

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
PELO MÉTODO DO PRECURSOR POLIMÉRICO**

JOÃO VICTOR MARQUES ZOCCAL

São Carlos – SP
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
PELO MÉTODO DO PRECURSOR POLIMÉRICO**

JOÃO VICTOR MARQUES ZOCCAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção de título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Silveira Gonçalves

São Carlos – SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

Z84sc

Zoccal, João Victor Marques.

Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico / João Victor Marques Zoccal. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

94 f.

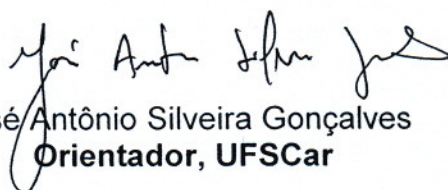
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia química. 2. Partículas nanométricas. 3. Dióxido de titânio. 4. Método de Pechini. 5. SMPS. I. Título.

CDD: 660 (20^a)

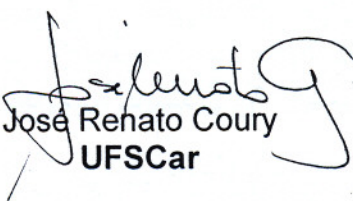
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOÃO VICTOR MARQUES ZOCCAL APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 26 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:


José Antônio Silveira Gonçalves
Orientador, UFSCar


Fábio de Oliveira Arouca
Co-orientador, UFU


Nivaldo Aparecido Corrêa
USP


José Renato Coury
UFSCar

A minha mãe, Nilce.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a vida e estar sempre acompanhando e iluminando meus passos.

Aos meus pais, Nilce e Luiz Antonio, e aos meus irmãos Luiz Antonio Jr. e Pedro Guilherme, pessoas essenciais para mim, por todo o amor, amizade, apoio, conselho, confiança e incentivo em todas as etapas e momentos que vivi. Aproveito para agradecer a meus familiares, tios e primos, em especial as minhas avós Alzira e Dirce e meu avô Waldemar que me apoiaram para eu chegar até aqui. Agradeço ao Rubens e a Paula pela força e incentivo.

A Tamiris pelo seu carinho, amizade, paciência, ajuda, incentivo e compreensão que, com certeza, foram fundamentais para o cumprimento desta etapa. Obrigado por tudo, sua importância na minha vida é única.

Ao professor Dr. José Antonio Silveira Gonçalves pela oportunidade, orientação, confiança e apoio oferecidos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Fábio de Oliveira Arouca pela co-orientação, dedicação, ensino, amizade, ajuda e paciência que foram extremamente admiráveis e importantes para a concretização desta etapa.

Aos professores Dr. José Renato Coury, Dra. Mônica Lopes Aguiar, Dra. Vádila Giovana Guerra e a Dra. Juliana Milanez pela contribuição dada para a realização do trabalho.

Aos amigos de São Carlos, Simone Pozza, Patrícia Faustino, Nestor e Andressa, além dos meus amigos Jean e Marita, que proporcionaram a mim momentos de alegria e de descontração. Obrigado pelo apoio e incentivo.

Aos amigos e colegas Maribel, Cecília, Ivana, Letícia, Eduardo Tanabe, Sandra (Balu) e Tatiana pelo apoio e incentivo.

A Ana Paula, do departamento de química da UFSCar, pela ajuda e contribuição dada à realização do trabalho, além do apoio e incentivo.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa Controle Ambiental I.

Aos amigos de General Salgado e da 2ª turma de Química Ambiental da UNESP.

Aos funcionários do DEQ: Rômulo e Espanhol, pela disposição e ajuda no trabalho.

A Capes pelo auxílio financeiro oferecido e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela disposição, apoio e instalações.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Nanotecnologia.....	4
3.1.2 Definição de Nanopartículas	5
3.1.3 Aplicações da Nanotecnologia	6
3.2 Danos a saúde humana	9
3.3 Crescimento da escala nanométrica.....	12
3.4 Dióxido de titânio: estrutura e utilização.....	15
3.5 Método do Precursor Polimérico	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Reagentes Utilizados	22
4.2 Método de síntese	22
4.3 Técnicas para caracterização do pó	26
4.3.1 Análise térmica	26
4.3.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho	27
4.3.3 Difração de raio X	28
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	30
4.3.5 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.....	31
4.3.6 Método de adsorção de nitrogênio/hélio (método BET)	32
4.3.7 Analisador de Tamanho de Partículas por Mobilidade Elétrica (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS).....	33
4.4 Testes experimentais do uso do TiO ₂ na Unidade Experimental	37
4.4.1 Componentes da Unidade Experimental	37
4.4.1.1 Filtros de purificação de ar	37
4.4.1.2 Gerador de partículas.....	38

4.4.1.3 Secador de difusão.....	42
4.4.1.4 Fontes neutralizadoras.....	42
4.4.1.5 Medidor de vazão.....	43
4.4.2 Procedimento Experimental da Unidade Experimental.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Análise térmica.....	45
5.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho.....	47
5.3 Difração de raios-X.....	48
5.4 Espectroscopia Raman.....	50
5.5 Espectroscopia de refletância na região do ultravioleta e visível.....	52
5.6 Método de adsorção de nitrogênio/hélio (método BET).....	54
5.7 Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS).....	55
5.9 Comparações entre as diferenças de tamanhos de partículas obtidas pelos diferentes métodos.....	67
5.10 Viabilidade do uso do TiO ₂ como pó de testes em estudos de filtração de material nanométrico.....	68
6. CONCLUSÕES.....	70
SUGESTÕES.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
APÊNDICE A.....	83
APÊNDICE B.....	87
APÊNCIDE C.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Reagentes utilizados na síntese do óxido de titânio.....	22
Tabela 4.2: Características de preparação do precursor polimérico.....	25
Tabela 4.3: Tipos de orifícios do Impactador (modelo 1035900 da TSI).....	36
Tabela 5.1: Resumo das informações obtidas através dos dados de ATG/ATD.....	46
Tabela 5.2: Valores de “gap” obtidos para as amostras de TiO ₂ calcinadas de 400 a 900 °C.....	54
Tabela 5.3: Áreas superficiais (A _s) e diâmetros esféricos médios equivalentes (d _{BET}) do pó de TiO ₂ das calcinações de 400 a 900 °C.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Representação do sistema respiratório.....	11
Figura 3.2: Ilustração dos métodos “Top-down” e “Bottom-up”.....	13
Figura 3.3: Esquema ilustrativo do impedimento estérico causado pelos surfactantes.....	14
Figura 3.4: Ilustração das estruturas dos polimorfos do TiO ₂ (MAMBRINI, 2008).....	15
Figura 3.5: Estrutura do cristal de dióxido de titânio (a) rutilo e (b) anatásio.....	16
Figura 3.6: Processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini.....	21
Figura 4.1: Fluxograma do processo de síntese do precursor polimérico.....	24
Figura 4.2: Representação esquemática das etapas de calcinação da amostra de TiO ₂ sólidas.....	25
Figura 4.3: SMPS: (1) classificador eletrostático; (2) impactador inercial; (3) torre Nano-DMA; (4) contador de partículas.....	34
Figura 4.4: Analisador de Mobilidade Diferencial: (1) Long-DMA e (2) Nano-DMA.....	34
Figura 4.5: Esquema de funcionamento do DMA.....	35
Figura 4.6: Esquema da unidade experimental.....	37
Figura 4.7: Foto dos filtros de purificação de ar.....	38
Figura 4.8: Gerador atomizador de aerossóis, modelo 3079 da TSI.....	40
Figura 4.9: Sistema de geração de partículas: (1) atomizador com saída para o aerossol e (2) porta-solução de vidro.....	41
Figura 4.10: Esquema do gerador atomizador, modelo 3079 da TSI (Manual de serviço e operação do Gerador Atomizador, modelo 3079 da TSI).....	41
Figura 4.11: Secador de difusão.....	42
Figura 5.1: Curvas ATG/ATD características da amostra de TiO ₂	45
Figura 5.2: Espectros de infravermelho obtidos em função do comprimento de onda para as amostras de TiO ₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.....	47
Figura 5.3: Difractogramas de raios X das amostras de TiO ₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.....	49
Figura 5.4: Espectros Raman obtidos em função do deslocamento Raman para as amostras de TiO ₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.....	51

Figura 5.5: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis em função do comprimento de onda para as amostras de TiO ₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.....	53
Figura 5.6: Diâmetro esférico médio equivalente da amostra de TiO ₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.....	55
Figura 5.7: Distribuição de tamanho de partículas para temperaturas de calcinação de 400 a 900 °C para a solução de 0,0125 g.L ⁻¹ de TiO ₂	56
Figura 5.8: Distribuição de tamanho de partículas para temperaturas de calcinação de 400 a 900 °C para a solução de 0,025 g.L ⁻¹ de TiO ₂	57
Figura 5.9: Distribuição de tamanho de partículas para temperaturas de calcinação de 400 a 900 °C para a solução de 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂	57
Figura 5.10: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ calcinadas em 400 °C.....	59
Figura 5.11: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ calcinadas em 500 °C.....	59
Figura 5.12: Distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,0125 g.L ⁻¹ de TiO ₂	60
Figura 5.13: Distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,025 g.L ⁻¹ de TiO ₂	61
Figura 5.14: Distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂	61
Figura 5.15: Concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,0125 g.L ⁻¹ de TiO ₂	62
Figura 5.16: Concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,025 g.L ⁻¹ de TiO ₂	63
Figura 5.17: Concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂	63
Figura 5.18: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 400 °C.....	64
Figura 5.19: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 500 °C.....	65

Figura 5.20: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 400 °C.....	66
Figura 5.21: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 500 °C.....	66
Figura A.1: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ calcinadas em 600 °C.....	84
Figura A.2: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ calcinadas em 700 °C.....	85
Figura A.3: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ calcinadas em 800 °C.....	85
Figura A.4: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ calcinadas em 900 °C.....	86
Figura B.1: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 600 °C.....	88
Figura B.2: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 700 °C.....	89
Figura B.3: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 800 °C.....	89
Figura B.4: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 900 °C.....	90
Figura C.1: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 600 °C.....	92
Figura C.2: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 700 °C.....	93
Figura C.3: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L ⁻¹ de TiO ₂ para a temperatura de calcinação de 800 °C.....	93

Figura C.4: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 900 °C.....94

RESUMO

Nos dias atuais, pesquisas científicas na área da nanotecnologia tem despertado um crescente interesse devido às suas mais variadas aplicações, seja através de projetos de novos produtos, caracterização de materiais, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas em que a forma ou função são particularidades da escala nanométrica. Ao mesmo tempo em que se observa o avanço na aplicação tecnológica e industrial envolvendo nanopartículas, emerge a preocupação com o controle de particulados nanométricos liberados no meio ambiente, que constituem uma das formas mais danosas à saúde humana por ocasionar um aumento na incidência de doenças cardiorrespiratórias. Várias técnicas para produção de nanopartículas, como os métodos de sínteses químicas, têm sido desenvolvidas e aprimoradas. Entre os diversos métodos de síntese química utilizados na obtenção de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), o método do precursor polimérico, também chamado método Pechini, tem se destacado com sucesso para a obtenção do nanomaterial. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo gerar em laboratório um material nanométrico que possa ser disperso em uma corrente gasosa, formando um aerossol em movimento. Além disso, deve poder ser sintetizado em quantidade suficiente para sua utilização como aerossol de teste de forma relativamente simples e barata. A técnica constitui, primordialmente, na reação entre o ácido cítrico com o isopropóxido de titânio, obtendo-se como produto o citrato de titânio. Após a síntese do citrato, a adição de etilenoglicol promove a polimerização através de uma reação de poliesterificação, originando uma resina polimérica límpida e viscosa. Ao final do processo, a resina é calcinada a fim de eliminar a matéria orgânica e oxidação do cátion metálico, formando nanopartículas de TiO_2 . Os pós resultantes foram caracterizados por diversas técnicas, dentre elas a análise térmica, a espectrofotometria de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e visível, e método de adsorção de nitrogênio/hélio (método BET), além do Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), que averiguou a dispersão do tamanho das nanopartículas em função da concentração na corrente gasosa. Os resultados obtidos nas técnicas de caracterização evidenciaram que o método do precursor polimérico foi

promissor na obtenção de TiO_2 nanométrico. Além disso, no SMPS pode-se observar uma alta concentração das nanopartículas de TiO_2 na faixa de 15 a 50 nm.

Palavras-chave: Partículas nanométricas, dióxido de titânio, método do precursor polimérico, SMPS.

ABSTRACT

Currently, scientific research in the field of nanotechnology has attracted growing interest because of its several applications, either through design of new products, materials characterization, production and application of structures, devices and systems in the form or function are features of the nanoscale. Thus, there is advancement in technology and industrial application involving nanoparticles, however, raise the concern with control of nanoparticles released into the environment, which is one of the most harmful to human health by causing an increase in the incidence cardio-respiratory disease. Several techniques for production of nanoparticles, and methods of chemical synthesis, have been developed and improved. Among the various methods of chemical synthesis used in the preparation of nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2), the polymeric precursor method, also called Pechini method, has stood successfully for the issue of nanomaterial. In this context, this work aims to generate in the laboratory a nano material alternative that can be dispersed in a gas stream, forming an aerosol in motion. Furthermore, it should be synthesized in sufficient quantities to use as the test aerosol relatively simple and inexpensive. The technique is primarily on the reaction between citric acid with titanium isopropoxide, obtaining as a product of titanium citrate. After the synthesis of citrate, the addition of ethylene glycol polymerization promoted by a reaction polyesterification, resulting in a polymeric resin clear and viscous. At the end of the process, the resin is burned to remove organic matter and oxidation of the metal cation, forming nanoparticles of TiO_2 . The powders were characterized by several techniques, among them the thermal analysis, absorption spectroscopy in the infrared, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV – Visible spectroscopy, method of nitrogen / helium adsorption (method BET), and the Particle Scanning Mobility Sizer (SMPS), which examined the dispersion of the size of nanoparticles as a function of concentration in the gas stream. The results obtained in the characterization techniques showed that the polymeric precursor method was promising in obtaining nano- TiO_2 . In addition, the SMPS can be observed a high concentration of TiO_2 nanoparticles in the range of 15 to 50 nm.

Keywords: nanoparticles, titanium dioxide, polymeric precursor method, SMPS.

1. INTRODUÇÃO

O interesse em pesquisas na área de nanotecnologia tem crescido de forma bastante intensa nas últimas décadas. A grande motivação para esse crescimento se deve ao fato de que nanopartículas em geral apresentam propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas por materiais de maior escala (tipo “bulk”), o que gera uma diversidade de novas aplicações em potencial em diversos campos tecnológicos (ALIVISATOS et al., 1998).

Por meio de estudos na obtenção de partículas nanométricas, espera-se aprimorar as propriedades e funções de materiais numa extensão muito além da que é atualmente conhecida ou considerada viável. Dessa forma, existe um grande interesse científico para o estudo e elucidação das novas propriedades e efeitos na escala nanométrica, sendo muito atraente a possibilidade de utilizar nanopartículas em aplicações tecnológicas. Com isso, a aplicação da nanotecnologia na área industrial tem crescido de forma bastante rápida, provocado pelo alto investimento, para permitir o desenvolvimento dessa nova área, e a possibilidade de aplicações em maior escala (LEE, 2004).

Em contra partida, com a evolução das nanotecnologias, surge também o problema da poluição gerada pelas atividades e intervenções humanas, causando um grande impacto negativo ao meio ambiente. Dessa forma, a poluição está ligada à concentração de resíduos presentes tanto no ar, na água e no solo.

O material particulado presente na atmosfera é formado por uma mistura complexa de partículas e gotas líquidas muito pequenas, de modo a permanecerem no ar. Podem apresentar, em sua composição, diversas substâncias químicas, como ácidos, compostos orgânicos, silicones e os óxidos metálicos. Dessa forma, constituem uma das formas mais danosas à saúde humana por ocasionar um aumento na incidência de doenças cardiorrespiratórias e alterações na atividade pulmonar. Portanto, a emissão de material particulado merece muita atenção, principalmente aqueles que abrangem as faixas nanométricas, uma vez que permanecem na atmosfera por longos períodos.

Diante disto, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas que atuem na remoção destas partículas de efluentes gasosos. Dentre os diversos equipamentos que podem ser utilizados podem ser citados os precipitadores eletrostáticos (FALAGUASTA,

2005), filtros cerâmicos (SILVA, 2008) e filtros fibrosos (STEFFENS, 2007). A fim de estudar em laboratório a eficiência de coleta destes equipamentos para partículas nanométricas, faz-se necessário a geração destas partículas. No laboratório do Controle Ambiental do DEQ (Departamento de Engenharia Química) tem-se utilizado nanocristais de NaCl como partículas de testes. Este material, contudo, é bastante corrosivo aos equipamentos do laboratório. A motivação do presente trabalho foi gerar em laboratório um material nanométrico alternativo que possa ser empregado nos estudos mencionados acima. Para tanto, o material deve ter atender dois critérios principais: ser nanométrico e poder ser dispersado em uma corrente gasosa, formando um aerossol em movimento. Além disso, deve poder ser sintetizado em quantidade suficiente para sua utilização como aerossol de teste de forma relativamente simples e barata. Foi proposto o TiO_2 , por ser um material não corrosivo e de grande utilização industrial.

O TiO_2 é um óxido polimorfo, atóxico e quimicamente inerte e, vem sendo usado em diversas aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas (SANKAPAL et al., 2005), células solares (O'REGAN & GRATZEL, 1991), purificação de meio ambiente (IKEZAWA et al., 2001), em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas (CHENG et al., 1995; GOPAL et al., 1997), na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado na geração de gás hidrogênio (FOX & DULAY, 1993). Suas propriedades tornam-se superiores se apresentar alta área superficial, tamanho de partículas em escala nanométrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável (COSTA et al., 2006). O TiO_2 é encontrado na natureza em diferentes tipos de fases. A fase rutilo e anatásio apresentam estruturas tetragonais, enquanto a fase bruquita, é ortorrômbica. Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse (COSTA et al., 2006).

De acordo com as diversas rotas de obtenção e preparação de nanopartículas, o método do precursor polimérico tem-se destacado como um processo promissor e alternativo na síntese de nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2), na qual define o tamanho das mesmas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos.

2. OBJETIVO

O presente estudo tem o objetivo de sintetizar em laboratório nanopartículas de óxidos de titânio, além de caracterizá-las, de modo a determinar sua viabilidade como aerossol de testes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve análise dos estudos mais importantes encontrados na literatura, a respeito dos métodos de síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de titânio, bem como aspectos referentes ao crescimento da escala nanométrica. Além disso, têm a finalidade de destacar as principais rotas seguidas pelos pesquisadores, bem como selecionar o método mais adequado para a execução deste trabalho.

3.1 Nanotecnologia

Nos últimos anos, a comunidade científica tem apresentado uma série de realizações atribuídas a uma nova área do conhecimento: a nanotecnologia. O termo nanotecnologia é definido, dessa forma, como projeto, caracterização, produção e aplicação de estruturas, artefatos e sistemas pelo controle de sua forma e tamanho em escala nano. Por esse motivo, a nanotecnologia é hoje um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados, na qual está inserida dentro de uma verdadeira corrida tecnológica global (LOPES, 2004; BORSCHIVER et al., 2005).

A nanotecnologia tem provocado uma revolução na ciência e tecnologia nos seus mais diversos setores, tendo uma grande atenção a expansão de institutos e centros de pesquisas em todo o mundo dedicados a nanociência, isso devido ao seu gigantesco potencial de aplicação e ao impacto de seus resultados no desenvolvimento tecnológico e econômico dos países. Dessa forma, esta nova era promete revolucionar os mais diversos materiais, produtos e sistemas, bem como as suas formas de fabricação (LIMA, 2004).

A nova área de estudo apresentada até o momento é uma ciência de caráter multidisciplinar que resulta da convergência de diversos estudos e pesquisas, destacando-se as áreas de química, física, biologia, ciência de materiais, medicina, engenharias e computação. Além disso, ela compreende a capacidade de medir, manusear e organizar a matéria em nanoescala, encontrando aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços (BORSCHIVER et al., 2005) e (RIBEIRO, 2007).

A palavra nanotecnologia foi apresentada ao mundo pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchi, em 1974, para descrever as tecnologias que permitam a construção de materiais a uma escala de 1 nanômetro. No entanto, o norte americano Richard Feynman (1918-1988), físico que ganhou o prêmio Nobel de 1965, realizou uma palestra de título inusitado: 'There is plenty of room at the bottom' ('Há muito mais espaço lá embaixo') sobre o controle e manipulação da matéria à escala atômica, na qual defendia a construção de pequenos dispositivos compostos átomo a átomo (TORRES, 2007).

3.1.2 Definição de Nanopartículas

As nanopartículas são definidas como compostos formados por átomos ou moléculas de tamanho bastante reduzido e intermediário entre o átomo e o sólido estendido (bulk), que nos últimos anos, estão sendo alvos de intensas pesquisas (POOLE, 2003). Em contra partida, a determinação da faixa de tamanho na qual estão compreendidas não é bem definida provocando contradições em vários trabalhos apresentados na literatura (FALAGUASTA, 2005) e (STEFFENS, 2007).

POOLE (2003) caracteriza nanopartículas como compostos formados por átomos ou moléculas que apresentam um tamanho entre 1 a 100 nm, da mesma forma que SCHULTE & SALAMANCA-BUENTELLO (2006). Já DURAN et al. (2006) estabelece que a nanotecnologia está compreendida entre 0,1 a 100 nm. No entanto, PIERRI et al. (2005) define partículas nanométricas como aquelas que contêm pelo menos uma característica microestrutural com dimensões de até 150 nm.

De acordo com DAVIES (2001) e AITKEN et al. (2004), assim como FRIEDLANDER & PUI (2004), nanopartículas são definidas como aquelas que possuem diâmetro menor que 100 nm, da mesma forma que GOUVEIA et al. (2005) e BARROS et al. (2005). No entanto, PUI & CHEN (1997) e KITTELSON (1998) caracterizam como nanopartículas aquelas cujo diâmetro está abaixo de 50 nm.

Para PREINING (1998) as partículas recebem tal denominação quando menores que 20 nm, sendo apresentado como limite inferior para as mesmas, igual a 1 nm, na qual abaixo deste valor tais partículas passariam a ser consideradas moléculas. Em contra partida, CARREÑO et al. (2002) estabelece que partículas nanométricas devem ser

restritamente inferiores a 10 nm, apresentando baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho.

OTUBO (2005), diferentemente de todos os outros trabalhos, define nanopartículas como sendo uma partícula sólida na faixa entre 1 a 1000 nm que pode ser não-cristalina, um agregado de cristalitos ou um monocristalito.

3.1.3 Aplicações da Nanotecnologia

Partículas nanométricas apresentam uma grande área superficial por unidade de volume e, dessa forma, podem exibir propriedades peculiares que podem ser aproveitadas em diversos ramos da tecnologia. Geralmente, materiais compostos por partículas nanométricas apresentam melhorias significativas em suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas, que são desejáveis em muitas aplicações industriais.

Devido o tamanho reduzido das nanopartículas, as propriedades físicas, químicas e biológicas diferem-se daquelas obtidas com o mesmo material, porém, com maior diâmetro. Podemos citar, por exemplo, a diminuição do ponto de fusão, o maior coeficiente de difusão e a maior atividade catalítica (KRUIS et al., 1998). Além destas, muitas outras podem ser citadas, como o aumento da superfície de adsorção e da seletividade catalítica, o aumento da sensibilidade, a redução da temperatura de trabalho e a diminuição do tempo de resposta dos dispositivos (CARREÑO et al., 2002).

Segundo TOMA (2005) foi realizado um estudo sobre as dez aplicações mais importantes da nanotecnologia, sendo elas:

- 1) Produção, armazenamento e conversão de energia – Por exemplo: nanocatalisadores para a produção de hidrogênio; dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e aplicações de nanotubos de carbono em células solares.
- 2) Aumento da produtividade agrícola – Por exemplo: nanossensores para monitoração do solo; nanopartículas magnéticas para combater a contaminação do solo e desenvolvimento de zeólitas nanoporosas para liberação lenta e controlada de água, fertilizantes e agrodefensivos.
- 3) Remediação e tratamento da água – Por exemplo: nanomembranas para purificação de águas, dessalinização e desintoxicação; nanopartículas magnéticas para

tratamento de água e nanopartículas de óxido de titânio para degradação fotocatalítica de poluentes.

- 4) Mapeamento e diagnóstico de doenças – Por exemplo: nanofios e nanofitas para diagnóstico de doenças; nanopartículas como intensificadores de imagem computadorizada e complexos dendrímero-anticorpos para diagnóstico de HIV e câncer.
- 5) Sistemas para liberação de drogas – Por exemplo: nanocápsulas, lipossomos, dendrímeros, nanoesferas, nanopartículas magnéticas, atapulgitas (argilas) para liberação lenta e controlada de drogas.
- 6) Armazenamento e processamento de alimentos – Por exemplo: nanocompósitos para embalagens; nanoemulsões antibacterianas para descontaminação de alimentos e nanossensores e biossensores para monitoração da qualidade de alimentos.
- 7) Controle e remediação dos efeitos da poluição do ar – Por exemplo: vidros auto-limpantes baseados em nanopartículas de óxido de titânio; nanossensores para detecção de agentes tóxicos e vazamentos e nanodispositivos para separação de gases.
- 8) Construção – Por exemplo: nanomateriais resistentes a calor e bloqueadores de ultravioleta e infravermelho; superfícies e coberturas auto-limpantes ou bioativas e nanomateriais para barateamento e durabilidade de construções.
- 9) Monitoração da saúde – Por exemplo: sensores para glicose e colesterol, e sensores para monitoração homeostática in situ.
- 10) Detecção e controle de pragas e seus vetores – Por exemplo: nanossensores para detecção de pragas e nanopartículas transportadoras ou liberadoras de pesticidas, inseticidas, ou de ação repelente.

Além destas aplicações, diversas outras podem ser citadas, como é o caso de um dos primeiros produtos nanotecnológicos desenvolvidos no país, a “língua eletrônica”, equipamento capaz de reconhecer e analisar sabores. Este equipamento é composto de nanoeletrodos de ouro, recobertos por filmes de polímeros condutores, que foi criado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Com grande precisão e sensibilidade, os sensores podem avaliar a qualidade de bebidas, quantificar os

componentes, detectar adulterações e monitorar os produtos (PAULA e SILVA, 2008 e RIUL Jr. et al., 2003).

A nanotecnologia vem sendo aplicada em vários outros setores, como por exemplo, na engenharia aeroespacial, a aplicação de nanotubos de carbono em compósitos estruturais busca obter avanços significativos em termos de aumento das suas propriedades mecânicas, térmicas e de condutividade elétrica.

Segundo NANI (2002), pesquisadores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul desenvolveram nanocatalisadores no intuito de diminuir a concentração de compostos aromáticos durante as fases de refino do petróleo. Tais nanocatalisadores são úteis em um processo de catalise que resulta na formação de moléculas menos danosas ao meio ambiente, como o ciclo-hexano. Com isso, a combustão de motores a gasolina e a diesel tornam-se mais completas e diminuem a emissão de resíduos poluentes ao meio ambiente, contribuindo para a não formação da chuva ácida.

Como mais um benefício para o meio ambiente, a nanotecnologia vem contribuindo para o desenvolvimento de sistemas de iluminação de baixo consumo energético, além dos avanços em sensores para a detecção de poluentes que implicam num melhor controle de processos industriais e na detecção mais precoce e precisa da existência de problemas de contaminação. Podemos citar ainda que o uso de nanomateriais catalíticos que aumentam a eficiência e a seletividade de processos industriais resultaria em um aproveitamento mais eficiente de matérias-primas, com um consumo menor de energia e produção de menores quantidades de resíduos indesejáveis.

Diversas aplicações ainda devem ser desenvolvidas, dado o grande volume de pesquisas relacionadas a estas partículas atualmente em desenvolvimento. Contudo, para que se tenha sucesso na área de nanotecnologia, avanços devem ocorrer no desenvolvimento de modelos e programas computacionais, além de ressaltar a importância da capacitação de pessoas e do desenvolvimento de trabalhos em equipes multidisciplinares (DAVIES, 2001).

3.2 Danos a saúde humana

A crescente produção em massa de materiais em escala nanométrica tende a aumentar a concentração de partículas deste tamanho no meio ambiente. É necessário conhecer as implicações disto para a saúde humana e a vida animal e vegetal. Neste trabalho estamos interessados apenas na poluição atmosférica.

Podemos dizer que existe poluição do ar quando o meio contém concentrações de uma ou mais substâncias químicas que podem causar danos em seres humanos, em animais, em vegetais, ou mesmo em materiais. Estas concentrações dependem do clima, da topografia, da densidade populacional, do nível e do tipo de atividades industriais locais.

O aerossol é definido como um conjunto de partículas sólidas ou líquidas suspensas em um meio gasoso. Sua origem pode ser proveniente da queima de biomassa, de veículos automotores, de atividades industriais ou mesmo de forma natural, tal mesmo como a ressuspensão de poeira do solo. O termo aerossol é também comumente conhecido como bioaerossóis, pós e poeiras (FEITOSA, 2009).

O material particulado, de um aerossol atmosférico, de acordo com LORA (2002) e BRAGA et al. (2005) é todo material sólido ou líquido capazes de permanecerem em suspensão e tem dimensões microscópicas ou submicroscópicas, porém maiores que as dimensões moleculares. Este particulado é constituído por um conjunto de poluentes formados por poeiras, fumaças, fuligens e de partículas de óleo, além do pólen. Estes contaminantes podem ter origens nos processos industriais, ou, então, ocorrem em consequência dos fenômenos naturais, como a dispersão do pólen ou suspensão de material particulado em razão da ação do vento. Adicionalmente, segundo CETESB (2009), o material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como o dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar.

De acordo com LORA (2002) os particulados presentes na atmosfera classificam-se em finos, com um diâmetro menor que 2,5 µm e em grossos, com diâmetro maior que 2,5 µm. Sabe-se que partículas finas, devido ao seu pequeno tamanho, podem atingir os alvéolos pulmonares, enquanto as grossas ficam retidas na parte superior do sistema

respiratório. Por esse motivo, o tamanho das partículas está diretamente interligado ao seu potencial de causar danos à saúde, ou seja, quanto menor as partículas maiores são os efeitos provocados a população. Dessa forma, as partículas nanométricas vêm se tornando alvo crescente no desenvolvimento de estudos e pesquisas científicas.

Conforme LORA (2002), uma pessoa ativa pode inalar entre 10.000 e 20.000 litros de ar por dia, o equivalente a, aproximadamente, 7 a 14 litros de ar por minuto. Esta quantidade pode aumentar para 30.000 litros por dia durante algum exercício físico. Na respiração os particulados e outros poluentes gasosos entram junto com o ar inalado no organismo, podendo afetar o sistema respiratório, como os pulmões. Dessa forma, alta concentração de particulados no processo respiratório pode provocar o aumento da incidência de doenças respiratórias, bronquite crônica, constrição dos brônquios, diminuição da função pulmonar e até mesmo o aumento da mortalidade.

Quando inaladas ou infiltradas as nanopartículas induzem a inflamação pulmonar e implicação nos órgãos distantes de sua inserção em animais e a indução ou exacerbação de doenças pulmonares e cardiovasculares em humanos (MEIRA, 2009).

De acordo com DONALDSON, LI E MACNEE (1998 apud FEITOSA, 2009), diversos estudos experimentais têm mostrado que a exposição às partículas finas de certos materiais, com diâmetro aproximado de 20 nm, pode causar danos patológicos aos pulmões, sendo mais tóxicas aos pulmões quando comparadas com partículas, com diâmetro aproximado de 250 nm, do mesmo material. Estes materiais podem ser o óxido de titânio (TiO_2), óxido de alumina (Al_2O_3) e carbono preto. Geralmente, partículas nanométricas apresentam alto nível de toxicidade, pois a toxicidade esta ligada diretamente a área superficial da partícula. No entanto, os efeitos que as partículas podem causar à saúde humana dependem também da composição química das mesmas.

O sistema respiratório pode ser dividido em três regiões: extratorácica, traqueo-bronquial e alveolar, como ilustrado na Figura 3.1. Adicionalmente, a deposição dos particulados em diferentes partes do sistema respiratório depende de suas dimensões. Dessa forma, a região extratorácica é constituída pelas vias aéreas no interior da cabeça, ou seja, passagens nasais, orais e laringe. As partículas maiores que 2,5 μm quando inaladas depositam-se nessas vias respiratórias sendo expelidas para o sistema gastrointestinal pelas mucosas. A deposição na região traqueo-bronquial e pulmonar é típica de partículas

menores que $2,5 \mu\text{m}$, sendo as de maior efeito adverso a saúde humana. As partículas mais finas atingem as partes mais internas do pulmão, de onde são removidas pela ação dos macrófagos que as fagocitam e, posteriormente, pela excreção das mesmas com o muco formado, minimizando a interação das mesmas com o organismo, de tal modo que o pulmão seja limpo. Porém, estas partículas podem ser não removidas efetivamente quando se encontram em altas concentrações, uma vez que são rapidamente adsorvidas pelo epitélio em função de seu pequeno diâmetro (FEITOSA, 2009).

Segundo MEIRA (2009), as partículas nanométricas podem ficar retidas no pulmão por um longo período de tempo ou penetrar nos interstícios e na membrana celular fazendo com que materiais relativamente insolúveis e adsorvidos a elas, atravessam o sistema respiratório.

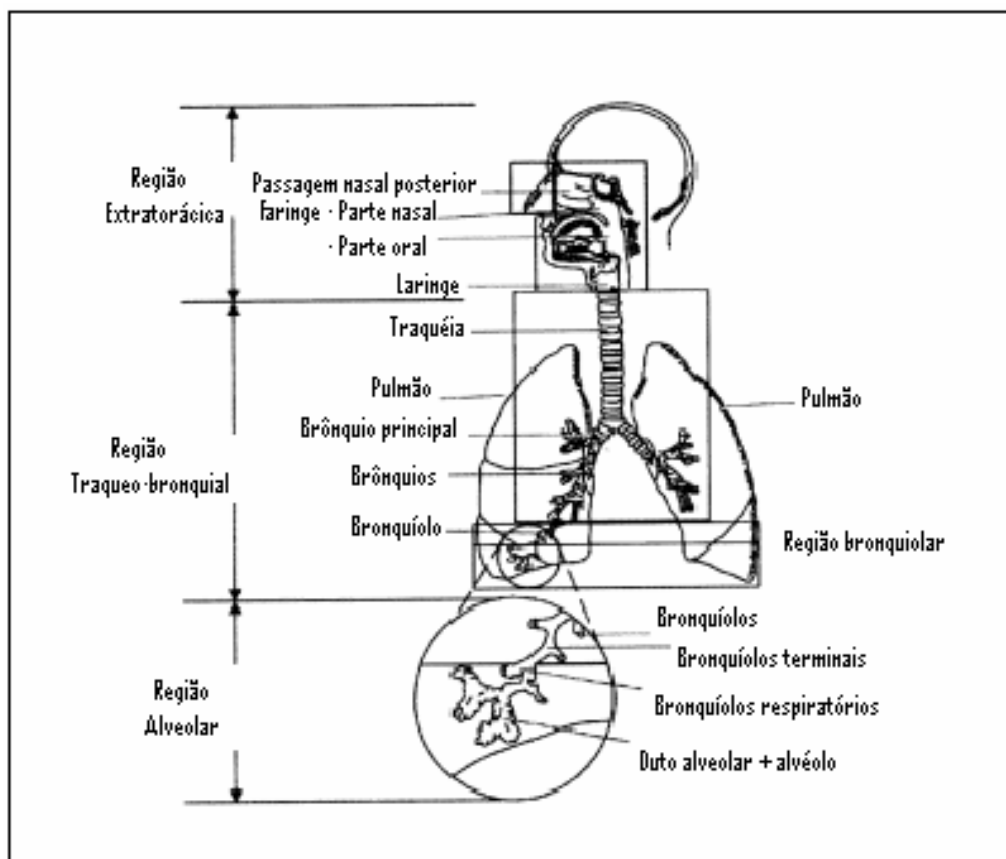


Figura 3.1: Representação do sistema respiratório (MEIRA, 2009).

Dessa forma, quando partículas na faixa de 20 a 30 nm são inaladas no sistema respiratório, elas podem causar um processo inflamatório das células que podem levar a alterações fibrosas nos pulmões, causando seu enrijecimento e o aumento na produção de colágeno e tecido fibroso na região pulmonar, provocando uma perda da capacidade respiratória. Um estudo realizado por LINAK et al. (2007), ressalta os problemas respiratórios e os de inflamação dos pulmões causados por cinzas ultrafinas provenientes da combustão de carvão.

Por estes motivos apresentados e com a crescente aplicação de nanopartículas em diversas áreas aliadas aos problemas de emissão de particulados, tornam-se necessário o desenvolvimento e o aprimoramento de técnicas e/ou equipamentos que removam com alta eficiência tais partículas do ar atmosférico.

3.3 Crescimento da escala nanométrica

O estudo das nanopartículas, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, não é trivial, uma vez que o tamanho extremamente reduzido de tais partículas torna difícil ou praticamente impossível a sua caracterização por meio de técnicas convencionais. Além disso, é de grande importância que se obtenha um material com distribuição de tamanho estreita, considerada amostras ideais (BRUST & KIELY, 2002).

Nos últimos anos, uma grande quantidade de trabalhos científicos está sendo publicada descrevendo rotas de sínteses de nanopartículas, a partir dos quais diversos materiais podem ser obtidos, podendo ser controláveis suas composições, morfologias e tamanhos. As técnicas de preparo de nanoestruturas podem ser divididas em duas categorias: métodos “top-down” (OZIN, 1992) e métodos “bottom up” (ZARBIN, 1997). Estes métodos são ilustrados na Figura 3.2. Sendo que a diferença entre tais métodos está relacionada ao caminho utilizado para obter os nanocristais (LEE, 2004).

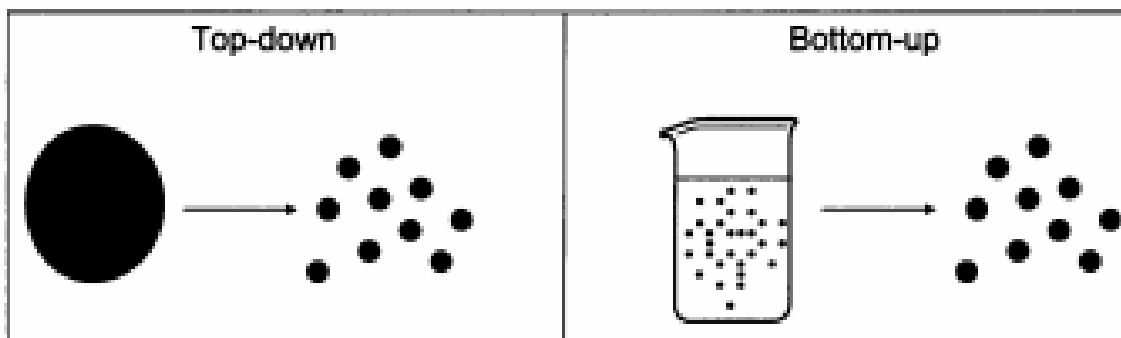


Figura 3.2: Ilustração dos métodos “Top-down” e “Bottom-up” (MAMBRINI, 2008).

Os métodos top-down, que são métodos físicos, consistem na manipulação do material em escala macro e por meio de processos físicos as partículas são desaglomeradas até que fiquem em escala nanométrica. Dentro deste grupo destacam-se os métodos de Litografia e Sonólise (OZIN, 1992), sendo a litografia a técnica mais utilizada e análoga aos processos utilizados na fabricação de dispositivos semicondutores, possibilitando a obtenção de morfologias controladas (LEE, 2004).

Por sua vez, os métodos bottom up são baseados em reações químicas, utilizando precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas. Dentro desse grupo se destacam a co-precipitação na fase aquosa, usando micelas reversas ou dendrímeros como moldes e redução em líquido poliol (PRIETO, 2007). Estas técnicas requerem um conhecimento sólido em relação aos processos de nucleação e crescimento de cristais, para que seja possível controlar as características das nanoestruturas preparadas (LEE, 2004).

No método bottom up, na etapa de nucleação, é formado grande número de pequenos núcleos de partículas com elevada energia superficial. Dessa forma, o sistema apresenta uma tendência natural de aglomeração desses núcleos, a fim de diminuir a energia total do sistema, levando a etapa do crescimento, tornando-as mais estáveis. Assim, para que não ocorra um crescimento descontrolado das partículas, torna-se necessário, a estabilização das mesmas, o que pode ser feito utilizando o efeito eletrostático ou estérico (PRIETO, 2007) e (RIBEIRO, 2007).

A estabilização eletrostática, baseada na repulsão Coulômbica entre as partículas, ocorre devido ao fato de que as partículas apresentarem a superfície carregada eletricamente por uma dupla camada composta por íons aderidos. Dessa forma, a repulsão

eletrostática evita a aglomeração das partículas e assim seu crescimento desordenado (PRIETO, 2007). Vários parâmetros podem modificar tal processo, como força iônica do meio de dispersão, concentração iônica, e a presença de um adsorbato neutro, que vai substituir o íon adsorvido na superfície da partícula (LEITE, 2004).

Já a estabilização estérica é baseada no impedimento estérico (Figura 3.3) causado por moléculas orgânicas que estão anexas à superfície da partícula, formando uma monocamada protetora diminuindo sua energia superficial, evitando, dessa forma, a sua aglomeração e crescimento. Esse agente protetor é conhecido como passivante, da qual podemos citar os polímeros, fosfinas, aminas, tioéteres, surfactantes, compostos organometálicos e solventes (LEITE, 2004).

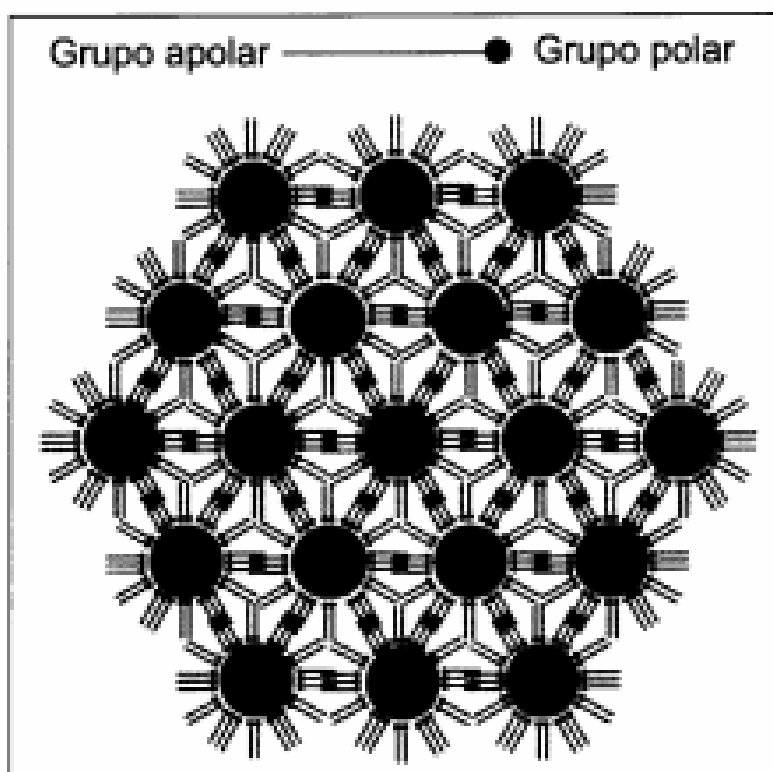


Figura 3.3: Esquema ilustrativo do impedimento estérico causado pelos surfactantes
MAMBRINI (2008).

3.4 Dióxido de titânio: estrutura e utilização

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto estável, não volátil, extremamente insolúvel, pela sua baixa condutividade térmica tem um caráter refratário. O dióxido de titânio é anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas distintas: anatásio tetragonal, bruquita ortorrômbica e rutilo tetragonal. A ilustração da Figura 3.4 mostra as estruturas destes três polimorfos.

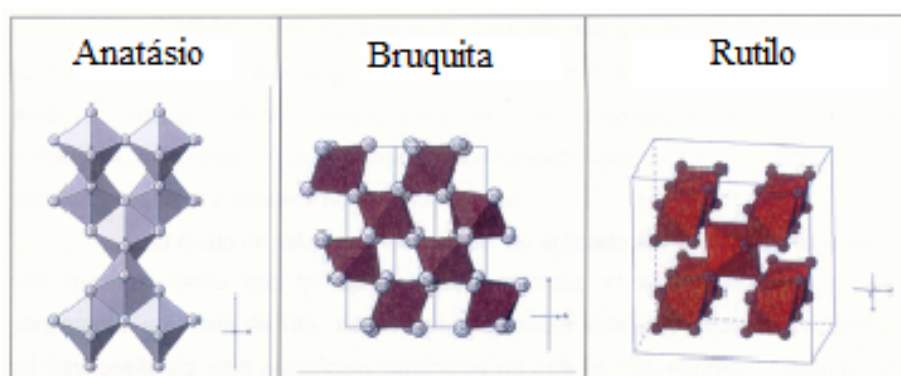


Figura 3.4: Ilustração das estruturas dos polimorfos do TiO_2 (MAMBRINI, 2008).

A fase bruquita ocorre naturalmente, e é extremamente difícil de sintetizar. As fases anatásio e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizados em laboratório sem dificuldade, tendo o cristal rutilo uma estrutura mais compacta que a forma anatásio, como observado na Figura 3.5. As formas anatásio e rutilo do cristal apresentam diferenças importantes entre si, como particularmente o índice de refração mais alto, maior estabilidade, e a densidade mais alta da forma rutilo (CASALI, 2001).

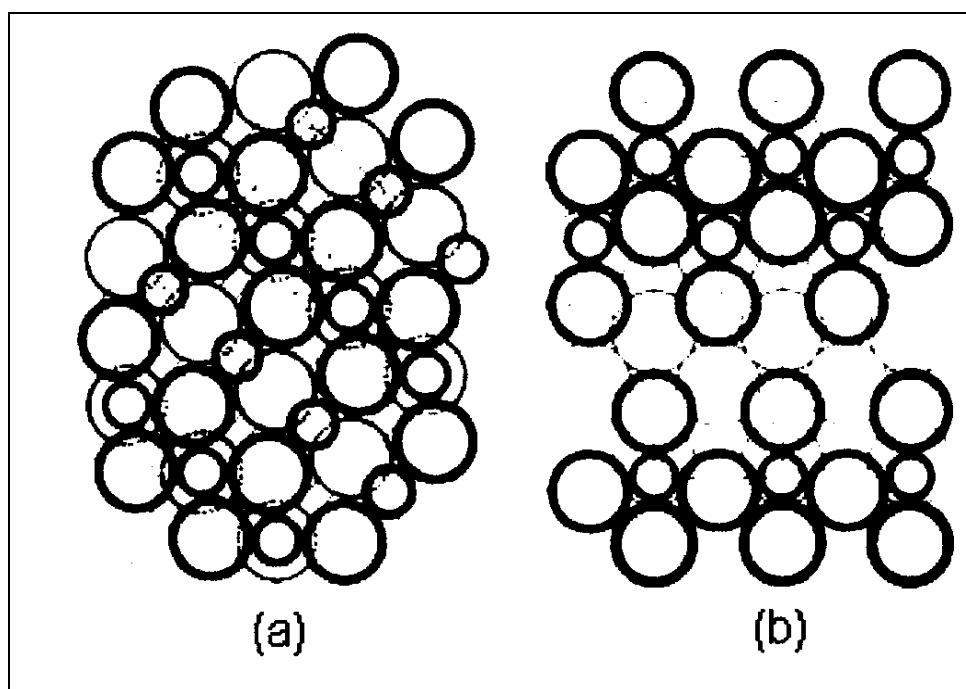


Figura 3.5: Estrutura do cristal de dióxido de titânio (a) rutilo e (b) anatásio (CASALI, 2001).

O TiO_2 é extensivamente estudado por sua larga aplicação. É utilizado como pigmentos em pinturas, como um material de recobrimento e também em esmaltes e vidrados para cerâmicas. Na atualidade, a aplicação do titanato tem se estendido para a catálise, suporte catalítico e membranas. O TiO_2 adequadamente modificado também tem sido utilizado como sensor de umidade por responder eletricamente em ambientes com diferentes umidades. O método utilizado para preparação das nanopartículas influencia fortemente no tamanho e nas propriedades físico-químicas da superfície e na reatividade. Apesar de nem sempre existir uma correlação direta entre as propriedades de superfície e a atividade, estudos têm mostrado que a atividade do TiO_2 é influenciada pela estrutura cristalina, área superficial, distribuição de tamanho e porosidade (CASALI, 2001).

O dióxido de titânio é um óxido branco de titânia, sendo as formas anatásio e rutilo usadas como uma carga (opacificador) e pigmento de revestimento. Ambos os tipos são valorizados por sua cor branca, alto brilho, e alto índice de refração, o que os faz altamente efetivos para melhorar o brilho e a opacidade.

O TiO_2 , ou qualquer outro pigmento branco, aparece branco para o olho humano por refletir todos os comprimentos de onda da luz visível forte e amplamente para a mesma intensidade. Deste modo, somente aparece o branco quando ele é iluminado com uma fonte contendo todos os comprimentos de onda da luz visível. A forma rutilo do TiO_2 não é realmente um branco perfeito pois ele absorve preferencialmente uma radiação na região entre 400-500 nm, dando um branco relativamente creme. No entanto, a forma anatásio absorve menos nesta região que o rutilo, tendendo a um tom azulado. O tamanho de partícula e pureza do pigmento, não importando o tipo de cristal, são fatores importantes que influenciam escondendo a cor final do pigmento. A cor dos pigmentos de titânio é também afetada por sua pureza, porque certos contaminantes, até mesmo em nível de partes por milhão, adversamente afetam a cor (CASALI, 2001).

3.5 Método do Precursor Polimérico

Existe hoje uma gama muito extensa de métodos sendo desenvolvidos para a produção de pós cerâmicos. A utilização de tais métodos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados, nas quais tais características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós. Dessa forma, filmes de óxidos de titânio têm sido preparados por diferentes métodos, tais como sol-gel, condensação a gás inerte, evaporação por plasma, pirólise spray ultra-sônico, técnicas hidrotérmicas, deposição química a vapor, processo aerossol e precursor polimérico (COSTA et al., 2006).

Na literatura existem trabalhos reportados em relação à obtenção de nanopartículas de óxido de titânio, por meio de rotas baseadas em reações de hidrólise. Cristais de TiO_2 foram obtidos a partir da hidrólise de etóxido de titânio, em diferentes tipos de solventes, por HARRIS & BYERS (1988). Já OSKAM et al. (2003) prepararam suspensões coloidais de TiO_2 a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio (IV) em meio aquoso acidificante pela adição de ácido nítrico.

Dentre dos diversos métodos de síntese química utilizados para a preparação de pós, o método do precursor polimérico, também conhecido como método Pechini, tem sido

bastante investigado para a síntese de nanopartículas, sendo destacado como um processo alternativo e promissor para a obtenção de pós nanométricos, com alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização (COSTA et al., 2006).

A preparação de titanatos, expostos por PECHINI (1967) em sua patente, é conduzida por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, normalmente o ácido cítrico e um álcool polihidróxido, como o etilenoglicol. Quando a resina polimerizada é calcinada, o material orgânico é removido, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma de óxidos mistos desejados.

Um aspecto importante do método dos precursores poliméricos é que o complexo individual metal-ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rede poliéster enquanto a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização. O princípio do método Pechini é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, e ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente (LIMA, 2006). Aquecendo a resina polimérica a altas temperaturas (acima de 300 °C) ocorre uma quebra do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a segregação menos pronunciada de vários cátions aconteceria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade dos cátions. Devido a este caráter notável, a rota Pechini tem uma vantagem com relação às outras técnicas baseadas em soluções, em particular na síntese de óxidos multicomponentes complicados, em que é crucial para se obter um precursor homogêneo com elementos bem intercalados para um bom resultado (CASALI, 2001).

No método Pechini utilizam-se normalmente o ácido cítrico e o etilenoglicol. Tendo o ácido cítrico três grupos ácidos carboxílico e um grupo alcoólico na molécula, forma-se quelatos muito estáveis com vários cátions metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas (100 a 200 °C). Dessa forma, o sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas (LOPES, 2004).

O aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200 °C), ao ar ou a outros gases, causa a reação de condensação, com a formação de uma molécula de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa “resina” polimérica sólida, que pode ser dissolvida em água, dependendo da relação estequiométrica dos reagentes. Após esse estágio, o poliéster é decomposto em CO₂ e água (a aproximadamente 400 °C) para eliminar o excesso de material orgânico. Nessa etapa pode ocorrer a formação de fases intermediárias, das quais tem-se poucas informações. Subseqüentemente, os cátions são oxidados entre 500 e 900 °C para formar cristalitos de óxidos mistos na estequiometria requerida (ZANETTI, 1997).

De acordo com os estudos realizados por ZANETTI (1997), observou-se que quando variamos apenas a relação ácido cítrico/etilenoglicol, tem-se somente variações nas temperaturas de eliminação no material orgânico, não observando outros tipos de reações. Além disso, a relação ácido cítrico/metálico é outro fator importante na estequiometria dos óxidos.

A idéia principal deste método é promover uma distribuição homogênea dos diferentes íons metálicos ao longo do polímero formado. A homogeneidade é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complicadas, já que a homogeneidade composicional do óxido final está freqüentemente relacionada à homogeneidade química da distribuição de cátions em um sistema de gel (LIMA, 2006).

Na escolha do método a ser utilizado na síntese de nanopartículas, alguns parâmetros devem ser considerados mais importantes, sendo aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. Dessa forma, o método do precursor polimérico se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza (CARREÑO et al., 2002).

O método dos precursores poliméricos é bastante atrativo por produzir óxidos homogêneos até quando a composição é muito complicada. Todavia, o método geralmente sofre por ter problemas específicos, tal como a remoção efetiva de grandes quantidades de materiais orgânicos e grande redução do volume durante o tratamento térmico. Um outro problema detectado por KAKIHANA & YOSHIMURA (1999) é a tendência em formar

aglomerados duros durante a calcinação da resina, o que já foi solucionado por pesquisas desenvolvidas no CMDMC/LIEC/UFSCar (Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal de São Carlos) com um tratamento térmico anterior à calcinação da resina, resultando em um material enriquecido em carbono chamado de “puff”, que em seguida é desaglomerado e calcinado.

Um problema referente à aglomeração é que na maioria dos casos não é adequadamente tratado (SINGHAL, 1999). A aglomeração deve-se à junção de partículas umas às outras devido às forças de Van der Waals, que é significativamente maior em nanopartículas (FAN, 1991). No entanto, normalmente, nanopartículas aglomeradas na forma de pó são desaglomeradas dispersando-a em um meio líquido adequado, como por exemplo, a acetona (REED, 1994). Por outro lado, quebrar uma massa aglomerada de nanopartículas em partículas primárias não é fácil, o que dificulta o propósito de produzir pós com alta área superficial (LOPES, 2004).

TAI & LESSING (1992) investigaram detalhadamente o comportamento do “puff” obtido após pirólise do material pelo método dos precursores poliméricos em relação a massa orgânica do ácido cítrico (AC)/etilenoglicol (EG). Eles concluíram que uma resina altamente porosa é formada pela desidratação de uma mistura AC/EG em razão apropriada. A existência de um intervalo ótimo da relação molar AC/EG, variando aproximadamente entre 40/60 até 60/40 dependendo das espécies químicas presentes na resina foi reportado. O excesso de EG ou de AC resultam em pós aglomerados duros e multifásicos. O AC pode realizar uma reação de autocondensação que é improvável na presença de EG. O excesso de AC torna a reação de autocondensação favorável, mas se obtém um polímero de aspecto vítreo e duro. Por outro lado, o excesso de EG tende a evaporar-se, o que prejudica a formação do material poroso quando se calcina o polímero, retardando a calcinação e a ruptura das ligações químicas no poliéster durante a sua queima, resultando também um polímero de aspecto vítreo e duro (LIMA, 2006).

Dentre as diversas vantagens do método ressalta-se a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento. Algumas desvantagens são encontradas referentes ao processo Pechini, tais como, grande perda de massa. A decomposição do

material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando a formação de aglomerados parcialmente sintetizados, isto é, o controle da decomposição térmica é fundamental para melhorar este processo. Contudo, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade. Pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis, como pode ser observado na Figura 2.6 (CÂMARA, 2004). No entanto, neste trabalho não foi utilizado nem outro metal, a fim de produzir apenas o dióxido de titânio no seu estado puro.

A Figura 3.6 exemplifica de um modo ilustrativo o processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini.

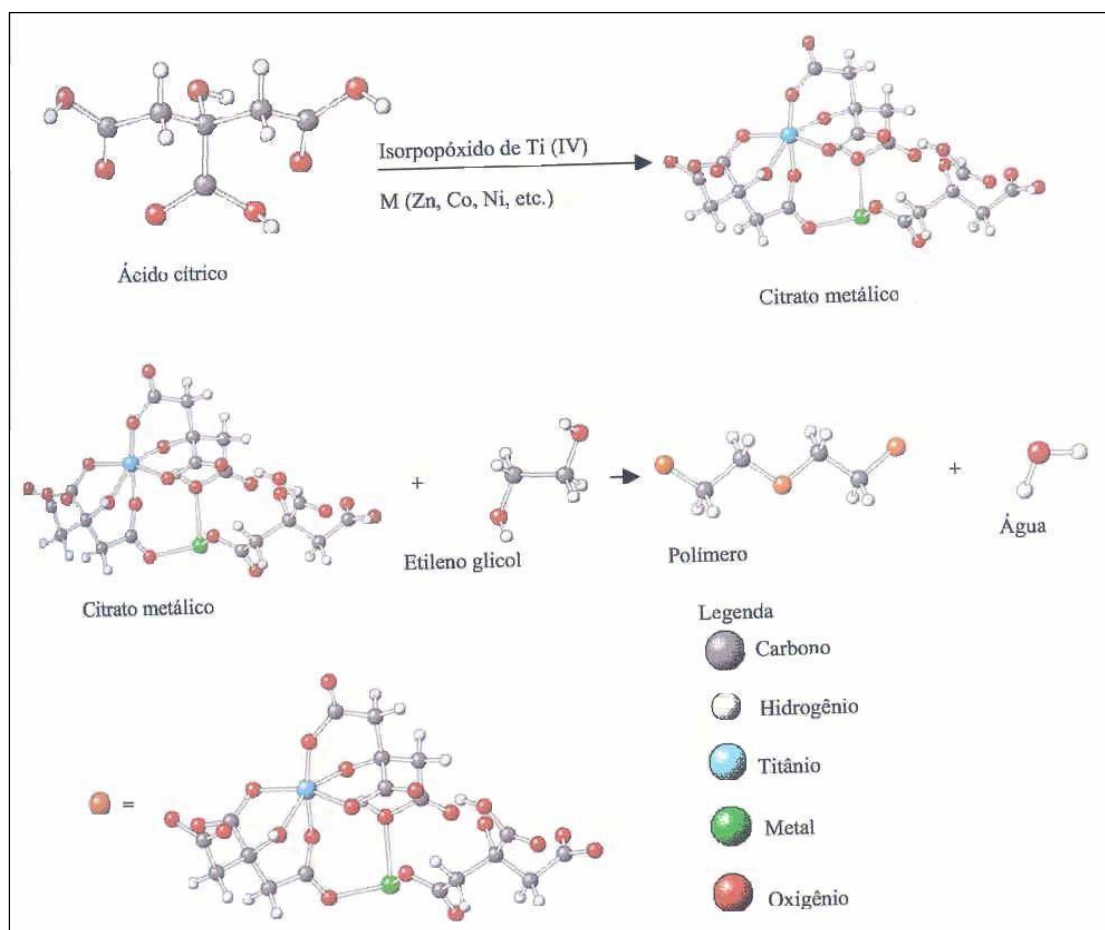


Figura 3.6: Processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini (CÂMARA, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontra-se a descrição do método de síntese para a obtenção de nanopartículas de óxidos de titânio, bem como as técnicas utilizadas na caracterização das mesmas. Além disso, encontra-se a Unidade Experimental utilizada para se determinar a viabilidade do uso do TiO₂ como aerossol de testes.

4.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados para a preparação do dióxido de titânio, bem como suas fórmulas e origem estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados na síntese do óxido de titânio.

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores	Pureza (%)
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Qhemis	99,5
Isopropóxido de Titânio IV	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Aldrich	97,0
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Synth	99,5

4.2 Método de síntese

O método que será utilizado para a preparação do pó de óxido de titânio será o método do precursor polimérico, ou também conhecido como método Pechini (COSTA et al., 2006).

Inicialmente foi preparado o citrato de titânio. Para tal, foi fixada a razão molar de 3:1 entre o ácido cítrico e o isopropóxido de titânio (IV). O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante e aquecimento, em placa aquecedora, em cerca de 70 °C. Nesta solução aquosa de ácido cítrico dissolveu-se lentamente o isopropóxido de titânio, sendo adicionado paulatinamente cotas de 10 mL, mantendo-se as mesmas condições de temperatura e agitação, para a formação do citrato de titânio, obtendo-se posteriormente

uma solução límpida e estável. Após algumas horas sob agitação, filtrou-se a solução. A quantidade de titânio foi gravimetricamente determinada como TiO_2 .

Para a gravimetria foi utilizado um cadinho de alumina que previamente foi limpo e seco em estufa, sendo transferido para uma mufla a uma temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para o tratamento térmico. Após o tratamento, o cadinho foi deixado esfriando e foi devidamente pesado. Logo em seguida, foi adicionado ao cadinho 5 mL da solução do citrato de titânio, com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Terminando esta etapa, o cadinho foi levado a uma chapa quente para evaporar grande quantidade de solvente. Quando seco, o cadinho foi calcinado em forno tipo mufla para evaporar os materiais orgânicos, com uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e com o seguinte tratamento térmico: $900\text{ }^\circ\text{C} - 120\text{ min}$. Após essa calcinação, o cadinho foi pesado novamente e feito o cálculo estequiométrico para se obter a concentração de titânio na solução de citrato de titânio.

Após a síntese do citrato e feita a gravimetria, foi adicionado o etilenoglicol, para promover a polimerização, que ocorria a uma temperatura igual a $120\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante, havendo a reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etilenoglicol. Quando as soluções atingiram aproximadamente 50 % de perda de volume, formou-se uma resina polimérica límpida e bastante viscosa. A relação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol era fixada em 60:40 %, em massa.

Preparada a resina, a mesma foi levada a mufla a uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 3 h, com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, onde ocorreu a formação do “puff” (polímero pirolisado), material rico em matéria orgânica, tornando-se uma massa sólida preta. Após esta etapa, o material foi desaglomerado por moagem em almofariz e pistilo de ágata e peneirado em malha 200 (74 μm). O material foi então calcinado de 400 a $900\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{ h}$, sobre placas de alumina sinterizada, com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera ambiente em forno MAITEC tipo mufla, para a completa eliminação da matéria orgânica e a oxidação do cátion metálico.

As calcinações foram realizadas em três etapas: (1ª) elevação da temperatura a $300\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permanência durante 2 horas; (2ª) elevação da temperatura aos valores desejados, que variam de 400 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permanência durante 3 horas; (3ª) resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Figura 4.1 é ilustrado o fluxograma que esquematiza o processo de síntese do pó de dióxido de titânio.

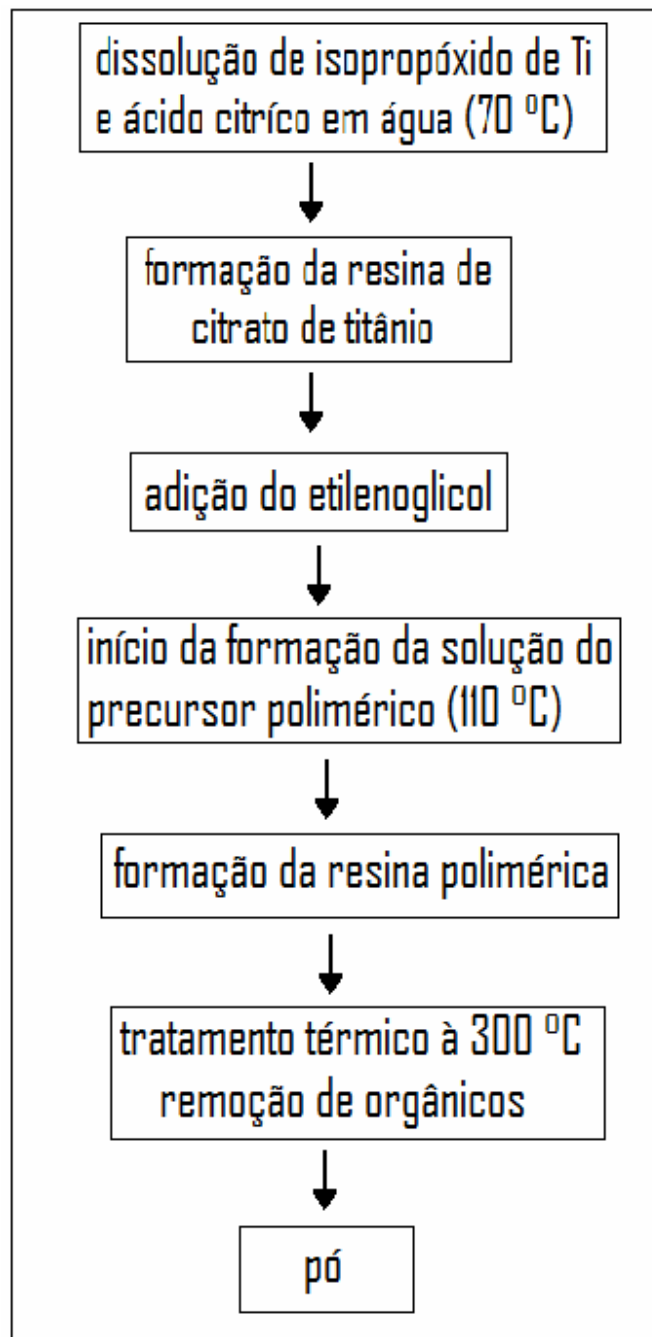


Figura 4.1: Fluxograma do processo de síntese do precursor polimérico.

A Figura 4.2 traz a representação esquemática das etapas de calcinação do material (rampa de aquecimento).

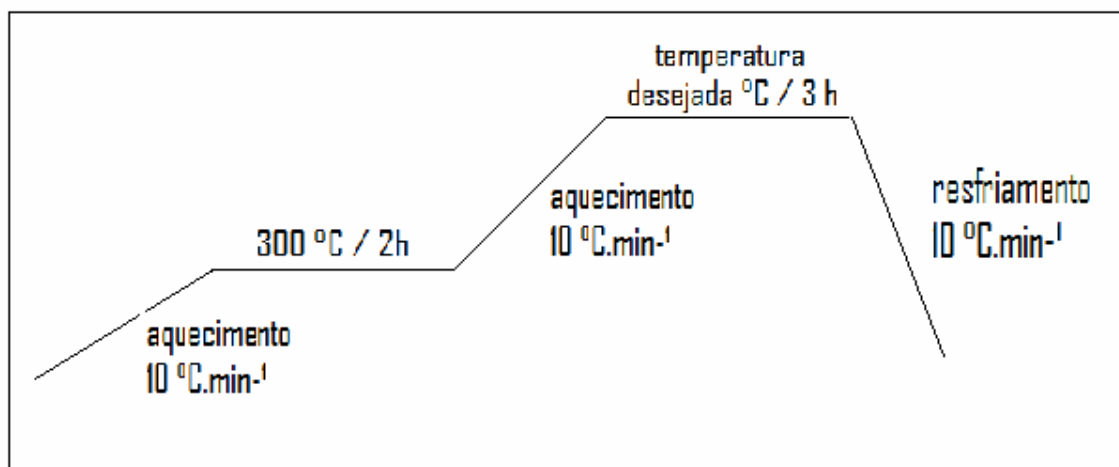


Figura 4.2: Representação esquemática das etapas de calcinação da amostra de TiO_2 sólidas.

As características de preparação do precursor estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características de preparação do precursor polimérico.

Reagente	Resina
Ácido Cítrico (AC)	250 g
Isopropóxido de Titânio (IPT)	127 mL
Etilenoglicol (EG)	145 mL
Água Destilada	1000 mL
AC/EG (relação em massa)	60/40
AC/IPT (relação molar)	3/1

4.3 Técnicas para caracterização do pó

Para a realização dos estudos deste trabalho, foi necessário o uso de diversas técnicas de caracterização de materiais. A maioria das caracterizações foi realizada para se observar a formação das fases cristalográficas presentes no TiO_2 , além de se observar o tamanho médio das partículas.

4.3.1 Análise térmica

A técnica de análise térmica é utilizada para verificar o comportamento térmico que as amostras sofrem ao longo do seu aquecimento e verificar a estimativa da temperatura de cristalização. Os materiais analisados são aqueles obtidos após a pirólise (“puff”) com o intuito de estimar as temperaturas de eliminação de material orgânico e mudanças de fases (LIMA, 2006).

A análise termogravimétrica baseia-se no monitoramento da perda de massa, na qual as mudanças de peso são registradas como função da temperatura. De modo ideal, se ocorrem perdas sucessivas com o aumento da temperatura, a curva termogravimétrica mostra uma etapa de peso constante (patamar) e uma brusca perda de peso, isto ocorre para cada etapa de decomposição. Nos casos reais, a velocidade de reação é uma função da temperatura, neste caso as perdas de massa ocorrem ao longo de um intervalo térmico. Assim, dependendo da natureza da seqüência de reações, como por exemplo, uma série de decomposições sucessivas, não é possível uma definição inicial de cada processo. Dessa forma, utiliza-se a análise térmica diferencial como instrumento de apoio na interpretação da curva (NOBRE, 1995).

De acordo com o autor, a análise térmica diferencial é uma técnica termoanalítica onde a variação de temperatura entre a amostra e um material de referência é monitorado. A temperatura do sistema, célula de ensaio, varia a taxa constante no aquecimento ou resfriamento. O material de referência deve a priori ser termicamente inerte. Qualquer variação química ou física que conduza a uma variação na capacidade calorífica da amostra é registrada como função da temperatura diferencial, diferença de temperatura entre amostra e referência. Como exemplo de fenômenos físicos com características

endotérmicas tem a transição cristalina, a fusão, a vaporização e a absorção, e com características exotérmicas temos a adsorção. Os fenômenos químicos de natureza endotérmicos são a desidratação, redução em atmosfera gasosa e reações no estado sólido, aqueles de caráter exotérmico são adsorção química, degradação oxidativa, oxidação em atmosfera gasosa, reações de óxido redução e reações no estado sólido.

O comportamento térmico da amostra de TiO_2 em pó foi verificado através de análise termogravimétrica (TGA) e análise termodiferencial (DTA). Os resultados foram obtidos utilizando um analisador térmico NETZCH modelo STA 409, em cadinho de alumina, atmosfera de ar sintético super seco com fluxo de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ e com massa de amostra de aproximadamente 30 mg. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 0 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Tal equipamento se encontra no laboratório de Catálise no departamento de Engenharia Química na UFSCar.

4.3.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para identificar os grupos funcionais presentes na amostra. A técnica de espectroscopia de infravermelho na variação da frequência de radiação incidente obtém-se uma quantidade de radiação absorvida e transmitida pela amostra. O espectro de infravermelho é obtido plotando-se a intensidade da absorção como função da frequência ou do número de onda. Os espectros de infravermelho de sólidos são usualmente complexos e compostos por um grande número de bandas, cada uma correspondente a uma transição vibracional específica (ALBARICI, 2004).

Esta técnica é utilizada na caracterização de pós cerâmicos. Ela baseia-se na incidência de um feixe de radiação eletromagnética sobre a amostra a ser estudada. Através da quantidade (intensidade) e qualidade (comprimento de onda) de luz que passa, detectam-se as variações, ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico da amostra. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada a uma série de fatores físicos e químicos de cada material. Dentre os diversos fatores podemos citar a estrutura cristalina, massa atômica dos átomos constituintes e as constantes

de força da ligação ou grupos de ligação. Os espectros de absorção de sólidos inorgânicos, na região do infravermelho, de modo geral mostram-se complexos (NOBRE, 1995).

Segundo o autor, a interpretação destes espectros tem dois caminhos possíveis, um constitui-se na atribuição tentativa das bandas de absorção por comparação com espectros conhecidos e considerações básicas como coordenação, distâncias de ligação, dentre outras. A segunda alternativa baseia-se na teoria de grupos através da qual se determina o número, em certos casos a posição, de modos vibracionais opticamente ativos na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento do tipo Bruker modelo EQUINOX 55 na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas 50 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Tal equipamento se encontra no laboratório do departamento de Química na UFSCar.

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas na proporção de 1:100 ($\text{TiO}_2\text{:KBr}$). As pastilhas foram preparadas desaglomerando-se as partículas de KBr e das amostras em almofariz de ágata e submetendo-se a mistura à prensa hidráulica em porta amostra adequado. Antes da análise, uma pastilha de KBr foi submetida a varredura na mesma região do espectro para realização da linha de base (“background”). As mesmas medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3.3 Difração de raio X

A difração de raios X é provavelmente a técnica mais usada para caracterização estrutural de materiais cerâmicos. Isto pode ser atribuído a grande quantidade de informações que se pode obter desta técnica. A primeira informação que se pode extrair de uma análise de difração de raios X é o tipo de fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo assim avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada e se contém também fases deletérias (ALBARICI, 2004).

A técnica de difração de raios X permite relacionar os ângulos de incidência do feixe de raios X, com os espaçamentos interplanares por meio da relação de Bragg (Equação 4.1). Nesta considera-se que os planos cristalinos agem como uma rede de difração óptica. Quando se aplica um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a

amostra cristalina ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X difratados. As interferências destrutivas são eliminadas, entretanto as construtivas resultam num conjunto de linhas ou picos de difração, que ocorrem quando a diferença de degraus entre dois feixes for um número inteiro de comprimentos de onda, que é relacionado ao espaçamento entre diversos planos do retículo cristalino, num ângulo de refração igual ao de incidência θ , obedecendo à relação de Bragg:

$$\eta \cdot \lambda = 2D \cdot \sin\theta, \quad (4.1)$$

em que,

η – número inteiro;

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ nm}$;

D – diâmetro médio dos cristalitos (Å);

θ – ângulo de incidência de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento D (CASALI, 2001).

A medida mais simples de difração de raios X é a feita de modo θ - 2θ (teta-2teta). Nesta configuração, os movimentos do detector são acoplados aos movimentos da amostra, enquanto o primeiro gira em um ângulo 2θ a amostra gira em θ . Este modo é útil para materiais de orientação aleatória, pois todos os planos de difração da amostra deveriam ser observados. Isto permite a identificação de padrões de difração de raios X de vários materiais policristalinos (ALBARICI, 2004).

Os pós pigmentos tratados termicamente foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em um equipamento SIEMENS, D5000 e monocromador de LiF100. A velocidade de varredura foi de $2\theta = 2 \text{ }^\circ/\text{min}$ usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e variando-se 2θ de 5° a 75° . Os resultados obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Tal equipamento se encontra no laboratório do departamento de Química na UFSCar.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A teoria do espalhamento Raman mostra que o fenômeno resulta do mesmo tipo de alteração vibracional quantizada que estão associadas com a absorção de radiação na região do infravermelho. A diferença de comprimento de onda entre a radiação incidente e a espalhada está nesta região do espectro. De fato, os espectros de espalhamento Raman e a absorção na região do infravermelho são bastante semelhantes. Por outro lado, há diferenças suficientes para torná-las técnicas complementares na caracterização de materiais (MAMBRINI, 2008).

No caso de sistemas inorgânicos, a espectroscopia Raman é freqüentemente superior à espectroscopia na região do infravermelho. O principal motivo desta superioridade é que as energias vibracionais de ligações metal-não metal se situam na região entre 100 a 700 cm^{-1} . Esta região é de difícil análise quando se utiliza a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, por vários motivos experimentais. Por outro lado, é uma região facilmente estudada por espectroscopia Raman.

Outro fator importante no estudo de óxidos é que polimorfos de um mesmo material apresentam freqüentemente espectros diferentes. Como é bem conhecido no caso das fases anatásio e rutilo do TiO_2 . Desta forma, a espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho com intuito de comparação com os resultados obtidos por difratograma de raios X.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um equipamento Bruker-RFS 100, com laser de Nd:YAG e linha de 1064 nm como fonte de excitação, com potência de saída de 100 mW. Tal equipamento se encontra no laboratório do departamento de Química na UFSCar.

As amostras foram alocadas em porta-amostra apropriada (inox) e as varreduras foram realizadas de 100 a 800 cm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas 100 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3.5 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros de reflectância óptica foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G na região entre 200 e 800 nm. Tal equipamento se encontra no laboratório do departamento de Química na UFSCar.

Como material de referência foi utilizado óxido de magnésio (MgO). As amostras foram alocadas em porta-amostra de teflon com orifício circular adequado a quantidade de amostra disponível. O porta-amostra foi coberta com uma placa de quartzo circular proporcional ao diâmetro do mesmo e alocado em acessório próprio para análise de material sólido. As varreduras foram realizadas em temperatura ambiente.

Através da realização desses ensaios é possível se obter informações acerca da estrutura eletrônica das amostras, como também, correlacionar as informações com a ordem e desordem do sistema através do acompanhamento da presença de caudas de absorção, e dessa forma, níveis intermediários de energia na região da “gap”.

Através dos espectros de UV-Vis, pode-se obter indiretamente a energia do “gap”. A energia do “gap” pode ser relacionada à absorbância e energia do fóton através da relação descrita por WOOD e TAUC (1972) (equação 4.2).

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^2 \quad (4.2)$$

em que:

α – constante de absorção;

h – constante de Planck;

ν – frequência;

E_g – energia de “gap”.

Wood e Tauc descreveram os espectros em três regiões distintas, sendo cada região regida por uma relação (MILANEZ, 2008):

- **Região A** ($\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$): $h\nu\alpha \sim (h\nu - E_g)^2$
- **Região B** ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$): $\alpha \sim e^{h\nu/E1}$
- **Região C** ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$): $\alpha \sim e^{h\nu/Et}$

A absorção da extremidade A é devido a transições entre as bandas. A forma exponencial das regiões B e C sugerem que elas estejam associadas a níveis intermediários de energia entre a banda de valência (BV) e condução (BC) originando “caudas” de absorção (caudas de Urbach) (URBACH, 1953).

Os níveis intermediários na região do “gap” podem ser associados a defeitos estruturais, podendo ser provocados por vacâncias de oxigênios. Portanto, se relacionam à ordem e desordem do sistema, sendo atribuídos a presença de clusters do tipo $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ no material desordenado (MILANEZ, 2008).

4.3.6 Método de adsorção de nitrogênio/hélio (método BET)

O método padrão para a determinação da área superficial específica de um pó pigmento é por adsorção de nitrogênio à baixa temperatura e pressão. O procedimento é conhecido como método BET, porque Brunauer, Emmett e Teller foram os pioneiros de sua descoberta. Eles propuseram um modelo para a determinação da área específica (A_{BET}) de sólidos a partir das isotermas de adsorção (CASALI, 2001).

As medidas de área superficial dos pós pigmentos foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000 na região de 300 a 800 nm, utilizando N_2 como gás de adsorção/desorção. Tal equipamento se encontra no laboratório de Catálise no departamento de Engenharia Química na UFSCar.

Como material de referência foi utilizado óxido de magnésio (MgO). As amostras foram alocadas em porta-amostra de teflon com orifício circular adequado a quantidade de amostra disponível. O porta-amostra foi coberto com uma placa de quartzo circular proporcional ao diâmetro do mesmo e alocado em acessório próprio para análise de material sólido. As varreduras foram realizadas a temperatura ambiente.

Os valores de área superficial específica (A_s) foram usados para obtenção dos respectivos diâmetros esféricos médio equivalente (d_{BET}), a partir da equação 4.3 (CASALI, 2001):

$$d_{BET} = 6 / (A_s \cdot \rho_T) \quad (4.3)$$

em que,

A_s é a área superficial específica (m^2/g) e

ρ_T é a densidade teórica da fase (g/cm^3).

A densidade teórica da fase anatásio ($\rho_{\text{anatásio}}$) é igual a $3,384 g/cm^3$ e a densidade da fase rutilo (ρ_{rutilo}) é igual a $4,26 g/cm^3$.

4.3.7 Analisador de Tamanho de Partículas por Mobilidade Elétrica (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS)

A Figura 4.3 ilustra o Analisador de Tamanho de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS) da TSI, modelo 3936. Um equipamento capaz de fornecer a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens on-line. O SMPS consiste em um Classificador Eletrostático, modelo 3080, acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial (Differential Mobility Analyser – DMA) e de um Contador de Partículas Ultrafinas (Ultrafine Condensation Particle Counter – UCPC), modelo 3776. Além de possuir um Impactador Inercial (Impactor Inlet, modelo 1035900 da TSI) e um software para aquisição de dados (390062, da TSI).



Figura 4.3: SMPS: (1) classificador eletrostático; (2) impactador inercial; (3) torre Nano-DMA; (4) contador de partículas (FEITOSA, 2009).

O SMPS pode ser configurado com dois tipos de DMA's: Long ou Nano. A Figura 4.4 ilustra estes dois tipos de Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA). Sendo que o Long-DMA, modelo 3081 da TSI, oferece uma classificação de partículas na faixa de 6 a 800 nm, enquanto o Nano-DMA, modelo 3085 da TSI, classifica partículas entre 2 e 165 nm.



Figura 4.4: Analisador de Mobilidade Diferencial: (1) Long-DMA e (2) Nano-DMA (FEITOSA, 2009).

O princípio de funcionamento do SMPS se baseia em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica, através da medição das distribuições de tamanho de partículas.

Primeiramente, o aerossol polidisperso e neutralizado passa pelo impactador, disposto na entrada do SMPS, onde as partículas maiores que o limite de detecção são removidas por impactação inercial. Seqüencialmente, as partículas seguem para o DMA e são separadas de acordo com sua mobilidade elétrica, ou seja, de acordo com a sua habilidade em atravessar um campo elétrico no DMA. No DMA uma pequena fração de partículas monodispersas sai através de uma estreita abertura na sua parte inferior e, então, segue para o UCPC, onde são feitas as medidas de concentração. A Figura 4.5 ilustra o princípio de funcionamento do DMA.

Com isso, a partir da classificação das partículas, realizada no DMA, e da contagem das mesmas, no UCPC, obtém-se a análise do aerossol amostrado na forma de canais ou faixas de tamanhos de partículas e suas respectivas concentrações volumétricas.

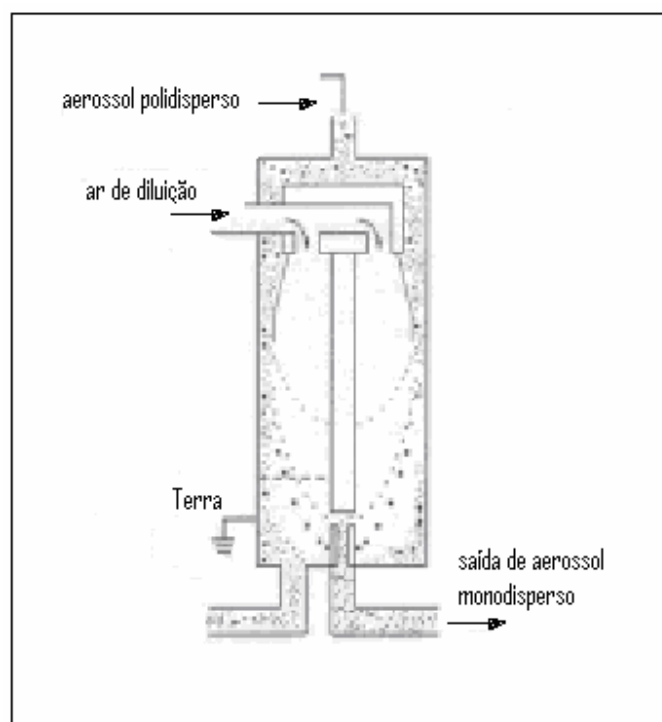


Figura 4.5: Esquema de funcionamento do DMA (FEITOSA, 2009).

O funcionamento de operação do SMPS é relativamente simples, no entanto alguns parâmetros devem ser estabelecidos apropriadamente. Na configuração do equipamento, os parâmetros que se destacam são a viscosidade do gás, a densidade da partícula, o tamanho do impactador, o modelo do DMA empregado, a vazão do aerossol amostrado (aerosol flow), a vazão de ar de diluição que é recirculada no interior do DMA (sheath flow) e os tempos scan up e retrace, equivalentes aos tempos de escoamento para medidas de mobilidade elétrica.

De acordo com o manual da TSI (1933792, da TSI), deve-se constituir uma relação de proporção de 10:1 entre as vazões do ar de diluição no DMA e do aerossol amostrado, respectivamente. Adicionalmente, o equipamento permite que a vazão de aerossol amostrado possa ser regulada em uma faixa compreendida entre 0 e 1,5 L/min.

Na Tabela 4.3 pode-se observar os tipos de orifícios que podem ser utilizados no impactador (Impactor Inlet, modelo 1035900 da TSI), cujos diâmetros são: 0,0457; 0,0508 e 0,0710 cm. A combinação entre o tamanho do orifício selecionado e a vazão do aerossol estabelecida dentro do SMPS determina o diâmetro de corte (d_c) das partículas no impactador.

Tabela 4.3: Tipos de orifícios do Impactador (modelo 1035900 da TSI).

Faixa de vazão (L.min⁻¹)	Tamanho dos orifícios (cm)
0,2 a 0,8	0,0457
0,3 a 1,0	0,0508
0,6 a 2,1	0,071

Para a análise do aerossol no SMPS, alguns parâmetros já pré-estabelecidos se destacam como é o caso do tempo de scan up, referente ao tempo de escaneamento para as partículas serem classificadas por faixas de tamanhos, em termos de concentração, em função do aumento exponencial da tensão no DMA, e contadas no UCPC. O tempo retrace é o período requerido para a tensão retornar ao seu valor inicial, possibilitando, então, o início de um novo escaneamento. Adicionalmente, pode ser estabelecido, pelo usuário, o tempo de break, referente ao tempo de espera entre um escaneamento e outro.

A seleção adequada destes parâmetros é determinante para um bom desempenho do equipamento ao analisar o aerossol.

4.4 Testes experimentais do uso do TiO_2 na Unidade Experimental

A Figura 4.6 apresenta uma representação gráfica da unidade experimental, na qual foi utilizada para avaliar a possibilidade do uso do TiO_2 como um novo material de testes. Os componentes que constituem a unidade experimental estão descritos nas seções seguintes. No entanto, o SMPS já foi descrito anteriormente no item 4.3.8.

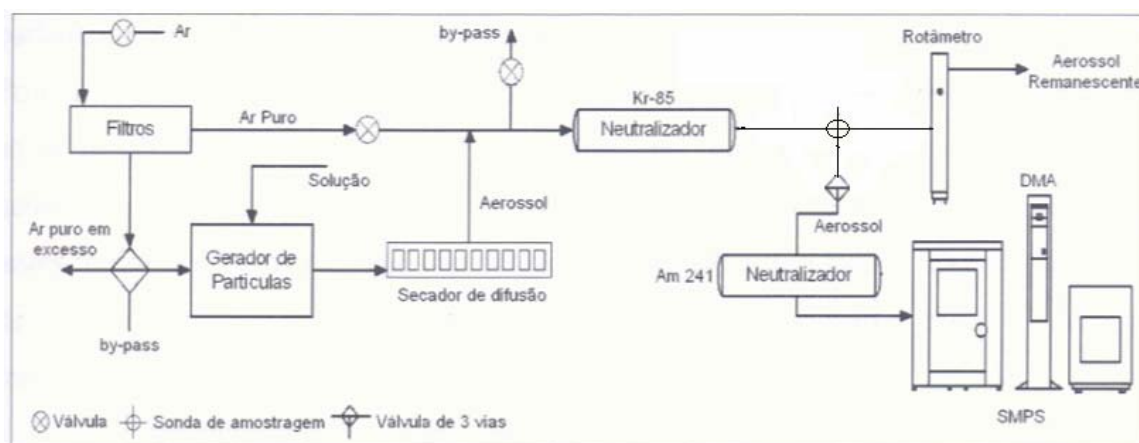


Figura 4.6: Esquema da unidade experimental (FEITOSA, 2009).

4.4.1 Componentes da Unidade Experimental

A seguir serão descritos os componentes da unidade experimental, bem como a metodologia aplicada.

4.4.1.1 Filtros de purificação de ar

Para a obtenção de ar ultrapuro foram utilizados três dispositivos de purificação de ar, da marca TSI Incorporated (Trust, Science, Innovation) modelo 3074B, no intuito de se evitar a contaminação da corrente gasosa.

Os dispositivos de purificação de ar são formados por um conjunto de três filtros e um sistema de membranas. Primeiramente, a corrente gasosa passava por um pré-filtro e, seqüencialmente, por um filtro coalescente, apropriados para a remoção de partículas, água e gotas de óleo. Em um próximo passo, a umidade ainda existente no ar era removida por uma série de membranas e, posteriormente, a presença de um filtro composto por carvão ativado garantia a extração de eventuais gotas de óleo e partículas.

Na Figura 4.7 podemos observar os filtros que se destacam por apresentar eficiências elevadas de purificação de ar.



Figura 4.7: Foto dos filtros de purificação de ar (FEITOSA, 2009).

4.4.1.2 Gerador de partículas

Foi utilizado um gerador de partículas nanométricas e polidispersas de alta estabilidade, fabricado e comercializado pela TSI, modelo 3079. Na geração do aerossol foi utilizado como material particulado o dióxido de titânio, produzido pelo método do precursor polimérico.

Soluções aquosas de dióxido de titânio foram preparadas utilizando-se 0,001; 0,002 e 0,02 g de amostra dispersas em acetona, após a solução estar bem homogênea, era

adicionada a água ultrapura. Como solventes foram utilizados 10 mL de acetona e 70 mL de água ultrapura, estando sempre na proporção de 1:7, respectivamente. Utilizou esta proporção a fim de evitar possíveis danos ao equipamento, além disso, a acetona é um bom dispersante do dióxido de titânio, enquanto que este material é insolúvel em água. A acetona utilizada foi da marca Synth e a água ultrapura foi obtida do Simplicity Ultrapure Water System, da Millipore, que consiste em um purificador de água capaz de remover contaminantes remanescentes por meio da filtração por resinas de troca iônica.

A Figura 4.8 ilustra o gerador atomizador da TSI. O gerador é um instrumento capaz de produzir aerossóis com distribuição de tamanho e concentrações constantes, de forma a apresentar alta estabilidade na geração de aerossóis. Além disso, este equipamento apresenta como vantagem uma bomba interna de baixo ruído, que fornece ar comprimido durante o processo de atomização. Tal característica associada ao seu pequeno tamanho o confere a propriedade de ser facilmente transportado.

O gerador da TSI possui um sistema regulável de vazão do aerossol gerado. Esta vazão é controlada por uma válvula agulha localizada no topo do medidor de vazão, tendo uma vazão máxima de operação é de 250 L/h, equivalente a, aproximadamente, 4,2 L/min, e uma vazão mínima igual a 1,0 L/min.

Este gerador é um equipamento capaz de gerar 10^8 partículas/cm³, visto que a concentração de partículas geradas decresce com a redução da vazão volumétrica do aerossol. Normalmente, as partículas geradas se concentram abaixo de 1 µm, uma vez que as gotas maiores, resultantes do processo de atomização, são removidas por impactação inercial na própria parede do atomizador.



Figura 4.8: Gerador atomizador de aerossóis, modelo 3079 da TSI (FEITOSA, 2009).

A operação de funcionamento do equipamento é bastante simples. Uma vez preparada a solução a ser atomizada, esta solução é armazenada em um recipiente chamado porta-solução, ilustrado na Figura 4.9. O porta-solução deve ser mantido com um volume de líquido entre 10 e 80 mL, sendo o recipiente rosqueado em um compartimento de aço-inoxidável que, por sua vez, deve permanecer fechada durante o funcionamento do equipamento. A operação do equipamento pode ser iniciada, logo que a solução estiver adequadamente armazenada e a vazão requerida ajustada.



Figura 4.9: Sistema de geração de partículas: (1) atomizador com saída para o aerossol e (2) porta-solução de vidro (FEITOSA, 2009).

A Figura 4.10 ilustra o esquema de componentes do gerador atomizador.

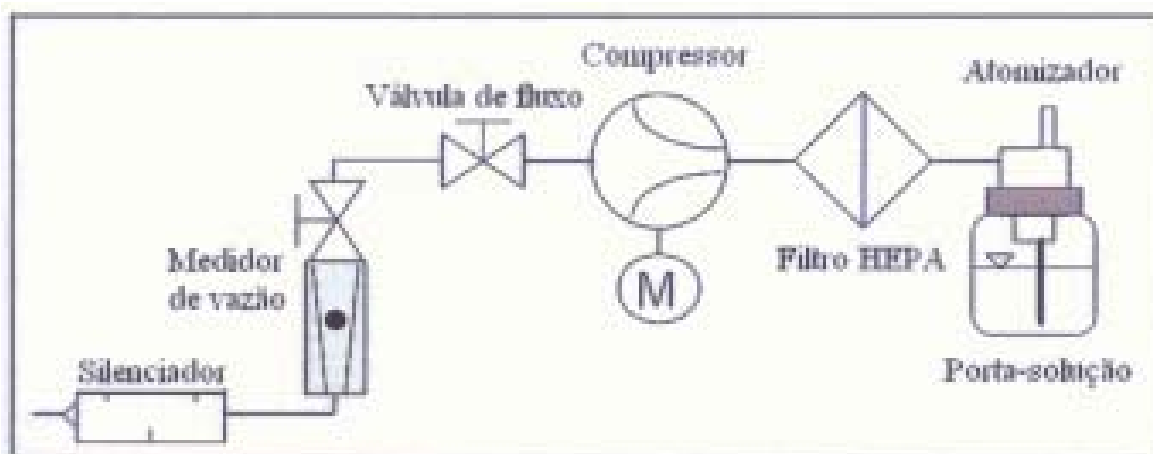


Figura 4.10: Esquema do gerador atomizador, modelo 3079 da TSI (Manual de serviço e operação do Gerador Atomizador, modelo 3079 da TSI) (FEITOSA, 2009).

4.4.1.3 Secador de difusão

Na Figura 4.11 pode-se observar o secador de difusão da marca TSI, modelo 3062. Este equipamento é empregado com a finalidade de remover a umidade remanescente do fluxo do aerossol proveniente do gerador.



Figura 4.11: Secador de difusão (FEITOSA, 2009).

A estrutura do secador é composta por dois cilindros concêntricos. O cilindro externo é preparado por um material acrílico e o interno formado por uma tela de fio metálico. O espaço entre os dois cilindros é preenchido com sílica-gel. Dessa forma, ao passo que o aerossol úmido percorre através do cilindro interno, o vapor de água, através da tela, se difunde no espaço preenchido por sílica.

4.4.1.4 Fontes neutralizadoras

No processo o uso de fontes ionizantes assegurou a neutralização de eventuais cargas eletrostáticas presentes nas partículas geradas, uma vez que partículas eletrizadas apresentam maior probabilidade de serem depositadas nas paredes das tubulações e mangueiras, devido às forças eletrostáticas atuantes no sistema.

As fontes neutralizadoras utilizadas foram às fontes de Kriptônio 85, empregada logo após a passagem do aerossol pelo secador de difusão e de Amerício 241, que estava acondicionada em uma caixa revestida de chumbo, justaposta antes do aerossol seguir para a análise no equipamento que mede a concentração e a distribuição de tamanhos das partículas (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS). A fonte de Amerício foi utilizada neste local visto que o princípio de funcionamento do SMPS se baseia em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica, sendo que tal técnica esta relacionada à habilidade das partículas em atravessar um campo elétrico e que, por sua vez, é diretamente proporcional ao número de cargas presentes nas mesmas.

4.4.1.5 Medidor de vazão

Foi utilizado um rotâmetro da marca Gilmont Instruments Inc., Modelo D7200-D7299, com esfera de vidro, acoplado na saída do sistema para medir a vazão de escoamento do gás. O controle da vazão na unidade foi feito por uma válvula do tipo agulha localizada na entrada do sistema, logo após os filtros de purificação de ar.

4.4.2 Procedimento Experimental da Unidade Experimental

Esta etapa constitui a definição dos parâmetros e das condições ótimas de operação para um bom funcionamento da unidade experimental.

Os procedimentos de funcionamento da unidade experimental resultaram da simulação de uma contaminação de partículas nanométricas e polidispersas de TiO_2 , preparadas com as seis amostras obtidas nas calcinações de 400 a 900 °C pelo método do precursor polimérico. As soluções foram preparadas em uma concentração de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L^{-1} . Dessa forma, a finalidade do processo era monitorar as propriedades do aerossol através de medidas extensivas, tais como a distribuição de tamanhos e a concentração de nanopartículas em suspensão.

O aparato experimental, como já observado na Figura 4.6, consistia de dois módulos independentes: o módulo de geração de partículas e a linha principal, onde as partículas

geradas eram alimentadas na corrente de ar puro e, conseqüentemente, o aerossol produzido era neutralizado, filtrado e amostrado para análise.

Foi utilizado o gerador atomizador da TSI (Modelo 3079), na qual a solução preparada era armazenada no recipiente interno (porta-solução) e a vazão foi ajustada no valor de 3,27 L/min. No gerador, a solução era alimentada no ponto de despressurização do ar, sendo este proveniente de um filtro de purificação de ar (Modelo 3074B da TSI). As partículas geradas seguiam o fluxo principal de ar, passando por um secador de difusão (Modelo 3062 da TSI) e, então eram alimentados na corrente de ar puro da linha principal.

A linha principal iniciava-se com o compressor de ar seguido por um filtro coalescente e uma coluna preenchida com sílica-gel, respectivamente. O ar seguia através de uma mangueira de PVC, até um regulador de pressão, conjugado a uma válvula de ar com dreno manual, acoplada na entrada do sistema. A pressão máxima na entrada do sistema era 50 psi. O regulador de pressão distribuía o ar comprimido para dois filtros de purificação de ar (Modelo 3074B da TSI), utilizados também para a remoção de partículas remanescentes. Após a passagem pelos filtros, o ar ultrapuro era transportado através do duto de escoamento, tendo sua vazão controlada por uma válvula do tipo agulha. Posteriormente à inserção de nanopartículas nesta linha, o aerossol passava por uma fonte de Kriptônio-85, a fim de que as cargas eletrostáticas presentes nas partículas fossem neutralizadas. O aerossol neutralizado seguia pelo fluxo principal de ar. Neste percurso, o aerossol passava por um ponto de amostragem, na qual a amostra de aerossol coletada pela sonda era conduzida ao SMPS, que foi configurado juntamente com a torre Nano-DMA, com a finalidade de analisar tamanhos de partículas na faixa nanométrica. A vazão da linha principal é a soma entre as vazões do aerossol produzido pelo gerador e do ar ultrapuro proveniente dos filtros de purificação, que é mantida pelo rotâmetro, na saída do sistema. O aerossol remanescente da linha principal era descartado.

Os testes foram realizados monitorando-se as distribuições de tamanho e a concentração total de partículas por unidade de volume de aerossol amostrado ($\#/cm^3$) para cada solução. O orifício do impactador utilizado foi de 0,071 cm. A vazão de aerossol amostrado requerida pelo DMA foi fixada em 1,4 L/min. O tempo scan up foi ajustado em 120s, sendo realizados três replicas experimentais em cada caso particular. O tempo retrace foi ajustado em 15 s, enquanto que o tempo break foi ajustado em 0s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise térmica

O material precursor, ou de partida, foi submetido à análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (ATD) a fim de verificar o comportamento térmico que a amostra sofre ao longo do seu aquecimento. Entende-se por material precursor, ou de partida, o material pirolisado a 300 °C por 3 horas (“puff”) utilizado para a obtenção das nanopartículas de TiO₂.

A Figura 5.1 mostra a curva ATG/ATD característica da amostra de TiO₂ e a Tabela 5.1 traz o resumo das informações coletadas.

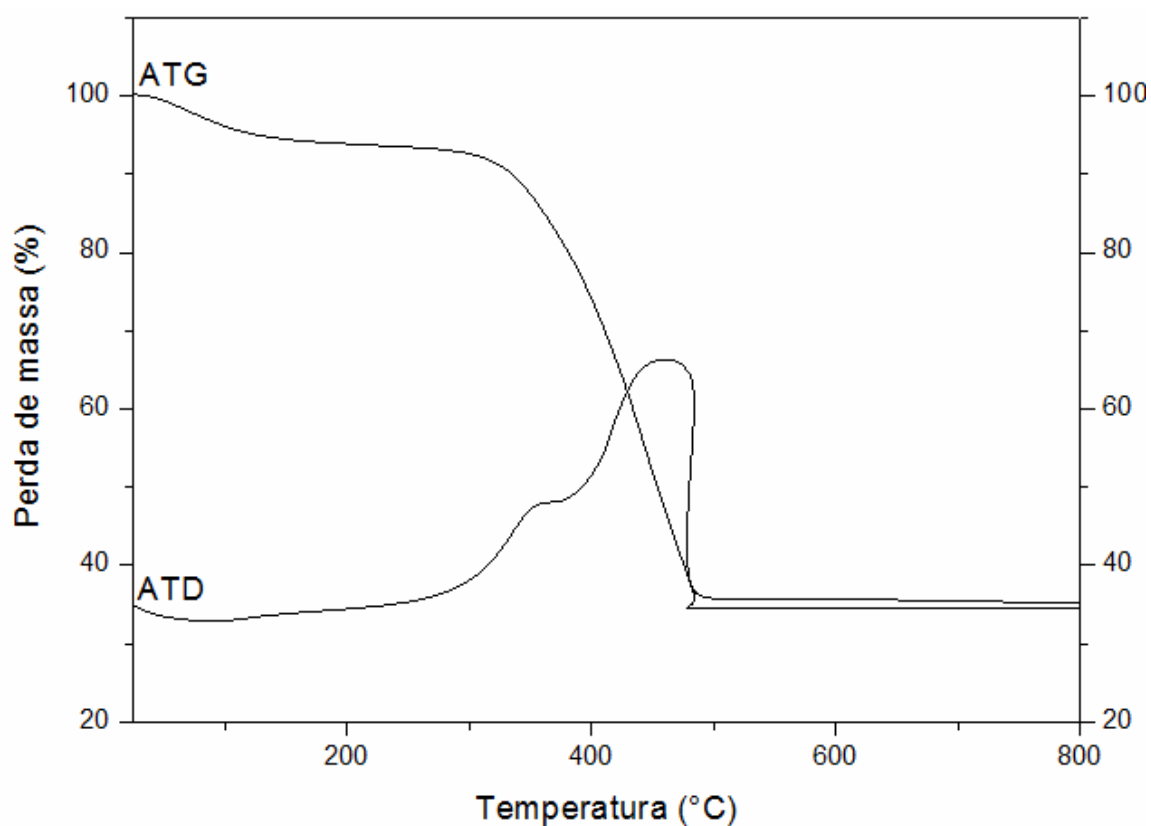


Figura 5.1: Curvas ATG/ATD características da amostra de TiO₂.

As curvas de ATG indicam para o material dois estágios principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 30 a 180 °C referente à perda de água (6 a 8

%), proveniente do processo de síntese do material e de adsorção superficial (evaporação/desorção), e, o segundo e principal estágio, na faixa de 250 a 480 °C referente à decomposição de material orgânico, inerente à formação da resina polimérica e remanescente à pirólise (ruptura da cadeia polimérica com perda de 53 a 58 % em massa). Ao fim dos dois estágios, pode se verificar uma relativa perda de massa do material, variando entre 59 e 66 %.

As curvas ATD revelaram picos exotérmicos nas mesmas faixas de temperaturas correspondentes às perdas de massa citadas para ATG, confirmando a saída de água e a ruptura da cadeia polimérica.

Pode-se observar que a partir de 500 °C, o material cessa a perda de massa, ou seja, a massa do material permanece constante, indicando o início da formação do óxido esperado e alterações no cristal. A partir desta temperatura as curvas ATG e ATD não apresentam mais nenhum pico.

Tabela 5.1: Resumo das informações obtidas através dos dados de ATG/ATD.

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido/formado	Picos da ATD (°C)
Material precursor	25 a 180	6 a 8	água	150
	250 a 480	55	orgânicos	350, 460
	a partir de 500	-	obtenção do TiO ₂	-

O material precursor é um material que se apresenta altamente desordenado estruturalmente e rico em matéria orgânica. Com a elevação da temperatura tem-se conseqüentemente a ruptura da cadeia polimérica, ocasionando transformações estruturais no material.

Dessa forma, na faixa de temperatura compreendida entre 300 a 480 °C, visto que se tem a maior taxa de perda de massa, é esperado certo grau de ordem-desordem estrutural para o material. Pode-se dizer que este não se encontra totalmente desordenado e nem totalmente ordenado.

A partir de 500 °C pode-se observar que a massa permaneceu constante mesmo quando a temperatura atingiu temperaturas mais elevadas. Dessa forma, é esperado alto

grau de ordem estrutural do material, visto que se tem a formação do óxido desejado, ou seja, da solução sólida de dióxido de titânio.

5.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho

Os espectros de transmitância na região do infravermelho para o pó de TiO_2 em função da temperatura de calcinação foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 5.2.

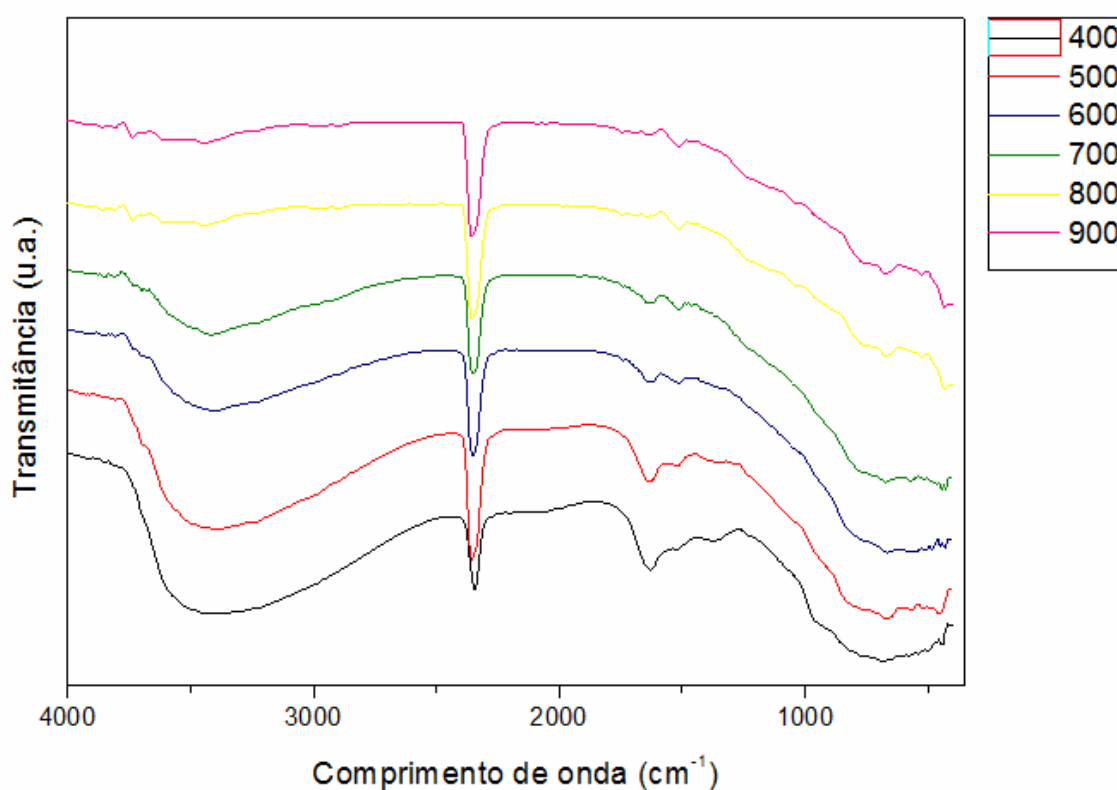


Figura 5.2: Espectros de infravermelho obtidos em função do comprimento de onda para as amostras de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.

O espectro das amostras apresenta diversas bandas de absorção. A banda larga centrada na faixa entre 3200 e 3600 cm^{-1} é devido às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos hidroxilas ligadas na superfície do óxido (MAMBRINI, 2008), na qual se tem as ligações de estiramento O-H. A banda na faixa de 2300 a 2400 cm^{-1} é devido às formações das ligações de estiramento do carbono-oxigênio. Na faixa entre 1650 a 1680

cm^{-1} têm-se a formação das ligações de estiramento do C-C. Já nas bandas em 1465 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} são observados as absorções devido à deformação angular simétrica no plano e fora do plano dos grupos CH_2 .

A presença das bandas de absorção relacionadas com a presença de grupos hidroxilas superficiais nos mostra que a superfície não está completamente recoberta com o ânion titanato. Contudo, a presença deste explica o caráter hidrofóbico das amostras obtidas neste trabalho.

Pode-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação as bandas das ligações de estiramento vão diminuindo, ou seja, a parte orgânica está sendo degradada com o aumento da temperatura. Assim, pode-se concluir que toda a parte orgânica do pó de TiO_2 foi degradada com o aumento da temperatura de calcinação..

Os espectros obtidos no comprimento de onda entre 400 a 1000 cm^{-1} são referente às amostras na região das ligações de estiramento metal-oxigênio (Ti-O e Ti-O_3), na qual a formação de bandas abaixo de 800 cm^{-1} corresponde à formação do titanato, ou seja, da fase desejada. As bandas centradas em aproximadamente 400 cm^{-1} e 620 cm^{-1} está relacionada com os modos vibracionais das ligações entre o titânio e o oxigênio do material cristalino (MAMBRINI, 008).

A presença destas bandas estão diretamente relacionadas ao octaedro $[\text{TiO}_6]^{2-}$. Dessa forma, a banda em torno de 620 cm^{-1} corresponde à sobreposição das bandas esperadas às atribuições da vibração de estiramento da ligação Ti-O , enquanto que a banda em torno de 400 cm^{-1} é atribuída a torções do Ti-O_3 (MILANEZ, 2008).

5.3 Difração de raios-X

As amostras de TiO_2 foram submetidas à difração de raio-X para o acompanhamento da evolução térmica da fase cristalina, bem como para a análise da presença de ordem estrutural a longa distância.

Os padrões de difração do material estudado em função das temperaturas de calcinação são mostrados na Figura 5.3.

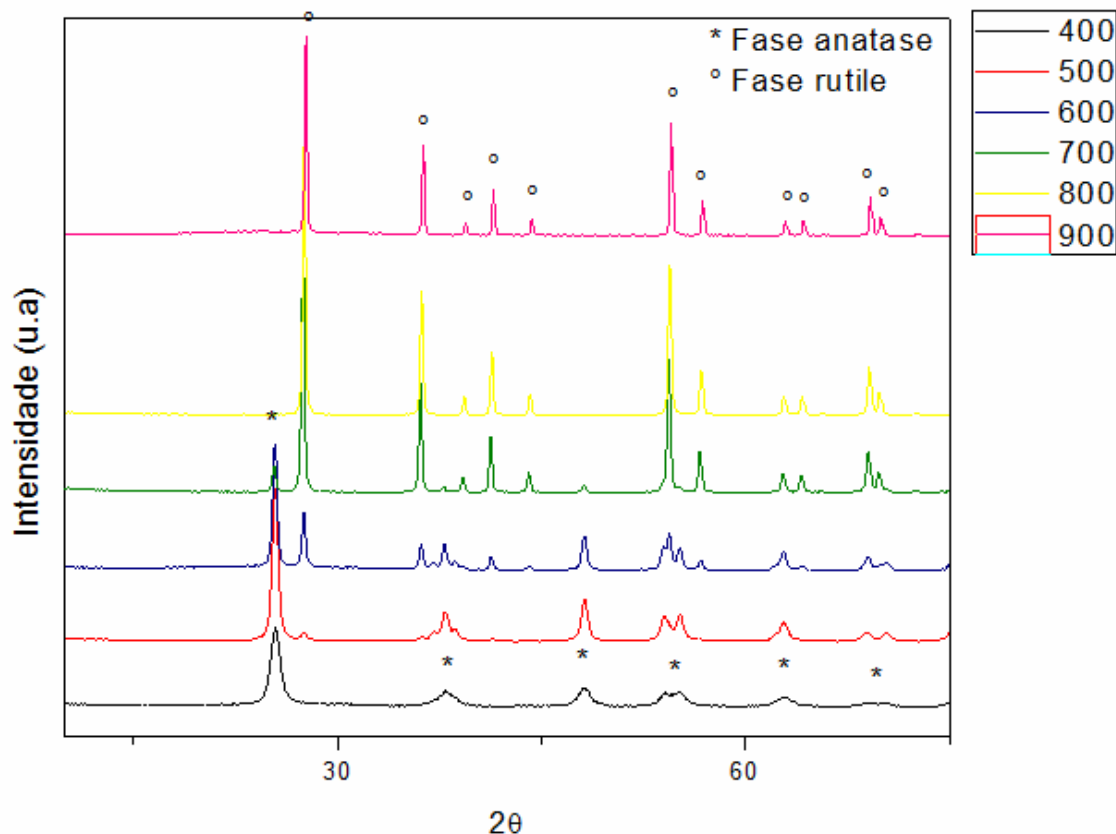


Figura 5.3: Difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.

Pode-se observar que a elevação da temperatura promove o aparecimento dos picos de difração referentes à evolução térmica da fase cristalina do material.

Dessa forma, observou-se que na calcinação de 400 °C tem-se à formação da fase anatásio. No entanto, a partir da calcinação de 500 °C tem-se a formação da fase rutilo e à medida que se aumenta a temperatura de calcinação pode-se observar que a fase rutilo aumenta a intensidade de seus picos, enquanto a fase anatásio vai perdendo sua intensidade. Pode-se observar que nas calcinações de 800 °C e 900 °C cessa à formação da fase anatásio tendo-se apenas a formação da fase rutilo, por ser a fase mais estável. Com isso, pode-se concluir que a fase de anatásio diminui em função do tempo de reação.

A amostra calcinada em 400 °C apresenta picos de difração de baixa intensidade. O aparecimento destes picos, mesmo em baixa intensidade, é um indicativo da periodicidade

do sistema e do início da formação da fase cristalina. É também um indicativo de certo grau de ordem à longa distância.

No entanto, apenas a partir de 500 °C foi observado os picos de difração indicando uma estrutura cristalina. Além disso, não houve evidências da presença de fases intermediárias e secundárias, confirmando a formação da solução sólida. Dessa forma, a partir desta temperatura observa-se que o material apresentou periodicidade e um alto grau de ordem à longa distância, como observado pelos resultados na análise térmica.

No difratograma de raios X pode-se também observar que os picos de difração mostraram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas do pó de TiO₂.

5.4 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman vem sendo largamente utilizada para o estudo de simetria e estrutura em sólidos, bem como estudo acerca de transição de fase em diferentes tipos de materiais. Dessa forma, o grau de ordem e desordem estrutural a curta distância da estrutura atômica do material foi analisada por espectroscopia Raman. Além disso, nesta técnica a ordem e desordem estrutural podem alterar, além da intensidade, o número de picos, a forma e a largura.

Podemos observar que os espectros Raman da amostra de nanocristais de TiO₂ é caracterizado por bandas relativamente largas devido a matriz vítrea cujo espectro apresenta bandas largas com picos relativamente bem definidos como mostra a Figura 5.4.

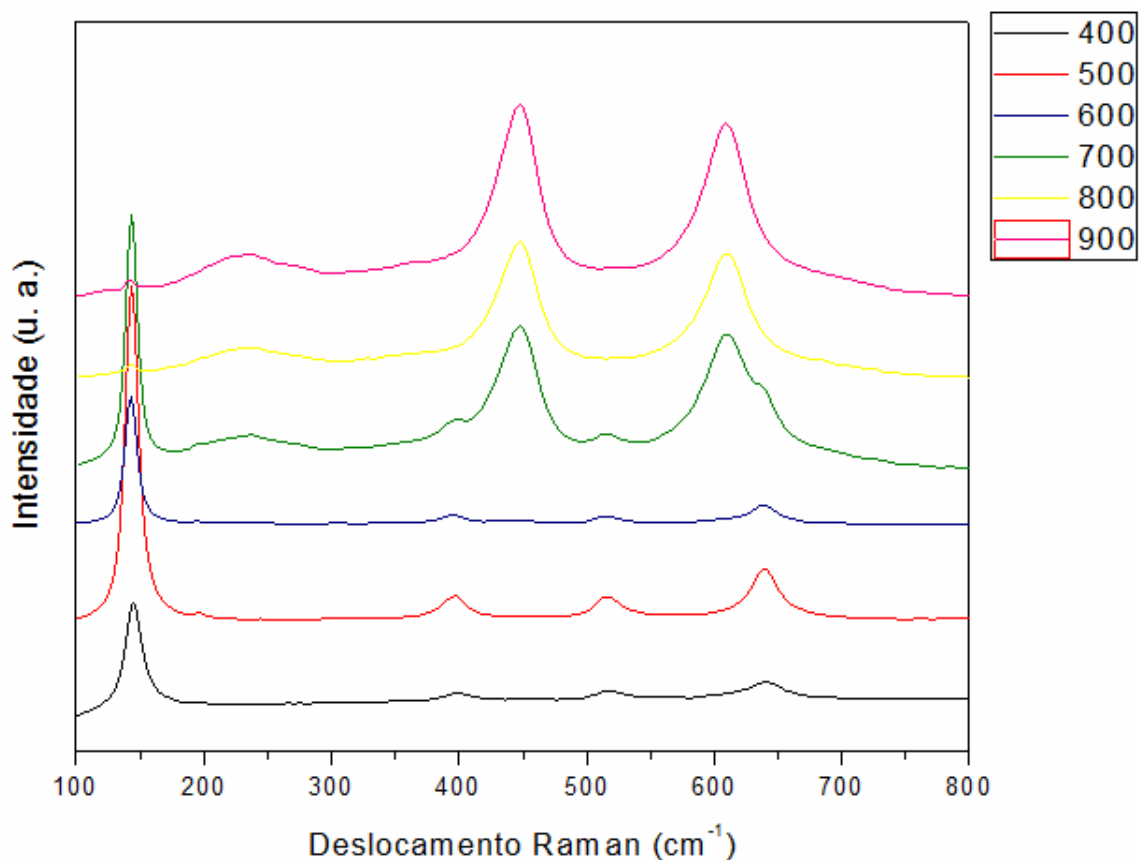


Figura 5.4: Espectros Raman obtidos em função do deslocamento Raman para as amostras de TiO₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.

As diferentes fases cristalinas do TiO₂ possuem modos vibracionais distintos e, conseqüentemente, apresentam espectros de espalhamento Raman diferentes. Dessa forma, observou-se que os dois picos mais intensos localizados por volta de 144 cm⁻¹ e 635 cm⁻¹ são a assinatura espectral da fase anatásio do TiO₂. Enquanto que os picos mais intensos por volta 451 cm⁻¹ e 615 cm⁻¹ são a assinatura espectral da fase rutilo. Dessa forma, podemos assumir que os nanocristais de TiO₂ estão cristalizados na fase anatásio e rutilo, fato observado na difração de raio X.

A técnica prevê que quanto menores os nanocristais, maior será a frequência e a assimetria do pico e menor será a temperatura de transição de fase da forma anatásio para a forma rutilo do TiO₂. O decréscimo da temperatura de transição é associado com a nucleação e o processo de crescimento que ocorre na superfície do nanocristal. Entretanto,

para nanocristais pequenos, a densidade de sítios de nucleação cresce e a temperatura de transição diminui.

De acordo com MAMBRINI (2008), a diminuição do tamanho médio de partícula causa um alargamento dos picos de espalhamento. Os modos vibracionais dos cristais no seu interior e nas proximidades da superfície são diferentes. Próximo a superfície não há continuidade do cristal, e assim, os modos vibracionais passam a ter energia ligeiramente diferente. Na prática, este fato é observado como alargamento dos picos de espalhamento. Com a diminuição do tamanho de partícula, a proporção de átomos nas proximidades da superfície aumenta significativamente. Assim, quanto menor o tamanho de partícula, maior deve ser a largura dos picos observados no espectro. Na prática, o alargamento pronunciado de um pico significa a obtenção de um espectro não definido.

Na temperatura de calcinação de 400 °C já foi observado espectros com definição dos modos fonônicos, apesar dos mesmos se encontrarem bem alargados. Nesta temperatura é possível a identificação de vários modos fonônicos característicos do TiO₂. O resultado indica que o TiO₂ apresenta certo grau de ordem e desordem à curta distância a partir de 400 °C e que o alargamento dos picos é indicativo da desordem estrutural a curta distância ocasionada pela incorporação dos cátions na rede cristalina.

Outro fato observado, é que a região de baixa frequência, que ocorre até 400 cm⁻¹, é característica das ligações O-Ti-O, enquanto que a região de alta frequência, entre 400 a 800 cm⁻¹, é dominada pelas vibrações do octaedro, Ti-O₆.

5.5 Espectroscopia de refletância na região do ultravioleta e visível

As amostras de TiO₂ foram caracterizadas por meio de refletância difusa na região do UV-Visível, com varredura de 300 a 800 nm.

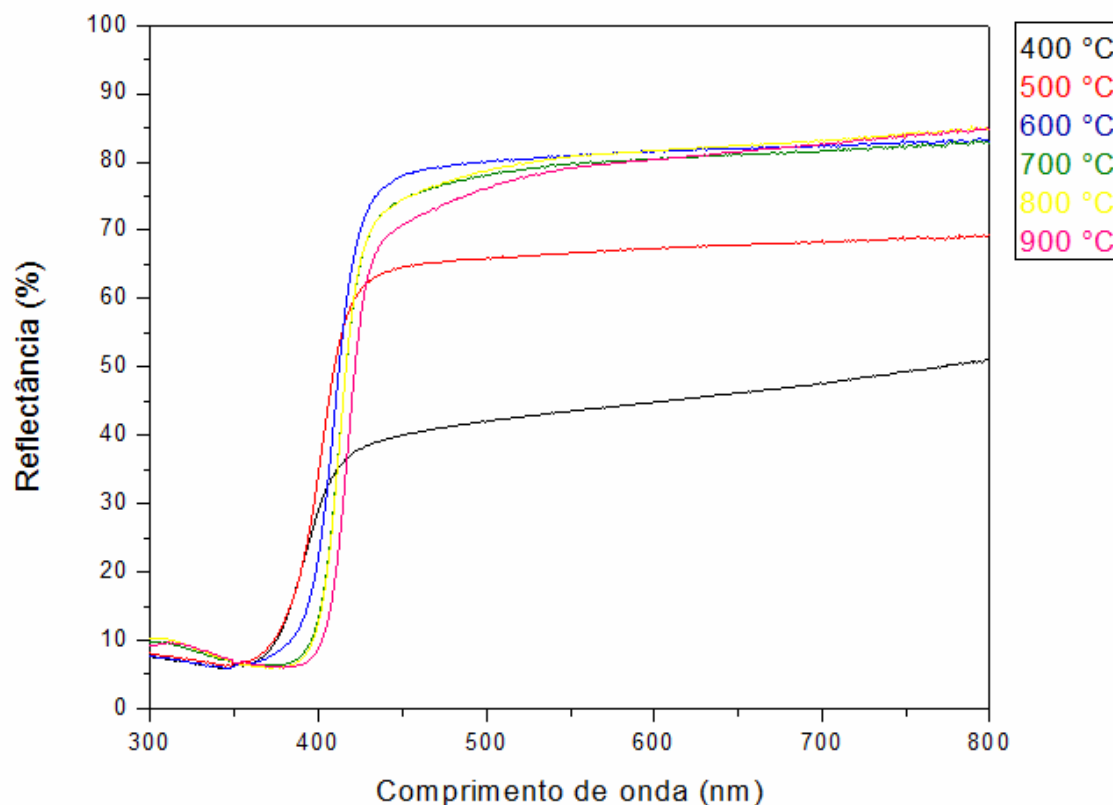


Figura 5.5: Espectros de reflectância na região do UV-Vis em função do comprimento de onda para as amostras de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.

A Figura 5.5 exibe os espectros de UV-Vis das amostras de TiO_2 . A amostra calcinada de 400 a 900 °C não apresenta caudas de absorção, ou seja, sugere a ausência de níveis intermediários de energia, sugerindo uma estrutura uniforme e ordem da estrutura.

Esse resultado está de boa concordância com os resultados obtidos por difração de raio X e espectroscopia Raman, onde é evidenciado que a amostra calcinada nas temperaturas de 400 a 900 °C apresenta certo grau de ordem e desordem a curto e longo alcance em temperaturas de menores calcinações.

A Tabela 5.2 traz os valores de energia do “gap” obtidos para a amostra em função das temperaturas de calcinação de 400 a 900 °C.

Tabela 5.2: Valores de “gap” obtidos para as amostras de TiO₂ calcinadas de 400 a 900 °C.

Temperaturas de calcinação (°C)	Energia do “gap” (eV)
400	3,09
500	3,06
600	2,97
700	2,96
800	2,95
900	2,92

Observa-se que o “gap” calculado da amostra de TiO₂ diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico, um resultado já esperado, um vez que o material tende a se organizar cada vez mais com o aumento da temperatura.

5.6 Método de adsorção de nitrogênio/hélio (método BET)

Os valores das áreas superficiais (A_s), juntamente com o diâmetro esférico médio equivalente (d_{BET}) (CASALLI, 2001), do pó de TiO₂ calcinados de 400 °C a 900 °C, calculado a partir do método BET, está apresentado na Tabela 5.3 e na Figura 5.6.

Tabela 5.3: Área superficial (A_s) e diâmetro esférico médio equivalente (d_{BET}) do pó de TiO₂ das calcinações de 400 a 900 °C.

Temperaturas de calcinação (°C)	A_s (m ² /g)	d_{BET} (nm)
400	61,59	29
500	23,89	66
600	9,38	167
700	8,84	177
800	7,10	198
900	6,25	225

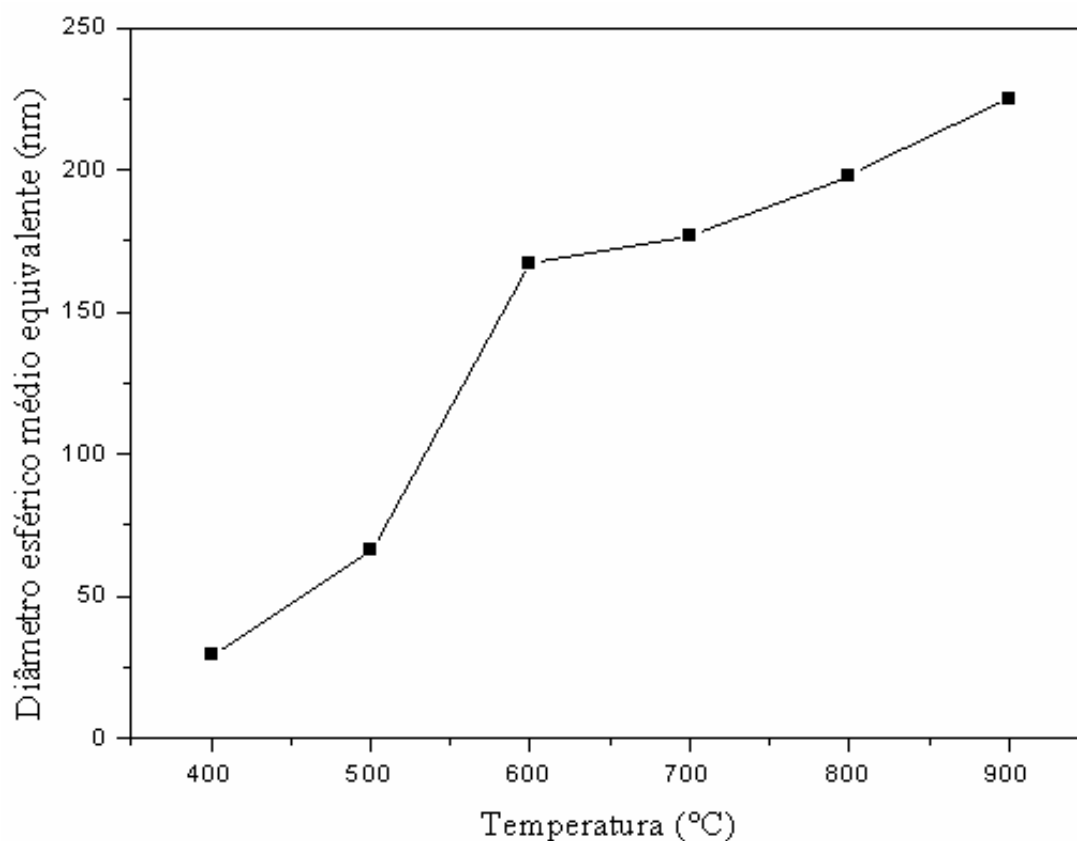


Figura 5.6: Diâmetro esférico médio equivalente da amostra de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.

Podemos observar que o pó de TiO_2 produzido pelo método do precursor polimérico apresentou diminuição da área superficial a medida que ocorreu o aumento da temperatura. No entanto, a partir do momento que se teve o aumento da temperatura de calcinação observou-se que ocorreu o aumento do diâmetro esférico médio equivalente. Este resultado é normalmente esperado uma vez que o crescimento de partículas é um processo termicamente ativado e elas tendem a se aglomerar com o aumento da temperatura.

5.7 Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS)

Avaliou-se o desempenho do espectrômetro SMPS ao utilizar o mesmo para avaliar a distribuição de tamanho de partículas suspensas em um aerossol. Tal avaliação foi

efetuada para nanopartículas de TiO_2 em concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L^{-1} , calcinadas em temperaturas de 400 a 900 $^\circ\text{C}$. O aerossol amostrado foi conduzido ao espectrômetro onde se procedia a análise em termos de medidas de concentração de partículas para cada faixa de distribuição de tamanhos de partículas.

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 podemos observar a distribuição de tamanho de partículas de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 $^\circ\text{C}$, para as soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L^{-1} , respectivamente.

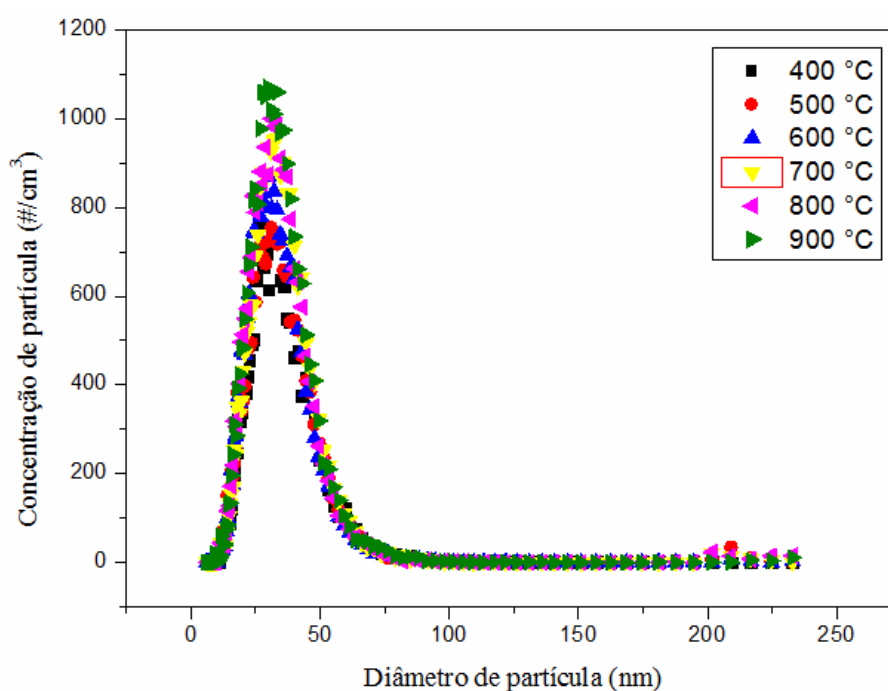


Figura 5.7: Distribuição de tamanho de partículas para diferentes temperaturas de calcinação para a solução de 0,0125 g.L^{-1} de TiO_2 .

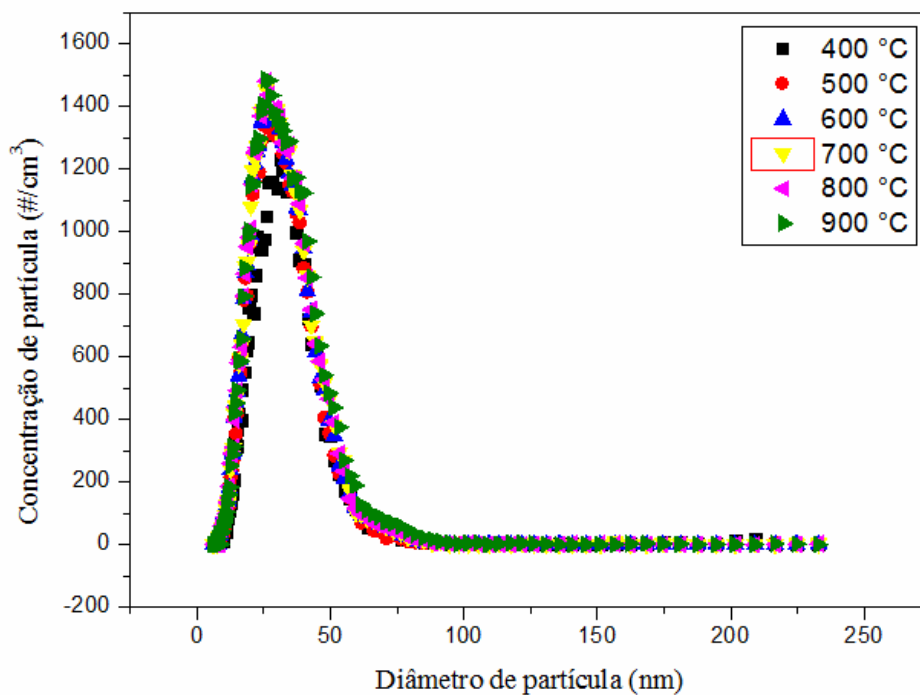


Figura 5.8: Distribuição de tamanho de partículas para diferentes temperaturas de calcinação para a solução de $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

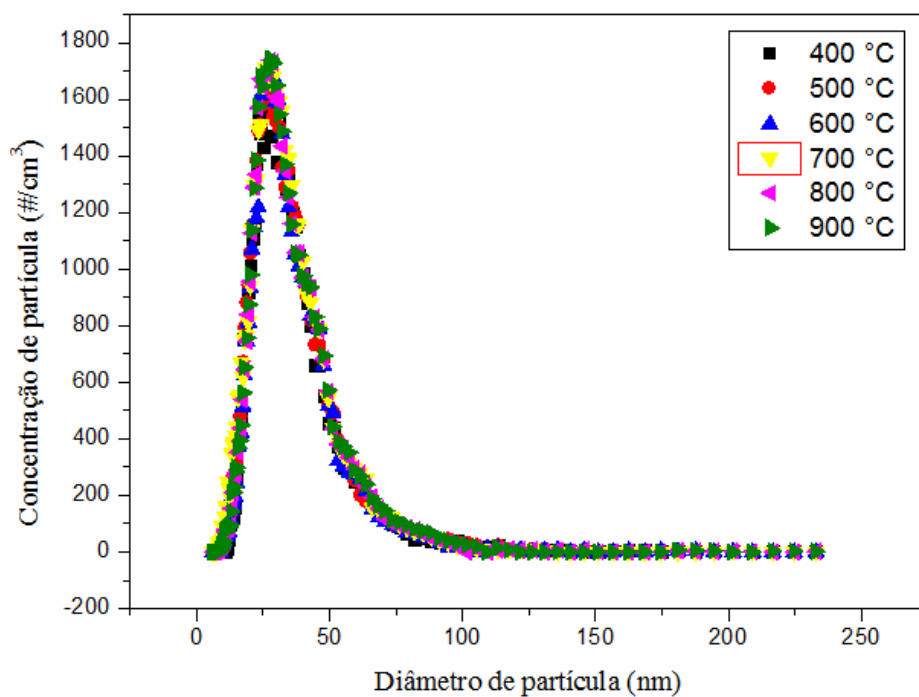


Figura 5.9: Distribuição de tamanho de partículas para diferentes temperaturas de calcinação para a solução de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

Na Figura 5.7 pode-se verificar que as curvas adotaram uma distribuição semelhante nas diferentes temperaturas de calcinação, fato também observado nas Figuras 5.8 e 5.9. Outro fato interessante foi observado nas três concentrações analisadas na qual também ocorreu uma distribuição compatível entre as amostras. Dessa forma, a faixa de diâmetros das nanopartículas ficou dentro de uma faixa entre 9 a 232 nm.

Além disso, pode-se observar que nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 mesmo mudando a concentração de TiO_2 em solução, os picos da concentração de nanopartículas mantiveram-se na mesma faixa entre 15 a 50 nm. No entanto, pode-se observar que aumentando a concentração da solução do TiO_2 houve um aumento na concentração das nanopartículas em relação a sua distribuição de tamanho. Além disso, observou-se que nas três soluções de TiO_2 analisadas, os picos da concentração de nanopartículas aumentou com o aumento da temperatura de calcinação das amostras.

Dessa forma, pode-se concluir que tanto o diâmetro quanto a concentração de partículas sofreram pequenas alterações com o aumento das temperaturas de calcinação do material utilizado. No entanto, comparando-se as três soluções de TiO_2 analisadas houve um aumento da concentração de partículas. Além disso, a realização destes gráficos foi um recurso utilizado para ter uma estimativa mais precisa do diâmetro da partícula analisada.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 podemos observar a distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L^{-1} de TiO_2 para as temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, respectivamente.

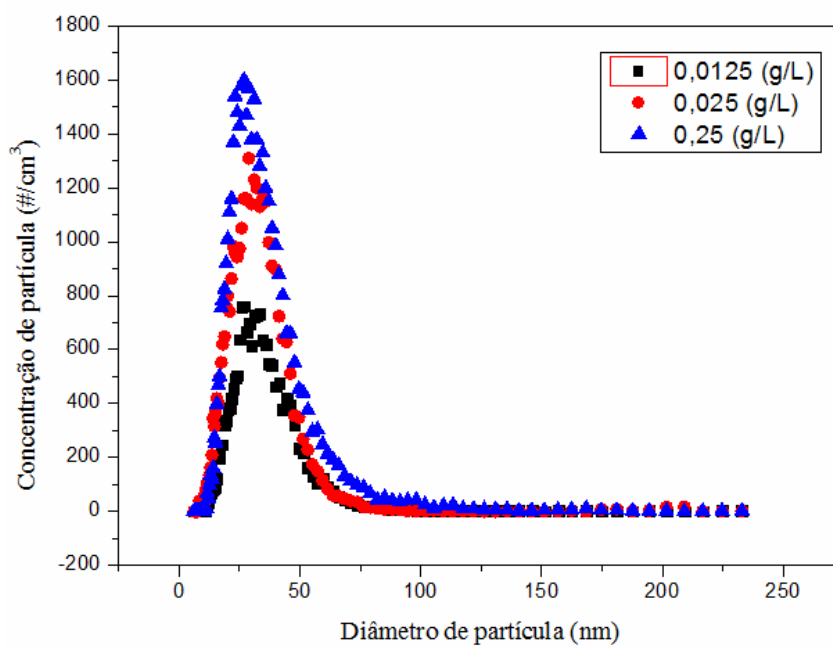


Figura 5.10: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e $0,25\text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 calcinadas em $400\text{ }^\circ\text{C}$.

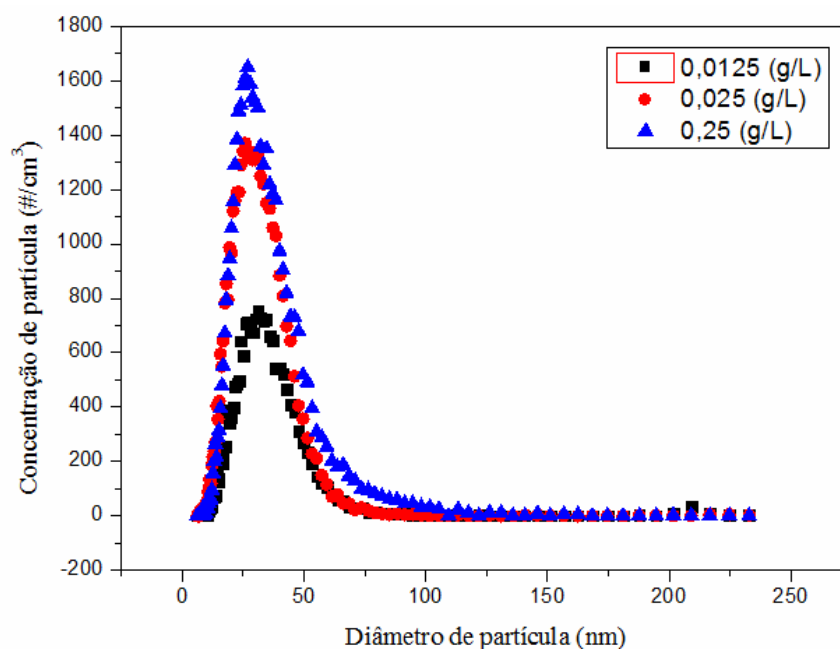


Figura 5.11: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e $0,25\text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 calcinadas em $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Pode-se observar nas Figuras 5.10 e 5.11 que as curvas adotaram uma distribuição semelhante para as três soluções analisadas nas temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, respectivamente. Além disso, como já observado nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, pode-se observar com maior nitidez e visibilidade que nas Figuras 5.10 e 5.11 os picos da concentração de nanopartículas das três soluções analisadas aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação.

Os gráficos da distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C apresentaram resultados semelhantes aos das Figuras 5.10 e 5.11, sendo encontrados, respectivamente, nas Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4 no Apêndice A.

Nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 podemos observar a distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂, respectivamente.

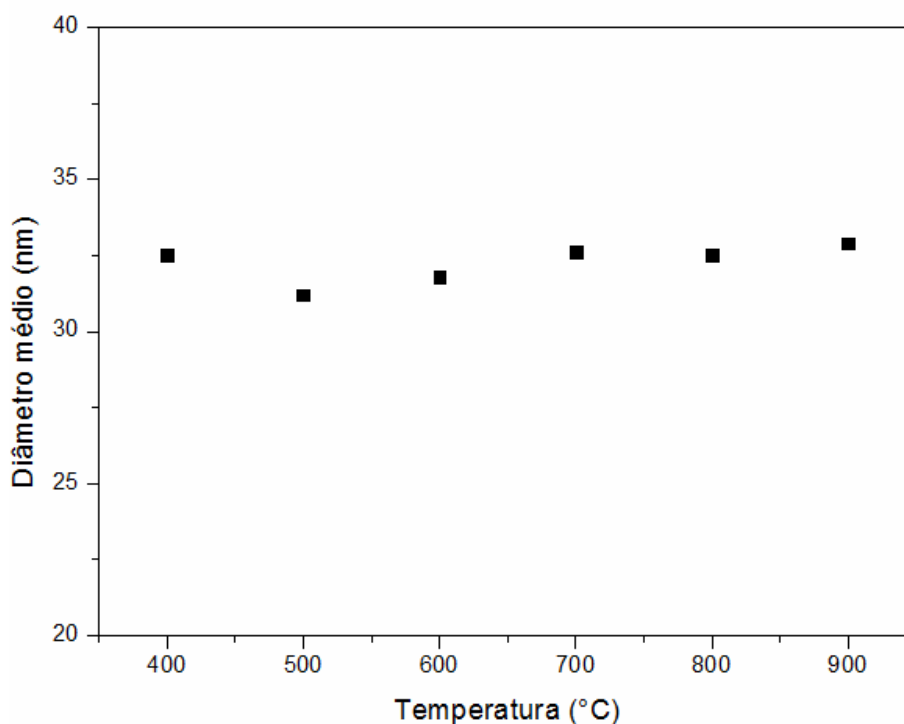


Figura 5.12: Distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,0125 g.L⁻¹ de TiO₂.

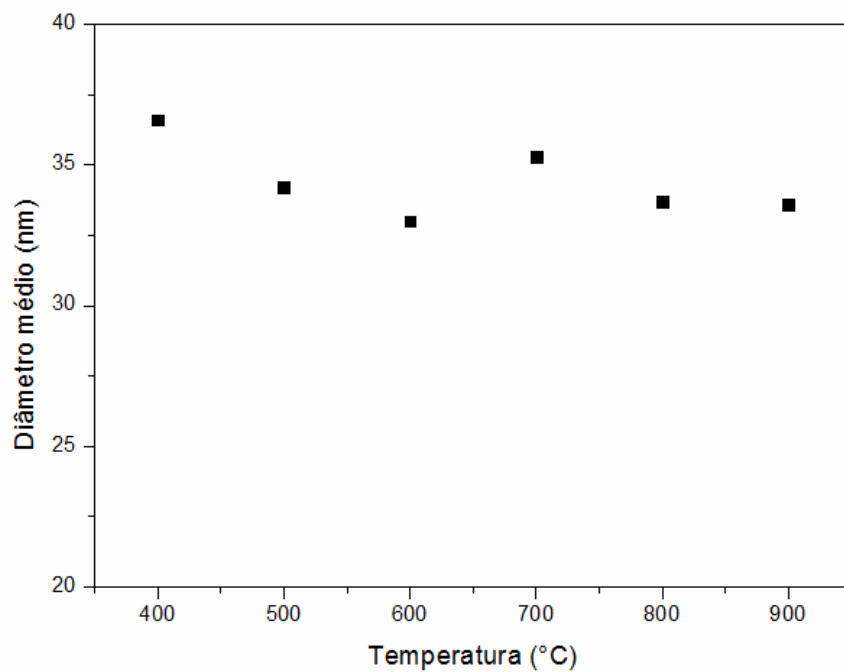


Figura 5.13: Distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

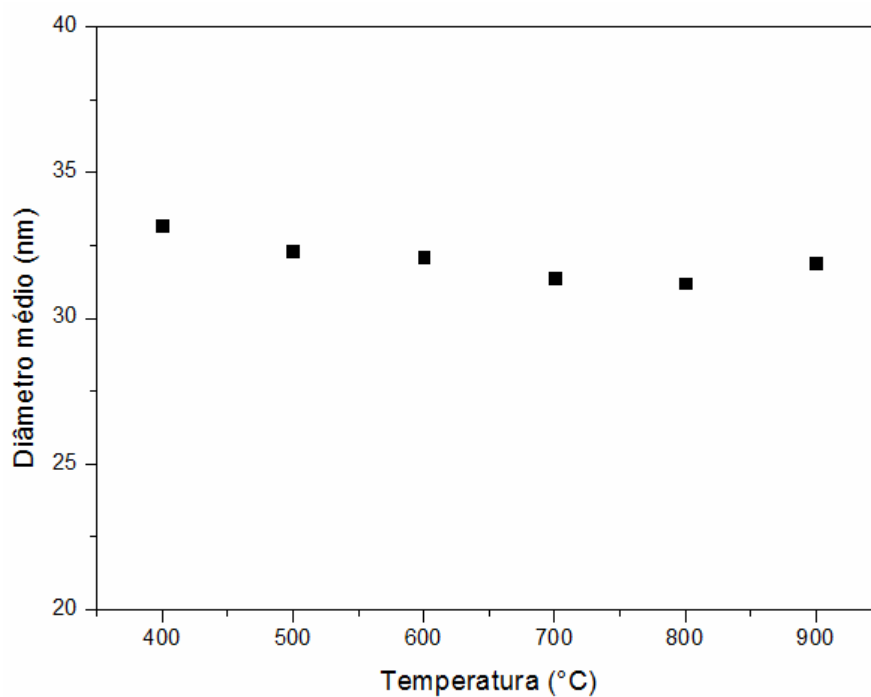


Figura 5.14: Distribuição do diâmetro médio das partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

Pode-se observar que nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 ocorreu uma distribuição semelhante do diâmetro médio em função das temperaturas de calcinação, na qual se observou que a variação do diâmetro médio variou de 31,2 a 36,6 nm, ou seja, 5,4 nm. Além disso, observou-se que a Figura 5.13 foi a que apresentou maior variação do diâmetro médio em função das temperaturas de calcinação, com uma variação de 3,6 nm, no entanto tal variação não se apresentou tão abrupta quando comparada com a variação total do diâmetro médio que foi de 5,4 nm.

Nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 podemos observar a distribuição da concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂, respectivamente.

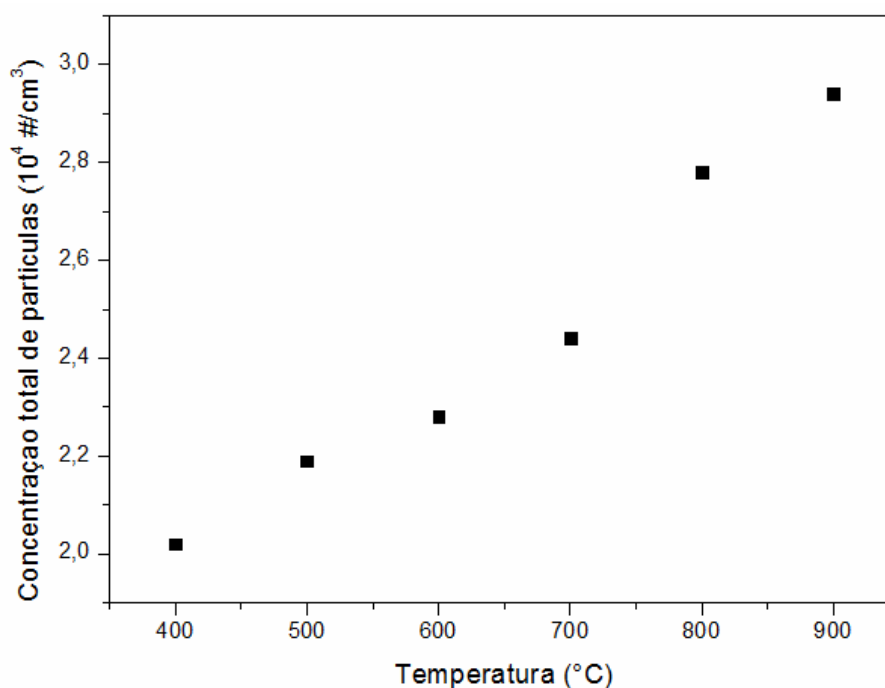


Figura 5.15: Concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de 0,0125 g.L⁻¹ de TiO₂.

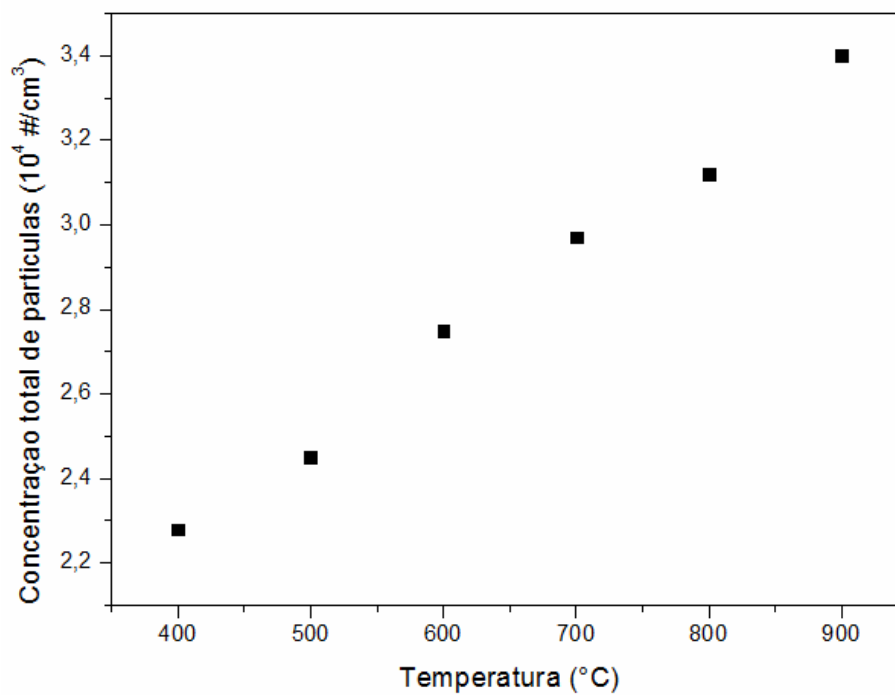


Figura 5.16: Concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

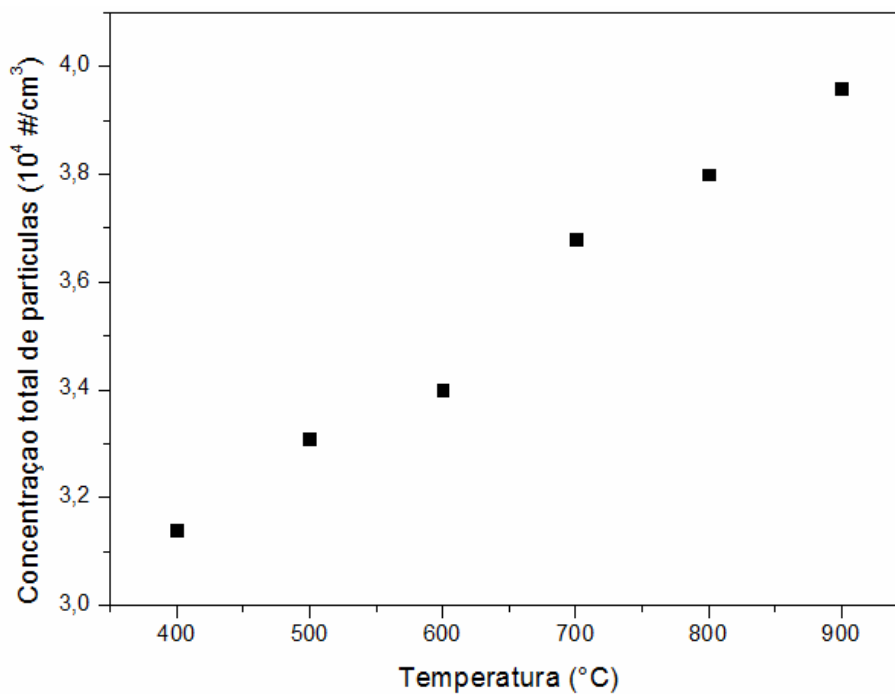


Figura 5.17: Concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para a solução de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

Pode-se observar que nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 ocorreu uma distribuição semelhante da concentração total de partículas em função das temperaturas de calcinação para as três concentrações de soluções utilizadas. Além disso, tais figuras estão comprovando o que já tinha sido observado nas Figuras 5.10, 5.11, A.1, A.2, A.3 e A.4, na qual foi avaliado que os picos da concentração de nanopartículas aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação, como também aumentaram com o aumento da concentração da solução de TiO_2 .

Nas Figuras 5.18 e 5.19 podemos observar a distribuição do diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L^{-1} de TiO_2 para as temperaturas de calcinação de 400 e 500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

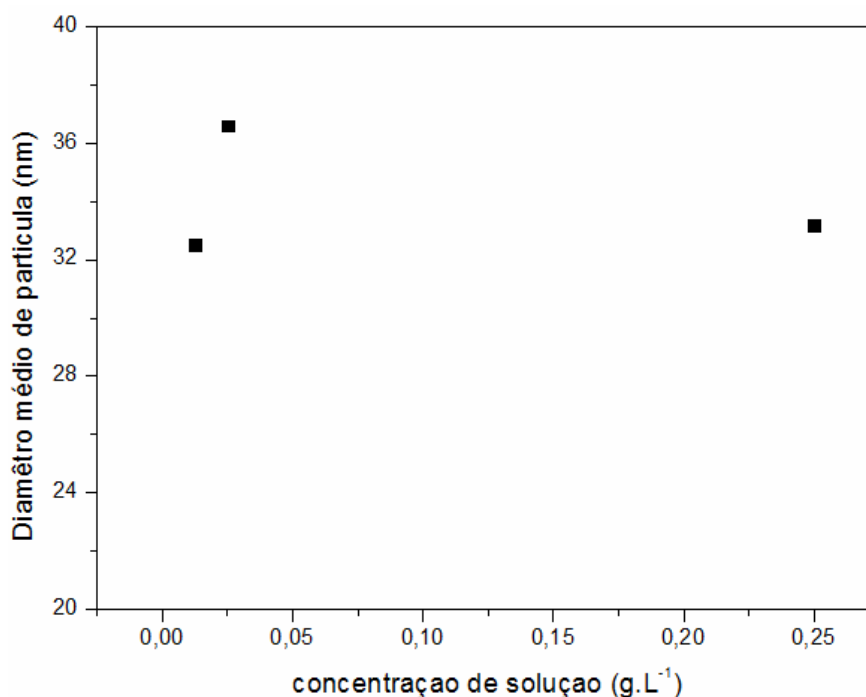


Figura 5.18: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L^{-1} de TiO_2 para a temperatura de calcinação de 400 $^{\circ}\text{C}$.

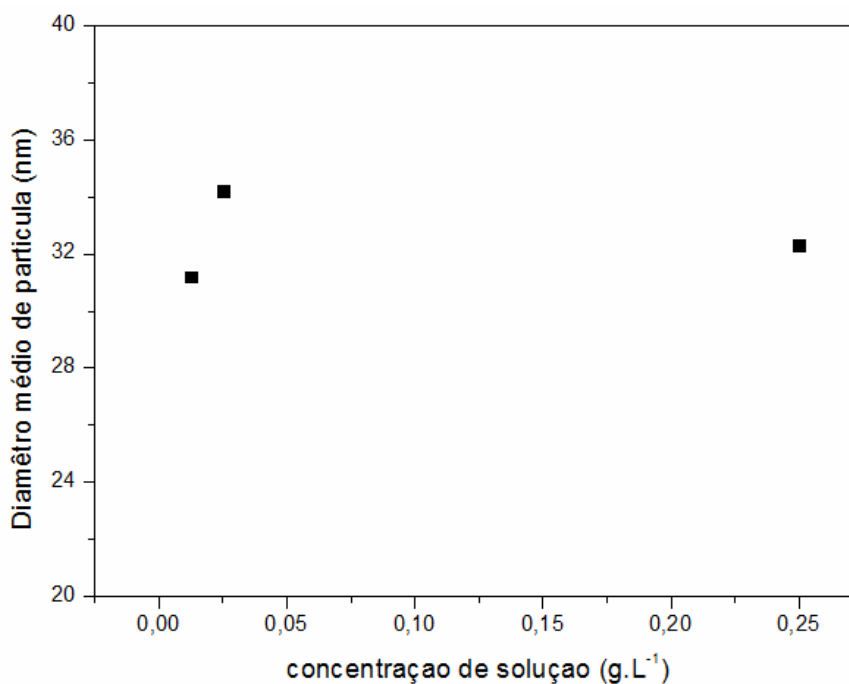


Figura 5.19: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 500 °C.

Pode-se observar nas Figuras 5.18 e 5.19 que os diâmetros médios das partículas para as concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ adotaram uma distribuição semelhante nas temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, respectivamente.

Os gráficos dos diâmetros médios das partículas para as concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C apresentaram resultados semelhantes aos das Figuras 5.18 e 5.19, sendo encontrados, respectivamente, nas Figuras B.1, B.2, B.3 e B.4 no Apêndice B.

Nas Figuras 5.20 e 5.21 podemos observar a distribuição da concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para as temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, respectivamente.

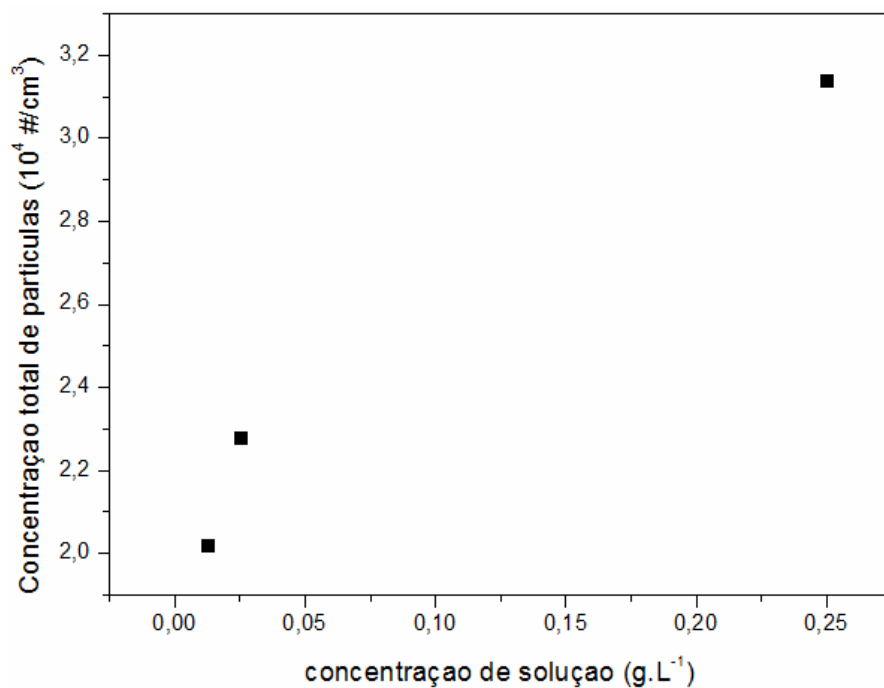


Figura 5.20: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 400 °C.

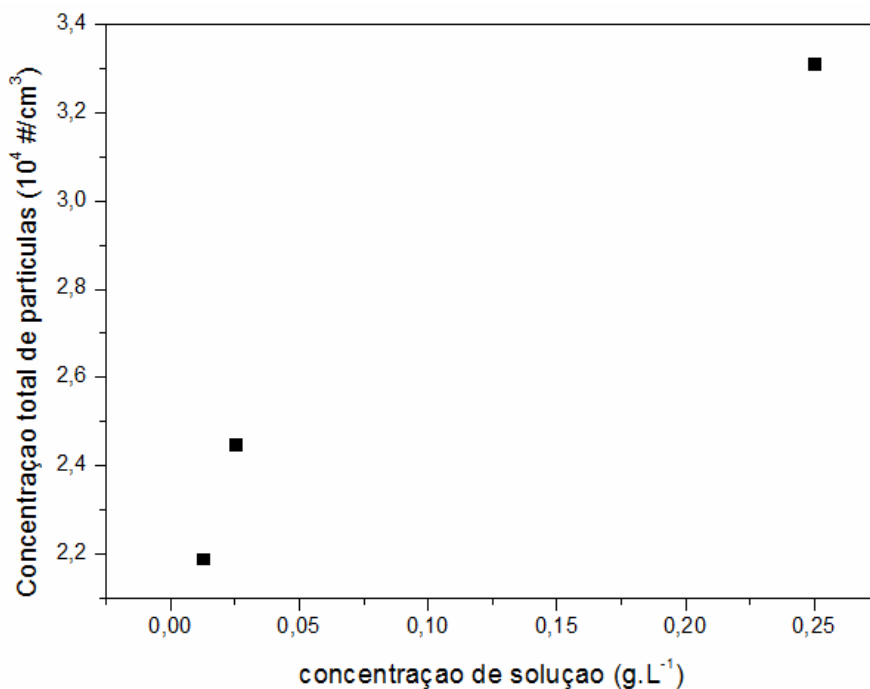


Figura 5.21: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 500 °C.

Pode-se observar nas Figuras 5.20 e 5.21 que as concentrações totais de partículas para as concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ adotaram uma distribuição semelhante nas temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, respectivamente. Além disso, observou-se que com o aumento da concentração de solução ocorreu um aumento na concentração total de partículas, como já observado nas Figuras 5.7 a 5.8, na qual com o aumento da temperatura teve-se o aumento da concentração de partículas.

Os gráficos das concentrações totais de partículas para as concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C apresentaram resultados semelhantes aos das Figuras 5.20 e 5.21, sendo encontrados, respectivamente, nas Figuras C.1, C.2, C.3 e C.4 no Apêndice C.

5.9 Comparações entre as diferenças de tamanhos de partículas obtidas pelos diferentes métodos

No método de adsorção de nitrogênio/hélio (método BET) obtivemos valores de diâmetro esférico médio equivalente (d_{BET}) de 29, 66 167, 177, 198 e 225 nm para as amostras calcinadas em 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente. O cálculo do d_{BET} é realizado de forma teórica, utilizando a equação (4.3) citada no item 4.3.6 descrita por CASALI (2001). Os resultados obtidos neste método estão de acordo com a literatura, uma vez que quando se aumenta a temperatura de calcinação de um material, o d_{BET} tende a aumentar, uma vez que o crescimento das partículas é um processo termicamente ativado, ou seja, as partículas tendem a se aglomerar com o aumento da temperatura.

Nas análises realizadas no analisador de partículas por mobilidade elétrica (Scanning Mobility Particle Sizer – SMPS) observamos uma distribuição de tamanho de partículas suspensas em um aerossol com variação entre 9 e 232 nm. Além disso, observou-se que em todas as temperaturas de calcinação as curvas apresentaram uma distribuição semelhante no decorrer da análise. No intervalo obtido da distribuição de tamanho das partículas obtivemos um pico na faixa compreendida na faixa de 15 a 50 nm, ou seja, nesta faixa está a maior concentração de partículas presentes na amostra. Observou-se na Figura 5.7, na faixa compreendida entre 15 a 50 nm, que a concentração do TiO₂ foi aumentando

com o aumento da temperatura de calcinação, como também observado nas Figuras 5.8 e 5.9. Neste método, não observamos uma concentração alta de partículas nos diâmetros superiores a 75 nm, pois neste método foi utilizado a acetona como um dispersante do TiO_2 , na qual faz com que não ocorra a aglomeração do material.

Realizando uma comparação entre o método BET e o SMPS, observamos que no cálculo teórico do d_{BET} no método BET tivemos um aumento do diâmetro com o aumento da temperatura, ou seja, a formação de aglomerados, uma vez que com o aumento da temperatura de calcinação as partículas tendem a se aglomerar. Já no SMPS não observamos características que levassem ao intuito da formação de aglomerados, fato que se pode observar pelo pico compreendido na faixa entre 15 e 50 nm, na qual está compreendida a maior concentração do TiO_2 . Não observamos sinais de aglomeração neste método uma vez que foi utilizada a acetona como dispersante do material, fazendo que ocorresse uma possível desaglomeração do material.

Outro fato que se pode observar na comparação entre os métodos aqui citados é a forma pela qual pode ser feito o cálculo da área das partículas, pois pelo método BET tem-se o cálculo da área de forma teórica, enquanto que para o método do SMPS realiza-se o cálculo de forma numérica.

5.10 Viabilidade do uso do TiO_2 como pó de testes em estudos de filtração de material nanométrico

Como já citado anteriormente no item 4.1, os reagentes utilizados na síntese do TiO_2 são o ácido cítrico, o etilenoglicol e o isopropóxido de titânio. O isopropóxido de titânio é o reagente mais caro no processo, sendo o custo médio gasto do conjunto de reagentes utilizados na produção do TiO_2 de cerca de R\$ 550,00, obtendo-se uma quantidade de massa por volta de 40 g de material. Pode-se concluir que a produção do TiO_2 é relativamente barata e que a quantidade produzida é relativamente razoável e satisfatória, uma vez que para a realização dos testes é gasto cerca de 0,02 g de TiO_2 , podendo ser realizado uma média de 2000 testes. Outro fato interessante que se pode observar foi que a faixa de tamanho produzida das partículas de TiO_2 apresentou tamanhos bem pequenos,

variando entre 9 e 232 nm, além de apresentar uma faixa maior de concentração de partículas entre os diâmetros de 15 a 50 nm.

Como o objetivo do trabalho era a produção de um material nanométrico em laboratório, que seria um material alternativo ao uso dos nanocristais de NaCl, bastante corrosivo, já utilizado no DEQ (Departamento de Engenharia Química) na UFSCar, a produção do TiO₂ foi viável por ser um produto não corrosivo e produzido na faixa nanométrica, além de poder ser dispersado em uma corrente gasosa, formando um aerossol em movimento.

Outro fato que torna viável o uso do TiO₂ como um aerossol de testes é a utilização da acetona como um material dispersante, na qual na solução a ser dispersada as nanopartículas de TiO₂ se desaglomeram. Tal fato comumente não é observado para partículas na faixa nanométrica, uma vez que apresentam uma tendência natural de alta capacidade de aglomeração pela formação de grande número de pequenos núcleos de partículas com elevada energia superficial, a fim de diminuir a energia total do sistema, tornando-se mais estáveis.

Dessa forma, pode-se concluir que o TiO₂ pode ser sintetizado em quantidade suficiente para sua utilização como aerossol de teste de forma relativamente simples e barata.

6. CONCLUSÕES

- Pode-se concluir que o TiO_2 pode ser sintetizado em quantidade suficiente para sua utilização como aerossol de teste de forma relativamente simples e barata, se tornando um material viável como pó de teste.
- As análises termogravimétrica, termodiferencial e de infravermelho mostraram a degradação do polímero e a formação do TiO_2 cristalino.
- A análise de difração de raios X mostrou a formação das fases anatásio e rutilo e pelo alargamento de pico comprovou-se a característica nanométrica das partículas do pó de TiO_2 .
- A espectroscopia Raman revelou que a amostra de TiO_2 apresenta certo grau de ordem e desordem à curta distância a partir de 400 °C e que o alargamento dos picos é indicativo da desordem estrutural a curta distância ocasionada pela incorporação dos cátions na rede cristalina.
- A espectroscopia UV-Vis revelou a ausência de níveis intermediários de energia na região do “gap”, comprovada pela ausência das caudas de absorção nos espectros das amostras calcinadas de 400 °C a 900 °C. O “gap” óptico variou de 2,92 eV a 3,09 eV.
- As áreas superficiais das partículas de TiO_2 calculados pelo método BET apresentou resultados esperados, ou seja, quanto maior a temperatura de calcinação menor é o valor da área superficial e maior é o valor do diâmetro esférico médio equivalente das partículas, uma vez que elas tendem a aglomeração.
- O SMPS revelou aerossóis nanométricos em uma faixa de tamanho entre 9,0 e 232 nm. Observou-se que tanto o diâmetro quanto a concentração de partículas sofreram pequenas alterações com o aumento das temperaturas de calcinação do TiO_2 , observando um aumento da concentração nos picos referentes ao aumento da concentração da solução

utilizada para a análise. Neste método não foi observado sinais de aglomeração do material uma vez que se utilizou a acetona como dispersante do TiO_2 , fazendo com que não ocorresse aglomeração.

- Dessa forma, concluiu-se que o método Pechini foi eficiente para a obtenção de partículas de TiO_2 cristalinos, puros e nanométricos.

SUGESTÕES

Propõe-se como continuidade deste trabalho:

- Avaliar o desempenho de meios filtrantes quanto à remoção de nanopartículas de aerossóis;

- Estudar o comportamento dos meios filtrantes ao variar o valor de um dos parâmetros que interferem no processo de coleta de partículas: a velocidade de filtração;

- Estudar diversos materiais para avaliar se apresentam o mesmo desempenho quanto à distribuição de tamanho do material estudado;

- Avaliar outros modelos de determinação de tamanho de partículas existentes na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITKEN, R. J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L.; Nanoparticles: an occupational hygiene review. Research Report 274. **Institute of Occupational Medicine**, 2004.

ALBARICI, V. C.; **Síntese e caracterização de pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ e $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$** . Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.

ALIVISATOS, A. P.; HARRIS, A. L.; LEVINOS, N. J.; STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E.; Electronic states of semiconductor clusters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical-spectrum. **Journal of Chemical Physics**. v.89, n.7, p. 4001-4011, 1998.

ARARAT-IBARGUEN, C. E.; MONTENEGRO, A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E.; ARAGÓN, J. U.; **Efecto de la naturaleza Del precursor sobre las características de las nanoparticulas de SnO_2 sintetizadas**. Química Nova. v.30, n.7, p.1578-1583, 2007.

BARROS, B. S.; MELO, P. S.; GAMA, L.; ALVES-JR., S.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; **Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+}** . Cerâmica. v.51, n.317, p.63-69, 2005.

BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; dos SANTOS, T. N.; da SILVA, F. C.; BRUM, P. R. C.; **Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados**. Polímeros. v.15, n.4, p.245-248, 2005.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.; Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRUST, M.; KIELY, C. J.; Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.202, n.2-3, p.175-186, 2002.

CÂMARA, S. C. da; **Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{M}=\text{Zn}$, Co e Ni pelo método Pechini**. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO_2** . Química Nova. v.25, n.6a, p.935-942, 2002.

CASALI, G. P.; **Pigmentos de TiO_2 dopado com os metais de transição cromo e manganês**. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Qualidade do ar. Disponível em : <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 20/11/2009.

CHENG, H.; MA, J.; ZHAO, Z.; QI, L.; Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. **Chemistry of Materials**. v.7, n., p.663-671, 1995.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2** . Cerâmica. v.52, n.324, p.255-259, 2006.

DAVIES, C. N.; Air filtration. **Academic Press**. London, 1973.

DAVIES, R.; Particle science and technology – a view at the millennium. **Powder Technology**. v.119, p.45-57, 2001.

DONALDSON, K.; LI, X.Y; MACNEE, W. Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. **Journal Aerosol Science**, v.29, n. 5/6, p.553-560, 1998.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; de MORAES, P. C.; **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Editora Artliber. São Paulo, 2006.

FALAGUASTA, M. C. R.; **Estudo do desempenho de um precipitador eletrostático operando na captura de partículas submicrométricas e nanométricas**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

FAN, M.; Engineered materials handbook. **Ceramics and Glasses**. v.4, p.270, 1991.

FAVERO, P. P.; de SOUZA-PARISE, M.; FERNANDEZ, J. L. R.; MIOTTO, R.; FERRAZ, A. C.; Surface properties of CdS nanoparticles. **Brazilian Journal of Physics**. v.36, n.3b, p.1032-1034, 2006.

FEITOSA, N. R.; **Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2009.

FOX, M. A.; DULAY, M. T.; Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**. v.93, n.; p.341-357, 1993.

FRIEDLANDER, S. K.; PUI, D. Y. H.; Emerging issues in nanoparticle aerosol science and technology. **Journal of Nanoparticle Research**. v.6, p.313-320, 2004.

GODOI, R. H. M.; JAFELICCI JR., M.; MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L. C.; LIMA, R. C.; **Partículas nanométricas de ferritas de ítrio**. Química Nova. v.22, n.6, p.783-786, 1999.

GONÇALVES, R. F.; CARREÑO, N. L. V.; ESCOTE, M. T.; LOPES, K. P.; VALENTINI, A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; MACHADO, M. A.; **Fotoluminescência e adsorção de CO₂ em nanopartículas de CaTiO₃ dopadas com lantânio**. Química Nova. v.27, n.6, p.862-865, 2004.

GOPAL, M.; CHAN, W. J. M.; de JONGHE, L. C.; Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. **Journal of Materials Science**. v.32, n.; p.6001-6008, 1997.

GOUVEIA, P. S.; ESCOTE, M. T.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; CARREÑO, N. L. V.; FONSECA, F. C.; JARDIM, R. F.; **Síntese e caracterização de nanocompósitos Ni:SiO₂ processadas na forma de filmes finos**. Química Nova. v.28, n.5, p.842-846, 2005.

HARRIS, M. T.; BYERS, C. H.; Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.103, n.1, p.49-64, 1988.

IKEZAWA, S.; HOMOYARA, H.; KUBOTA, T.; SUZUKI, R.; KOH, S.; MUTUGA, F.; YOSHIOKA, T.; NISHIWAKI, A.; NINOMIYA, Y.; TAKAHASHI, M.; BABA, K.; KIDA, K.; HARA, T.; FAMA KINWA, T.; Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solid Films**. v.386, n.2, p.173-176, 2001.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M.; Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v.72, p.1427-1443, 1999.

KITTELSON, D. B.; Engines and nanoparticles: a review. **Journal of Aerosol Science**. v.29, n.5-6, p.575-588, 1998.

KRUIS, F. E.; FISSAN, H.; PELED, A.; Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. **Journal of Aerosol Science**. v.29, n.5-6, p.511-535, 1998.

LEE, E. J. H.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de estanho (SnO₂) a partir de suspensões coloidais**. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.

LEITE, E. R.; Nanocrystals assembled from the bottom up. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. v.6, n., p.537-554, 2004.

LIMA, M. I.; **Nanotecnologias**. CNI, SENAI: Brasília, 2004.

LIMA, R. C. de; **Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês**. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2006.

LINAK, W. P.; YOO, J. I.; WASSON, S. J.; ZHU, W.; WENDT, J. O. L.; HUGGINS, F. E.; CHEN, Y.; SHAN, N.; HUFFMAN, G. P.; GLMOUR, M. I.; Ultrafine ash aerosols from coal combustion: characterization and health effects. **Proceedings of the Combustion Institute**, n.31, p.1929-1937, 2007.

LOPES, K. P.; **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.

LORA, E. E. S.; **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MACIEL, A. P.; PARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; **Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x**. Cerâmica. v.49, n.311, p.163-167, 2003.

MAMBRINI, G. P.; **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2008.

MANJULA, S.; KUMAR, S. M.; RAICHUR, A. M.; MADHU, G. M.; SURESH, R.; RAJ, M. A. L. A.; **A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water**. Cerâmica. v.51, n.318, p.121-127, 2005.

MILANEZ, J.; **Estrutura e propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio**. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2008.

MEIRA, C. R.; **Desempenho de um precipitador eletrostático operando na remoção de nanopartículas de aerossóis**. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2009.

MONTE, A. F. G.; DANTAS, N. O.; MORAIS, P. C.; RABELO, D.; Synthesis and characterisation of CdS nanoparticles in mesoporous copolymer template. **Brazilian Journal of Physics**. v.36, n.2a, p.427-429, 2006.

NANI, S.; **Vantagens e riscos da nanotecnologia ao meio ambiente**. Campinas, 2002. UNICAMP – Labjor. Reportagens Nanociência e Nanotecnologia. Disponível em www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano04.htm. Acesso em 15/04/2009.

NOBRE, M. A. L.; Estudo da formação de fases no sistema ZnO.Sb₂O₃ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1995.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**. v.353, n., p.737-740, 1991.

OSKAM, G.; NELLORE, A.; LEE PENN, R.; SEARSON, P. C.; The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. **Journal of Physical Chemistry B**. v.107, n.8, p.1734-1738, 2003.

OTUBO, L.; **Técnicas de caracterização de nanopartículas metálicas funcionalizadas**. Dissertação de Monografia correspondente ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

OZIN, G. A.; Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions. **Advanced Materials**. v.4, p.612, 1992.

PAULA e SILVA, E. M.; **A tecnologia, suas estratégias, suas trajetórias**. Ciência e Cultura. v.60, n.spel, p.13-21, 2008.

PECHINI, M. P.; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent**. n.3 330 697, July 11, 1967.

PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R.; **Dispersão de nanopartículas de ZrO₂ visando produção de nanocompósitos de ZrO₂ em matriz de Al₂O₃**. Cerâmica. v.51, n.317, p.8-12, 2005.

POOLE, C. P. J.; **Introduction to nanotechnology**. 2003.

PREINING, O.; The physical nature of very, very small particles and its impact on their behavior. **Journal Aerosol Science**. v.29, n.5-6, p.481-495, 1998.

PRIETO, P. J. S.; **Nanopartículas de Pt suportadas em Al₂O₃ e CeO₂-Al₂O₃: síntese, caracterização e propriedades catalíticas para reforma do metanol.** Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.

PUI, D. Y. H.; CHEN, D. R.; Nanometer Particles: a new frontier for multidisciplinary research. **Journal of Aerosol Science.** v.28, n.4, p.539-544, 1997.

REED, J. S.; Principles of ceramic processing. **John Wiley & Sons.** New York, 1994.

RIBEIRO, R. U.; **Nanopartículas de Co suportadas em SiO₂: síntese, caracterização e propriedades catalíticas para a reforma a vapor do etanol.** Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.

RIUL Jr., A.; SOTO, A. M. G.; MELLO, S. V.; BONE, S.; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L. H. C.; Na electronic tongue using polyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals.** n.132, p.109-116, 2003.

ROSSI, L. M.; DUPONT, J.; MACHADO, G.; FICHTNER, P. F. P.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; TEIXEIRA, S. R.; Ruthenium dioxide nanoparticles in ionic liquids: synthesis, characterization and catalytic properties in hydrogenation of olefins and arenes. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** v.15, n.6, p.901-910, 2004.

SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M. C.; ENNAOUI, A., Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films. **Applied Surface Science.** v.239, n.2, p.165-170, 2005.

SCHNITZLER, D. C.; ZARBIN, A. J. G.; Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** v.15, n.3, p.378-384, 2004.

SCHULTE, P. A.; SALAMANCA-BUENTELLO, F.; **Ethical and scientific issues of nanotechnology in the workplace.** *Ciência & Saúde Coletiva*. v.12, n.5, p.1319-1332, 2006.

SILVA, G. M. C.; **Desempenho de filtros cerâmicos na filtração de gases a altas temperaturas.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2008.

SINGHAL, A.; On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis. **Nanostructured Materials**. v.11, n.4, p.545-552, 1999.

STEFFENS, J.; **Desempenho de filtros fibrosos operando na remoção de partículas nanométricas de aerossóis.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.

TAI, L. W.; LESSING, P. A.; **Modified-intermediate processing of perovskite powders: Part II: Processing for fine, nanoglomerated Sr-doped lanthanum chromites powders.** *J. Mater. Res.* 7, 511-519, 1992.

TOMA, H. E.; **Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: da química à nanotecnologia.** *Química Nova*. v.28, supl.0, p.548-551, 2005.

TORRES, J. D.; **Nanosílica modificada com ácido carboxílico para a liberação controlada de herbicidas.** Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2007.

URBACH, F.; *Phys. Rev.* **92**: 1324, 1953.

WOOD, D. L.; TAUC, J.; Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **5**: 3144, 1972.

ZANETTI, S. M.; **Filmes finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos.** Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1997.

ZARBIN, A. J. G.; **Novos nanocompósitos obtidos pelas interações, de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos.** Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1997.

APÊNDICE A

Gráficos da distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C.

As Figuras A.1 a A.4 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente.

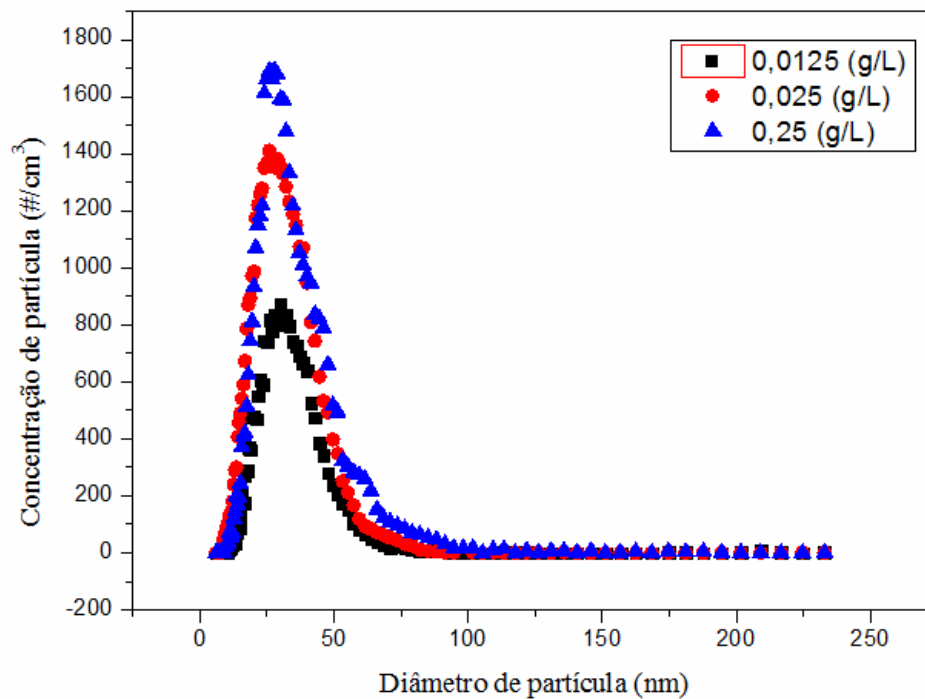


Figura A.1: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600 °C.

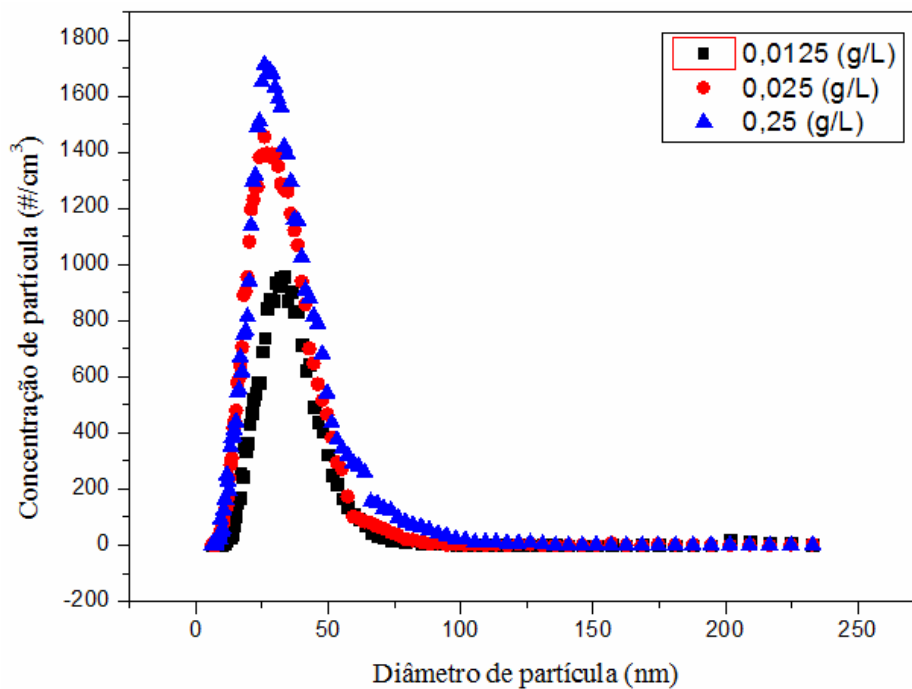


Figura A.2: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L^{-1} de TiO_2 calcinadas em $700\text{ }^\circ\text{C}$.

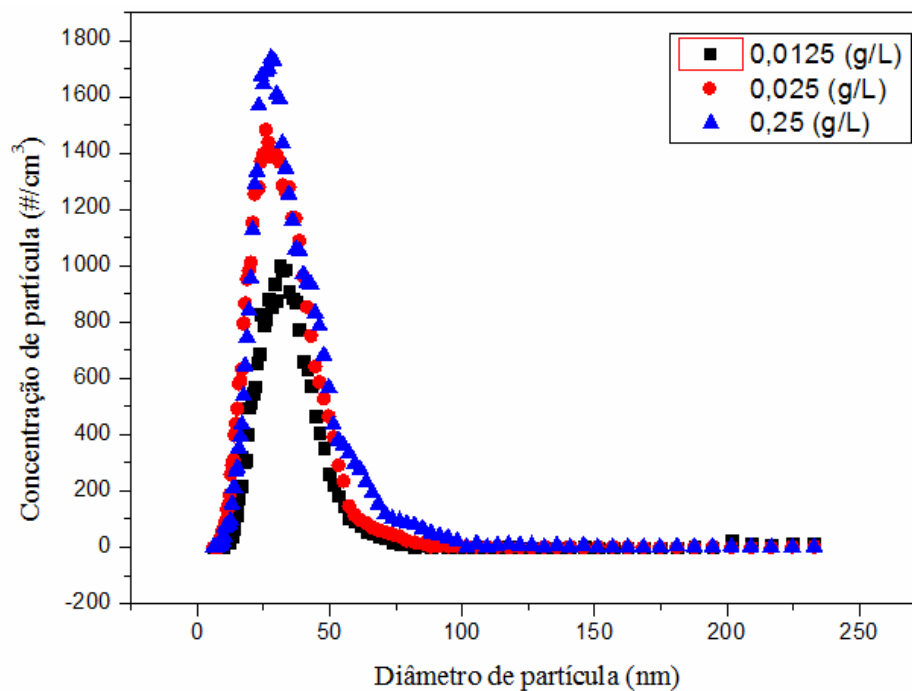


Figura A.3: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 g.L^{-1} de TiO_2 calcinadas em $800\text{ }^\circ\text{C}$.

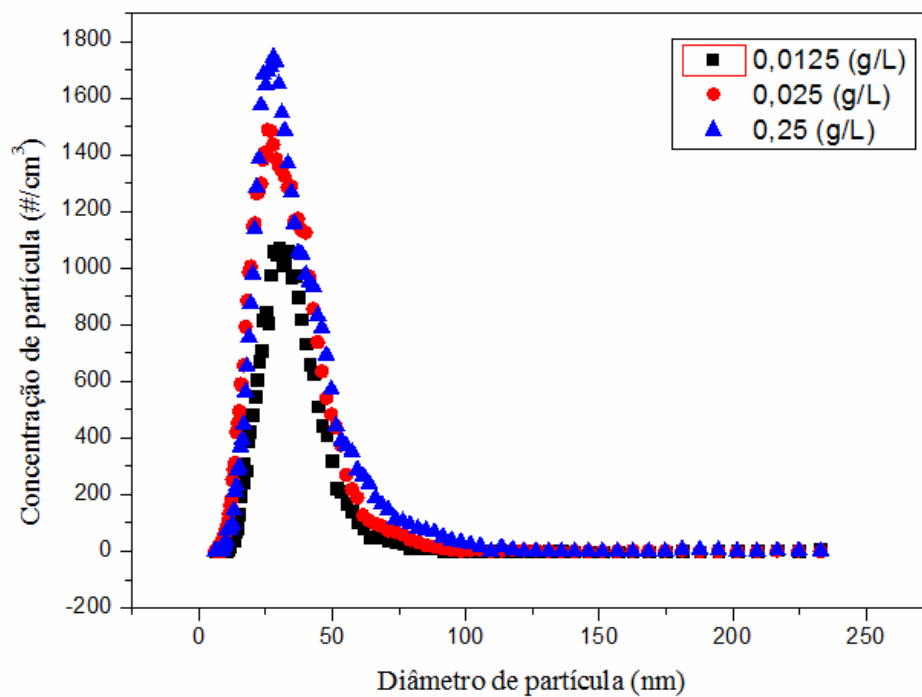


Figura A.4: Distribuição de tamanho de partículas para as soluções de 0,0125, 0,025 e 0,25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 calcinadas em 900 °C.

APÊNDICE B

Diâmetros médios das partículas para as concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C.

As Figuras B.1 a B.4 apresentam os diâmetros médios das partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para as temperaturas de calcinação de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente.

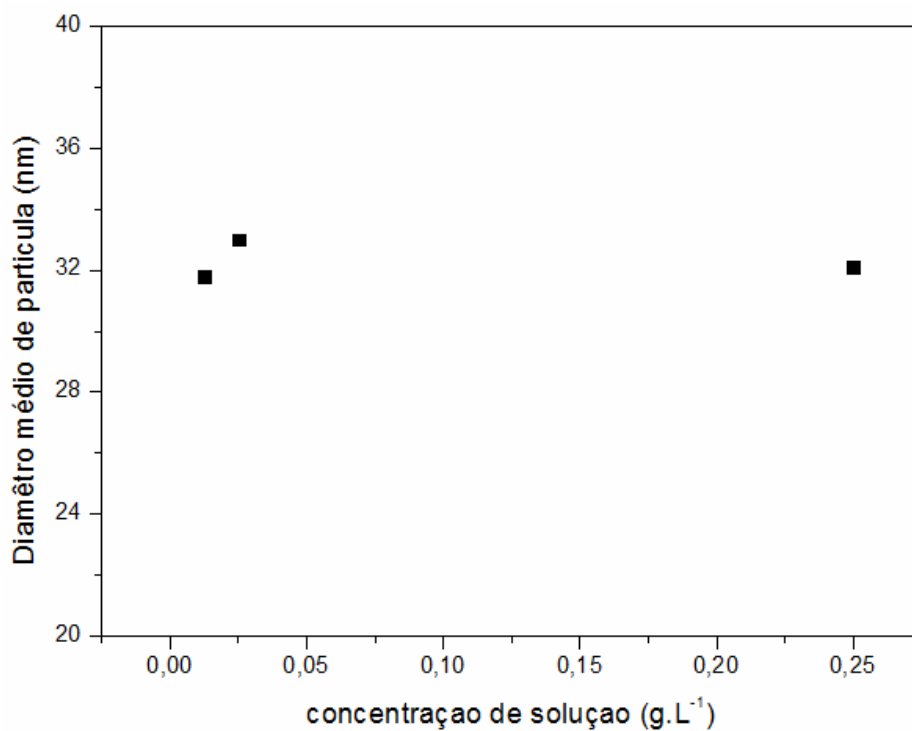


Figura B.1: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 600 °C.

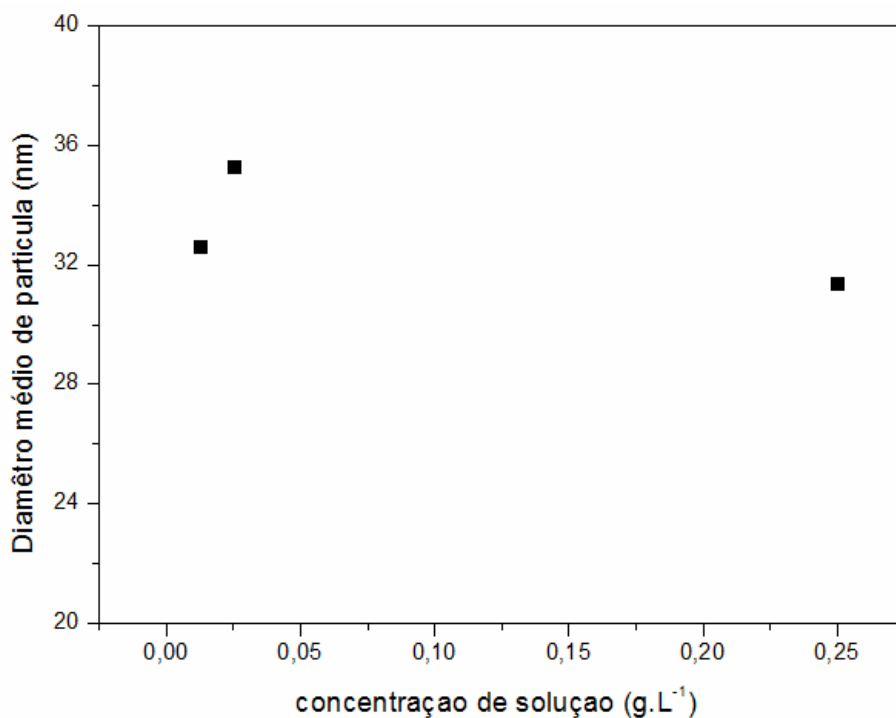


Figura B.2: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 700 °C.

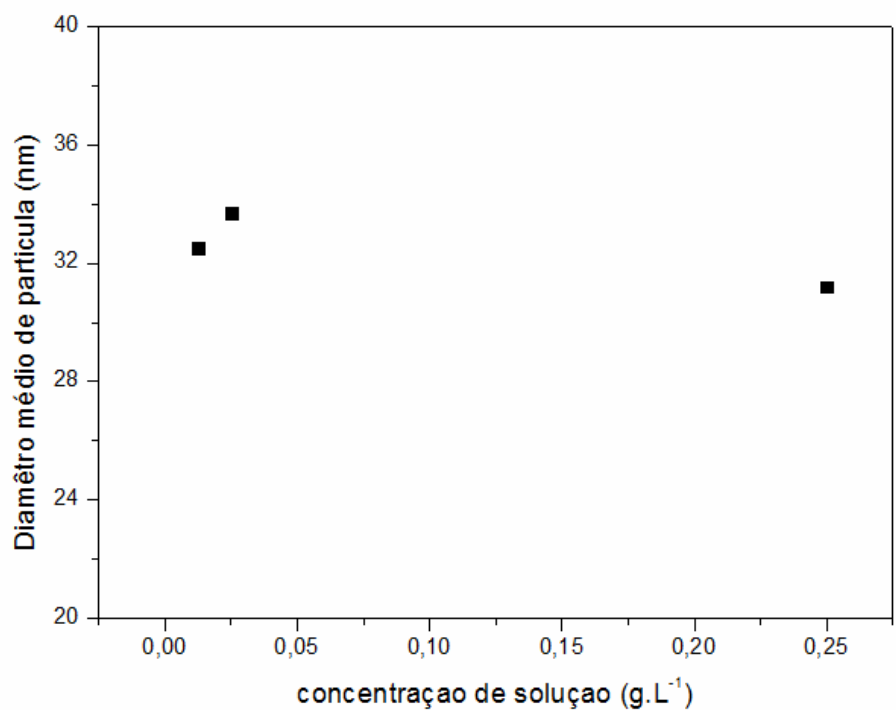


Figura B.3: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 800 °C.

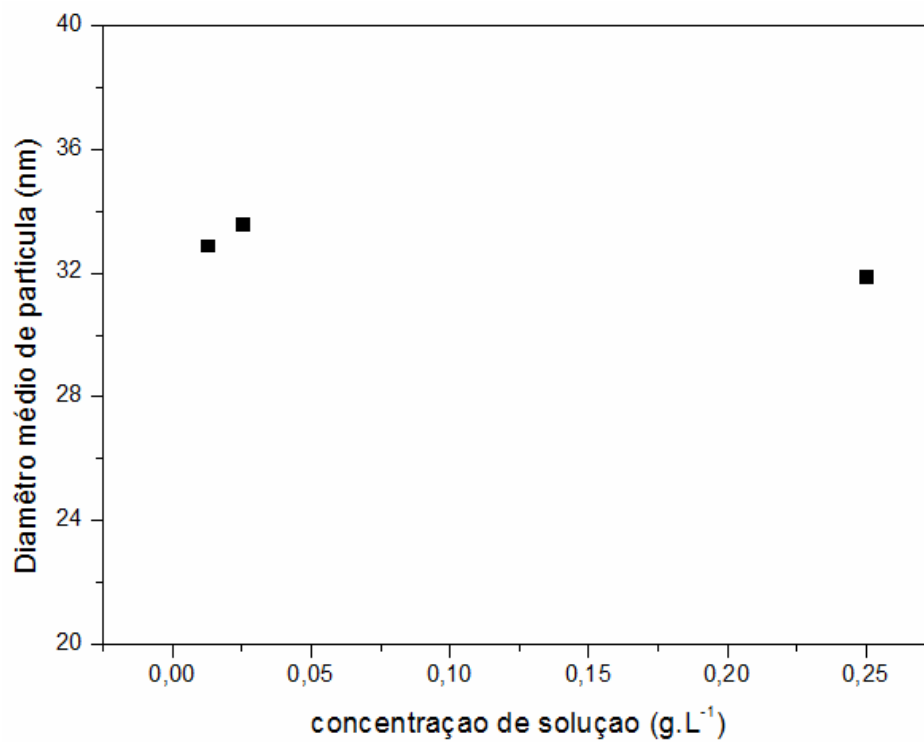


Figura B.4: Diâmetro médio de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 900 °C.

APÊNCIDE C

Concentração total de partículas para as concentrações de solução de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C.

As Figuras C.1 a C.4 apresentam as concentrações totais de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para as temperaturas de calcinação de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente.

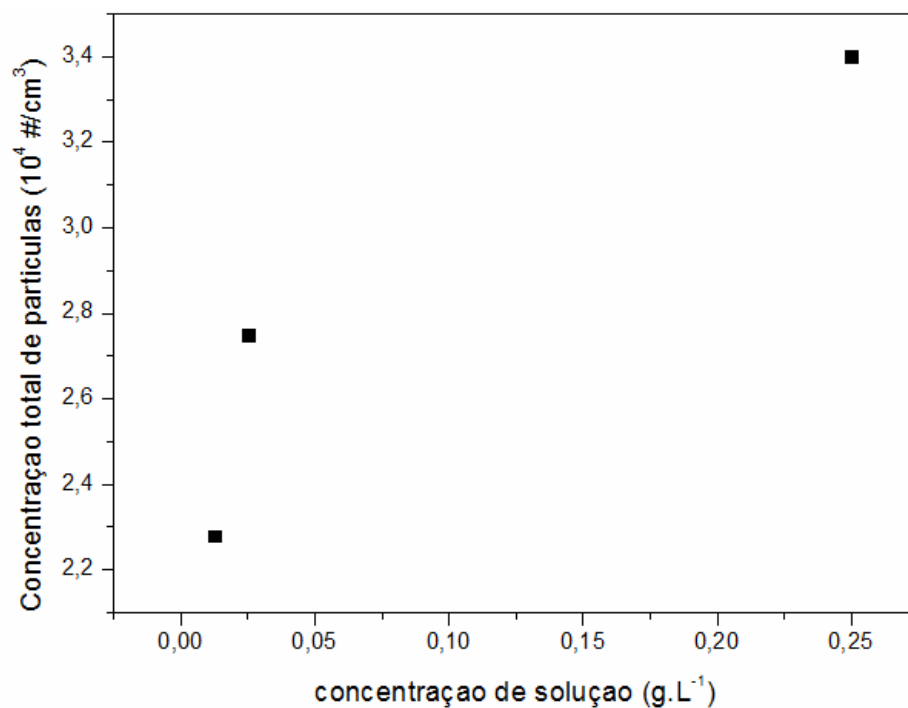


Figura C.1: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 600 °C.

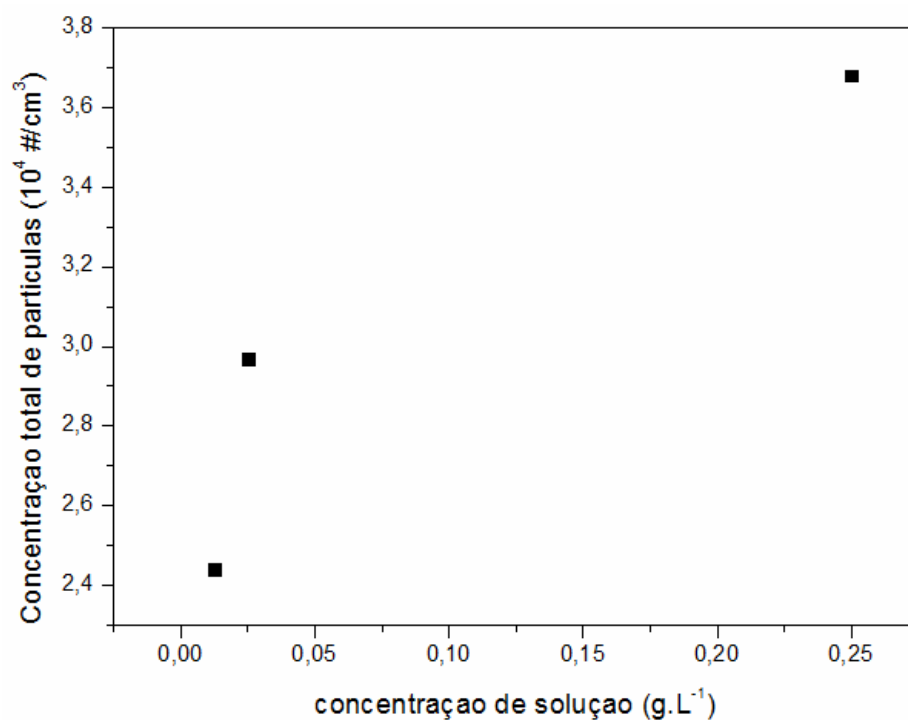


Figura C.2: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 700 °C.

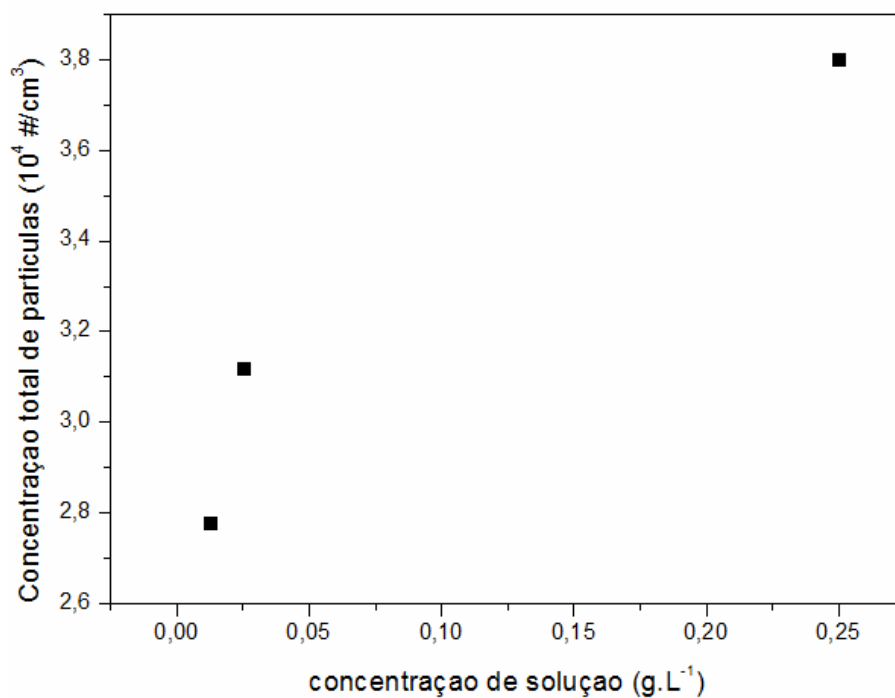


Figura C.3: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 800 °C.

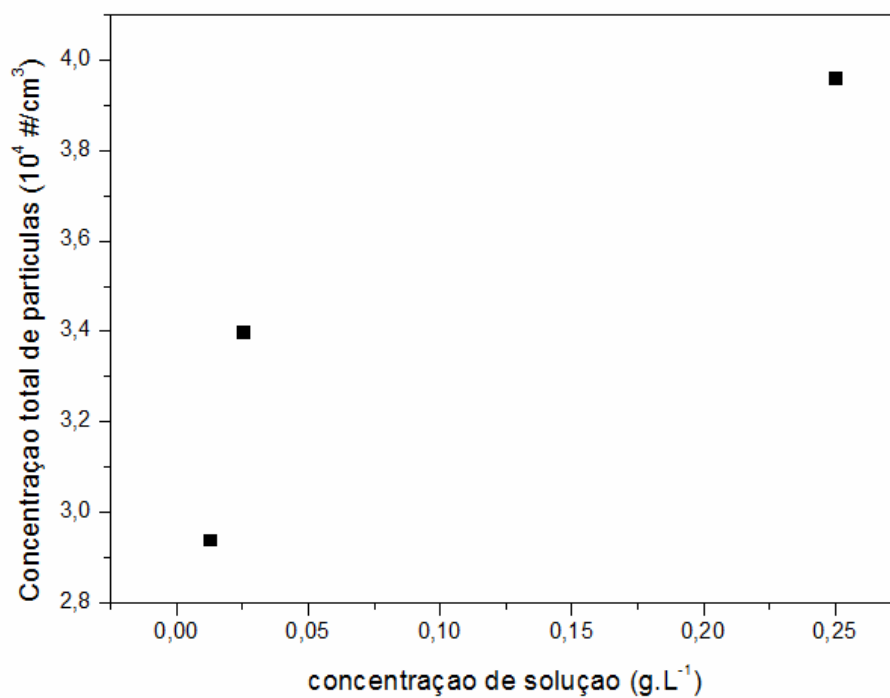


Figura C.4: Concentração total de partículas em função da concentração das soluções de 0,0125; 0,025 e 0,25 g.L⁻¹ de TiO₂ para a temperatura de calcinação de 900 °C.