 100-500°C, e preferivelmente na faixa de 150-450°C, tal como na faixa de 150-400°C, e ainda mais preferivelmente na faixa de 175-400°C, tal como na faixa de 250-400°C.

20 20. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a temperatura na dita primeira zona de mistura é acima de 100°C, tal como acima de 150°C, e preferivelmente acima de 200°C, tal como acima de 250°C, e ainda preferivelmente acima de 300°C, tal como acima de 350°C.

25 21. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito tempo de reação predefinido para produzir o dito material de tamanho nano está na faixa de 0,01 segundo a 5 minutos, tal como 0,1 segundo a 2 minutos, e preferivelmente na faixa de 5 segundos a 1 minuto, tal como 5 segundos a 30 segundos, e ainda mais preferivelmente na faixa de 10 segundos a 25 segundos, tal como na faixa de 10-20 segundos.

22. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a concentração do(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) na mistura de fluidos está na faixa de 0,001 mol/l a 30 mols/l, tal como na faixa de 0,01 a 20 mols/l, e preferivelmente na faixa de 0,1 mol/l a 10 mols/l,
5 tal como na faixa de 0,2-10 mols/l, e ainda mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 5 mols/l.
23. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o valor do pH da mistura de fluidos é abaixo de 6, tal como abaixo de 5, e preferivelmente abaixo de 4, tal como abaixo de 3, e ainda
10 mais preferivelmente abaixo de 2,5, tal como 2.
24. Método de acordo com quaisquer das reivindicações 1-22 precedentes, em que o valor do pH da mistura de fluidos é acima de 8, tal como acima de 9, e preferivelmente acima de 10, tal como acima de 10,5, e ainda mais preferivelmente acima de 11, tal como acima de 12.
15
25. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) é/são selecionado(s) entre a água, a amônia, a hidrazina, os alcóxidos de metal e/ou semimetal e/ou os acetatos de metal e/ou semimetal, e/ou os oxalatos de metal e/ou semimetal, e/ou os acetonatos de metal e/ou semimetal, tais como os acetilacetonatos de metal e/ou semimetal, tais como os hexafluoracetil acetonatos de metal e/ou semimetal, os sais de metal e/ou semimetal, os sulfatos de metal e/ou semimetal, os nitratos de metal e/ou semimetal e/ou os carbonatos de metal e/ou semimetal, as suas combinações.
20
26. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a dita conversão é causada por decomposição térmica e/ou por uma ou mais reações químicas.
25
27. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito fluido é selecionado entre e/ou compreende o hidrogênio, a água, os álcoois, a amônia, o dióxido de carbono, a hidrazina, o éter,
30 os ésteres, os alcanos tendo de 5 a 20 átomos de carbono, os alquenos tendo de 5-20 átomos de carbono e as suas misturas.
28. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes,

dentes, em que a dita reação envolve pelo menos um tipo de reação de sol-gel.

29. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) compreende(m) pelo menos um alcóxido.

30. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o(s) dito(s) precursor(es) e/ou reagente(s) compreende(m) a água.

31. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que a razão entre a concentração de um dos reagentes compreendendo a água e a razão de água para o dito um ou mais precursores está na faixa de 1-35, tal como na faixa de 1,5 a 15, e preferivelmente na faixa de 2 a 15, tal como na faixa de 3 a 15, e ainda mais preferivelmente na faixa de 4 a 12, tal como na faixa de 5-19.

32. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um dos ditos fluidos compreende um material particulado de tamanho nano disperso ou suspenso nele.

33. Método de acordo com a reivindicação 32, em que o dito material disperso ou suspenso de material de tamanho nano é produzido de acordo com o método e reciclado para o dito primeiro ponto de mistura.

34. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um terceiro fluido preaquecido é introduzido e misturado com a dita mistura de fluidos compreendendo os ditos primeiro e segundo fluidos.

35. Método de acordo com a reivindicação 34, em que o dito terceiro fluido compreende um agente estabilizador e/ou um catalisador e/ou um outro precursor e/ou reagente.

36. Método de acordo com a reivindicação 34 ou 35, em que a dita introdução do dito terceiro fluido é efetuada na dita primeira zona de mistura para a mistura do dito primeiro e do dito segundo fluidos.

37. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que um ou mais fluidos adicionais são introduzidos em uma po-

sição a jusante do dito primeiro ponto de mistura, os ditos fluidos compreendem adicionalmente um ou mais precursores e/ou reagentes.

38. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que pelo menos parte do dito aquecimento e/ou conversão envolve a excitação e/ou o aquecimento por microondas.

39. Método de acordo com a reivindicação 38, em que o aquecimento após o dito primeiro ponto de mistura e/ou segundo ponto de mistura e/ou terceiro ponto de mistura é pelo menos parcialmente efetuado por aquecimento usando microondas.

10 40. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, a cristalinidade do dito nanomaterial formado é acima de 30 %, tal como acima de 50 %, e preferivelmente acima de 60 %, tal como acima de 70 %, e ainda mais preferivelmente acima de 80 %, tal como acima de 90 %.

15 41. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial tem um tamanho de partícula médio abaixo de 30 nanometros, tal como abaixo de 25 nanometros, e preferivelmente abaixo de 20 nanometros, tal como abaixo de 15 nanometros, e ainda mais preferivelmente abaixo de 10 nanometros, tal como abaixo de 5 nanometros.

20 42. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o nanomaterial está na forma de esferas, esferas ocas, cilindros, agulhas, fios, tubos, tubos de paredes duplas e/ou múltiplas, flocos, estruturas rômbicas.

25 43. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende uma estrutura de núcleo-cobertura externa.

44. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial está na forma de uma suspensão coloidal.

30 45. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que uma suspensão coloidal é produzida, e em que a concentração do dito nanomaterial na dita suspensão coloidal é até 30 % em peso, tal

como até 20 % em peso, e preferivelmente até 10 % em peso, tal como até 5 % em peso.

46. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que uma suspensão coloidal é produzida, e em que a concentração do dito nanomaterial na dita suspensão coloidal é acima de 0,1 % em peso, tal como acima de 0,5 % em peso, e preferivelmente acima de 1 % em peso, tal como acima de 5 % em peso.

47. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um ou mais óxidos e/ou um ou mais hidróxidos e/ou um ou mais nitretos e/ou um ou mais oxo-nitretos e/ou um ou mais carburetos e/ou um ou mais sulfetos ou suas combinações.

48. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um ou mais metais e/ou um ou mais semimetais.

49. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um ou mais dos elementos Ti, Zr, Al, Si, Zn, Ge, Ba, Sr, Fe, Ni, Co, Yt, Ce, Bi, Te, Se, Sc, Au, Ag, Pd, Pt, Pb, Ru e suas combinações.

50. Método de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o dito nanomaterial compreende um titanato e/ou um zirconato.

51. Um material de tamanho nano obtido pelo método como definido em quaisquer das reivindicações precedentes, o nanomaterial está preferivelmente suspenso em um fluido.