(11) Número de Publicação: **PT 104085 B**

(51) Classificação Internacional:
B82B 3/00 (2006.01)

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

(22) Data de pedido: **2008.05.27**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2008.09.24**

(45) Data e BPI da concessão: **2009.08.04**
152/2009

(73) Titular(es):
CUF - COMPANHIA UNIÃO FABRIL, SGPS, S.A.
ESTRADA NACIONAL 10 2616-907 ALVERCA DO RIBATEJO **PT**

(72) Inventor(es):
JOÃO MANUEL CALADO DA SILVA **PT**
ELSA MARISA SANTOS ANTUNES **PT**

(74) Mandatário:
MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **MATERIAIS CERÂMICOS DE DIMENSÃO NANOMÉTRICA, PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES**

(57) Resumo:
O PRESENTE INVENTO DIZ RESPEITO A MATERIAIS CERÂMICOS DE DIMENSÃO NANOMÉTRICA E QUE SE APRESENTAM SOB A FORMA DE MÚLTIPLAS ESTRUTURAS CRISTALINAS, COMPÓSITOS OU SOLUÇÕES SÓLIDAS, AO PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES. ESTES MATERIAIS SÃO ESSENCIALMENTE OBTIDOS POR DETONAÇÃO DE DUAS EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO (A/O), UMA DAS QUAIS É PREPARADA COM PERCURSORES DE FORMA A APRESENTAR UM REGIME DE DETONAÇÃO COM TEMPERATURA INFERIOR A 2000 ºC, E APRESENTAM UMA ELEVADA HOMOGENEIDADE QUÍMICA E DE FASES CRISTALINAS, INDIVIDUALMENTE EM CADA PARTÍCULA, BEM COMO UM CONJUNTO DE PROPRIEDADES COMPLEMENTARES PASSÍVEIS DE SEREM AJUSTADAS DE ACORDO COM AS APLICAÇÕES FINAIS, COMO DISTRIBUIÇÃO HOMOGÉNEA DAS PARTÍCULAS PRIMÁRIAS GRAU DE PUREZA QUÍMICO MUITO ELEVADO, TAMANHO DA CRISTALITE ABAIXO DOS 50 NM, ÁREAS DE SUPERFÍCIE POR UNIDADE DE MASSA ENTRE OS 25 E OS 500 M2/G E DENSIDADES REAIS DA PARTÍCULA SUPERIORES A 98% DA DENSIDADE TEÓRICA. ESTE CONJUNTO DE CARACTERÍSTICAS TORNA ESTES MATERIAIS, PARTICULARMENTE INDICADOS PARA UMA VASTA GAMA DE APLICAÇÕES NA ÁREA DA NANOTECNOLOGIA, COMO POR EXEMPLO NANOREVESTIMENTOS, NANOFLUIDOS MAGNÉTICOS, NANOCATALISADORES, NANO-SENSORES, NANOPIGMENTOS, NANOADITIVOS, NANOCOMPÓSITOS ULTRALEVES, NANOPARTÍCULAS PARA LIBERTAÇÃO DE DROGAS, NANOMARCADORES, FILMES NANOMÉTRICOS, ETC.

RESUMO

"MATERIAIS CERÂMICOS DE DIMENSÃO NANOMÉTRICA, PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES"

O presente invento diz respeito a materiais cerâmicos de dimensão nanométrica e que se apresentam sob a forma de múltiplas estruturas cristalinas, compósitos ou soluções sólidas, ao processo para a sua síntese e respectivas utilizações.

Estes materiais são essencialmente obtidos por detonação de duas emulsões de água em óleo (A/O), uma das quais é preparada com percursores de forma a apresentar um regime de detonação com temperatura inferior a 2000 °C, e apresentam uma elevada homogeneidade química e de fases cristalinas, individualmente em cada partícula, bem como um conjunto de propriedades complementares passíveis de serem ajustadas de acordo com as aplicações finais, como distribuição homogénea das partículas primárias grau de pureza químico muito elevado, tamanho da cristalite abaixo dos 50 nm, áreas de superfície por unidade de massa entre os 25 e os 500 m2/g e densidades reais da partícula superiores a 98% da densidade teórica.

Este conjunto de características torna estes materiais, particularmente indicados para uma vasta gama de aplicações na área da nanotecnologia, como por exemplo nanorevestimentos, nanofluidos magnéticos, nanocatalisadores, nano-sensores, nanopigmentos, nanoaditivos, nanocompósitos ultraleves, nanopartículas para libertação de drogas, nanomarcadores, filmes nanométricos, etc.

DESCRIÇÃO

"MATERIAIS CERÂMICOS DE DIMENSÃO NANOMÉTRICA, PROCESSO PARA A SUA SÍNTESE E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES"

Domínio Técnico da Invenção

A presente invenção diz respeito a materiais cerâmicos de dimensão nanométrica e que se apresentam sob a forma de múltiplas estruturas cristalinas, compósitos ou soluções sólidas, ao processo para a sua síntese, e aplicações na área da nanotecnologia, nomeadamente como nanorevestimentos, nanofluidos magnéticos, nanocatalisadores, nanosensores biológicos, nanopigmentos para várias indústrias, nanoaditivos para combustíveis, efeito fotocatalítico de limpeza do ar e da água, nanocompósitos ultraleves, nanopartículas para libertação de drogas de forma controlada no organismo humano, nanomarcadores, filmes nanométricos.

Antecedentes da Invenção

Os nanomateriais com dimensão inferior a 100nm são os blocos constituintes base 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 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 com dimensão nanométrica de um dado material, apresentarem um conjunto de propriedades eléctricas, ópticas, magnéticas e mecânicas, distintas desse mesmo material com dimensões superiores, nomeadamente: 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, o que leva alguns cientistas a propor que se poderá estar perante um novo estado da matéria.

Para poder tirar partido das oportunidades, abertas por este conjunto de novas propriedades, e traduzi-las em aplicações práticas, os nanomateriais cerâmicos, para além das estruturas binárias (com dois elementos) mais comuns como, Al_2O_3, ZnO, TiO_2, ZrO_2, requerem normalmente:

- Óxidos de combinações de múltiplos elementos em diversas estruturas cristalinas ternárias ($ZnFe_2O_4$) ou superiores (LaSrCuO);

- Não óxidos com estruturas cristalinas de ligação covalente/metálica, tipo Nitreto: AlON, ALN, SiAlON etc;

- Compósitos, resultam da combinação numa única partícula de dois ou mais materiais (Alumina/Zircónia),

mantendo as estruturas cristalinas individuais de cada uma delas Alumina e Zircónia.

- Soluções sólidas, neste caso ao contrário do anterior, um dos componentes encontra-se "disssolvido", no outro de forma que apenas uma única estrutura cristalina contínua (diferente das iniciais é detectável) o MgO-NiO e a Alumina /Crómia (com inúmeras aplicações na área das fibras ópticas), são dois exemplos deste tipo.

Conceptualmente os compósitos cerâmicos resultam da combinação de dois ou mais materiais nanométricos e como tal apresentam uma combinação de propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas, magnéticas e ópticas que um único produto, não poderia exibir.

Um exemplo comum é o compósito alumina/zircónia. A alumina é um material com uma vasta gama de aplicações devido ao seu elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste, ao ataque químico e à estabilidade a altas temperaturas. No entanto, apresenta alguns pontos fracos, nomeadamente baixa tenacidade à fractura e resistência à flexão. Quando combinada com a zircónia na forma de um nanocompósito, adquire um grau de tenacidade que a torna apta para aplicações em biomateriais, dispositivos ópticos e condições de operação extremamente exigentes.

Da mesma forma um eléctrodo de zircónia utilizado na produção de hidrogénio a partir da decomposição da água, necessita de uma combinação de condução iónica e electrónica, pelo que se torna necessário preparar um nanocompósito conjunto com a Ceria e a Ytria, ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3.

Por sua vez, um dos múltiplos desafios tecnológicos na área da combinação de vários elementos em diferentes estruturas cristalinas, é a concepção e obtenção da espinela nanométrica de aluminato de zinco (ZnAl2O4), que possui propriedades de elevada resistência à ruptura a altas temperaturas, com aplicações na indústria aeroespacial.

Um grupo de diferentes estruturas cristalinas nanométricas, nomeadamente as ternárias do tipo AB2X4,A2BX4,ABX4 e ABX3, em que A e B representam catiões e X representa um anião é particularmente importante para um vasto conjunto de aplicações especiais, desde a supercondutividade (LiTiO3), ao armazenamento de energia (LiMn2O4), às propriedades paramagnéticas exibidas pela estrutura do tipo espinela - originadas pela presença de electrões desemparelhados nalgumas camadas.

Como exemplo de um não óxido de ligação covalente/metálica temos o ALN nanométrico, que apresenta uma elevada condutividade térmica tornando-o numa excelente alternativa à alumina nos circuitos de electrónica avançada onde, devido à elevada concentração de circuitos, é produzido um excesso de calor, que aumenta a temperatura e limita a velocidade das aplicações. O AlN nanométrico pode dissipar este calor por condução de uma forma extremamente rápida, mantendo a temperatura estável.

Nos quatro tipos de exemplos que foram apresentados, para além das propriedades físicas, que são habitualmente importantes para a caracterização dos nanomateriais em geral, nomeadamente a dimensão das partículas primárias, distribuição de tamanhos, morfologia das partículas, pureza química, área de superfície por unidade de volume,

características das superfícies e dimensão das cristalites, os óxidos de estrutura ternária e superior, os não óxidos de ligação covalente/metálica, os compósitos e as soluções sólidas, apresentam adicionalmente, relativamente às estruturas simples e binárias, requisitos críticos de homogeneidade química e de fases cristalinas a nível individual de cada partícula, extremamente difíceis de atingir, pelo facto de, durante a síntese - para além da dificuldade de atingir e manter a dimensão nanométrica das partículas primárias, ser necessário combinar vários elementos diferentes.

Estes requisitos só são garantidos se existir uma reacção rápida e completa, sem gradientes de concentração ou temperatura, durante a síntese das nanopartículas, quer se trate de materiais com múltiplas estruturas cristalinas, compósitos ou soluções sólidas.

Para além destes dois aspectos, existe a dificuldade suplementar em dispor de métodos reprodutíveis e contínuos, que não unicamente à escala laboratorial, que permitam a produção de grandes quantidades de materiais cerâmicos, de todo o tipo de estruturas mencionado de dimensão nanométrica.

Os métodos existentes, para a produção quer de compósitos, soluções sólidas, quer de diferentes estruturas cristalinas ternárias (entre as quais a do tipo espinela) e superiores, de dimensão nanométrica, são semelhantes. Com efeito, o facto de se obter um compósito ou uma estrutura cristalina apenas depende da proporção dos elementos, da temperatura e da pressão de síntese e do respectivo diagrama de equilíbrio de fases. Assim, por exemplo, a zircónia e

titânia, na proporção de 1:2 entre 700 e 1200 °C, formam a estrutura $ZrTi_2O_6$. Contudo, já na proporção 5:7 entre 1100 e 1800 °C, forma-se o composto de estrutura ternária $ZrTiO_4$.

Os métodos conhecidos e referidos dividem-se em três categorias: sólida, líquida e gasosa, consoante a fase em que ocorre a reacção de síntese.

1. Métodos na fase sólida

Neste método o composto/compósito final é habitualmente preparado a partir de uma reacção no estado sólido entre os diferentes elementos, seguida de um processo de moagem intensivo até se atingir uma dimensão à volta dos 200 nm. As principais limitações deste método de baixo custo, para lá da dificuldade em atingir dimensões inferiores a 0,2 microns, estão relacionadas com a presença de impurezas, por uma distribuição não uniforme do tamanho de partículas e essencialmente por um deficiente grau de homogeneidade dos compósitos e compostos, originado pelas reacções incompletas de difusão entre os reagentes.

2 - Métodos na fase líquida

Existe um conjunto de métodos recentes em fase líquida, que têm em comum o facto de partirem de uma solução, na qual os elementos iniciais se encontram dissolvidos estequeométricamente à escala molecular. Através de diferentes técnicas, como por exemplo por coprecipitação, aspersão ou sol-gel, forma-se um precipitado na forma de hidróxido. Todos estes métodos têm como pontos fracos, as diferentes solubilidades dos diversos hidróxidos com o pH, que implica que a razão de catiões presente no hidróxido final não corresponda à razão presente na solução de

partida, as baixas taxas de produção e o facto de necessitarem de etapas posteriores, como por exemplo a calcinação, para conversão no óxido, e moagem.

Na síntese por combustão, uma quantidade estequeométrica de nitratos é dissolvida na mínima quantidade de água e posteriormente é adicionada uma quantidade de combustível. Esta mistura é sujeita a um aquecimento a uma temperatura que pode variar entre os 200 e os 500 °C, em que passados alguns minutos, após a sua ignição, se obtém um composto. O ponto mais fraco do método, para além da descontinuidade de operação, consiste na elevada porosidade interna das partículas, que é altamente contraproducente quando se segue uma etapa posterior de sinterização.

3. Métodos na fase gasosa

3.1. Baixa Pressão

Estão em desenvolvimento corrente, um conjunto de métodos alternativos em fase gasosa em baixa pressão como por exemplo a síntese em aerosol ou em pirólise, que se baseiam na produção de uma suspensão gasosa que, por condensação, resulta em partículas extremamente finas. O ponto fraco principal desta via é a muito baixa capacidade de produção, e a dificuldade de obter estruturas complexas (ternárias) e compósitos.

Por sua vez O método proposto pela presente invenção, detonação de uma emulsão água/óleo (A/O), pode ser englobado dentro de uma nova categoria (alta pressão) da reacção em fase gasosa. A reacção em fase gasosa a alta pressão, apresenta um conjunto de vantagens, comparativamente ao método em baixa pressão, nomeadamente a

de permitir combinar e obter um grande conjunto de materiais com diferentes estruturas cristalinas e compósitos nanométricos numa única etapa, em grandes quantidades e com uma elevada homogeneidade de fases, a partir da reacção a alta pressão dos diferentes elementos em fase gasosa.

Existem quatro etapas na produção de nanomateriais por este método:

a) Preparação da emulsão base (A/O):
A flexibilidade de formulação da emulsão, permite integrar na sua composição, um conjunto amplo de precursores desde metais, ligas metálicas a diferentes sais metálicos, que constituem os percursores que se vão transformar em toda uma gama de estruturas cristalinas e compósitos;

b) Reacção de detonação da emulsão (A/O), com formação de um plasma gasoso:
As velocidades de reacção de detonação extremamente rápidas (na ordem dos microsegundos) geram elevadas pressões, assegurando um grau de transformação completo dos percursores, num plasma gasoso que já contem os materiais/compósitos pretendidos;

c) Condensação para a formação de nanopartículas:
Para que o fenómeno de condensação dos materiais e compósitos ocorra e resulte na produção de grande quantidade de partículas de dimensão nanométrica, o plasma gasoso necessita de atingir altas pressões num elevado estado de sobre-saturação. O tamanho dos primeiros condensados será tanto menor quanto maior for esse grau de sobre-saturação, medido a partir da relação entre a pressão

da reacção e a pressão atmosférica (P/P0). Os níveis de pressão obtidos pela detonação da emulsão, garantem a maximização da relação (P/P0) e a consequente obtenção de partículas de dimensão nanométrica;

d) Controlo e preservação da dimensão nanométrica das partículas:
Após a formação das primeiras partículas, o estado nanométrico será rapidamente destruído pelo início do fenómeno de coagulação/coalescência entre partículas, sendo pois indispensável, para o controlo do processo, o arrefecimento rápido, logo que estas se formam, ou a sua dispersão num fluxo de gás a alta velocidade.

O método de síntese de materiais cerâmicos de dimensão nanométrica, proposto pela presente invenção, assegura o arrefecimento rápido e a dispersão num fluxo de gás a alta velocidade, através da capacidade de regulação da temperatura de detonação e do tempo de residência das partículas nas zonas de maior temperatura do reactor.

Em resumo o método proposto pela presente invenção conjuga um conjunto de requisitos que permite obter, materiais cerâmicos, de dimensão nanométrica, de múltiplas estruturas cristalinas como:

- Óxidos de estruturas cristalinas binárias, ternárias ou superiores
- Não óxidos de estruturas cristalinas tipo nitreto
- Compósitos
- Soluções sólidas

que, para além do elevado grau de homogeneidade química e de fases, apresentam um conjunto de propriedades complementares, passíveis de serem ajustadas, de acordo com as aplicações finais tais como: distribuição uniforme das partículas primárias entre os 15 e os 100 nm, pureza química superior a 99,99 %, áreas de superfície por unidade de massa entre os 5 e os 500 m2/g e tamanho de cristalite abaixo de 50 nm e densidades reais da partícula superiores a 98% da densidade teórica.

A utilização do conceito de emulsão (A/O) para a produção de nanopartículas é referido no documento "Metal Oxide powder synthesis by the Emulsion Combustion Method" Takoa Tami, Kazumasa Takatari, Naoysashi Watanabe e Nabuo Kaniya, Journal of Materials Research (1997). Neste documento é apresentado um novo método de síntese de pós de alumina nanométrica "*Emulsion Combustion Method*" (ECM), a partir da combustão com ar atmosférico de uma emulsão (A/O), obtendo-se partículas de alumina ocas. Contudo, o método da presente invenção usa um regime diferente, i.e. usa a detonação e não combustão, e não recorre ao ar exterior.

Por outro lado, a utilização do processo de detonação de explosivos na síntese de materiais com propriedades especiais, teve início há cerca de trinta anos e tem estado focado desde aí na produção de nanodiamantes (uma estrutura especial do carbono), como exemplo, o referido no documento Fenglei H. Yi T., Shouurong Y., " Synthesis mechanism and technology of ultrafine diamond from detonation", que divulga a utilização de explosivos militares ricos em carbono para a produção por detonação de nanodiamantes. A presente invenção distingue-se da matéria divulgada neste documento pela utilização de duas emulsões (A/O), tendo uma

delas múltiplos percursores que apresentam um regime de detonação a uma temperatura inferior a 2000 °C, para a obtenção de compósitos cerâmicos e de uma multiplicidade de estruturas cristalinas, enquanto que neste documento se utilizam explosivos militares distintos das emulsões (A/O), com uma temperatura de detonação superior a 3500 °C.

Mais recentemente o método de detonação é referido num conjunto de outros documentos e publicações, nomeadamente:

O documento US5855827 descreve um processo cíclico de detonação para a produção de revestimentos cerâmicos em diferentes substratos ou de pós micrométricos e nanométricos. A detonação ocorre numa mistura gasosa contendo uma suspensão de metais de granulometria extremamente fina. O processo da presente invenção distingue-se deste pela utilização de duas emulsões (A/O), na fase líquida ou sólida, possibilitando um melhor controlo das condições de síntese dos nanomateriais e permitindo obter compósitos cerâmicos e diversas estruturas cristalinas (ternárias ou superiores).

O documento EP 1577265 divulga um processo industrial para a produção de pó fino (micrométrico) de alumina (Al2O3) a partir de um processo cíclico de detonação de alumínio granulado misturado com um agente oxidante. A presente invenção distingue-se desta pela incorporação de diversos tipos de percursores metálicos, como por exemplo, nitratos, sulfatos, acetatos, numa emulsão (A/O) que apresenta um regime de detonação a uma temperatura inferior a 2000 °C, que resultam em partículas com dimensões nanométricas, ao invés de micrométricas e que permitem obter compósitos e

múltiplas estruturas cristalinas (binárias, ternárias e tipo nitreto).

O documento Chiganova, G.A, "Detonation synthesis of ultrafine alumina", Inorganic Materials, MAIK Nauka/Interperiodica ISSN 0020-1685 (Impresso) 1608-3172 (Online) Vol. 41 N°5, Maio 2005, pág. 468-475, divulga a utilização da energia da explosão para acelerar e oxidar alumínio em placas muito finas, numa câmara com oxigénio, produzindo alumina nanométrica. Na presente invenção, a reacção de detonação dos diferentes percursores, como metais, ligas, nitratos, sulfatos ou outros, ocorre no interior da composição de uma das emulsões (A/O), enquanto que no divulgado neste documento, a reacção do alumínio ocorre posteriormente numa câmara gasosa, obtendo-se alumina com fases cristalinas de transição (não estáveis) e ficando uma parte do alumínio por reagir.

O documento "Explosive synthesis of ultrafine Al2O3 and effect temperature of explosion" "R.Y Li, X.J.Li e X.H.Xie", Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 42, N°5, pp 607-610,2006, apresenta a produção de Al2O3, nanométrico em várias fases metaestáveis, a partir da decomposição do Al (NO3)3 misturado num explosivo militar, o RDX, durante a detonação. O produto final alumina apresenta inúmeras contaminações. O método apresentado na presente invenção distingue-se pela utilização de duas emulsões (A/O), uma das quais com múltiplos percursores que fazem parte integrante (à escala molecular) da sua composição, permitindo obter um conjunto de estruturas não binárias, como ternárias, superiores e não óxidos, com um elevado grau de pureza.

O documento PT 103838, "Óxidos cerâmicos esféricos nanocristalinos, processo para a sua síntese e respectivas utilizações", apresenta um processo de síntese de partículas micrométricas esféricas (inferiores a 40 microns), policristalinas compostas por cristais nanométricos, para aplicações na indústria cerâmica. O processo de preparação e detonação da emulsão (A/O) da presente invenção, distingue-se do anterior por: a) utilizar duas emulsões A/O apresentando uma delas temperaturas de detonação inferiores a 2000 °C, o que permite obter partículas de dimensões nanométricas, ao invés do processo no citado documento, que por se realizar a temperaturas superiores a 2000 °C, obtém unicamente partículas de dimensões micrométricas; b) utilizar em simultâneo vários percursores metálicos, o que lhe permite obter óxidos de estruturas terciárias e superiores, compósitos e soluções sólidas, enquanto que o método divulgado no documento PT 103838, por utilizar um único percursor por composição, apenas possibilita a síntese de óxidos com estruturas binárias (dois elementos); c) utilizar combustíveis solúveis na solução aquosa (fase interna), que permite a formação de compostos não óxidos, tais como nitretos, carbonetos e hidretos, que não eram passíveis de serem obtidos com o processo descrito no referido documento.

Desta forma, o processo da presente invenção permite a síntese de materiais cerâmicos de dimensão nanométrica com diferentes estruturas cristalinas, de ligação covalente/metálica, distribuição homogénea das partículas primárias, grau de pureza químico elevado, tamanho da cristalite abaixo dos 50 nm e densidades reais da partícula superiores a 98% da densidade teórica.

O documento "Detonation synthesis of TiO2 nanoparticles in gas phase", X.J.Li, X. OUYANG, H.H YAN, G.L SUN e F. MO, Advanced Materials Research Vol. 32(2008) pp. 13-16 (on line), divulga a síntese de nanopós de TiO2 a partir da detonação de uma mistura gasosa de hidrogénio, oxigénio e cloreto de titânio. Contudo, ao invés da presente invenção, este método está limitado a percursores que sejam gasosos à temperatura ambiente, enquanto que o método da presente invenção usa uma emulsão (A/O) no estado líquido e permite utilizar uma multiplicidade de percursores líquidos e sólidos nessa emulsão.

Descrição geral da Invenção

A presente invenção diz respeito a materiais cerâmicos de dimensão nanométrica, com múltiplas estruturas cristalinas e na forma de compósitos ou de soluções sólidas, ao respectivo processo para a sua obtenção, às suas características e propriedades e ás aplicações na área da nanotecnologia.

1. Processo para a obtenção de materiais cerâmicos de dimensão nanométrica

O processo de síntese de materiais cerâmicos de dimensão nanométrica, com diferentes estruturas cristalinas, na forma de compósitos e de soluções sólidas, de acordo com a presente invenção, consiste essencialmente, na selecção de uma composição de percursores de partida, de acordo com a fórmula empírica e a temperatura no diagrama de equilíbrio de fases do produto cerâmico final que se pretende obter, preparação dessa composição sob a forma de uma emulsão (A/O), detonação dessa emulsão (A/O) conjuntamente com outra emulsão (A/O) iniciadora, num regime de detonação

estável, a uma temperatura suficientemente baixa (inferior a 2000 °C) seguido de um arrefecimento extremamente rápido, obtendo-se partículas inferiores a 100nm.

A emulsão de base, ou iniciadora, referida na presente invenção é do tipo (A/O), largamente utilizada, por exemplo, no fabrico de emulsões explosivas, sendo composta por duas fases intimamente ligadas, sob a acção de um tensioactivo: fase interna (aquosa) e fase externa (insolúvel).

A segunda emulsão (A/O) possui a capacidade (ao contrário da generalidade dos outros explosivos), de emulsionar composições com valores de pH extremamente baixos (inferiores a 5), através da selecção de tensioactivos adequados a estes níveis de acidez, que resultam da dissolução de um conjunto de percursores, tais como nitratos, sulfatos, cloretos, solúveis na fase aquosa desta emulsão (A/O) e que, ao garantir uma homogeneidade molecular de partida dos percursores, se revela indispensável para a obtenção de uma elevada homogeneidade de fases nos produtos cerâmicos finais, objecto da presente invenção, que é requerida para as aplicações destes nanomateriais.

De acordo com a presente invenção, poderão ser usados como tensioactivos compostos não iónicos, para pH´s baixos inferiores a 3,5, e derivados do polisobutileno, para pH´s superiores a 3,5.

Os tipos de percursores contemplados, no âmbito da presente invenção são:

- Oxidantes solúveis na fase aquosa interna, tais como nitratos, sulfatos, cloretos;
- Combustíveis solúveis na fase aquosa interna, tais como hidrazina, ureia;
- Combustíveis miscíveis na fase externa, tais como hidrocarbonetos, materiais orgânicos.

Para além destes, a segunda emulsão A/O compreende ainda percursores sólidos, como metais e ligas metálicas que, ao gasificarem durante a etapa da reacção de detonação, formam um plasma gasoso homogéneo.

Este conjunto de percursores, que constituem os componentes da segunda emulsão (A/O), vão-se transformar, durante a reacção de detonação, em toda uma gama de estruturas cristalinas e compósitos nanométricos pretendidos.

O aspecto crítico, na combinação dos diferentes percursores, é que a emulsão mantenha um regime de detonação a temperaturas suficientemente baixas (inferiores a 2000 °C), mantendo desta forma as partículas primárias no estado nanométrico.

A possibilidade de utilizar metais ou ligas, em combinação com os restantes percursores já enunciados, tem duas implicações extremamente importantes:

a) Rentabilidade – elevada taxa de conversão em produto final, por unidade de composição inicial;
b) Grau de pureza - condicionante para múltiplas aplicações da nanotecnologia, nomeadamente na área dos biomateriais e da medicina).

Os metais, devido aos seus baixos pontos de fusão, são mais fáceis de purificar do que a generalidade dos outros percursores.

Assim, o processo de síntese dos materiais cerâmicos nanométricos de múltiplas estruturas cristalinas, na forma de compósitos ou de soluções sólidas, é constituído essencialmente pelos seguintes passos:

1.1. Definição da estequeometria dos reagentes na segunda emulsão A/O

Os componentes da segunda emulsão (A/O) são seleccionados do já referido grupo de percursores (oxidantes solúveis, combustíveis solúveis, combustíveis imiscíveis, metais e ligas metálicas), a sua proporção relativa depende da fórmula empírica e do tipo de estrutura do material cerâmico que se pretende obter.

1.1.1. Fórmula empírica

Se pretendermos sintetizar a espinela com a fórmula empírica NiFe2O4, na composição de partida para além do oxigénio suficiente para completar a reacção de oxidação, o Ni e o Fe deverão estar presentes exactamente na mesma proporção molar (1:2), em que se encontram no composto final (NiFe2O4).

1.1.2. Tipo de Estrutura

O tipo de estrutura condiciona os percursores, essencialmente pelo tipo de família a que pertence o composto cerâmico, em causa, assim:

a) Óxidos de estrutura binária, ternária ou superior: Percursores - oxidantes solúveis, ricos em oxigénio, com ou sem metais ou ligas metálicas.

b) Não óxido com estruturas cristalinas de ligação covalente/metálica, tipo nitreto (AlON, ALN, SiAlON, etc.):

Percursores - fase interna 100% ou maioritariamente constituída por combustíveis solúveis sem oxigénio na sua composição, como por exemplo hidrazina.

c) Para os compósitos e soluções sólidas a regra é semelhante, consoante se trate de óxidos ou não óxidos.

1.2. Ajuste da temperatura de detonação da mistura

A temperatura de detonação tem um papel chave em todo este processo por dois motivos:

a) Na obtenção de partículas primárias no estado nanométrico, onde é necessário que a temperatura de detonação da emulsão 2 no ponto C,J (Chapman / Jouguet) seja inferior ao ponto de fusão do material cerâmico que se pretende obter, por forma a reduzir o tempo de coalescência, mantendo desta forma as partículas primárias no estado nanométrico. Em termos práticos, significa que é necessário trabalhar a temperaturas inferiores a 2000 °C, limite para a generalidade dos pontos de fusão dos materiais cerâmicos (óxidos, carbonetos, nitretos e hidretos).

b) No atingir, com grande precisão, o ponto pretendido que corresponde, no diagrama de equilíbrio de fases, à formação do composto cerâmico em causa. A partir do

ajuste fino da temperatura dos gases de detonação, regulando parâmetros de formulação como, quantidade de elementos endotérmicos na solução de partida, tipo de combustível e a relação fase interna/fase externa da emulsão, é possível obter a estrutura cristalina pretendida sem necessidade de qualquer tratamento térmico posterior e sem alterar a proporção estequeométrica estabelecida no ponto 1.1 para os reagentes.

Face às dificuldades experimentais de medida, a temperatura de detonação no ponto (C,J) é determinada a partir da composição e densidade inicial da emulsão, recorrendo a programas de cálculo (BKW, Tiger, THOR), que utilizam equações de estado e métodos numéricos. Concluída esta etapa, encontra-se definida a composição final da segunda emulsão(A/O).

1.3. Preparação da segunda emulsão (A/O)

Depois de definida a composição final nas fases anteriores 1.1 e 1.2, inicia-se a etapa de obtenção da segunda emulsão (A/O) composta essencialmente por duas fases intimamente ligadas sob a acção de um tensioactivo: fase interna (aquosa) e fase externa (insolúvel), devendo a fase externa estar normalmente compreendida entre os 2 e os 20% da composição total, de maneira se a obter um balanço de oxigénio próximo de zero.

1.3.1. Preparação da fase interna

Decorre através da dissolução dos percursores em água, de acordo com a composição da emulsão 2 previamente seleccionada.

Esta fase é aquecida a uma temperatura (35-105 °C) superior ao ponto de cristalização dos diferentes reagentes, por forma a permitir, a sua dissolução completa. A dissolução de nitratos, cloretos e sulfatos origina normalmente valores de pH bastante baixos (0-4), pelo que é necessário utilizar recipientes de aço inox. A quantidade de água deve estar compreendida entre os 5-60 % da composição total. De acordo com a temperatura de detonação pretendida, a água é um elemento fortemente endotérmico e faz diminuir acentuadamente a temperatura de detonação.

1.3.2. Preparação da fase externa, através da mistura dos hidrocarbonetos ou materiais orgânicos que a compõem com um tensioactivo adequado e especial (do tipo anteriormente referido) para os baixos valores de pH, aquecimento suave entre 35-85 °C, por forma a garantir a viscosidade adequada da mistura e uma temperatura próxima da fase interna.

O tensioactivo deverá corresponder a 1 a 2% em peso da composição global, por forma a assegurar a estabilidade da emulsão (A/O).

1.3.3. Emulsificação de ambas as fases numa matriz emulsionada e posterior refinação a cerca de 60-150 psi, por forma a obter uma emulsão estável, em que o tamanho das micelas esteja situado entre 1 a 10 microns, pois acima deste limite a emulsão desintegra-se progressivamente perdendo sensibilidade e estabilidade.

1.3.4. Adição de um sensibilizante orgânico (0,2 a 2%), como poliestireno expandido ou esferas plásticas sem contaminantes, que é consumido na reacção de detonação e tem como função regular a densidade para um valor inferior

a 1,25 g/cm3, por forma a assegurar o nível de sensibilidade, que permita atingir uma velocidade de detonação superior a 4000m/s.

1.3.5. De acordo com a composição pré-definida no ponto 1.1, adição ou não de metais ou ligas metálicas no estado sólido, com subsequente homogeneização. Os metais ou ligas metálicas são dois exemplos possíveis de percursores adicionados de uma forma externa, mas com elevada homogeneidade.

1.4. Preparação da configuração/geometria da emulsão 2 (A/O)

Em função da sua reologia a emulsão (A/O) permite preparar com relativa facilidade diferentes configurações geométricas: esférica, cilíndrica, anelar ou com faces planas, que controlam a taxa de arrefecimento das partículas contribuindo não só para obter materiais cerâmicos de dimensão nanométrica, como também para controlar o grau de cristalinidade ou amorfismo destas. As áreas de superfície por unidade de massa, são tanto maiores quanto mais rápida é a taxa de arrefecimento. No caso do arrefecimento dos gases em água (em substituição do ar), podem-se atingir áreas de superfície superiores a 300 m2/g. Este parâmetro é especialmente relevante nas aplicações de nanotecnologia que requerem efeito catalítico.

Devido à enorme área de contacto entre as fases interna e externa, e à possibilidade de regular com facilidade, através da quantidade de sensibilizante, o número de pontos de iniciação por unidade de volume, a emulsão (A/O) tem diâmetros críticos de detonação (diâmetro mínimo no qual a

detonação ainda é estável), extremamente baixos, da ordem dos 15-20 mm para uma geometria cilíndrica ou 5-10 mm para geometria plana tipo sanduíche ou anelar. Este aspecto permite que se utilizem espessuras pequenas, que significam baixos gradientes de temperatura e de concentração de partículas, tanto durante a fase de reacção de detonação, como na fase de expansão radial dos gases e formação de nanopartículas, e é o principal responsável pela homogeneidade apresentada, tanto na morfologia como na distribuição de tamanhos, das partículas primárias dos materiais cerâmicos.

1.5 Detonação da emulsão 2 (A/O)

Qualquer que seja a configuração adoptada em 1.4, é necessário garantir um regime idêntico de detonação em toda a composição da emulsão 2 preparada nas etapas 1.1 a 1.5. Para esse efeito a iniciação da detonação, a partir de um detonador ou de outro sistema como com efeitos similares, tais como, descarga capacitiva, laser etc., e a estabilização da frente de detonação, devem ocorrer previamente numa outra emulsão A/O (emulsão base ou iniciadora), unicamente à base de nitrato de amónio e água, na fase interna, e óleo mineral e emulsionante, na fase externa, de maneira a não produzir qualquer sólido contaminante, mas apenas produtos de reacção gasosos, como CO2, H2O e N2.

Esta emulsão iniciadora (emulsão 1) tem a seguinte composição:

Nitrato de amónio (80-90%)
Água (10-15%)
Óleo Mineral (3-10%)

Emulsionante (0,5-1,5%)

e uma densidade entre 1,15 a 1,30 g/cm3, ajustada pela quantidade de sensibilizante.

Esta emulsão (1) é acoplada à emulsão que contém os percursores (emulsão 2), o que permite a esta última atingir um a velocidade estável e superior a 4000 m/s, através da regulação da densidade entre 0,7 e 1,4 g/cm3.

A quantidade de emulsão iniciadora (emulsão 1) deverá ser suficiente para assegurar a estabilidade da onda de detonação. O seu comprimento deverá ser igual a 5 vezes o diâmetro, por exemplo num cilindro de 30mm de diâmetro a emulsão iniciadora deverá ter um mínimo de 150 mm de comprimento.

Um regime idêntico (velocidade de detonação), em toda a composição da emulsão 2, está intimamente relacionado com a obtenção de uma forma reprodutível, de uma grande homogeneidade de propriedades finais do nanocerâmico final, como por exemplo, tipo de fases cristalinas, tamanhos de partículas primárias, tamanho de cristalites, morfologia das partículas.

1.6. Recolha e tratamento dos produtos da reacção

Os pós são arrastados pelos gases provenientes da reacção de detonação para uma câmara de expansão onde são colectados via húmida de modo a evitar a acumulação de poeiras no ar. De seguida, procede-se à sua crivagem via húmida, à secagem a uma temperatura sempre inferior a 70 °C e finalmente procede-se à sua desaglomeração e ensacamento. É retirada uma pequena amostra, cerca de 100g, e realizam-

se algumas análises químicas e físicas de forma a caracterizar o produto sintetizado.

2. Caracterização dos materiais cerâmicos de dimensão nanométrica

Os materiais cerâmicos de dimensão nanométrica, produzidos de acordo com a presente invenção, apresentam um conjunto de características relevantes, tais como:

2.1. Multiplicidade de estruturas cristalinas, como:

- Óxidos com combinações de vários elementos em diversas estruturas cristalinas binárias, como por exemplo, Al2O3, ZrO2, TiO2, ZnO, ternárias como por exemplo, ZnFe2O4, ou superiores, como por exemplo, LaSrCuO;

- Não óxidos, com estruturas cristalinas de ligação covalente/metálica, tipo nitreto, como por exemplo não limitativo, AlON, ALN, SiAlON;

- Compósitos, que resultam da combinação numa única partícula de dois ou mais materiais, por exemplo, alumina/zircónia, mantendo as estruturas cristalinas individuais de cada uma delas, a alumina e zircónia.

- Soluções sólidas, neste caso ao contrário do anterior, um dos componentes encontra-se "dissolvido", no outro de forma que apenas uma única estrutura cristalina contínua, diferente das iniciais, é detectável, como por exemplo o MgO-NiO e Al2O3 /Cr2O3.

2.2. Apresentam uma elevada homogeneidade química e de fases, cristalinas individualmente em cada partícula.

2.3. Dimensão das partículas primárias entre 15 e os 100 nm.

2.4. Distribuição homogénea das partículas primárias.

2.5. Grau de pureza químico superior a 99,99%.

2.6. Tamanho de cristalite inferior a 50 nm.

2.7. Áreas de superfície por unidade de massa, entre 5 e 500 m2/g, com possibilidade de serem ajustadas de acordo com a aplicação.

2.8. Densidade real da partícula superior a 98% da densidade teórica característica do composto.

Para a caracterização das propriedades acima enunciadas, são utilizados um conjunto de métodos físico/químicos:

Difracção de Raios-X

A difracção de raio-x permite identificar o material, se este está no estado amorfo ou cristalino, as suas fases cristalinas e o tamanho da cristalite. Através da realização da desconvolução dos picos sobrepostos, e após a elaboração das curvas de calibração de cada material, é possível quantificar a percentagem de cada composto num dado material. O valor da dimensão da cristalite é determinado através da equação de Scherrer e com os valores da largura a meia altura do pico mais intenso do difractograma de Raios-X. De salientar que este valor

deverá ser sempre confirmado com os valores obtidos pela microscopia electrónica de transmissão.

Microscopia Electrónica de Transmissão - TEM

A determinação do tamanho da cristalite, por microscopia electrónica de transmissão, implica a preparação de uma amostra de acordo com os seguintes passos:

a) Dispersão do material, num banho de ultra-sons, num solvente quimicamente compatível;

b) Introduzir uma grelha especial para TEM na solução anterior durante alguns segundos, de modo a reter uma quantidade de partículas suficientemente representativa da amostra;

c) Deixar secar muito bem o material, cerca de 12 horas, de modo a evitar perturbações durante a observação da amostra.

Na observação da amostra em modo normal pode avaliar-se a morfologia das partículas, a existência de agregados e o respectivo tamanho. No entanto, é de salientar que esta análise é apenas qualitativa. Para a determinação do valor do tamanho da cristalite é necessário utilizar o modo "Dark Field"; a imagem obtida terá um fundo negro e os cristais estão destacados em cor branca. Com a ajuda de software adequado é possível determinar, com muita exactidão, o valor do tamanho da cristalite.

Microscopia Electrónica de Varrimento - SEM

A preparação de uma amostra para observação no microscópio electrónico de varrimento envolve as seguintes etapas:

a) Colocar uma pequena quantidade de pó sobre uma fita de cola-carbono, que já está colocada num suporte adequado ao microscópio;

b) Revestir o pó com uma camada nanométrica de carbono ou de ouro de acordo com o produto a observar e com os objectivos.

A observação da amostra permite tirar conclusões acerca da morfologia das partículas, da textura, bem como do estado de aglomeração do pó.

A grande maioria dos SEM tem uma opção denominada por EDX (Análise Elementar), que assume uma grande importância na caracterização e avaliação da homogeneidade dos compósitos. O EDX faz uma difracção de Raios-X elementar, ou seja, determina unicamente elementos químicos na zona da amostra seleccionada, que pode ser uma parte de uma partícula, uma partícula ou um conjunto de partículas. Assim, é possível determinar a composição química de cada partícula e avaliar se esta composição é semelhante para todas as partículas, ou seja, permite avaliar o grau de homogeneidade da amostra observada. Com a combinação dos resultados obtidos pela técnica de EDX e Difracção de Raios-X é possível tirar conclusões seguras acerca dos compostos presentes no compósito e do seu grau de homogeneidade.

Distribuição do Tamanho de Partícula

A distribuição do tamanho de partícula é determinada num granulómetro a partir de uma suspensão preparada com os seguintes passos:

a) Dispersar uma pequena quantidade de pó num solvente quimicamente compatível e que permita um maior grau de desaglomeração da amostra;

b) Adicionar à suspensão anterior de 1 ml de um dispersante quimicamente compatível com a suspensão.

Através do gráfico obtido verifica-se qual o tipo de distribuição (monomodal, bimodal, etc.) do respectivo pó. De salientar, que se a dispersão da amostra não for correctamente realizada, pode correr-se o risco de avaliar o tamanho dos aglomerados em vez do tamanho das partículas.

Área de Superfície Específica - BET

A área de superfície específica é a área que cada partícula ou cada agregado ocupa por unidade de massa. Esta análise é muito importante na caracterização das nanopartículas porque permite relacionar, quando combinada com outras análises, o tamanho de partícula com o estado de agregação, e ainda, permite detectar a existência de porosidade interna nas partículas. Esta análise é muitas vezes usada para a determinação do tamanho de partícula, uma vez que a determinação do tamanho de partículas através do granulómetro requere suspensões estáveis durante a medição que são cada vez mais difíceis de obter à medida que o tamanho de partícula diminui.

Densidade Real da Partícula

A densidade real da partícula é determinada através de um picnómetro de hélio. O valor da densidade obtido quando comparado com o valor teórico permite quantificar a porosidade interna da amostra analisada.

Análise Química - Pureza

A quantificação da pureza/contaminantes de um dado material deverá ser sempre realizada por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry), dado que é uma técnica com limites de detecção muito baixos e com elevada precisão. As amostras devem estar numa fase aquosa, no caso da amostra ser um pó deverá proceder-se à sua

dissolução ou digestão por métodos químicos ou outros de acordo com o material a analisar. Esta análise permite quantificar com elevada exactidão os elementos químicos presente na amostra, não identifica os compostos, como tal deverá ser sempre realizada uma difracção de Raios-X como complemento.

De salientar, que para a caracterização de uma amostra, deve realizar-se vários tipos de análises e avaliar os resultados no seu conjunto para poder tirar conclusões mais correctas.

O tipo de aplicações destes materiais na área da nanotecnologia depende essencialmente das suas propriedades apresentadas no ponto anterior, nomeadamente:

Tipo de Estruturas

A possibilidade do processo de detonação de uma emulsão (A/O), descrito na presente invenção, ser flexível ao ponto de permitir obter materiais cerâmicos nanométricos com múltiplas estruturas cristalinas diferentes como, óxidos de estrutura binária, óxidos de combinações de múltiplos elementos em diversas estruturas cristalinas ternárias ou superiores, não óxidos com estruturas cristalinas de ligação covalente/metálica, tipo nitreto, compósitos, soluções sólidas, é extremamente importante, uma vez que permite abranger uma multiplicidade de aplicações da nanotecnologia, como por exemplo compósitos translúcidos para a área dental, supercondutividade, armazenagem de energia, nanofluidos magnéticos, dissipação de energia durante a computação, biomateriais de elevada resistência para próteses etc., onde este conjunto diferente de estruturas é requerido.

Homogeneidade de fases cristalinas

Quando se projecta um nanomaterial cerâmico, na forma de um compósito ou de uma solução sólida, procura-se que este ao combinar propriedades complementares de diversos materiais, apresente ao nível de cada uma das partículas individuais, uma combinação de propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas, magnéticas ou ópticas que um único produto, não poderia exibir. A homogeneidade de fases apresentada pelos nanomaterais da presente invenção, ao nível de cada partícula individual, por via das condições garantidas pelo processo de detonação da emulsão (A/O), (composição de partida misturada a nível molecular e condições de reacção), torna-os particularmente aptos para vastas aplicações onde a combinação de propriedades de vários materiais cerâmicos é requerida.

Um dos muitos exemplos em que esta homogeneidade é crítica é na preparação de filmes nanométricos para a indústria electrónica de semicondutores. Os nanocompósitos em pó, são sinterizados numa pastilha cerâmica, extremamente densa (pastilha alvo), que ao ser bombardeada por um feixe de electrões, vai depositando os átomos num determinado substrato. Se nos pós originais o compósito não estiver formado e misturado numa escala molecular, as características do filme obtido, não serão homogéneas.

Tamanho e distribuição das partículas primárias

A dimensão e distribuição das partículas nanométricas primárias, além de influenciar a área de superfície por unidade de volume, são responsáveis por uma série de propriedades dos nanomaterais, como:

a) Ópticas – Alteração da cor, transparência, quando o tamanho das partículas se torna inferior a alguns dos comprimentos de onda da luz, com aplicações em filmes transparentes de TiO2, por exemplo;

b) Físicas - Redução do ponto de fusão, que possibilita a sua utilização como auxiliares de sinterização, na indústria cerâmica, melhoria considerável da capacidade de transferir calor;

c) Magnéticas - Aumento da coersividade dos nanofluidos;

d) Mecânicas- Acabamentos de superfícies mais suaves.

Pureza Química

A questão da pureza nos materiais cerâmicos nanométricos, é particularmente importante nas áreas biomédicas, como a nanomedicina (novo ramo que está relacionado com a detecção e tratamento de doenças como o cancro), através da utilização de nanopartículas funcionalizadas para detectar determinados anticorpos e aderir ás células alvo doentes, onde através de radiação ou campos magnéticos estas podem ser selectivamente destruídas e igualmente nos biomaterais utilizados no fabrico de próteses.

Para além desta área, existe um conjunto de aplicações eléctricas, magnéticas e ópticas onde a existência de pequenos níveis de impurezas alteram por completo as propriedades expectáveis. Os nanomateriais aqui obtidos, ao terem a possibilidade de atingir um grau de pureza superior a 99,99% (através do controlo da pureza dos percursores de partida), torna-os aptos à utilização neste tipo de aplicações de elevada exigência.

Área de superfície por unidade de massa

Esta característica é sem dúvida uma das mais importantes do mundo dos nanomateriais e é responsável por muitas das novas propriedades. Quanto mais elevada a área de superfície, maior é a proporção de átomos á superfície, relativamente ao total de átomos da partícula, uma vez que a química dos sólidos ocorre nas superfícies, um aumento desta, significa um aumento da reactividade química e uma maior eficiência das reacções. A capacidade da presente invenção em obter estruturas cristalinas ou amorfas, regulando a velocidade de arrefecimento das partículas, permite-lhe variar as áreas de superfície entre 5-500 m2/g, torna estes nanomateriais particularmente aptos para aplicações onde o efeito catalítico seja determinante como por exemplo:

a) Síntese química - do metanol, do hidrogénio (oxidação fotocatalítica), conversão catalítica nos gases de escape dos automóveis, na refinação do petróleo etc.;

b) Cosmética - melhor eliminação de odores;

c) Ambiente - melhor capacidade de absorção de elementos químicos tóxicos do ar e da água, melhores propriedades como biocida.

d) Células fotovoltaicas - melhoria da eficiência de conversão luz/energia eléctrica.

e) Superfícies - efeito auto limpante de eliminação da matéria orgânica.

Densidade real da partícula

A relação entre a densidade experimental e a densidade teórica, indica o grau de porosidade interna da partícula. Esta propriedade é particularmente importante nas aplicações que requerem o fabrico de peças cerâmicas densas, a partir de nanopós, uma vez que a porosidade interna não é passível de ser eliminada durante a etapa de sinterização.

Descrição Detalhada da Invenção

1. Processo de obtenção dos materiais nanométricos

O processo de obtenção dos materiais nanométricos inicia-se com a selecção dos reagentes da mistura (emulsão, percursores, tensioactivos, etc.) em função do composto cerâmico pretendido. Seguidamente procede-se ao acerto da composição final através do cálculo da temperatura da reacção de detonação.

1.1. Determinação da temperatura de detonação da emulsão

O cálculo da temperatura de detonação no ponto C,J é aferida a partir da composição e densidade inicial da emulsão através de programas de cálculo que utilizam a equação de estado e métodos numéricos.

1.2. Preparação da emulsão iniciadora (1)

A preparação da emulsão 1 inicia-se com a dissolução do NH4NO3 em água desmineralizada num tanque agitado e aquecido, originado uma solução de nitrato de amónio – fase interna. De seguida realiza-se a emulsificação da fase interna com o óleo (fase externa) num emulsificador adequado à gama de viscosidades e obtém-se assim uma matriz emulsionda. Finalmente adiciona-se, num tanque com velocidade de agitação relativamente baixa, cerca de 0,5%

de microesferas plástico de modo a tornar a emulsão sensível à iniciação por detonador ou outro tipo de iniciação.

1.3. Preparação da emulsão 2 (emulsão com os diferentes percursores)

Esta emulsão é composta por uma fase interna aquosa e uma fase externa insolúvel. A fase externa da emulsão deve estar normalmente compreendida entre os 2 e os 20% da composição total.

1.3.1. Para a preparação da fase interna dissolve-se os percursores em água, de acordo com a composição previamente seleccionada. Posteriormente a solução é aquecida a uma temperatura (35-105 °C) superior ao ponto de cristalização dos diferentes reagentes.
A quantidade de água da solução deve estar compreendida entre os 5-60 % da composição total.

1.3.2. A preparação da fase externa da emulsão realiza-se através da mistura dos hidrocarbonetos ou materiais orgânicos que a compõem com um tensioactivo adequado aos valores de pH da mistura. A mistura é aquecida a uma temperatura entre 35-85 °C.
O tensioactivo deverá corresponder a 1 a 2% em peso da emulsão obtida.

1.3.3. A emulsificação de ambas as fases numa matriz emulsionada realiza-se num emulsificador adequado à gama de viscosidades e obtém-se assim uma matriz emulsionada. Posteriormente efectua-se uma refinação a cerca de 60-150

psi, através da passagem da emulsão por misturadores estáticos estrangulados.

1.3.4. Em seguida promove-se a adição de um sensibilizante orgânico (0,2 a 2%), como poliestireno expandido ou esferas plásticas sem contaminantes.

1.3.5. Por fim, pode-se adicionar compostos metálicos ou ligas metálicas no estado sólido, que são misturados externamente, mas de uma forma homogénea, com a emulsão preparada de acordo com os pontos 1.3 a 1.3.4.

1.4. Condições de detonação.
Para a detonação da emulsão A/O coloca-se a emulsão (2) num cartucho de geometria cilíndrica de 35 mm, antecedida da emulsão iniciadora (1). Em seguida inicia-se a detonação através de um detonador eléctrico introduzido na emulsão 1.

1.5. Recolha do material
Os pós são arrastados pelos gases provenientes da reacção de detonação para uma câmara de expansão onde são colectados via húmida de modo a evitar a acumulação de poeiras no ar. De seguida, procede-se à sua crivagem via húmida, à secagem a uma temperatura sempre inferior a 70 °C e finalmente procede-se à sua desaglomeração e ensacamento.

Exemplos

Em todos os exemplos aqui apresentados, existe uma primeira emulsão, denominada por emulsão 1 ou emulsão iniciadora, que tem como função a estabilização da reacção de detonação, e antecede a emulsão 2, que contem a composição com os diferentes percursores. Em todos os ensaios realizados, colocou-se 50g da emulsão 1 em cada cartucho

que foram posteriormente completados com cerca de 200g da emulsão 2.

Preparação da emulsão 1 ou emulsão iniciadora:
Óleo (óleo mineral (80%) + emulsionante (20%)): 4,975%
NH4NO3: 84,575%
H2O: 9,95%
Sensibilizante plástico: 0,5%

A preparação da emulsão 1 inicia-se com a dissolução do NH4NO3 em água desmineralizada num tanque agitado e aquecido, originado uma solução de nitrato de amónio – fase interna. De seguida realiza-se a emulsificação da fase interna com o óleo (fase externa) num emulsificador adequado à gama de viscosidades e obtém-se assim uma matriz emulsionada. Finalmente adiciona-se, num tanque com velocidade de agitação relativamente baixa, cerca de 0,5% de microesferas plástico de modo a tornar a emulsão sensível à iniciação por detonador ou outro tipo de iniciação.

Exemplo 1: Obtenção de magnetite (Fe3O4), espinela de estrutura inversa

1.Preparou-se 200g de uma emulsão (2) da seguinte forma e com os seguintes componentes/ quantidades:

- Óleo (óleo mineral (80%) + emulsionante (20%)): 4,5%;
- NH4NO3: 47,5%;
- Fe(NO3)3.6H2O: 47,5%
- Sensibilizante plástico: 0,5%;

Preparação da Emulsão 2:

Aquecer o nitrato de ferro a uma temperatura ligeiramente acima do ponto de cristalização até estar completamente

solubilizado. Adicionar o nitrato de amónio e agitar de forma a obter uma solução completamente clarificada (solução sem cristais). Misturar num copo com agitação o óleo mineral com o emulsionante, obtendo-se assim uma composição denominada por óleo – fase externa.

Emulsionar num emulsificador, adequado à gama de viscosidade, o óleo com a solução de nitratos de modo a obter uma emulsão estável. Finalmente, é adicionado, num tanque com agitação, cerca de 0,5% de microesferas de plástico à emulsão obtida.

2. As características desta emulsão (2) no ponto (C,J) são as seguintes:

- Velocidade de detonação da emulsão: 5440 m/s
- Pressão da detonação (Ponto CJ): 87,3 Kbar
- Temperatura da detonação (Ponto CJ): 1406 °C

3. Colocou-se a emulsão 2 num cartucho de geometria cilíndrica de 35 mm, antecedida da emulsão iniciadora (1), que foi iniciada através de um detonador eléctrico.

4. Como se pode constatar pelas características da detonação apresentadas no ponto 2, a temperatura da reacção é relativamente baixa, o que leva à obtenção de partículas primárias muito pequenas, da ordem dos 25 nm e, uma vez que existe um arrefecimento muito rápido, leva à solidificação das partículas muito rapidamente impedindo assim o seu crescimento. Na tabela 1 encontram-se resumidas as principais características da magnetite obtida.

Exemplo 2: Obtenção de Nitreto de Alumínio (AlN),

1.Preparou-se 200g de uma emulsão (2) da seguinte forma e com os seguintes componentes/quantidades:

- Óleo (óleo mineral (80%) + emulsionante (20%)): 3,5%;
- Hidrazina: 70%;
- Água: 6,0%
- Alumínio granulado (> 100 microns e <600 microns): 20%
- Sensibilizante plástico: 0,5%;

Preparação da Emulsão 2:

Diluir a hidrazina na água de forma a obter uma solução homogénea. Misturar num copo com agitação o óleo mineral com o emulsionante. Emulsionar num emulsificador, adequado à gama de viscosidade, o óleo com a solução de hidrazina de modo a obter uma emulsão estável. De seguida, é adicionado, num tanque com agitação, cerca de 0,5% de microesferas de plástico à emulsão obtida e finalmente mistura-se o alumínio granulado com uma agitação muito lenta de modo a evitar a fricção do metal.

2. As características desta emulsão (2) no ponto (C,J) são as seguintes:

- Velocidade de detonação da emulsão: 8108 m/s
- Pressão da detonação (Ponto CJ): 163,6 Kbar
- Temperatura da detonação (Ponto CJ): 1924 °C

3. Colocou-se a emulsão 2 num cartucho de geometria cilíndrica de 35 mm, antecedida da emulsão iniciadora (1), que foi iniciada através de um detonador eléctrico.

4. Verifica-se pelos ingredientes apresentados no ponto 1, que a água é o único que tem oxigénio, mas como na composição global está apenas presente em 6%, existem

condições para a formação natural do nitreto de alumínio em vez do óxido de alumínio. Tanto o tamanho da cristalite como o tamanho da partícula primária têm valores muitos baixos, de algumas dezenas de nanómetros, uma vez que o arrefecimento das partículas é muito rápido diminuindo acentuadamente a possibilidade de haver crescimento das mesmas e travando o crescimento das cristalites. A elevada pressão no ponto C,J explica a rápida solidificação das partículas primárias impedindo a formação de colos entres elas durante o período de colisão. Na tabela 1 encontram-se resumidas as principais características do nitreto de alumínio obtido de acordo com a descrição anterior.

Exemplo3: Obtenção a espinela de aluminato de magnésio (MgAl2O4)

1.Preparou-se 200g de uma emulsão (2) da seguinte forma e com os seguintes componentes/ quantidades:

- Óleo (óleo mineral (80%) + emulsionante (20%)): 4,9%;
- Nitrato de alumínio: 46,6%;
- Nitrato de amónio (NH_4NO_3): 46,6%
- Magnésio granulado (> 100 microns e <600 microns): 1,5%
- Sensibilizante plástico: 0,4%;

Preparação da Emulsão 2:

Aquecer o nitrato de alumínio a uma temperatura ligeiramente acima do ponto de fusão até estar completamente solubilizado. Adicionar o nitrato de amónio e agitar de forma a obter uma solução completamente clarificada. Misturar num copo com agitação o óleo mineral com o emulsionante, obtendo-se assim uma composição denominada por óleo – fase externa.

Emulsionar num emulsificador, adequado à gama de viscosidade, o óleo com a solução de nitratos de modo a obter uma emulsão estável. De seguida é adicionado, num tanque com agitação lenta, cerca de 0,5% de microesferas de plástico à emulsão obtida e finalmente mistura-se o magnésio granulado com uma agitação também muito lenta de modo a evitar a fricção do metal.

2. As características desta emulsão (2) no ponto (C,J) são as seguintes:

- Velocidade de detonação da emulsão: 5514 m/s
- Pressão da detonação (Ponto CJ): 97,8 Kbar
- Temperatura da detonação (Ponto CJ): 1321 °C

3. Colocou-se a emulsão 2 num cartucho de geometria cilíndrica de 35 mm, antecedida da emulsão iniciadora (1), que foi iniciada através de um detonador eléctrico.

4. Como se pode avaliar pela difracção de Raios-X realizada à amostra recolhida, a fase cristalina maioritária é a espinela de aluminato de magnésio. A amostra é cristalina e apresenta um tamanho de cristalite à volta dos 18 nanómetros.

O tamanho da partícula primária médio, observada em SEM, é cerca de 50nm. O arrefecimento muito rápido e o facto da temperatura da reacção ser inferior a 2000 °C explicam o tamanho das partículas primárias e da cristalite, não há temperatura suficientemente favorável ao crescimento das cristalites e a rápida solidificação impede que as partículas colem durante as colisões e consequentemente impede a formação de partículas de maior dimensão.

Como foi referido anteriormente, a fase cristalina maioritária é o aluminato de magnésio, este resultado é explicado pela elevada homogeneidade da mistura dos percursores na emulsão proporcionando assim uma melhor combinação e formação da fase cristalina mais estável durante o processo de detonação.

Na tabela 1 encontram-se resumidas as principais características da espinela de aluminato de magnésio obtido de acordo com a descrição anterior.

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

Material	Tamanho Partícula (nm)	BET (m2/g)	Dimensão da Cristalite (nm)	Pureza (%)	Fase Cristalina (%)	Densidade Real (g/cm3)
Fe3O4	25	50	10	99,98	> 91	5,10
AlN	50	40	18	99,92	> 95	3,29
MgAl2O4	42	40	15	99,95	> 99	3,58

Lisboa, 27 de Maio de 2008

REVINDICAÇÕES

1- Processo de síntese de materiais cerâmicos de dimensão nanométrica **caracterizado** por se realizar a partir da detonação de duas emulsões de água em óleo (A/O), uma primeira e uma segunda que contém um conjunto de precursores de materiais cerâmicos e apresenta um regime de detonação a temperaturas inferiores a 2000 °C, aferidas a partir da composição e densidade da emulsão, através da equação de estado e métodos numéricos.

2- Processo de síntese de materiais cerâmicos, de acordo com a revindicação 1, **caracterizado** pelos precursores da segunda emulsão compreenderem oxidantes solúveis na fase aquosa interna, combustíveis solúveis na fase aquosa interna, combustíveis miscíveis na fase externa e ainda precursores sólidos como metais e ligas metálicas.

3- Processo de síntese de materiais cerâmicos, de acordo com a revindicação 1, **caracterizado** pela definição da composição da segunda emulsão compreender as seguintes etapas:

a) Definição da estequiometria dos precursores da mistura;
b) Ajuste da temperatura de detonação;

4- Processo de síntese de materiais cerâmicos, de acordo com a revindicação 1, **caracterizado** por o pH da segunda emulsão (A/O) ser ácido e inferior a 5.

5- Processo de síntese de materiais cerâmicos, de acordo com a revindicação 1, **caracterizado** pela primeira emulsão apresentar a seguinte composição:

a) Nitrato de Amónio: 70 a 90%;
b) Água: 5 a 20%;
c) Óleo: 3 a 10%;
d) Emulsionante: 0,5 a 2,5%;
e) Sensibilizante orgânico: 0,2 a 1%

6- Processo de síntese de materiais cerâmicos, de acordo com a revindicação 1, **caracterizado** pelas emulsões (1ª) e (2ª) poderem apresentar diversas configurações, entre as quais, não limitativamente, esférica, cilíndrica, faces planas e anelar.

7- Processo de síntese de materiais cerâmicos de acordo com a revindicação 1, **caracterizado** pela detonação se iniciar na primeira emulsão.

8- Materiais cerâmicos, do tipo:
a) óxidos de estrutura binária, ternária ou superior,
ou
b) não óxidos, como por exemplo nitretos, carbonetos, hidretos,
ou
c) compósitos,
ou
d) soluções sólidas,
caracterizados por serem obtidos de acordo com o processo descrito nas revindicações 1 a 7.

9- Materiais cerâmicos, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizados** por apresentarem:
a) Distribuição homogénea das partículas primárias entre os 15 e 100 nm;

b) Homogeneidade de fases cristalinas, em cada partícula individual, superior a 90%;
c) Tamanho de cristalite inferior a 50 nm;
d) Densidade real superior a 98% da densidade teórica;
e) Área de superfície por unidade de massa entre 5 e 500m2/g.

10- Materiais cerâmicos, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizados** por apresentarem um grau de pureza superior a 99,99%;

11- Utilização dos materiais cerâmicos descritos nas revindicações 8 a 10, **caracterizada** por destinar-se:
a) a aplicações em sistemas catalíticos, na área dos biomateriais e da nanomedicina,
b) à produção de filmes nanométricos, como auxiliares de sinterização na indústria cerâmica ou
c) à combinação com materiais estruturais como cimento, polímeros, borracha para alteração de propriedades mecânicas, eléctricas, magnéticas, ópticas e de superfície.

12- Segunda emulsão de água em óleo (A/O) **caracterizada** por compreender precursores oxidantes solúveis na fase aquosa interna, combustíveis solúveis na fase aquosa interna, combustíveis miscíveis na fase externa e ainda precursores sólidos como metais e ligas metálicas, a sua fase interna ter um pH inferior a 3, a densidade estar compreendida entre 0,7 e 1,7 g/cm3, apresentar um regime de detonação com uma velocidade de reacção superior a 4000 m/s, para uma temperatura de detonação inferior a 2000 °C.

Lisboa, 09 de Julho de 2009