



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021006507-9 A2



(22) Data do Depósito: 05/04/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 11/10/2022

(54) **Título:** SISTEMA E APARATO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS POR EVAPORAÇÃO À BAIXO VÁCUO E BAIXA TEMPERATURA

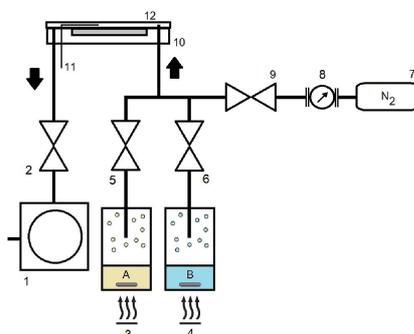
(51) **Int. Cl.:** C23C 14/24; C23C 14/08.

(52) **CPC:** C23C 14/24; C23C 14/08.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** ANNELISE KOPP ALVES; FELIPE AMORIM BERUTTI.

(57) **Resumo:** SISTEMA E APARATO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS POR EVAPORAÇÃO À BAIXO VÁCUO E BAIXA TEMPERATURA. O presente pedido de patente refere-se a um sistema e aparato, em escala laboratorial, destinado a produzir nanopartículas de óxidos de alta pureza na forma de pó. O aparato proposto nesta invenção surge da necessidade de produzir nanopartículas de óxidos de maneira rápida e barata em nível de laboratório. Seu princípio de funcionamento baseia-se na teoria de que, em um sistema fechado, em baixa pressão é possível aumentar a quantidade de moléculas de um líquido no estado vapor através da diminuição da temperatura de ebulição deste líquido. A baixa pressão pode ser associada ao aumento da temperatura do líquido a fim de aumentar ainda mais a quantidade de vapor presente no sistema. Assim, no estado vapor, os compostos precursores são aspergidos por diferença de pressão entre uma câmara pré-aquecida e o recipiente em que se encontram. Dentro da câmara aquecida há a formação de nanopartículas de óxidos através da reação entre os precursores ainda na forma de gotículas que se deposita na forma de pó no interior da câmara. Tipicamente, a pressão de vácuo utilizada é de no máximo 1 atm (...).



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

SISTEMA E APARATO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS POR EVAPORAÇÃO À BAIXO VÁCUO E BAIXA TEMPERATURA

Campo da invenção

[001] O presente pedido de patente de equipamento refere-se a um sistema e aparato, em escala laboratorial, destinado a produzir nanopartículas de óxidos de alta pureza na forma de pó. Especificamente, a presente invenção pertence ao campo de engenharia de materiais.

Antecedentes da invenção

[002] A maioria dos equipamentos que produzem nanopartículas de óxido são construídos em laboratório a fim de desenvolver uma pesquisa científica específica. Isso ocorre em especial no Brasil, onde existem poucos equipamentos comerciais para a obtenção de nanopartículas e os equipamentos importados, em geral, possuem um custo bastante elevado. O equipamento proposto nesta invenção surgiu então, da necessidade de produzir nanopartículas de óxidos de maneira rápida e barata em nível de laboratório.

[003] O equipamento desenvolvido se baseia na teoria de que, em um sistema fechado, em baixa pressão é possível aumentar a quantidade de moléculas de um líquido no estado vapor através da diminuição da temperatura de ebulição deste líquido. A baixa pressão pode ser associada ao aumento da temperatura do líquido a fim de aumentar ainda mais a quantidade de vapor presente no sistema.

[004] O equipamento desenvolvido, baseia-se também na reação entre um precursor organometálico, como o propóxido de titânio, e um reagente adequado,

como por exemplo a água, realizando uma reação de hidrólise do organometálico, formando um óxido do metal presente no organometálico e seu radical orgânico. Por exemplo, reagindo-se propóxido de titânio e água, tem-se como produtos óxido de titânio e isopropanol (um álcool).

[005] Ainda, para a obtenção de nanopartículas usando estes dois princípios, o equipamento conta com um sistema aspersor, formando um spray, que forma gotículas dos reagentes, de maneira individual e, proporciona a formação de uma névoa em um ambiente de baixa pressão, aquecido, que elimina os resíduos orgânicos e é capaz de produzir um óxido de alta pureza, em pó e de dimensões nanométricas.

[006] A partir destas três características básicas, e com o principal objetivo de produzir pós nanométricos de alta pureza, encontra-se na literatura alguns equipamentos semelhantes, porém não construídos e/ou constituídos das mesmas partes, funcionalidades e disposição das partes constituintes. Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[007] A título de exemplo, a patente JP3208344U “Low vapor pressure aerosol-assisted CVD” que apresenta um equipamento que utiliza a técnica de deposição química de vapor (CVD) assistida por aerossol de vapor de baixa pressão. As principais diferenças do aqui proposto são que a patente citada objetiva a formação de um filme e não partículas; usa uma diferença de potencial elétrico para auxiliar a geração de aerossol, característica que não está contemplada no proposto por não contribuir com a simplicidade e efetividade de custo construtivo e operacional do aparelho; a patente usa um sistema de borbulhador de gás para arraste dos precursores, o que não ocorre no proposto, cuja inserção dos precursores ocorre por diferença de pressão, sem gás de arraste; a patente usa um sistema que produz um aerossol que pode ser associado a um ultrassom pra gerar gotículas a partir de condensado (líquido ou

sólido), sistema este não incluído no proposto que por sua vez, gera um aerossol através de um bico ejetor fino com o auxílio de diferença de pressão.

[008] A patente EP0095384 - "Vacuum deposition apparatus" apresenta um sistema que usa um material sólido que é evaporado por um sistema aquecimento por feixe de íons e deposita um filme. O presente pedido utiliza precursores no estado líquido, baixo vácuo (até -1 atm), não utiliza feixe de elétrons e não forma filmes homogêneos.

[009] A patente US5130459 – "Selective chemical vapor deposition of aluminum, aluminum CVD materials and process for preparing the same" objetiva a formação de um filme de Al metálico. O presente pedido objetiva a formação de pós de óxidos e não pode ser aplicada para obtenção de pós ou filmes metálicos.

[0010] A patente JP2007073658 – "Method of manufacturing group IV-VI ferromagnetic semiconductor" emprega alto vácuo para a obtenção de um filme. O presente pedido utiliza baixo vácuo para obtenção de pós.

[0011] A patente CN101086058 – "Vacuum deposition film device for continuous band-shaped base-material" objetiva a formação de um filme. Este método funde o óxido a 1200°C e a partir do líquido fundido é feito vácuo e vaporizado o material que é depositado em como um filme sobre um substrato. O presente pedido utiliza precursores líquidos que são aquecidos, apenas se necessário, até 150°C, no máximo, a depender do precursor. A câmara de deposição é aquecida a no máximo 200°C.

[0012] A patente CN101086058 – "Vacuum deposition film device for continuous band-shaped base-material" foi desenvolvida especificamente para produzir filmes sobre um material base. O presente pedido envolve apenas a formação de nanopartículas em pó, sem a necessidade de um substrato.

[0013] A patente KR1019890013213 – “Method for continuously performing vacuum vapor deposition and wet plating” utiliza um precursor sólido e uma diferença de potencial elétrico para formação de um filme. O presente pedido utiliza precursores líquidos e não utiliza diferença de potencial para formação de nanopartículas no formato de pó.

[0014] O principal problema resolvido com o equipamento proposto é a obtenção de pós de óxidos, nanométricos, de alta pureza, de maneira rápida, em baixa temperatura (entre 150 a 250°C).

[0015] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[0016] É um objeto da presente invenção um sistema de obtenção de nanopartículas de óxidos por evaporação à baixo vácuo e baixa temperatura compreendendo: sistema de vácuo e purga, sistema de vaporização, forno e placa fria coletora.

[0017] Em uma realização preferencial, o sistema de vácuo e purga é constituído por uma bomba de vácuo capaz de atingir -760mmHg (-1 atm); uma válvula solenoide que permite que ao ser aberta os gases/vapores presentes no sistema sejam eliminados e o sistema entre em vácuo; uma fonte de gás de purga; um regulador de fluxo eletrônico; uma válvula solenoide que permite que ao ser aberta o gás de purga entre no interior do forno.

[0018] Em uma realização preferencial, o sistema de vaporização é constituído por duas chapas de aquecimento com agitação magnética

independentes; dois recipientes individuais com vedação onde estão os reagentes A e B no estado líquido a pressão atmosférica e cada um possuindo em seu interior uma barrinha magnética para agitação, duas válvulas solenoides independentes que permitem quando abertas a ejeção do vapor do respectivo reagente, um bico ejetor que leva vapores ou gás de purga até o interior do forno.

[0019] Em uma realização preferencial, o equipamento possui um forno circular com resistências elétricas em espiral isoladas da atmosfera do forno por uma chapa de inox que é a base do forno. Nesta base existem três orifícios: um orifício onde se encaixa o bico ejetor e, em posição diametralmente oposta, um orifício onde se encaixa a tubulação do sistema de vácuo e ao seu lado, um orifício para a inserção de um fio termopar. O forno possui ao seu redor um chanfro na parede externa capaz de alojar um anel de borracha para completa vedação e manutenção de vácuo no sistema. O forno é fechado por uma tampa que se encaixa perfeitamente sobre a base do forno, permitindo a existência de um espaço no interior do forno de 0,5 cm de altura, o que constitui um volume de aproximadamente 0,3 litros ao interior do forno. A tampa do forno possui uma dobradiça e é constituída por uma carcaça metálica, recheada por um isolante térmico cerâmico maciço e pouco denso (tijolo refratário poroso de alumina). Na face da tampa que está em contato com o interior do forno há uma placa fixa de titânio que isola o interior do forno de partículas proveniente do refratário, assegurando o vácuo do sistema e, fazendo o papel de coletor, uma vez que está em temperatura menor que a base do forno pois recebe diretamente jatos de gases/vapores que a refrigeram.

[0020] Em outra realização preferencial, o sistema de obtenção de nanopartículas de óxidos por evaporação à baixo vácuo e baixa temperatura permite obter partículas esféricas de dióxido de titânio de no máximo 200 nm de diâmetro.

[0021] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve descrição das figuras

[0022] A Figura 1 apresenta um esquema da construção do aparelho constituído das seguintes partes: 1: bomba de vácuo com capacidade para até - 1 atm; 2: válvula solenoide de controle de vácuo; 3: chapa de aquecimento com agitação magnética individual para reagente “A”; 4: chapa de aquecimento com agitação magnética individual para o reagente “B”; 5: válvula solenoide para controle de liberação do vapor do reagente “A”; 6: válvula solenoide para controle de liberação do vapor do reagente “B”; 7: fonte de gás de purga (nitrogênio); 8: medidor de fluxo do gás de purga; 9: válvula solenoide para controle da liberação do gás de purga; 10: forno com resistência elétrica; 11: termopar; 12: tampa fria e coletor das nanopartículas. As setas indicam o sentido de fluxo dos gases/vapores.

[0023] A Figura 2 representa um esquema ilustrativo da base do forno, onde: 12 é uma chapa de aço inox que fica sobre a resistência elétrica espiral (16); 13: orifício de entrada de gases/vapores e bico ejetor; 14: orifício de saída de gases/vapores através da sucção por vácuo; 15: orifício de inserção de frio termopar; 17: chanfro na parede externa da carcaça metálica do forno para acoplar o-ring de vedação.

[0024] A Figura 3 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas de óxido de titânio com diâmetro de 200 nm, obtidas utilizando-se um exemplo de operação padrão do aparato.

Descrição detalhada da invenção

[0025] As descrições que se seguem são apresentadas a título de exemplo e não limitativas ao escopo da invenção e farão compreender de forma mais clara o objeto do presente pedido da patente.

[0026] O equipamento desenvolvido para a produção de nanopartículas de óxidos conta com as seguintes partes: sistema de vácuo e purga, sistema de vaporização, forno e placa fria coletora.

[0027] O sistema de vácuo e purga é constituído por uma bomba de vácuo (1) capaz de atingir -760mmHg (-1 atm); uma válvula solenoide (2) que é controlada eletronicamente e permite que ao ser aberta os gases/vapores presentes no sistema sejam eliminados e o sistema entre em vácuo; uma fonte de gás de purga (nitrogênio seco comum) (7); um regulador de fluxo eletrônico (8) capaz de ajustar a vazão do gás de purga para o interior do forno; uma válvula solenoide (9) que é controlada eletronicamente e permite que ao ser aberta o gás de purga entre no interior do forno.

[0028] O sistema de vaporização é constituído por duas chapas de aquecimento (capacidade de 30 a 150 °C) com agitação magnética independentes (3 e 4); dois recipientes individuais com vedação onde estão os reagentes A e B no estado líquido a pressão atmosférica e cada um possuindo em seu interior uma barra magnética para agitação, duas válvulas solenoides independentes (5 e 6) controladas eletronicamente que permitem quando abertas a ejeção do vapor do respectivo reagente, um bico ejetor que leva vapores ou gás de purga até o interior do forno.

[0029] O equipamento possui um forno circular (14 cm de diâmetro e 3 cm de altura) (10) com resistências elétricas em espiral (16) isoladas da atmosfera do forno por uma chapa de inox que é a base do forno (12). O forno elétrico atinge no máximo 250°C. Nesta base existem três orifícios: um orifício onde se encaixa

o bico ejetor (13) e, em posição diametralmente oposta, um orifício onde se encaixa a tubulação do sistema de vácuo (14) e ao seu lado, um orifício para a inserção de um fio termopar (15). O forno possui ao seu redor um chanfro na parede externa (17) capaz de alojar um o-ring para completa vedação e manutenção de vácuo no sistema. O forno é fechado por uma tampa que se encaixa perfeitamente sobre a base do forno, permitindo a existência de um espaço no interior do forno de 0,5 cm de altura, o que constitui um volume de aproximadamente 0,3 litros ao interior do forno. A tampa do forno possui uma dobradiça e é constituída por uma carcaça metálica, recheada por um isolante térmico cerâmico maciço e pouco denso (tijolo refratário poroso de alumina). Na face da tampa que está em contato com o interior do forno há uma placa fixa de titânio que isola o interior do forno de partículas proveniente do refratário, assegurando o vácuo do sistema e, fazendo o papel de coletor, uma vez que está em temperatura menor que a base do forno pois recebe diretamente jatos de gases/vapores que a refrigeram.

Exemplos de concretizações da invenção

[0030] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

[0031] O funcionamento do sistema de obtenção de nanopartículas de óxidos por evaporação à baixo vácuo e baixa temperatura funciona da seguinte maneira: com a tampa do forno fechada, primeiramente libera-se o gás de purga (7), aciona-se o controlador de fluxo (8) e abre-se a válvula solenoide de controle do gás de purga (9). Aciona-se a bomba de vácuo (1) e abre-se a solenoide (2) que controla o sistema de vácuo. Aguarda-se 2 minutos para estabilização e purga do sistema.

[0032] Fecha-se a válvula solenoide do gás de purga (9). A bomba de vácuo funciona ininterruptamente e a presença de vácuo no sistema é controlada pela condição da válvula (2). Neste momento, sem a presença de gases/vapores, o sistema começa a atingir vácuo de – 760 mmHg.

[0033] Aciona-se o sistema de aquecimento do forno, determina-se a taxa de aquecimento e a temperatura máxima desejada através de um controlador eletrônico. A temperatura no interior do forno é medida por um termopar (11) e regulada por um relé. As condições usuais de trabalho são: taxa de aquecimento de 20°C/min e temperatura máxima de 250°C.

[0034] Acionam-se as chapas de aquecimento com agitação magnética (3 e 4) a fim de, se desejado, aquecer os reagentes A e B, proporcionando mais vapor dentro do frasco. As válvulas solenoides 5 e 6 estão fechadas, impedindo que vapores dos reagentes entrem no sistema.

[0035] Após a temperatura atingir o valor programado, o sistema estar em vácuo (-760 mmHg), e os reagentes atingirem a temperatura desejada, inicia-se o ciclo de produção das nanopartículas. Com a válvula do sistema de vácuo aberta, mantendo o vácuo no sistema, abre-se a válvula do reagente A por um período pré-determinado (pode variar de 2 ms a 5 minutos) e em seguida se fecha esta válvula. Se desejado, abre-se imediatamente a válvula do gás de purga por um período pré-determinado (pode variar de 2 ms a 5 minutos) e em seguida se fecha esta válvula. Esta etapa remove o excesso do reagente A do sistema. Abre-se a válvula do reagente B por um período pré-determinado (pode variar de 2 ms a 5 minutos) e em seguida se fecha esta válvula. Abre-se imediatamente a válvula do gás de purga por um período pré-determinado (pode variar de 2 ms a 5 minutos) e em seguida se fecha esta válvula. Esse é um ciclo de reação. O usuário deve definir a duração do ciclo variando o tempo em que as válvulas permanecem abertas. A quantidade de nanopartículas produzidas depende do número de ciclos utilizado. A Figura 3 mostra nanopartículas de óxido de titânio com diâmetro de 200 nm, obtidas após 500 ciclos.

Reivindicações

1. Sistema de obtenção de nanopartículas de óxidos por evaporação à baixo vácuo e baixa temperatura **caracterizado** por compreender: (1) um sistema de vácuo e purga, (2) um sistema de vaporização, (3) um forno elétrico e (4) uma placa fria coletora
2. Sistema de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo sistema de vácuo e purga (1) ser constituído por uma bomba de vácuo capaz de atingir -760mmHg (-1 atm); uma válvula solenoide que é controlada eletronicamente e o sistema entre em vácuo; uma fonte de gás de purga (nitrogênio seco comum); um regulador de fluxo eletrônico capaz de ajustar a vazão do gás de purga para o interior do forno até 100 mL/min; uma válvula solenoide controlada eletronicamente que regula a entrada deste fluxo gasoso
3. Sistema de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo sistema de vaporização (2) ser constituído por duas chapas de aquecimento (capacidade de 30 a 150 °C) com agitação magnética independentes; dois recipientes individuais com vedação onde estão os reagentes A e B no estado líquido a pressão atmosférica e cada um possuindo em seu interior uma barra magnética para agitação, pelo menos uma válvula solenoide independente controlada eletronicamente que permitem quando aberta a ejeção do vapor do respectivo reagente, um bico ejetor de aço inox com diâmetro entre 1 a 5 mm que leva vapores ou gás de purga até o interior do forno
4. Sistema de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por possuir um forno circular (entre 10 cm a 14 cm de diâmetro e 2 cm a 3 cm de

altura) com elementos aquecedores em espiral isoladas da atmosfera do forno por uma chapa de inox que é a base do forno

5. Aparato de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por possuir um forno cuja base consiste em uma chapa inox (12) onde existem pelo menos três orifícios (13, 14 e 15): um orifício onde se encaixa o bico ejetor (13) e, em posição diametralmente oposta, um orifício onde se encaixa a tubulação do sistema de vácuo (14) e ao seu lado, um orifício para a inserção de um fio termopar (15) e uma resistência elétrica em forma de espiral (16)
6. Aparato de acordo com as reivindicações 1 e 5, **caracterizado** pelo forno ter ao seu redor um chanfro na parede externa capaz de alojar um anel de vedação (17)
7. Aparato de acordo com as reivindicações 1 e 5, **caracterizado** pelo forno ser fechado por uma tampa que se encaixa perfeitamente sobre a base do forno e ser composta por uma dobradiça constituída por uma carcaça metálica, recheada por um isolante térmico
8. Aparato de acordo com as reivindicações 1 e 5 **caracterizado pelo** forno ter em seu interior um espaço entre 10 cm a 14 cm de diâmetro por 0,5 cm a 0,7 de altura
9. Aparato de acordo com as reivindicações 1 e 5, **caracterizado** por possuir uma placa de titânio localizada na face da tampa que está em contato com o interior do forno

FIGURAS

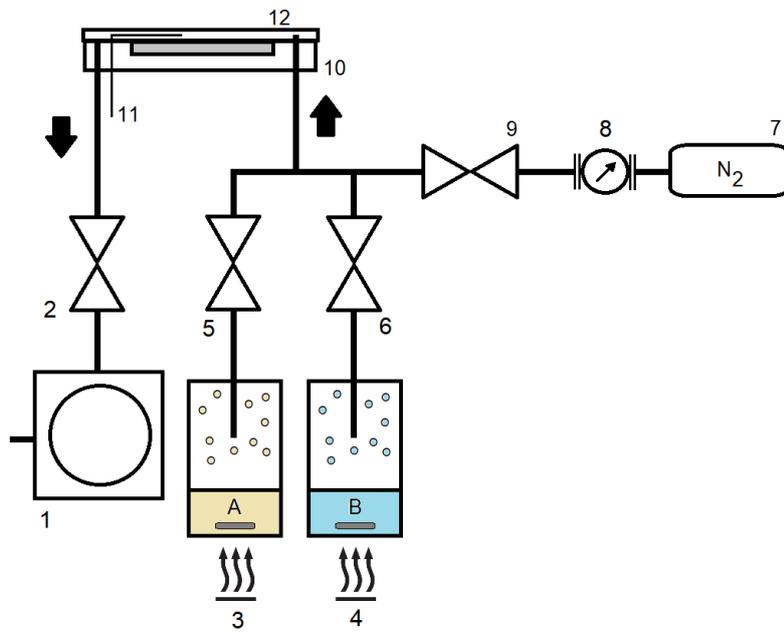


Figura 1

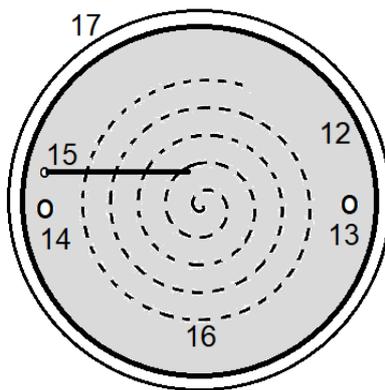


Figura 2

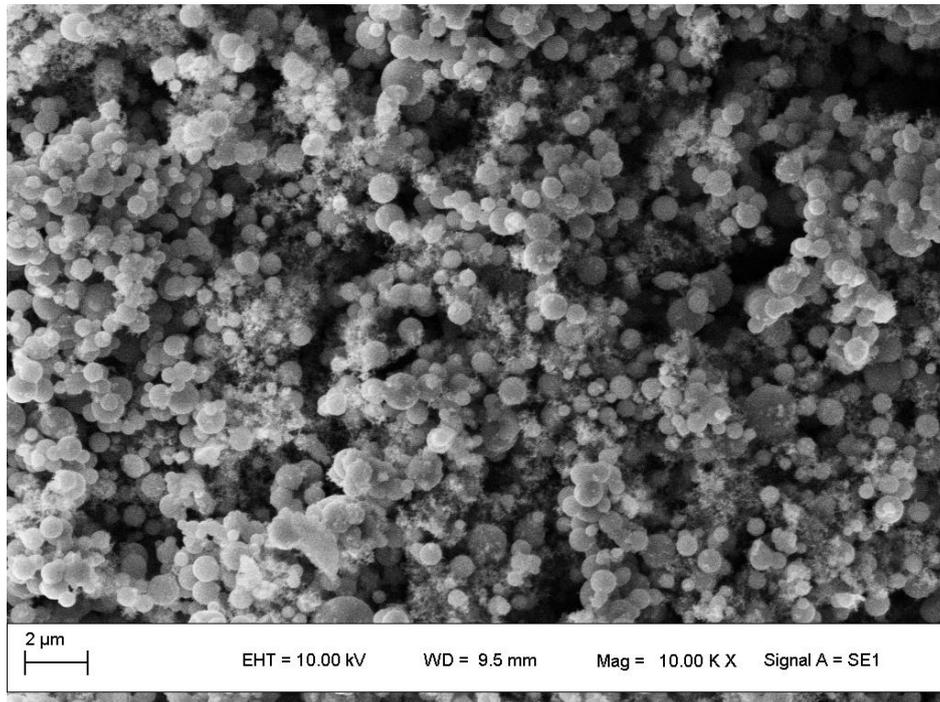


Figura 3

Resumo

SISTEMA E APARATO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS POR EVAPORAÇÃO À BAIXO VÁCUO E BAIXA TEMPERATURA

O presente pedido de patente refere-se a um sistema e aparato, em escala laboratorial, destinado a produzir nanopartículas de óxidos de alta pureza na forma de pó. O aparato proposto nesta invenção surge da necessidade de produzir nanopartículas de óxidos de maneira rápida e barata em nível de laboratório. Seu princípio de funcionamento baseia-se na teoria de que, em um sistema fechado, em baixa pressão é possível aumentar a quantidade de moléculas de um líquido no estado vapor através da diminuição da temperatura de ebulição deste líquido. A baixa pressão pode ser associada ao aumento da temperatura do líquido a fim de aumentar ainda mais a quantidade de vapor presente no sistema. Assim, no estado vapor, os compostos precursores são aspergidos por diferença de pressão entre uma câmara pré-aquecida e o recipiente em que se encontram. Dentro da câmara aquecida há a formação de nanopartículas de óxidos através da reação entre os precursores ainda na forma de gotículas que se deposita na forma de pó no interior da câmara. Tipicamente, a pressão de vácuo utilizada é de no máximo 1 atm e a temperatura na câmara é de no máximo 200°C. Com a utilização deste equipamento foi possível obter, por exemplo, partículas esféricas de dióxido de titânio de no máximo 200 nm de diâmetro.