

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

(21) **PI0815393-0 A2**



(22) Data de Depósito: 08/04/2008
(43) Data da Publicação: 07/12/2010
(RPI 2083)

(51) *Int.Cl.:*
B82B 1/00
B82B 3/00

(54) Título: **APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS**

(73) Titular(es): Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Universidade Federal de São Carlos

(72) Inventor(es): Dawy Keyson de Araújo Almeida, Diogo Paschoalini Volanti, Elson Longo da Silva, José Arana Varela

(57) Resumo: APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS. A presente invenção refere-se a um aparato hidrotermal, assistido por microondas, para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados. O dito aparato é constituído por, no mínimo, um recipiente (1) para a reação, transparente às microondas e hermeticamente fechado por uma tampa metálica (3). O recipiente é inserido na cavidade de um forno elétrico de microondas doméstico (11) através de uma furação na parte superior de sua carcaça. O controle da temperatura da reação é feito por um conjunto de termopar (6), multiplicador de tensão (13) e controlador de temperatura (14), os quais determinam a quantidade de radiação emitida pela magnetron (12) do microondas. Um manômetro (10) permite a leitura e controle da pressão atingida dentro do recipiente de reação e uma válvula de segurança que possibilita o esvaziamento do sistema caso a pressão alcance valores muito elevados em relação ao experimento programado.



PI0815393-0

“APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS”

A presente invenção refere-se a um aparato hidrotermal, assistido por microondas, para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados, simples ou complexos. O dito aparato é constituído no mínimo por um recipiente constituído de material transparente às microondas, hermeticamente fechado, dentro do qual ocorre a reação hidrotérmica. A parte inferior deste recipiente é acoplada a uma furação confeccionada na parte superior da carcaça de um forno elétrico doméstico de microondas. A temperatura e pressão no interior do recipiente são lidas e controladas por um conjunto de dispositivos composto por, no mínimo, manômetro, termopar, controlador de temperatura e um multiplicador de tensão, sendo que estes três últimos elementos controlam a quantidade de radiação emitida pela magnetron do forno de microondas. Pós cerâmicos nanométricos de óxidos de cobre, zinco e níquel, bem como de titanato de bário, foram sintetizados utilizando-se o dito aparato.

A busca de novos nanomateriais vem crescendo nos últimos anos. Tendo em vista esta procura, torna-se necessária a criação de novas estratégias para obtenção dos mesmos. Neste contexto, a tecnologia de microondas vem atraindo um grande interesse por parte das indústrias e de instituições de pesquisa. Essa tecnologia pode ser considerada como uma alternativa para a redução dos custos de energia e do processamento necessários à obtenção de materiais inorgânicos nanoestruturados, as reações de síntese ocorrem em menor tempo. Nesse sentido, este invento surge como alternativa para atender demandas de empresas e instituições de pesquisas, quais sejam o desenvolvimento de materiais nanoestruturados obtidos a partir de um equipamento barato e de simples manuseio, que utiliza um reator hidrotermal acoplado a um forno de microondas doméstico e que opera a

baixa pressão, de no máximo 10 atm.

Uma reação hidrotérmica ocorre quando água a elevadas pressão e temperatura e uma matéria-prima de interesse são misturadas em um recipiente adequado. Desta reação, que pode ser de síntese ou decomposição, resulta um material cristalino, de natureza diferente da matéria-prima que lhe deu origem.

Dispositivos hidrotermais, como o apresentado em US4559208, são utilizados para a obtenção de partículas cristalinas. Neste, monocristais de berlinita são crescidos a partir de cristais-semente, os quais são mantidos a elevada temperatura em um vaso, o qual é conectado a outro vaso, mantido em menor temperatura, e que contém um precursor de berlinita misturado a ácido fosfórico concentrado.

No documento US5843386, é apresentado um dispositivo para síntese ou decomposição de material, através de sua passagem contínua por um reator multi-estágios, sendo que ambas pressão e temperatura são controladas.

Partículas nanométricas de goetita [$\text{FeO}(\text{OH})$] e hematita (Fe_2O_3) foram obtidas pelo método hidrotermal em WO9401361, utilizando um processo com fluxo contínuo.

Por outro lado, é sabido que é possível a obtenção de nanopartículas a partir de uma reação conduzida em forno de microondas, como apresentado em PI0600360-5, onde é relatada a formação de nanopartículas cristalinas de alumina gama. O método e aparato descritos neste documento utilizam-se do processamento via precursores poliméricos, e não via reação hidrotérmica.

No entanto, até o momento, não foi apresentada uma solução para a obtenção de nanopartículas cristalinas a partir de uma reação hidrotermal que utilize microondas, particularmente de um forno

de microondas doméstico. E este é o objeto desta invenção.

Este sistema hidrotérmico de microondas é promissor, devido ao baixo custo de sua construção, o qual é de cerca de 10 % do custo de um equipamento hidrotermal industrial. A técnica hidrotermal assistida por forno de microondas doméstico é, portanto, interessante não somente devido ao tempo de processamento e temperatura reduzidos, mas também pela possibilidade de obtenção de materiais com propriedades controladas.

A maioria dos relatos existentes, que tratam da obtenção de nanoestruturas, é de síntese na fase de vapor ou de síntese no estado sólido. As sínteses na fase de vapor normalmente requerem condições reacionais severas e, por sua vez, as sínteses em fase sólida comumente não asseguram a totalidade de reação do sistema, o que pode resultar em impurezas nos produtos ou baixa cristalinidade, além de considerável dispêndio de energia e tempo.

Uma proposta de superação destas dificuldades seria por intermédio de rotas sintéticas que ocorrem em solução. Portanto, sínteses que envolvem processos hidrotermais podem usufruir de condições de síntese amenas com excelente controle estequiométrico e da pureza dos produtos obtidos.

Assim, a literatura científica há mais de uma década tem apontado as vantagens da síntese de pós de cerâmicas avançadas via reações hidrotermais.

Komarneni *et al.* (Mat. Res. Bull., v. 27, n. 12, p. 1393-251405, 1992) foram os pioneiros no estudo do efeito de diversos parâmetros como a concentração das espécies químicas, tempo e temperatura de cristalização em reações hidrotermais na presença de microondas e obtiveram óxidos, tais como TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , KNbO_3 , BaTiO_3 .

Ainda, a literatura apresenta ainda outros trabalhos nos quais nanoestruturas de materiais diversos são obtidos por meio de reações envolvendo microondas. Tais materiais podem apresentar potencialidade para diversas aplicações, como fotoluminescência, propriedades elétricas e catalíticas.

Dentre as vantagens relacionadas ao processo da síntese hidrotermal assistida por microondas encontram-se: (a) cinética de reação é fortemente afetada com um pequeno aumento na temperatura; (b) novos produtos meta-estáveis podem ser formados; (c) monocristais são geralmente obtidos; (d) produtos de alta pureza podem ser obtidos a partir de precursores impuros; (e) na maioria dos casos, nenhum precipitante é requerido e assim a reação é menos onerosa; e (f) a poluição é minimizada devido às condições de fechamento hermético da reação, podendo os reagentes ser reciclados.

15 Geralmente, nanomateriais como óxidos de cobre e zinco são obtidos por síntese hidrotermal convencional em temperaturas brandas, da ordem de 120 a 200 °C, com tempos que variam entre 12 a 72 horas.

Neste tipo de sistema o solvente é aquecido indiretamente, ou seja, por transmissão de calor: aquece-se o reator que, por conseguinte, aquece a solução, existindo um gradiente de temperatura.

Já no sistema hidrotérmico irradiado por microondas, o aquecimento da solução e processamento dos mesmos óxidos é direto e homogêneo. Com a associação do processo hidrotermal com a irradiação de microondas, o gradiente térmico quase não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea, um crescimento de partícula uniforme e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas. Assim, a síntese hidrotermal assistida por microondas

proporciona rápido tratamento térmico que envolve mecanismo de polarização iônica e dipolar, e o efeito não-térmico resultante da variação do campo eletromagnético, que oscila na frequência de 2,45 GHz.

Estes feitos não-térmicos podem resultar num aumento da taxa de difusão, redução na energia de ativação pela polarização, por altas temperaturas localizadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica dos nanomateriais.

Ainda, a utilização de energia de microondas no sistema hidrotermal favorece a redução de tensionamento térmico na amostra, o que pode levar a redução na fragmentação e a densidades maiores, comparadas com as amostras obtidas por convecção de aquecimento convencional.

Ante ao exposto, pode-se constatar que o método hidrotermal é bastante versátil, embora uma ressalva ao seu desempenho esteja no fato dele possuir baixa velocidade de cristalização quando suas reações ocorrem a temperaturas muito amenas. Neste sentido, para aumentar a cinética de cristalização, pode-se combinar energia de microondas ao processo hidrotermal.

O aparato objeto da presente invenção é constituído, no mínimo, pelos seguintes elementos:

- um recipiente hermético dentro do qual ocorre a reação hidrotérmica, constituído de material transparente a microondas, preferencialmente um fluoropolímero, particularmente politetrafluoretileno;
- 25 - uma tampa para o referido recipiente, constituída de material metálico, preferencialmente aço inoxidável;
- um elemento para medição da temperatura, dito termopar, no interior do recipiente de reação;
- um manômetro acoplado ao referido recipiente, para

determinação da pressão atingida dentro do recipiente;

- uma válvula de segurança, para esvaziar o sistema quando a pressão for superior a um valor determinado;

- um forno elétrico de microondas doméstico;

5 - uma magnetron;

- um controlador de temperatura; e

- um multiplicador de tensão.

A presente invenção é mais bem explicada pelas Figuras anexadas, que são dadas como exemplos não limitativos.

10 A Figura 1 é um desenho esquemático do aparato desenvolvido para a obtenção das partículas de cerâmicas nanoestruturadas.

A Figura 2 é uma micrografia obtida via microscopia eletrônica de varredura de partícula de CuO obtida por reação 15hidrotermal assistida por forno de microondas.

A Figura 3 é um gráfico com a distribuição dos tamanhos de partículas de CuO obtidas com o processamento via reação hidrotermal.

A Figura 4 é uma micrografia obtida via microscopia 20eletrônica de varredura de partícula de ZnO obtida por reação hidrotermal assistida por forno de microondas.

A Figura 5 é uma micrografia obtida via microscopia eletrônica de varredura de partícula de $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ obtida por reação hidrotermal assistida por forno de microondas.

25 A Figura 6 é uma micrografia obtida via microscopia eletrônica de transmissão de partícula de BaTiO_3 obtida por reação hidrotermal assistida por forno de microondas.

O desenho esquemático da Figura 1 esboça as partes essenciais e a forma construtiva funcional do aparato hidrotermal

assistido por microondas doméstico. O recipiente no qual a reação hidrotérmica ocorre é composto por um vaso exterior (1) dentro do qual é inserido outro vaso (2), de menor diâmetro, sendo que ambos são constituídos por um material transparente a microondas, como um 5 fluoropolímero, particularmente politetrafluoretileno.

O conjunto do recipiente é então hermeticamente fechado por uma tampa metálica, preferencialmente de aço inoxidável (3), a qual é fixada ao recipiente por parafusos (4). Vedação adicional é conferida pelo posicionamento de uma junta de silicone entre a tampa metálica e o 10 recipiente polimérico (5).

A tampa metálica (3) recebe ainda furações diversas, para o acoplamento de um termopar (6) e de uma conexão metálica, preferencialmente em aço inoxidável e no formato "T" (8). O termopar (6) é inserido no interior do recipiente polimérico (1), sendo protegido por um 15 tubo metálico, preferencialmente em aço inoxidável, denominado poço do termopar (7). Ao orifício perpendicular da conexão (9) é acoplada uma válvula de segurança metálica, confeccionada preferencialmente em aço inoxidável, enquanto que à extremidade oposta da conexão é acoplado um manômetro (10), para leitura e controle da pressão atingida dentro do 20 recipiente de reação.

Na carcaça do forno microondas são efetuadas furações de modo a acomodar e fixar em sua cavidade (11) o recipiente polimérico (1), de modo que a tampa metálica (3) fique externa à cavidade do forno (11).

25 O funcionamento do equipamento, considerando que a mistura ou solução reacional está contida no interior do recipiente polimérico, dar-se-á da seguinte forma: a radiação gerada e emitida pela magnetron (12) atravessa o recipiente de fluoropolímero (1 e 2), que é invisível às microondas, aquecendo o solvente contido em seu interior

até a ebulição. Como o sistema é hermético, a pressão do sistema aumenta e a reação hidrotérmica acontece sob pressão e temperatura controlados. A quantidade de radiação emitida pela magnetron (12), é, por sua vez, controlada pelo multiplicador de tensão (13) e pela curva de aquecimento programada no controlador de temperatura (14), à justa semelhança de um forno elétrico, sendo que neste o controlador envia corrente elétrica para uma resistência elétrica, enquanto que no forno de microondas envia corrente para a magnetron.

Como pode ser observado na Figura 1, co-existem peças metálicas no interior da cavidade do forno de microondas, a exemplo dos parafusos de aço (4) e do poço do termopar (7). Isto poderia causar algum estranhamento já que, é sabido usualmente “que não se deve inserir objetos metálicos na cavidade de um forno de microondas em funcionamento”. Entretanto, é suficiente que as peças metálicas sejam aterradas eletricamente à massa metálica da cavidade (16). Quando isto é feito, as peças metálicas passam a fazer parte da própria cavidade, cessando qualquer centelhamento que ocorreria se estas peças não estivessem eletricamente aterradas.

A funcionalidade do aparato é adicionalmente explicada pelos exemplos que se seguem, os quais não a limitam de maneira alguma.

Foram produzidos pós de óxidos de cobre, zinco e níquel e de titanato de bário utilizando-se o aparato desenvolvido. A síntese de óxido de cobre foi motivada por: (i) conhecimento prévio de condições de processamento e resultados obtidos anteriormente; e (ii) elevado interesse industrial no material, que é utilizado como anticorrosivo, bactericida e catalisador.

Uma dispersão de carbonato de cobre (99,9% de pureza) em água foi preparada. Para esta dispersão, 0,5 mmol do sal de cobre foi

pesado e dissolvido em 100 ml de água deionizada mantida sob agitação para otimização da dispersão. Em seguida, 100 mg de polietileno glicol (PEG) de peso fórmula 400 u.m.a., 99,9% de pureza, foram adicionados à dispersão azulada de partículas em agitação, com a completa dissolução do PEG. Uma alíquota de 1 ml de solução padronizada de NaOH 1 mol.l⁻¹ foi então adicionada, aumentando a intensidade do azul da solução em virtude da formação de Hidróxido de Cobre (II), de azul mais intenso do que o cobre simplesmente hidratado. A solução resultante foi transferida para o interior do recipiente polimérico do aparato para reação hidrotermal assistido por microondas.

Neste procedimento exemplificativo, o processamento hidrotermal assistido por microondas teve a duração de 60 min e foi conduzido a uma temperatura de 120 °C, sendo que foram obtidas partículas cristalinas de CuO com diâmetro médio de 0,7 a 1,9 µm, como demonstrada na Figura 2. Estas condições de processamento são significativamente mais interessantes que as necessárias para a obtenção de partículas cristalinas, conforme depreende-se dos resultados mostrados na Tabela 1, que é um comparativo com processamentos hidrotermais convencionais pertencentes ao estado da técnica e o processamento hidrotermal assistido por microondas.

Tabela 1.

Processamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Diâmetro de partícula (µm)
Convencional ¹	100	24	4 – 8
Convencional ²	110	12	10 – 20
Microondas	120	1	0,7 – 1,9

¹ B. Liu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8124.

² J. Xu *et al.* *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17157.

O pó de óxido de cobre obtido com a reação hidrotermal

conduzida com microondas apresentou a distribuição de tamanhos de partículas conforme demonstrado no gráfico da Figura 3.

Em outro processamento exemplificativo, partículas de óxido de zinco (ZnO), que tem aplicações em dispositivos eletroluminescentes, fotovoltaicos, catodoluminescentes etc., foram obtidas a partir de reação hidrotérmica assistida por microondas, conforme demonstrado na Figura 4. As condições do processamento e sua comparação com resultados existentes no estado da técnica são apresentados na Tabela 2.

10

Tabela 2.

Processamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Convencional ³	60	20
Convencional ⁴	200	24
Microondas	120	2

³ H. Zhang *et al.* *Nanotechnology* 15 (2004) p. 622.

⁴ J. Liu *et al.* *Mater. Sc. Eng. B* 127 (2006) p. 85.

Ainda, em outro processamento exemplificativo, o aparato foi utilizado para obtenção de pó precursor $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ para óxido de níquel, conforme demonstrado na Figura 5. Este (NiO) tem sido muito utilizado em capacitores eletroquímicos, catálises e em dispositivos, como células eletroquímicas, eletrodos de células combustíveis e sensores de gás. As condições do processamento e sua comparação com resultados existentes no estado da técnica, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3.

Processamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Convencional ⁵	100	24
Microondas	100	3

⁵ X. M. Liu *et al.* *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) p. 620.

Outro material que pode, exemplificativamente, ser obtido com a utilização do aparato objeto desta invenção é titanato de bário

(BaTiO₃), amplamente usado na indústria de cerâmica eletrônica devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas, piezelétricas, termoelétricas e fotoluminescentes, favorecidas pela formação da fase tetragonal. As condições do processamento são apresentados na Tabela 54; partículas obtidas são demonstradas na Figura 6. No estado da técnica, apenas obtém-se titanato de bário na forma tetragonal quando a reação hidrotérmica é conduzida em temperaturas superiores a 200 °C.

Tabela 4.

Processamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Microondas	140	4

A presente invenção apresenta um aparato capaz de conduzir reações hidrotérmicas assistidas por um forno de microondas doméstico. Embora a invenção tenha sido ilustrada com exemplos nos quais os pós nanoestruturados são específicos, tais exemplos destinam-se a ser típicos do método de operação do aparato, não limitando de maneira alguma o escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. "APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS" caracterizado por ser empregado na obtenção de partículas de óxidos metálicos, simples ou complexos, através de reação hidrotérmica assistida por forno de microondas doméstico.

2. "APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS" caracterizado por ser constituído, no mínimo, pelos seguintes elementos:

- 10
- um recipiente, dentro do qual ocorre a reação hidrotérmica;
 - uma tampa para o referido recipiente;
 - um manômetro;
 - um elemento para medição da temperatura no interior do
- 15 recipiente de reação;
- uma válvula de segurança;
 - um forno elétrico de microondas doméstico;
 - um controlador de temperatura; e
 - um multiplicador de tensão.

20

3. "APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS" de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do recipiente para reação ser constituído por um vaso exterior, dentro do qual é inserido outro vaso de menor diâmetro, sendo que ambos são constituídos de

25 material transparente a microondas, preferencialmente um fluoropolímero, particularmente politetrafluoretileno.

4. "APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS" de acordo com as reivindicações 2 e 3, caracterizado pelo fato da tampa do

recipiente polimérico ser constituída de material metálico, preferencialmente de aço inoxidável.

5. “APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS” de acordo com as reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato do manômetro ser acoplado à tampa do recipiente polimérico para controle e leitura da pressão atingida dentro do recipiente.

6. “APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS” de acordo com as reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo fato do forno elétrico de microondas doméstico receber furações que permitam que o recipiente polimérico seja inserido e devidamente fixado em sua carcaça, de modo que a tampa metálica do vaso de fluoropolímero permaneça externa à cavidade do forno.

15 7. “APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS” de acordo com as reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato do elemento para medição da temperatura no interior do recipiente de reação ser preferencialmente do tipo termopar, o qual é inserido no interior do
20 recipiente polimérico, para leitura e controle da temperatura de reação.

8. “APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS” de acordo com as reivindicações 2 a 7, caracterizado pelo fato do controlador de temperatura e do multiplicador de tensão serem
25 elementos acoplados à magnetron do forno elétrico de microondas doméstico, de modo a controlar a quantidade de radiação emitida por aquela.

9. “APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS” de

acordo com as reivindicações 2 a 8, caracterizado pelo fato de uma válvula de segurança confeccionada em aço inox, que possibilita o esvaziamento do sistema caso a pressão alcance valores muito elevados para o sistema.

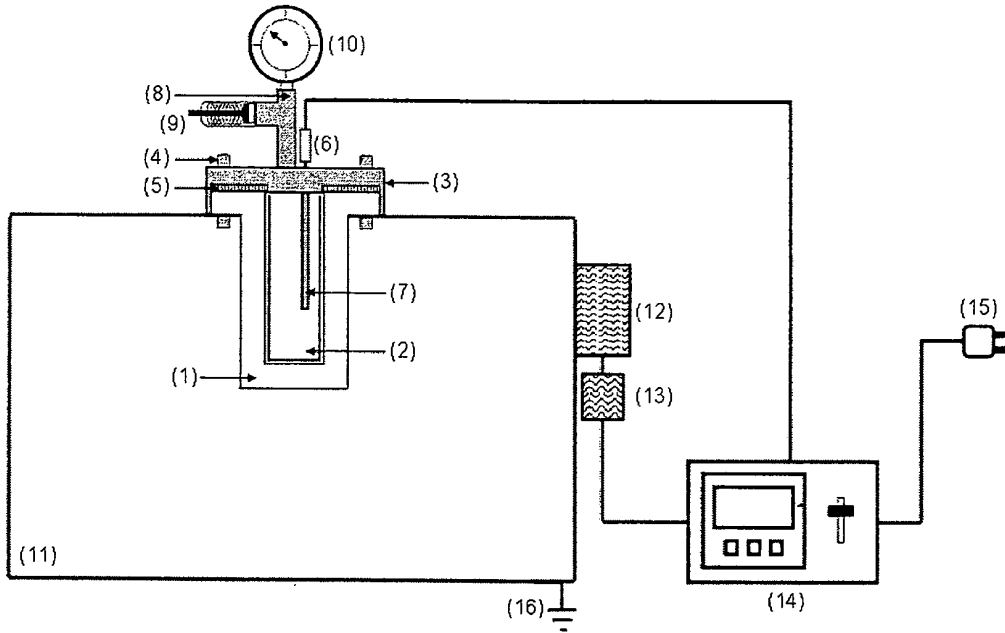


FIG. 1

5

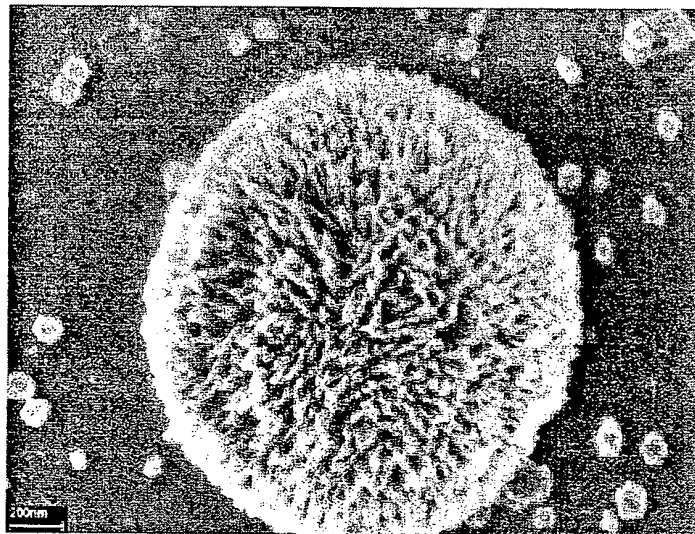
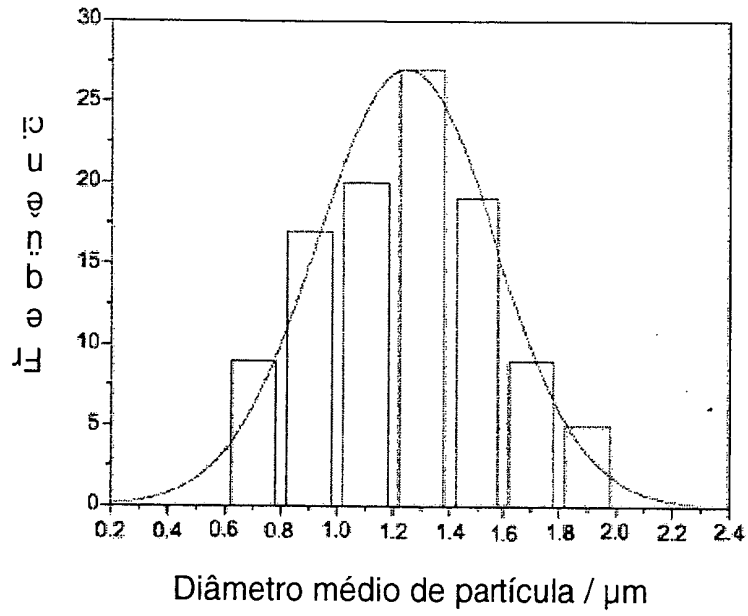


FIG. 2

10



5

FIG. 3

10



FIG. 4

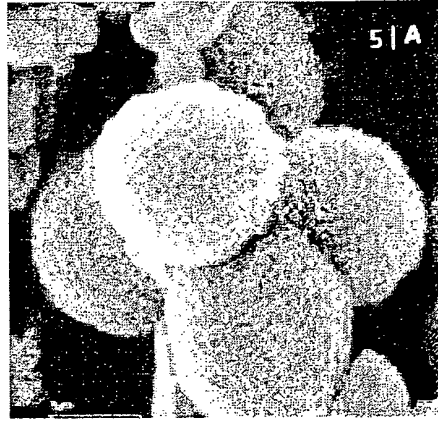


FIG. 5

5

10



FIG. 6

15

RESUMO

Patente de Invenção: "APARATO ASSISTIDO POR MICROONDAS PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS".

A presente invenção refere-se a um aparato hidrotermal, assistido por microondas, para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados. O dito aparato é constituído por, no mínimo, um recipiente (1) para a reação, transparente às microondas e hermeticamente fechado por uma tampa metálica (3). O recipiente é inserido na cavidade de um forno elétrico de microondas doméstico (11) através de uma furação na parte superior de sua carcaça. O controle da temperatura da reação é feito por um conjunto de termopar (6), multiplicador de tensão (13) e controlador de temperatura (14), os quais determinam a quantidade de radiação emitida pela magnetron (12) do microondas. Um manômetro (10) permite a leitura e controle da pressão atingida dentro do recipiente de reação e uma válvula de segurança que possibilita o esvaziamento do sistema caso a pressão alcance valores muito elevados em relação ao experimento programado.