

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

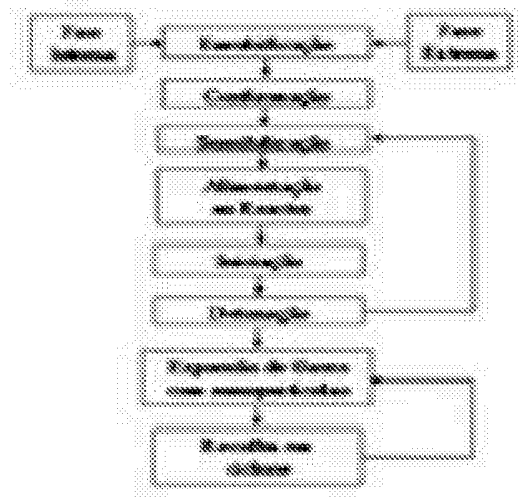
(22) Data de pedido: 2010.10.18	(73) Titular(es): INNOVNANO - MATERIAIS AVANÇADOS, S.A. RUA EDMUNDO MANUEL DA SILVA, Nº 34, APARTADO 102 7600-095 ALJUSTREL PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2012.04.18	(72) Inventor(es): JOÃO MANUEL CALADO DA SILVA PT SÍLVIO MANUEL PRATAS SILVA PT
(45) Data e BPI da concessão: /	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO CONTÍNUO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS A PARTIR DA EMULSIFICAÇÃO E DETONAÇÃO EM SIMULTÂNEO DE UMA EMULSÃO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO CONTÍNUO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS EM VIA SECA A PARTIR DA EMULSIFICAÇÃO E DETONAÇÃO DE UMA EMULSÃO. O REFERIDO PROCESSO CONJUGA AS OPERAÇÕES DE EMULSIFICAÇÃO E DETONAÇÃO DA EMULSÃO EM SIMULTÂNEO, ASSEGURANDO DESTA FORMA UMA CAPACIDADE PRODUTIVA SUPERIOR A 100 KG/H. AO GARANTIR QUE A SENSIBILIZAÇÃO DA EMULSÃO OCORRE APENAS NO MOMENTO DA SUA ENTRADA PARA O REACTOR, É POSSÍVEL EVITAR-

SE A ACUMULAÇÃO DE QUAISQUER SUBSTÂNCIAS DA CLASSE 1 AO LONGO DE TODO O PROCESSO DE SÍNTESE, TORNANDO-O INTRINSECAMENTE SEGURO. POSTERIORMENTE, A RECOLHA A SECO DOS NANOMATERIAIS, EVITA A PRODUÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE MUITO DIFÍCIL TRATAMENTO. O FACTO DE NÃO ACUMULAR NEM RECORRER A SUBSTÂNCIAS EXPLOSIVAS AO LONGO DAS RESPECTIVAS ETAPAS, TORNA O PROCESSO DA PRESENTE INVENÇÃO NUMA FORMA SEGURA DE OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS, PERMITINDO ASSIM SER IMPLEMENTADO EM ÁREAS ONDE OS PROCESSOS QUE RECORREM A SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS NÃO SÃO PERMITIDOS.



RESUMO

"PROCESSO CONTÍNUO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS A PARTIR DA EMULSIFICAÇÃO E DETONAÇÃO EM SIMULTÂNEO DE UMA EMULSÃO"

A presente invenção refere-se a um processo contínuo de síntese de nanomateriais em via seca a partir da emulsificação e detonação de uma emulsão.

O referido processo conjuga as operações de emulsificação e detonação da emulsão em simultâneo, assegurando desta forma uma capacidade produtiva superior a 100 kg/h.

Ao garantir que a sensibilização da emulsão ocorre apenas no momento da sua entrada para o reactor, é possível evitar-se a acumulação de quaisquer substâncias da classe 1 ao longo de todo o processo de síntese, tornando-o intrinsecamente seguro. Posteriormente, a recolha a seco dos nanomateriais, evita a produção de efluentes líquidos de muito difícil tratamento.

O facto de não acumular nem recorrer a substâncias explosivas ao longo das respectivas etapas, torna o processo da presente invenção numa forma segura de obtenção de nanomateriais, permitindo assim ser implementado em áreas onde os processos que recorrem a substâncias perigosas não são permitidos.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO CONTÍNUO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS A PARTIR DA EMULSIFICAÇÃO E DETONAÇÃO EM SIMULTÂNEO DE UMA EMULSÃO"

Domínio Técnico da Invenção

A presente invenção diz respeito a um processo contínuo de síntese de nanomateriais em via seca a partir da emulsificação e detonação de uma emulsão em etapas que ocorrem em simultâneo e a uma mesma taxa produtiva. O processo da presente invenção proporciona a sua aplicação na obtenção de uma vasta gama de nanomateriais. A simultaneidade das etapas de emulsificação e detonação da emulsão, contribuem para a reprodutibilidade do processo, com uma capacidade produtiva de nanomateriais superior a 100 kg/h.

Antecedentes da Invenção

Os nanomateriais com dimensão inferior a 100nm são os blocos constituintes de uma nova disciplina que tem emergido nos últimos anos, a nanotecnologia. Com efeito regista-se actualmente um interesse enorme em todo o mundo pelo muito pequeno. Desde as áreas científicas à própria política, a nanotecnologia está inclusivamente presente, muitas vezes, nos discursos dos principais líderes mundiais. É apresentada, como tendo potencial de constituir uma descontinuidade tecnológica com implicações positivas relevantes na vida dos cidadãos, ao nível do que ocorreu no passado com as descobertas da máquina a vapor, do comboio, do automóvel, do computador e da biotecnologia. Todo este entusiasmo resulta do facto das partículas ou estruturas, como por ex. filmes, poros ou superfícies com dimensão nanométrica de um dado material, apresentarem um conjunto

de propriedades eléctricas, ópticas, magnéticas e mecânicas, distintas desse mesmo material com dimensões superiores. Em particular, falamos de propriedades como elevada plasticidade, super dureza, ponto de fusão inferior, transparência, elevada área de superfície por unidade de massa com a consequente melhoria da actividade catalítica, baixa condutividade térmica, aumento do efeito magnético, elevada luminescência dos semicondutores, alterações de cor, e, inclusivamente, o observar das leis da mecânica quântica. Alguns dos cientistas chegam mesmo a propor a teoria de que se poderá estar perante um novo estado da matéria.

Nos últimos anos, e em resultado do conhecimento destas novas propriedades, tem-se registado uma forte investigação no sentido de se desenvolverem novos métodos de produção de nanomateriais, que cumpram dois requisitos fundamentais: i) capacidades produtivas de escala industrial (ton/dia); ii) reprodutibilidade das propriedades dos nanomateriais, condições essenciais para suportar a incorporação em larga escala dos nanomateriais assim produzidos, criando novos produtos ou melhorando as funcionalidades dos já existentes, em múltiplas aplicações transversais, que vão desde as áreas da energia, ambiente, construção civil, automóvel, química, óptica, electrónica e medicina.

Os métodos de síntese de nanomateriais conhecidos e amplamente referidos na literatura enquadram-se em três grandes categorias:

I- Métodos em fase líquida

Nesta categoria existe um conjunto de métodos, já estabelecidos ou ainda em vias de industrialização,

nomeadamente: a) sol-gel, b) co-precipitação e c) síntese hidrotérmica e electroquímica. Estes têm como princípio comum, o facto de partirem de uma solução ou de um gel, em que os precursores se encontram dissolvidos à escala molecular ou dispersos na proporção estequiométrica pretendida. Numa fase seguinte, estes precursores decompõem-se de forma controlada, formando-se um precipitado, geralmente na forma de hidróxido, que necessita de diversas etapas posteriores de tratamento, tais como a calcinação, para a sua conversão no óxido com a estrutura cristalina pretendida, a que se segue uma desagregação final por moagem.

A grande restrição/limitação destes métodos em fase líquida, são as baixas taxas de produção (g/h), bem como as elevadas quantidades de líquido/solvente, que posteriormente têm de ser removidos ou eliminados de forma a manter as nanopartículas pouco agregadas. Neste processo de remoção, o solvente tem de ser separado cuidadosa e meticulosamente das nanopartículas, o que implica a obrigatoriedade de dispor de sistemas de reciclagem e tratamento de efluentes líquidos, os quais consomem bastante energia e requerem equipamentos complexos e de operação demorada.

II - Métodos em fase sólida

Nesta categoria de métodos, as nanopartículas são geralmente preparadas a partir de uma primeira reacção lenta, no estado sólido, entre os diferentes precursores, tais como carbonatos, óxidos etc. É também designada por "mecano-síntese", em que a energia de activação da reacção é fornecida através de um moinho, seguida de um processo de moagem intensivo até se atingirem partículas com dimensões

inferiores a 200 nm. As principais limitações deste método, de baixo custo, para além da dificuldade em atingir dimensões inferiores a 0,2 microns, estão relacionadas com a presença de impurezas, com uma distribuição não uniforme do tamanho de partículas e essencialmente por um deficiente grau de homogeneidade, sobretudo quando se trata de sintetizar compósitos e estrutura ternárias ou de ordem superior, originado pelas reacções incompletas de difusão entre os reagentes, sendo que esta última limitação tem fortes consequências na reprodutibilidade dos nanomateriais sintetizados por este método.

III - Métodos em fase gasosa

Estes comportam métodos tanto para a produção de nanopartículas individualizadas, como para aplicação directa em revestimento de superfícies, nomeadamente a) síntese por combustão, b) spray pirólise, c) evaporação/oxidação de metais, plasma, CVD, PVD, deposição por laser etc.

Genericamente existem três estádios de produção:

- a) Passagem do precursor à forma de vapor, com formação de um aerossol;
- b) Condensação na forma de nanopartículas (com libertação de calor), após a reacção de oxidação do precursor;
- c) Controlo e preservação do estado de dispersão dos nanomateriais.

Uma vez que se trata de uma aproximação de "baixo para cima", as primeiras partículas termodinamicamente estáveis na forma condensada (etapa b), serão tanto menores quanto maior for o estado de sobresaturação existente. Este estado

de sobre-saturação é favorecido por pressões muito elevadas ou temperaturas baixas (caso da formação do nevoeiro). Por outro lado, para evitar os fenómenos indesejáveis de coagulação/coalescência, que conduzem a um crescimento extremamente rápido das partículas (etapa c), é necessário produzir aerossóis extremamente dispersos, o que se traduz na prática em taxas de produção muito reduzidas (g/h). As outras duas alternativas, tais como o arrefecimento imediato, após a condensação das nanopartículas ou a utilização de fluxos de gás de alta velocidade e turbulência, têm-se revelado até agora de difícil implementação industrial.

A detonação de emulsões, constitui um método singular de síntese de nanomateriais geralmente em fase gasosa, que contém algumas características muito interessantes, que permitem ultrapassar algumas das limitações inerentes à síntese em fase gasosa:

- a) Pressões extremamente elevadas, que podem atingir os 10 GPa (100.000 bar), que fazem com que a primeira estrutura de matéria condensada estável seja de muito pequena dimensão;
- b) Arrefecimento extremamente rápido, devido à velocidade da expansão adiabática dos gases resultantes da reacção;
- c) Fluxo de gases de expansão de alta velocidade e turbulência.

Estas razões têm levado a um interesse na utilização do conceito de detonação de emulsões como método de síntese de nanomateriais, geralmente em fase gasosa, surgindo referenciados um conjunto relativamente recente de documentos, que apresentam no entanto, alguns pontos

fracos, como sejam a utilização de matérias da classe 1, entre os quais explosivos e/ou detonadores, que introduzem um grau de risco elevado nas operações e o funcionamento sob a forma de processos descontínuos de produção, como exemplos:

O documento EP1577265, "Production of fine powder of aluminium oxide" divulga um processo industrial para a produção de alumina micrométrica a partir de um método cíclico de detonação de alumínio granulado misturado com um agente oxidante, podendo ser este último uma emulsão (a/o). Trata-se de um método limitado à obtenção de alumina de dimensão micrométrica, que contempla unicamente a utilização de metais como precursores. Pressupõe a preparação prévia, e por isso de forma descontínua, de uma composição da classe 1 (explosivo) e a recolha em via líquida associada a tratamentos de efluentes extremamente complexos.

O documento W02009040770 "Nanocrystalline spherical ceramic oxides, process for the synthesis and use thereof" divulga um processo de síntese de partículas micrométricas esféricas, com estrutura nanocristalina, a partir da detonação de emulsões (a/o) num regime em que a temperatura de detonação é superior ao ponto de fusão dos óxidos formados, permitindo que estes atinjam a forma esférica. Trata-se de um método de síntese descontínuo em fase gasosa, que necessita da preparação prévia de emulsões da classe 1 (explosivo).

O documento W02009144665 "Nanometric-sized ceramic materials, process for their synthesis and uses thereof" divulga um método de síntese de nanomateriais, como óxidos

de estrutura binária, ternária e superior, nitretos e carbonetos, a partir da detonação de uma emulsões (a/o) a baixas temperaturas (inferiores a 2000°C), com dissolução de precursores metálicos solúveis na fase oxidante (interna), da adição de combustíveis solúveis à fase externa ou da adição de metais ou ligas metálicas, após a formação da emulsão. Trata-se igualmente de um método de síntese descontínuo em fase gasosa, que necessita igualmente da preparação prévia de emulsões da classe 1 (explosivo).

O documento Xiao Hong Wang *et al.* (Nano-MnFe₂O₄ powder synthesis by detonation of emulsion explosive. Applied Physics A: Materials Science & Processing. Vol 90, N° 3, March 2008) divulga a síntese de nanopartículas de uma ferrite (MnFe₂O₄) a partir da detonação de uma emulsão (a/o) iniciada por um explosivo militar (RDX), em que os precursores (nitratos de ferro e manganésio, respectivamente) foram previamente dissolvidos na sua fase interna. Trata-se de um método de síntese descontínuo em fase gasosa, que necessita da utilização de materiais explosivos (classe 1), como RDX e detonadores.

O documento Xinghua Xie *et al.* (Detonation synthesis of zinc oxide nanometer powders. Materials Letters, Vol. 60, issues 25-26, November 2006. Pp 3149-3152) divulga um processo para obtenção de nanopartículas de ZnO e Li₂O a partir da detonação de uma emulsão, na qual os nitratos de lítio e zinco foram dissolvidos na sua fase interna. Esta emulsão é posteriormente iniciada por um detonador n°8, colocado no interior de um explosivo militar (RDX). Trata-se de um método de síntese descontínuo em fase gasosa, que recorre, à semelhança dos métodos descritos nos documentos

anteriores, à utilização de materiais explosivos (classe 1), como RDX e detonadores.

O processo da presente invenção, enquadra-se na categoria da detonação de emulsões e tem como objectivo ultrapassar as limitações já referenciadas, actualmente existentes para este método, nomeadamente:

- 1) Utilização e/ou acumulação de matérias da classe 1;
- 2) Descontinuidade processual, normalmente a composição a detonar, depois de preparada e sensibilizada é colocada manualmente, numa câmara de detonação, sendo a iniciação activada à distância por meio de um detonador.

Para esse efeito, o processo da presente invenção recorre a um conjunto de tecnologias, como:

- Sensibilização da emulsão (transformação em matéria da classe 1) apenas no momento final de alimentação ao reactor de síntese;
- Iniciação da detonação sem a utilização de detonadores ou quaisquer matérias da classe 1;
- Conjugação das operações de emulsificação e detonação da emulsão em simultâneo e de forma contínua.

Em resultado, o processo da presente invenção, proporciona uma capacidade produtiva de nanomateriais superior a 100 kg/h, com elevada reprodutibilidade, num processo automático e com uma segurança acrescida, uma vez que evita a utilização ou acumulação de quaisquer substâncias

explosivas ao longo de todo o processo de síntese. A recolha dos nanomateriais ocorre a seco, evitando todos os problemas associados à toxicidade dos efluentes líquidos.

Descrição geral da invenção

A presente invenção refere-se a um processo contínuo de síntese de nanomateriais em via seca. Este processo conjuga um conjunto de tecnologias de forma a que as operações de emulsificação, conformação, sensibilização, iniciação e detonação da emulsão ocorram em simultâneo e de forma contínua, permitindo alcançar taxas de produção de nanomateriais superiores a 100 Kg/h. Assegurando que a etapa de sensibilização da emulsão ocorre apenas no momento da sua entrada para o reactor, evita a acumulação de quaisquer substâncias explosivas ao longo de todo o processo de síntese.

Em resumo, o processo, de acordo com a presente invenção, procura atingir os seguintes objectivos:

- Processo industrial de síntese de nanomateriais, a operar automaticamente, de forma contínua, com taxas de produção superiores a 100 kg/h;
- Não acumulação de quaisquer matérias da classe 1 (explosivo);
- Não produzir efluentes líquidos.

Para que o processo de síntese de nanomateriais cumpra os três objectivos referidos, é necessário conjugar um conjunto de tecnologias associadas essencialmente à preparação, emulsificação, sensibilização e iniciação de

emulsões, bem como à recolha a seco e processamento de nanomateriais.

A emulsão de base referida na presente invenção é do tipo água em óleo (a/o), sendo composta por duas fases intimamente ligadas sob a acção de um tensioactivo:

- a) Fase interna, rica em oxigénio;
- b) Fase externa, combustível, à base de componentes orgânicos.

Os precursores dos nanomateriais a sintetizar podem abranger uma vasta gama de compostos, desde que cumpram o critério de compatibilidade química e física com a emulsão. Para além disso, podem ser introduzidos tanto na fase interna como na fase externa da emulsão ou ainda após a etapa de emulsificação.

Em termos gerais, o método agora proposto compreende as seguintes etapas:

- a) Preparação das fases interna e externa das emulsões, nas quantidades requeridas para a produção pretendida;
- b) Emulsificação de ambas as fases, sob a acção de energia mecânica;
- c) Conformação na geometria pretendida para a composição;
- d) Sensibilização da emulsão;
- e) Alimentação ao reactor;
- f) Iniciação da emulsão;
- g) Detonação da emulsão;
- h) Recolha dos nanomateriais.

Os aspectos chave para a realização da presente invenção, são os seguintes:

- A Emulsificação é uma etapa que decorre em contínuo, a partir das quantidades de fases interna e externa necessárias, que foram previamente preparadas;
- As etapas de Emulsificação, Conformação, Sensibilização, Alimentação ao reactor, Iniciação e Detonação, decorrem em paralelo a um ritmo global idêntico, para evitar qualquer acumulação de materiais, ainda que a taxas individuais diferentes; como exemplo, a detonação que é uma reacção extremamente rápida, ocorre na ordem dos micro-segundos enquanto a emulsificação na ordem dos minutos, o que significa que a alimentação ao reactor, iniciação e detonação, são etapas descontínuas e cíclicas, por forma a se ajustarem á mesma taxa das etapas anteriores (emulsificação, conformação e sensibilização) que se processam em contínuo;
- A sensibilização da emulsão ocorre apenas no momento da entrada da composição para o interior do reactor. A sensibilização das emulsões é normalmente efectuada pelo ajuste da sua densidade final, através da adição de um grupo de substâncias, que introduzem e dispersam um grande número de microesferas no seu interior. Esta introdução pode ocorrer por injeção e homogeneização directa de um gás, através de uma reacção química, ou adicionando partículas sólidas que retém o gás no seu interior.

Estas microesferas, quando adiabaticamente comprimidas sob a acção de energia mecânica ou impulso exterior, formam um conjunto de "pontos quentes" atingindo cerca de 400-600°C

no seu interior. Esta etapa desenvolve-se num curtíssimo intervalo de tempo, entre 10^{-3} a 10^{-5} s, desencadeando e suportando a evolução da detonação ao longo da emulsão.

Um dos aspectos mais relevantes do processo da presente invenção é que esta etapa, de passagem da emulsão de uma matéria oxidante com a classificação (5.1) para uma matéria explosiva da classe 1, e que lhe confere a aptidão para detonar sob a acção de um choque, ocorra em contínuo e apenas no momento da sua alimentação ao reactor. Assim, evita-se a acumulação de matérias da classe 1 ao longo do processo de síntese, resultando assim num método extremamente seguro.

Na presente invenção, a sensibilização é efectuada preferencialmente através da injeção e homogeneização de um gás inerte, como o ar ou o dióxido de carbono, no interior da emulsão através de meios mecânicos.

- A iniciação da emulsão no interior do reactor, de acordo com a presente invenção, não deve recorrer a quaisquer substâncias da classe 1, como por exemplo detonadores.

Assim, a iniciação da detonação no processo da presente invenção, pode ser desencadeada por descarga laser ou capacitiva, com bateria de condensadores. Dependendo da sensibilidade da composição da emulsão, esta poderá ser directamente iniciada ou iniciada através de uma outra emulsão, não contaminante e mais sensível, que fornece a energia de choque necessária à detonação da emulsão da presente invenção. Numa variante preferencial da presente

invenção, a iniciação da detonação na emulsão de síntese é realizada através de uma emulsão de iniciação.

- A recolha de materiais em via seca tira partido do intervalo que decorre entre detonações, colocando-se a suspensão de nanomateriais em gás a circular em circuito fechado entre a câmara de expansão e o ciclone de recolha de elevada eficiência. Esta realização permite um número de passagens superior a dez pelo ciclone (antes de um novo ciclo de detonação) e assim atingir uma recuperação final superior aos 99,5%. A taxa de recuperação por passagem é de cerca de 65%.

1. Preparação das fases interna e externa da emulsão

Ambas as fases devem estar previamente preparadas, nas quantidades necessárias, antes de se dar início à produção em contínuo.

1.1 Fase Interna

A fase interna da emulsão é preparada a partir da dissolução do nitrato de amónio em água desmineralizada, sendo igualmente incorporados nesta fase, no caso de terem sido seleccionados, os oxidantes solúveis, os combustíveis solúveis ou os precursores insolúveis. A mistura é aquecida até 85-105°C, de forma a permitir a dissolução completa dos precursores solúveis. A dissolução de nitratos, cloretos, sulfatos, acetatos etc. origina normalmente valores de pH bastante baixos, na ordem dos 0-4, pelo que é necessário utilizar recipientes de materiais resistentes, como sejam por exemplo ligas metálicas em aço inoxidável.

1.2 Fase externa

A fase externa é aquela que determina a generalidade das características físicas e químicas da emulsão, bem como a sua consistência e reologia final, sendo portanto, a sua adequada selecção e preparação igualmente importantes:

- a) A emulsão deve ser preferencialmente detonada no interior do reactor, sem invólucro, de forma a evitar que a pirólise deste resulte na presença de contaminantes no nanomaterial final. Para este fim, a reologia final da emulsão deve apresentar uma consistência bastante elevada, com uma viscosidade superior a 200 Pa.s, que assegure a sustentação da composição e o auto-confinamento necessário para garantir uma detonação estável;
- b) Por outro lado, a composição emulsionada deve ter uma viscosidade/consistência relativamente baixa, durante as primeiras etapas do processo, de forma a garantir o seu fácil processamento - emulsificação, bombagem, injeção de ar etc;
- c) Adicionalmente, deve poder ser conformada em diferentes geometrias, tais como cilíndrica, planar, esférica.

Para cumprir estes requisitos antagónicos, a fase externa da emulsão tem como base derivados de hidrocarbonetos, como por exemplo ceras, tais como ceras parafínicas, microcristalinas ou ainda misturas de ceras com polímeros, que, quando aquecidas e liquefeitas, apresentem índices de viscosidade muito baixos, entre os 0,004 e 0,020 Pa.s a 40°C, assegurando a fácil formação da emulsão e o seu processamento, e que quando sujeitas a arrefecimento brusco, passam ao estado sólido, dando a consistência

elevada à emulsão, requisito importante para a etapa da alimentação e detonação no interior do reactor, no caso de terem sido seleccionados precursores sob a forma de combustíveis miscíveis na fase externa, devem ser igualmente incorporados nesta altura.

2. Emulsificação

Uma matriz de emulsão do tipo de água em óleo (a/o) é preparada a partir da emulsificação das duas fases sob acção de energia mecânica num equipamento do tipo misturador estático (Static Mixer), misturador de alta pressão (Jet Mixer), moinho coloidal (Colloid Mill), Reciclador contínuo (Recycle Mixer,), etc; a fase interna, aquosa e rica em oxigénio, e a fase externa, combustível, constituída por uma mistura de ceras parafínicas, e óleos minerais, à qual foi previamente adicionado um tensoactivo, que possibilita a diminuição da tensão de superfície entre ambas as fases.

3. Conformação

Na etapa de conformação a emulsão é bombeada por meio de uma bomba de diafragma para o interior de um molde, com a forma esférica, cilíndrica ou planar e as dimensões pretendidas para a composição a detonar.

4. Sensibilização da emulsão

Ao entrar para o molde, é injectado um determinado volume de ar no interior da emulsão, de acordo com a densidade final que é pretendida, normalmente inferior a 1,25 g/cm³. A posterior homogeneização do ar no interior da estrutura da emulsão é assegurada pela passagem da mistura ar/emulsão, através de um misturador estático.

5. Arrefecimento

A emulsão no interior do molde é arrefecida sob a acção de água fria, que circula numa camisa externa ao molde, até atingir uma temperatura inferior ao ponto de fusão da cera que compõe a sua fase externa, conferindo-lhe assim a reologia e o grau de rigidez necessário à obtenção das características pretendidas. No interior do molde é igualmente colocada a placa de iniciação ou a fibra óptica, consoante o método de iniciação adoptado: descarga capacitiva ou laser.

6. Alimentação do reactor

A emulsão, com a forma e reologia já adequadas ao fim pretendido, juntamente com o sistema de iniciação, é colocada no interior do reactor.

7. Iniciação/Detonação

A detonação é iniciada e a onda de choque resultante converte os precursores no nanomaterial pretendido.

8. Recolha do nanomaterial

Os gases resultantes da detonação são expandidos para uma câmara de grande volume (superior a 20 m³), onde as nanopartículas em suspensão, nos intervalos entre as detonações, circulam em circuito fechado entre a câmara de expansão e o ciclone de recolha de elevada eficiência. Esta realização permite um número de passagens superior a dez pelo ciclone (antes de um novo ciclo de detonação) e assim atingir uma recuperação final superior aos 99,5%. A taxa de recuperação por passagem é de cerca de 65%.

9. Funcionamento

A presente invenção pode realizar-se com diversas configurações de ligação entre as etapas do processo, sendo que qualquer que seja a configuração, a sensibilização e a detonação são etapas obrigatoriamente cíclicas de forma a evitar-se a acumulação de quaisquer materiais da classe 1 (explosivo). Assim, qualquer que seja a configuração escolhida, a emulsão sensibilizada é imediatamente detonada antes de se iniciar novo ciclo de sensibilização (injecção de ar no interior da emulsão), sendo possíveis as duas seguintes configurações de operação:

- a) **Emulsificação em operação contínua:** a etapa de emulsificação decorre a um ritmo idêntico ao do ciclo final de sensibilização/detonação. A partir da preparação prévia das fases interna (oxidante) e externa (combustível) da emulsão (Fig.1). Embora implique um grau de complexidade elevado em termos de controlo de processo, todas as operações decorrem ao mesmo ritmo e em estado estacionário, sem qualquer acumulação de matérias intermédias;
- b) **Emulsificação em operação descontínua:** nesta configuração a etapa de emulsificação ocorre por lotes ("batches"), produzindo-se em cada um uma quantidade pretendida de matriz de emulsão (Fig.2), ainda não sensibilizada (classe 5.1). Seguidamente, têm lugar de forma contínua as etapas de conformação e sensibilização, e de forma cíclica as restantes etapas, até se esgotar a quantidade de emulsão matriz. Com a preparação de um novo "lote" de emulsão matriz o processo é reiniciado. Esta configuração implica a produção intermédia e acumulação de uma matriz de emulsão de classe 5.1, mas em contrapartida é menos

exigente do ponto de vista de complexidade do sistema de controlo, tornando mais robusto a reprodutibilidade do processo de síntese.

A recolha dos nanomateriais ocorre de forma semelhante em ambas as configurações, isto é, através da passagem sucessiva da suspensão de nanopartículas por um ciclone de elevada eficiência no intervalo entre as detonações.

10. Nanomateriais

O processo da presente invenção permite obter nanomateriais de estrutura simples (um elemento), binária (dois elementos), ternária (três elementos) e superior, bem como compósitos (combinações de dois ou mais nanomateriais distintos), com áreas de superfície superiores a 10 m²/g e constituídos por partículas primárias entre os 5-80 nm. Estas propriedades são obtidas em resultado da passagem da onda de choque ao longo da emulsão, sob cuja acção se desencadeiam os seguintes mecanismos, praticamente em simultâneo:

- a) Decomposição e fragmentação dos precursores;
- b) Reacção entre as diversas espécies químicas, para formar o composto final pretendido;
- c) Expansão e arrefecimento extremamente rápidos, na ordem dos 100.000 Kelvin/s do composto final, minimizando os fenómenos de coalescência/coagulação.

Descrição das Figuras

A figura 1 representa as etapas de síntese de nanomateriais de uma forma contínua de acordo com a presente invenção, , na qual a emulsificação ocorre em contínuo e em paralelo às restantes etapas, ou seja, com as etapas de conformação,

sensibilização, alimentação do reactor, iniciação da detonação, detonação, e recolha dos nanomateriais.

A figura 2 representa as etapas de síntese de nanomateriais de acordo com a presente invenção, na qual a emulsificação ocorre de forma descontínua, por lotes ("batches"), e previamente às etapas subsequentes de conformação, sensibilização, alimentação do reactor, iniciação da detonação, detonação, e recolha dos nanomateriais.

Descrição detalhada da invenção

1. Preparação das emulsões

1.1 Preparação da fase interna da emulsão

1.1.1 De acordo com o critério de compatibilidade entre os precursores e a água, o nitrato de amónio é:

- a) Dissolvido, no caso de precursores compatíveis com a água, solúveis ou insolúveis, tais como os carbonatos, óxidos e hidróxidos, em água desmineralizada, numa concentração entre os 80-90% e aquecido até se atingir uma temperatura entre 95-105°C, superior à temperatura de cristalização da mistura, de forma a formar uma solução completamente transparente e sem cristais visíveis;
- b) Liquefeito, para o caso de precursores incompatíveis com a água, após mistura com um composto, que reduz o seu ponto de fusão, seguindo-se um aquecimento lento e gradual com vapor de água a circular numa camisa de aquecimento, até se atingir uma temperatura de 110°C e o estado líquido.

1.1.2 Seguidamente os precursores seleccionados são adicionados ao nitrato de amónio em solução aquosa ou liquefeito, nas proporções estequiométricas de acordo com a estrutura cristalina pretendida para o nanomaterial a sintetizar, mantendo-se as misturas em agitação para garantir a sua homogeneidade.

1.2. Preparação da fase externa da emulsão

A fase externa ou combustível é preparada pela fusão prévia de uma cera parafínica, com um ponto de fusão entre os 40-70°C, e misturada posteriormente com óleo mineral e um emulsionante, com um balanço hidrófilo/lipófilo (HLB) indicado para a formação da emulsão de água em óleo (a/o). A fase externa constitui globalmente entre 2-30% da composição da emulsão.

2. Emulsificação

A emulsificação de ambas as fases, numa matriz emulsionada, da classe oxidante 5.1, pode ocorrer de forma contínua ou descontínua, utilizando qualquer das múltiplas tecnologias de emulsificação conhecidas. Posteriormente a matriz é refinada a cerca de 60-150 psi, de forma a se obter uma emulsão, com um tamanho de micela ente 0,5 e 10 microns, que garante o nível de estabilidade requerido.

3. Conformação

Em seguida, a emulsão é bombeada por meio de uma bomba de diafragma para o interior de um molde com a forma esférica, cilíndrica, ou planar, e as dimensões pretendidas para a composição a detonar.

4. Sensibilização da emulsão

Ao entrar para o molde, é injectado um determinado volume de ar no interior da emulsão, de acordo com a densidade final que é pretendida, normalmente inferior a 1,25 g/cm³. A posterior homogeneização do ar no interior da estrutura da emulsão é assegurada pela passagem da mistura ar/emulsão, através de um misturador estático.

5. Arrefecimento

A emulsão no interior do molde é então arrefecida sob a acção de água fria, que circula numa camisa externa ao molde, até atingir uma temperatura inferior ao ponto de fusão da cera que compõe a sua fase externa, conferindo-lhe assim a reologia e o grau de rigidez necessário à obtenção das características pretendidas. No interior do molde é igualmente colocada a placa de iniciação ou a fibra óptica, consoante o método de iniciação adoptado: descarga capacitiva ou laser.

6. Alimentação do reactor

Seguidamente a emulsão, com a forma e reologia já adequadas ao fim pretendido, juntamente com o sistema de iniciação, é colocada no interior do reactor.

7. Iniciação/Detonação

A detonação é iniciada e a onda de choque resultante converte os precursores no nanomaterial pretendido.

8. Recolha do nanomaterial

Os gases resultantes da detonação são expandidos para uma câmara de grande volume (superior a 20 m³), onde as nanopartículas em suspensão são aspiradas e colectadas num ciclone de elevada eficiência, após sucessivas passagens nos intervalos entre as detonações.

9. Caracterização dos nanomateriais

Os nanomateriais obtidos por este processo são caracterizados por:

a) Estruturas cristalinas de diversa ordem:

Binárias, como: cúbica, hexagonal, Fluorite, Rutilo, etc;

Ternárias, como:- Espinelas, Perovesquite (Perovskite), calcite, olivina etc;

Ordem Superior, como: Garnet, Pseudo Broquite (Brookite), etc.

b) Partículas primárias entre os 5 e os 70 nm.

c) Áreas de superfície entre os 10 e os 500 m²/g.

EXEMPLOS

Exemplo 1 - Síntese de aluminato de magnésio nanométrico (MgAl₂O₄).

1. Preparação da fase interna da emulsão

Começa por se dissolver o nitrato de amónio sólido (99,9% puro) em água desmineralizada numa concentração de 85%, num tanque de aço inoxidável aquecido com vapor de água, mantendo a mistura agitada a uma temperatura de cerca de 98°C. O pH da solução é ajustado com carbonato de amónio até um valor entre 5 e 6. Os precursores solúveis nitrato de alumínio 38% e nitrato de magnésio 13% são então adicionados, mantendo-se o aquecimento com vapor de água até a solução retomar os 98°C. A preparação da fase interna encontrar-se-á então concluída.

2. Preparação da fase externa da emulsão

A preparação da fase externa da emulsão, tem como base a cera parafínica, que constitui 70% da fase externa em peso, e que tem um ponto de fusão de 56°C. Começa por ser submetida a um aquecimento de temperatura até aos 65°C, sendo seguidamente adicionado um emulsionante à base de PIBSA (poli-isobutileno-succínico anidro), que representa cerca de 30% em peso da fase externa total. A mistura mantém-se aquecida num outro tanque de aço inoxidável, a 75°C, temperatura que lhe permite permanecer no estado líquido, sem contudo degradar a molécula de emulsionante.

3. Produção - Emulsificação/Detonação

As duas fases anteriormente descritas são alimentadas em contínuo com caudais de 9,4 kg/min (fase interna) e 0,6 kg/min (fase externa), sendo misturadas e emulsionadas de forma contínua, num misturador, como por exemplo num misturador de lâminas, a uma taxa de 10 kg/min. A matriz de emulsão formada vai em simultâneo sendo bombeada, com um caudal idêntico ao da emulsificação (10kg/min), por meio de uma bomba de diafragma, a cerca de 4 bar de pressão, para o interior de um molde cilíndrico de aço inoxidável com cerca de 45 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento. Na parte final da tubagem de alimentação ao molde é injectado ar a 4,2 bar de pressão, com um caudal de 2,4 g/min, que vai regular a densidade final da emulsão para 1,10 g/cm³. A homogeneização do ar no interior da emulsão é garantida pela passagem da mistura emulsão/ar através de um misturador estático.

O molde está equipado com uma camisa externa por onde circula água fria a uma temperatura de 2°C, e a uma velocidade de 4m/s, o que assegura a transferência de calor e o conseqüente arrefecimento para cerca de 30°C e

solidificação da fase contínua da emulsão, atingindo-se a consistência pretendida durante a alimentação ao molde.

Seguidamente, um robot - alimentador/mecânico coloca a ponte metálica na base da composição e introduz o conjunto no interior do reactor, com uma frequência de 20 ciclos/min. Cada ciclo fica completo com o fecho do reactor e a descarga capacitiva a cerca de 10 KV, que desencadeia a reacção de detonação.

Após a expansão dos gases no interior das cisternas de 20m³ de volume, a válvula de admissão aos ciclones é aberta e o aluminato de magnésio nanométrico colectado, reiniciando-se de imediato novo ciclo de alimentação ao reactor.

A Tabela I apresenta o resumo dos parâmetros processuais e as propriedades da espinela de aluminato de magnésio.

Exemplo 2 - Síntese de espinela de LiMn₂O₄ nanométrica com precursores introduzidos na fase interna da emulsão.

1. Preparação da fase interna da emulsão

Começa por se dissolver o nitrato de amónio sólido (99,9% puro) em água desmineralizada numa concentração de 85%, num tanque de aço inoxidável aquecido com vapor de água, mantendo a mistura agitada a uma temperatura de cerca de 98°C. O pH da solução é ajustado com carbonato de amónio até um valor entre 5 e 6. Os precursores sólidos, carbonato de manganésio 17,3% e carbonato de lítio 2,77%, são então adicionados, mantendo-se o aquecimento com vapor de água até a solução retomar os 98°C. A preparação da fase interna encontra-se então concluída.

A fase externa da emulsão é preparada de forma idêntica ao descrito para o exemplo 1.

As duas fases são alimentadas em contínuo com caudais de 9,4 kg/min (fase interna) e 0,6 kg/min (fase externa), sendo misturadas e emulsionadas de forma contínua, num misturador, como por exemplo num misturador de lâminas, a uma taxa de 10 kg/min. A matriz de emulsão formada vai, em simultâneo, sendo bombeada com um caudal idêntico ao da emulsificação (10Kg/min), com a ajuda de uma bomba de diafragma, a cerca de 4 bar de pressão, para o interior de um molde cilíndrico de aço inoxidável com cerca de 45 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento. Na parte final da tubagem de alimentação ao molde, é injectado ar a 4,2 bar de pressão, com um caudal de 2,4 g/min, que vai regular a densidade final da emulsão, para 1,15 g/cm³. A homogeneização do ar no interior da emulsão é garantida pela passagem da mistura emulsão/ar através de um misturador estático.

O molde está equipado com uma camisa externa por onde circula água fria a uma temperatura de 2°C, com uma velocidade de 4m/s, que assegura a transferência de calor e o conseqüente arrefecimento e solidificação da fase contínua da emulsão para cerca de 30°C, atingindo-se a consistência pretendida, durante a alimentação ao molde. Seguidamente um robot - alimentador/mecânico, coloca a ponte metálica na base da composição e introduz o conjunto no interior do reactor, com uma frequência de 20 ciclos/min. Cada ciclo fica completo, com o fecho do reactor e a descarga capacitiva a cerca de 10 KV, que desencadeia a reacção de detonação. Após a expansão dos gases no interior das cisternas de 20m³ de volume, a

válvula de admissão aos ciclones é aberta e a espinela de lítio nanométrica colectada, reiniciando-se de imediato novo ciclo de alimentação ao reactor.

A Tabela I apresenta o resumo dos parâmetros processuais e as propriedades da espinela de lítio/manganésio.

Exemplo 3- Síntese de TiO_2 , a partir da detonação de uma matriz sem água na sua composição

1. Preparação da fase interna da emulsão

Começa por se aquecer com vapor de água uma mistura de 80% de nitrato de amónio sólido (99,9% puro) e 10% de ureia (99,9% puro) num tanque de aço inoxidável até cerca de 110°C, mantendo a mistura agitada. O isopropóxido de titânio (20%) no estado líquido é finalmente adicionado e a preparação da fase interna encontra-se concluída.

2. Preparação da fase externa da emulsão

Realiza-se de forma idêntica à descrita para os exemplos 1 e 2.

3. Produção -Emulsificação/Detonação

As duas fases são alimentadas em contínuo com caudais de 9,4 kg/min (fase interna) e 0,6 kg/min (fase externa), sendo misturadas e emulsionadas de forma contínua, num misturador, como por exemplo num misturador de lâminas, a uma taxa de 10 kg/min. A matriz de emulsão formada vai em simultâneo sendo bombeada, com um caudal idêntico ao da emulsificação (10kg/min), com a ajuda de uma bomba de diafragma, a cerca de 4 bar de pressão, para o interior de um molde cilíndrico de aço inoxidável com cerca de 45 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento. Na parte final da tubagem

de alimentação ao molde é injectado ar a 4,2 bar de pressão, com um caudal de 2,4 g/min, que vai regular a densidade final da emulsão para 1,10 g/cm³. A homogeneização do ar no interior da emulsão é garantida pela passagem da mistura emulsão/ar através de um misturador estático.

O molde está equipado com uma camisa externa por onde circula água fria a uma temperatura de 2°C, com uma velocidade de 4m/s, que assegura a transferência de calor e o consequente arrefecimento e solidificação da fase contínua da emulsão para cerca de 30°C, atingindo-se a consistência pretendida, durante a alimentação ao molde. Seguidamente um robot - alimentador/mecânico, coloca a ponte metálica na base da composição e introduz o conjunto no interior do reactor, com uma frequência de 20 ciclos/min.

Cada ciclo fica completo, com o fecho do reactor e a descarga capacitiva a cerca de 10 KV, que desencadeia a reacção de detonação. Após a expansão dos gases no interior das cisternas de 20m³ de volume, a válvula de admissão aos ciclones é aberta e o TiO₂ nanométrico colectado, reiniciando-se de imediato novo ciclo de alimentação ao reactor.

A Tabela I apresenta o resumo dos parâmetros processuais e as propriedades do TiO₂ nanométrico obtido.

Tabela I- Resultados dos três exemplos

Parâmetros	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Caudal fase interna (kg/min)	9,4	9,4	9,4
Caudal fase externa (kg/min)	0,6	0,6	0,6
Taxa de emulsificação (kg/min)	10	10	10
Viscosidade Pré mistura (Pa.s)	60	70	90
Temperatura Pré-Mistura (°C)	85°C	85°C	95°C
Caudal de ar (g/min)	2,4	2,4	2,4
Densidade da Emulsão sensibilizada (g/cm ³)	1,10	1,15	1,10
Taxa de produção (kg nanomaterial/h)	120	90	40
Tamanho de partícula (TEM)	15nm	70 nm	20 nm
Fases cristalinas	ZrO ₂ (cúbica) 100%	LiMn ₂ O ₄ 100%	Anatase 65% Rutilo 35%
BET (m ² /g)	35	18	65

Os três exemplos aqui apresentados ilustram, para famílias diferentes de precursores, formas preferenciais da invenção, nomeadamente o carácter cíclico e contínuo do processo de síntese. Para além disso, demonstram a sensibilização da emulsão de detonação apenas no momento da entrada para o reactor e, conseqüentemente, a ausência de materiais da classe 1, bem como a recolha a seco dos nanomateriais, nos intervalos entre detonações.

Lisboa, 18 de Outubro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de síntese de nanomateriais a partir da detonação de pelo menos uma emulsão, **caracterizado por** compreender os seguintes passos interligados e a operar de forma contínua e em paralelo:
 - a) Preparação de uma emulsão de síntese, contendo os precursores dos nanomateriais, a partir da emulsificação de duas fases (interna e externa) imiscíveis;
 - b) Sensibilização da emulsão no momento da sua entrada no reactor; e
 - c) Detonação da emulsão sensibilizada a pressões entre 50.000 e 115.000 bar.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a recolha dos nanomateriais resultantes se efectuar a seco num ciclone de elevada eficiência.
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** a emulsão de síntese compreender nitrato de amónio e precursores insolúveis na fase interna e derivados de hidrocarbonetos na fase externa.
4. Processo, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado por** a quantidade total de precursores incorporados ser inferior a 70% em peso da sua composição global.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** a emulsão de síntese compreender o nitrato de amónio dissolvido em água.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** a emulsão de síntese compreender o nitrato de amónio no estado líquido, misturado com um composto que reduz a sua temperatura de fusão.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** os derivados de hidrocarbonetos da fase externa compreenderem ceras.
8. Processo, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizada por** os derivados de hidrocarbonetos da fase externa apresentarem índices de viscosidade entre os 0,004 e 0,020 Pa.s, quando liquefeitos.
9. Processo, de acordo com as reivindicações 7 a 8, **caracterizada pela** fase externa conter ainda um composto tensioactivo.
10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** a etapa de emulsificação se realizar por lotes.
11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** a sensibilização da emulsão se realizar por injeção e homogeneização de um gás inerte no interior da referida emulsão.
12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** se iniciar a detonação da

emulsão de síntese através de descarga capacitiva ou de laser.

13. Processo, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado por** a detonação da emulsão de síntese ser iniciada indirectamente através do uso de uma emulsão de iniciação.
14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** ser realizado a um ritmo idêntico ao do ciclo final de sensibilização/detonação.
15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** ser realizado em contínuo.
16. Processo, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado por** atingir uma capacidade produtiva de nanomateriais superior a 100 kg/h.

Lisboa, 18 de Outubro de 2010

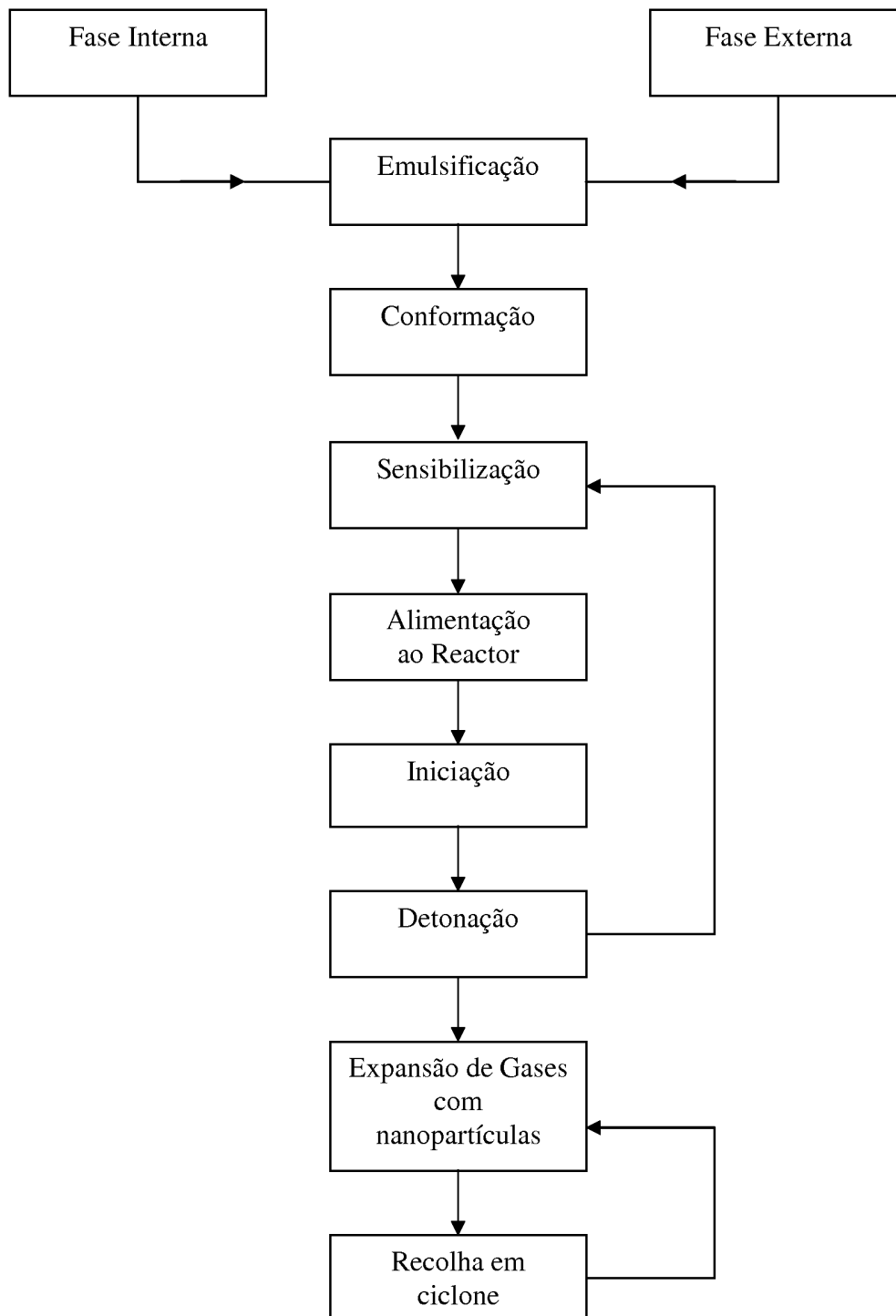


Fig.1

2/2

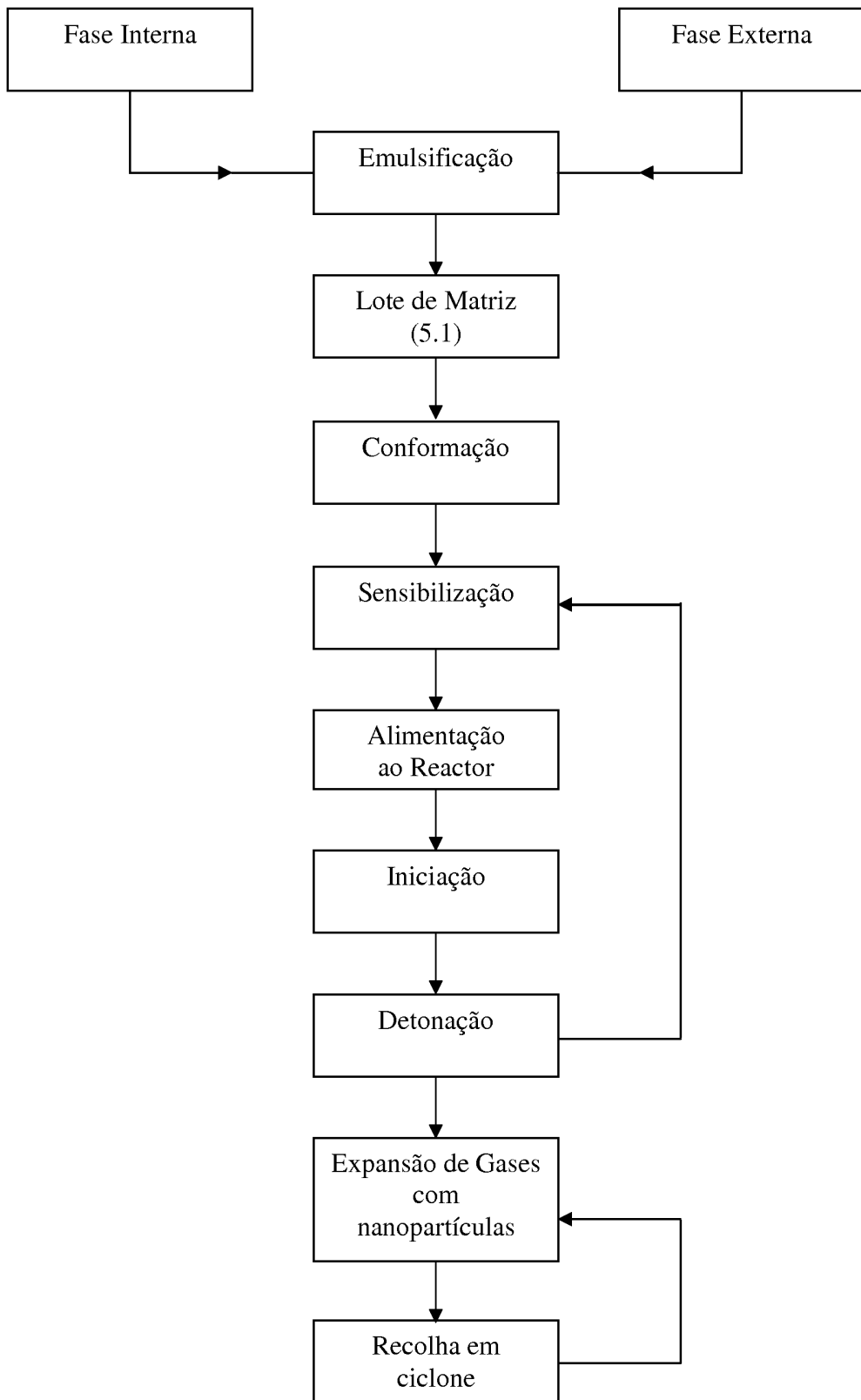


Fig.2