

Caracterização de uma suspensão de TiO₂ da marca Dupont¹

Thiago Moreira Pinto², João Paulo Batista da Silva³, Vinícius Cunha Aranda⁴, Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur⁵, Herman Sander Mansur⁶

Este trabalho resultou na caracterização de uma suspensão de TiO₂, para estudo de suas propriedades, tendo como possível aplicação a produção de filmes finos para função fotocatalítica em meio-ambiente. Os ensaios realizados foram análise granulométrica por espalhamento a laser, Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo essa complementada por EDS, Difração por Raios X e Fluorescência por Raios X. Na segunda parte do trabalho foram produzidas três amostras de recobrimento, mas as amostras não apresentaram aderência ao substrato de vidro comum. Uma possível continuação do trabalho será necessária para ajuste dos parâmetros de produção visando produção correta do filme, seguida de futura caracterização da atividade fotocatalítica por espectroscopia de UV.

Palavras-chave: dióxido de titânio, caracterização, filmes finos e fotocatalise.

1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO₂) é um importante óxido com aplicações em diversas áreas. Este óxido finamente dividido é utilizado na fabricação de tintas e esmaltes, cosméticos, alimentos, produtos de higiene, cerâmicas, papel, borrachas, remédios, plásticos e têxteis, devido à sua extrema brancura e elevada reflectância. Na forma cristalina, pode, ainda ser utilizado na fabricação de pedras artificiais que imitam o diamante [1].

De acordo com Ashikaga *et al* TiO₂ absorve UV-A eficientemente e exibe atividade fotocatalítica [2]. O processo envolve a geração de pares elétron-lacuna (e⁻/h⁺), quando um óxido de metal semiconductor é ativado por radiação ultravioleta, com energia maior ou igual à do seu "bandgap". Essas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, reagindo com espécies adsorvidas. O considerável poder redutor dos elétrons foto gerados permite a redução de alguns metais e do oxigênio dissolvido, formando o íon radical superóxido (O₂⁻). O oxigênio apresenta uma importante função como seqüestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e⁻/h⁺, que é apontada como o principal fator limitante para o rendimento do processo. Os buracos foto gerados, poderosos agentes oxidantes, são capazes de gerar radicais hidroxila ([•]OH), oxidando moléculas de água (ou -OH) previamente adsorvidos na superfície do semiconductor. Embora seja considerado o passo primário no mecanismo oxidativo, o ataque do radical [•]OH sobre o substrato, mecanismos de oxidação direta via lacunas foto geradas e via espécies reativas de

¹ 6° ENEMET – Encontro Nacional de Estudante de Engenharia Metalúrgica e Materiais 24 a 28 de Julho de 2006 – Rio de Janeiro/RJ

² Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

³ Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

⁴ Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

⁵ Doutoranda do curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG

⁶ Professor do Depto. de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, Doutor

oxigênio são também possíveis, embora com menor frequência. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas em vários países, visando maior adequação e otimização do processo fotocatalítico para sua utilização, tanto no âmbito industrial como na saúde pública. Além de promover a total mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, as fotoxidações com TiO_2 são promissoras para a eliminação de microrganismos em muitas aplicações, como materiais autolimpantes e auto-esterilizantes, como por exemplo as cerâmicas auto-esterilizantes atualmente utilizadas no Japão em salas cirúrgicas, continuamente ativos enquanto houver iluminação. Uma promissora aplicação é sua utilização no tratamento da água e do ar objetivando desinfecção de efluentes, de águas para abastecimento e de ambientes interiores sujeitos à contaminação [3,4].

Como o desempenho dos materiais é essencialmente dependente de suas características microestruturais, o objetivo deste trabalho foi caracterizar uma suspensão de TiO_2 para estudo de suas propriedades, tendo como possível aplicação a produção de filmes finos para função fotocatalítica em meio-ambiente.

2. Material e Métodos

O material estudado é uma suspensão de TiO_2 de nome comercial RPS Vantage, doado pela empresa DuPont.

As amostras foram analisadas quantitativamente por espalhamento à laser em um analisador de partículas CILAS modelo 1064. Este equipamento permite caracterizar partículas na faixa de 0,04 a 500 micrometros, com auxílio do ultra-som para maior dispersão das partículas ou sem ultra-som. As partículas finas são medidas capturando o teste padrão de difração e aplicando a teoria de Fraunhofer ou de Mie. Já as partículas mais grosseiras são medidas usando a transformada de Fourier da imagem obtida por uma câmera equipada com uma unidade digital de processamento.

Para avaliação da suspensão através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) a preparação da amostra foi realizada diluindo-se a solução inicial em uma solução de álcool etílico e água (1:1), a fim de isolar ao máximo o particulado e visualizá-lo com maior precisão no MEV. Logo, gotejou-se esta nova solução em uma lâmina de vidro e colocou-se na estufa por algumas horas para secagem da amostra. Antes da análise, fez-se necessária, ainda, a deposição de ouro, devido ao caráter não condutor do dióxido de titânio.

A amostra foi também submetida à análise química semiquantitativa por Fluorescência de Raios X (XRF), realizadas em no espectrômetro Philips, modelo PW2400. O método se baseia na identificação dos elementos químicos por recepção de raios X característicos emitidos pelos elementos, quando excitados por ondas de raios X.

Análise do material através de Difração de Raios X (XRD) foi realizada no difratômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos

valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos obtidos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data.

Filmes finos de dióxido de titânico foram produzidos com amostras de suspensão depositadas sobre lâmina de vidro e submetidas a tratamento térmico. A suspensão para deposição foi produzida pela diluição do material original em álcool etílico (2:1, suspensão original:álcool). Em seguida esta suspensão foi espalhada em três placas de vidro que foram armazenadas em placa de petri e secas em estufa a 100°C durante 12 horas. Para produção do filme mediu-se o pH da solução por um medidor de pH digital, devidamente calibrado com soluções tampão.

3. Resultados e Discussões

3.1. Espalhamento à Laser

Os resultados da análise granulométrica feita com auxílio de ultra-som e sem ultra-som foram idênticos, indicando que o ultra-som não teve influência significativa na dispersão do particulado. Os resultados da análise granulométrica são mostrados na Tabela 1, onde x é o diâmetro das partículas, em micrometros, Q_3 é a porcentagem de massa acumulada e q_3 é o histograma, em porcentagem. A análise foi feita na faixa de 0,04 a 500 micrometros dividindo as partículas em 100 classes de tamanho.

De acordo com os resultados da Tabela 1, verifica-se que 100% das partículas possuem granulometria entre 0,04 e 0,4 micrometros. É possível, ainda, obter a porcentagem passante de partículas para sua respectiva granulometria utilizando método de regressão linear ponto a ponto (Tabela 2).

A partir dos resultados foi plotada a curva que relaciona o percentual de partículas passantes com os diferentes diâmetros, conforme mostrado na Figura 1, onde se verifica um diâmetro médio de partícula igual a 0,143 micrometros (50% das partículas estão abaixo deste tamanho).

Os resultados obtidos encontram-se, no entanto, ligeiramente acima da faixa indicada pelo fabricante, a saber, 40 a 100 nanômetros [5]. Acredita-se que este fato esteja associada à aglomeração de partículas, favorecida pela pequena dimensão das partículas, em que forças de atração sobrepõem-se às de repulsão [6].

Tabela 1: Resultado da granulometria da amostra em estudo.

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.00	11.14	31.82	86.92	98.14	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	10.39	30.27	41.51	14.45	3.38	0.00	0.00	0.00	0.00
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabela 2: Porcentagem de tamanho de grão passante em 10, 50 e 90%, D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente.

% Passante	Diâmetro (μm)
D_{10}	0,065
D_{50}	0,143
D_{90}	0,230

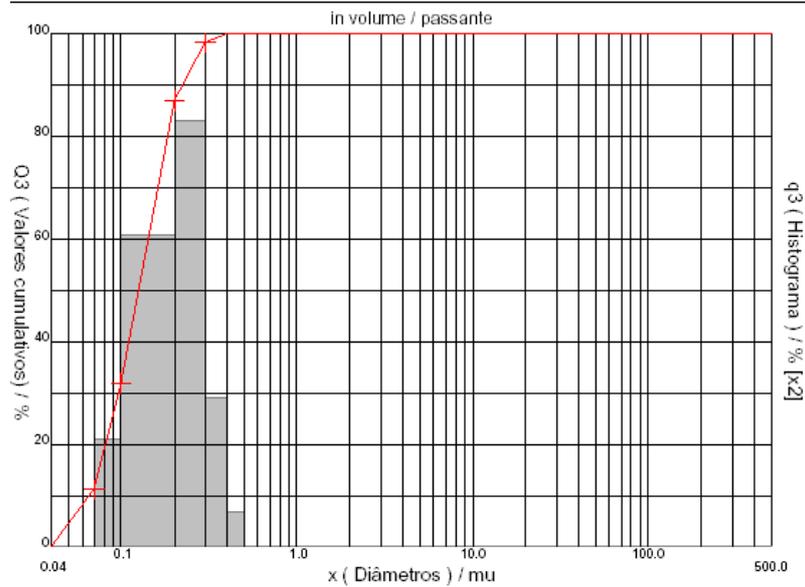


Figura 1: Curva de distribuição granulométrica para o material em estudo.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem de elétrons secundários obtida através de microscopia eletrônica de varredura na Figura 2 mostra a presença de aglomerados de partículas de dióxido de titânio, indicando que a dispersão realizada não foi eficiente para desaglomerar as partículas. Como consequência, o tamanho das partículas observados pelo MEV pode ser maior do que são na realidade, mas facilmente identificadas como inferior a 1 μm, em acordo com os resultados obtidos através de espalhamento a laser e confirmando a dificuldade de desaglomeração para a obtenção da granulometria fornecida pelo fabricante.

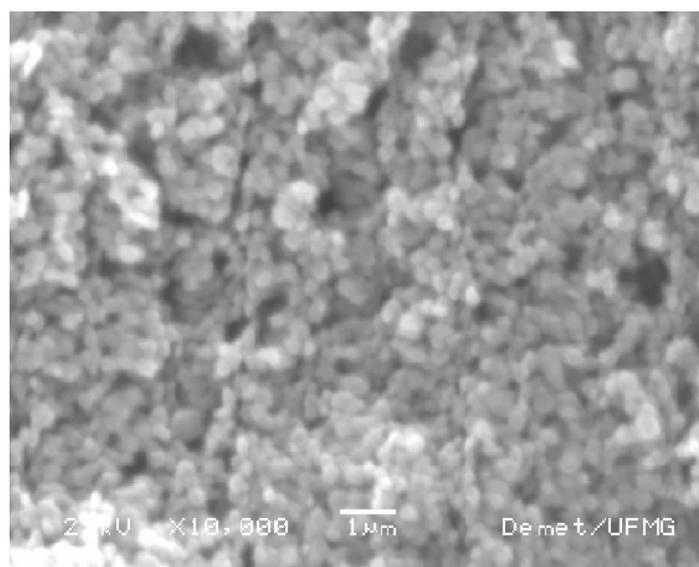


Figura 2: Micrografia obtida para o aglomerado de partículas de dióxido de titânio (elétrons secundários, 10000x).

Espectro de EDS obtido para a amostra (Figura 3) permitiu a avaliação da composição química elemental da amostra. Os resultados indicam um sistema homogêneo com predominância de titânio.

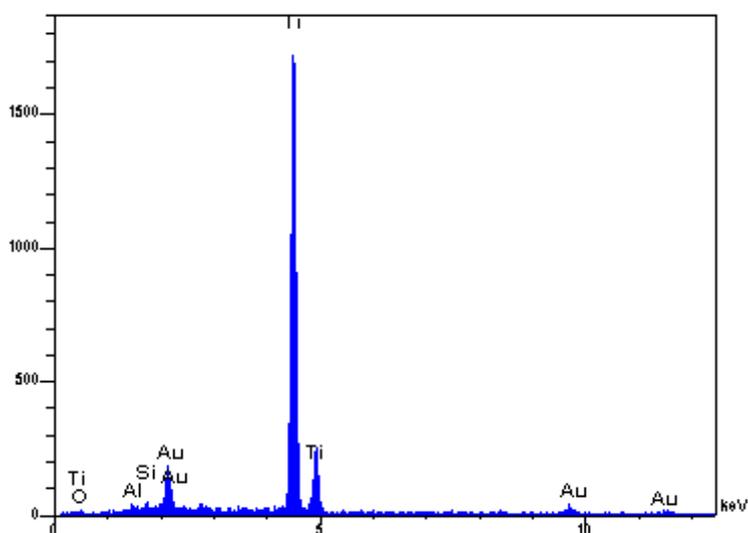


Figura 3: Espectro de EDS para o material em estudo.

3.3. Fluorescência de Raios X (XRF)

Os resultados de XRF estão mostrados na Tabela 3 que indica os elementos químicos presentes em maiores e menores teores além de traços. A partir dos resultados observa-se a presença majoritária de titânio e oxigênio, conforme esperado por se tratar de uma sendo uma suspensão deste óxido. Em menores teores foram observados alumínio e sódio. Acredita-se que estes elementos façam parte do sistema estabilizante da dispersão das partículas de dióxido de titânio [7]. Por fim, foram observados a presença de traços de fósforo, enxofre, cloro, ferro, cromo e silício, provavelmente decorrentes de impurezas.

Tabela 3: Resultados de Fluorescência de Raios X para a amostra em estudo.

Teores	Elemento Químico
Maiores teores	Ti e O
Menores teores	Al e Na
Traços	P, S, Cl, Fe, Cr e Si

3.4. Difração de Raios X

O padrão de difração para o material em estudo está mostrado na Figura 4. A comparação deste padrão com o banco de dados do ICDD identifica o material como dióxido de titânio, na forma de rutilo (Figura 5), conforme indicado pelo fabricante. A partir do difratograma pode-se ainda afirmar que o material apresenta-se bastante cristalino.

Não foram detectados compostos químicos que pudessem ser associados com os elementos alumínio e sódio, identificados via XRF, devido provavelmente à precisão do equipamento, uma vez que estes elementos foram observados em pequenas quantidades.

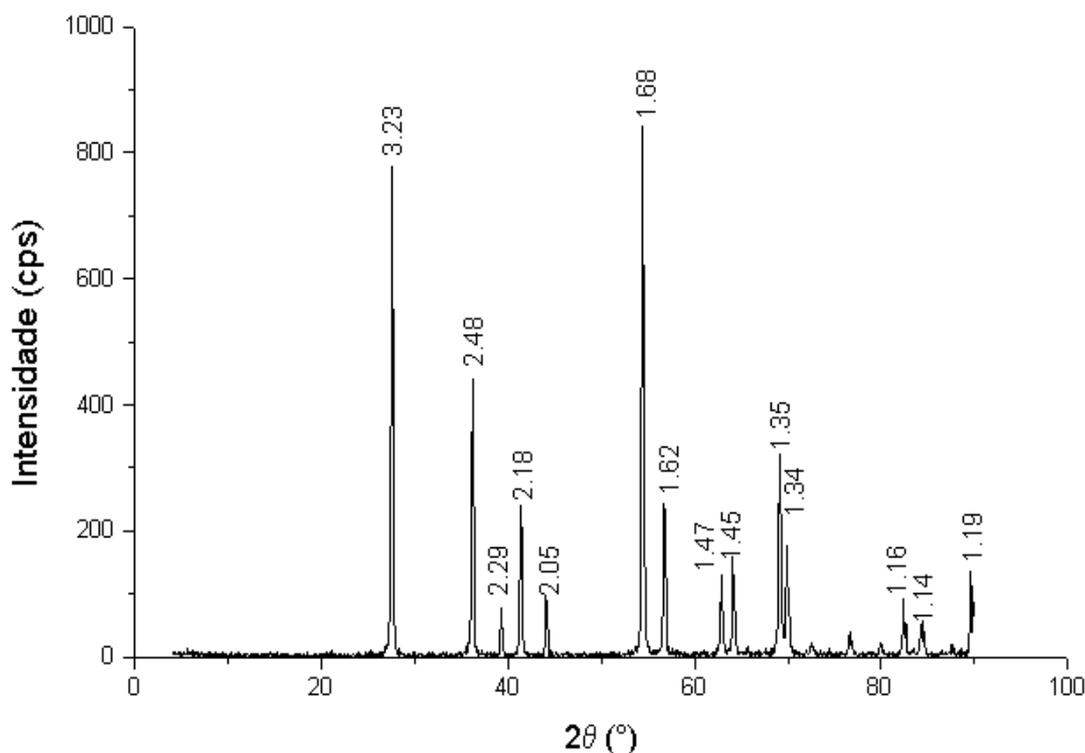


Figura 4: Padrão de difração para o dióxido de titânio em estudo.

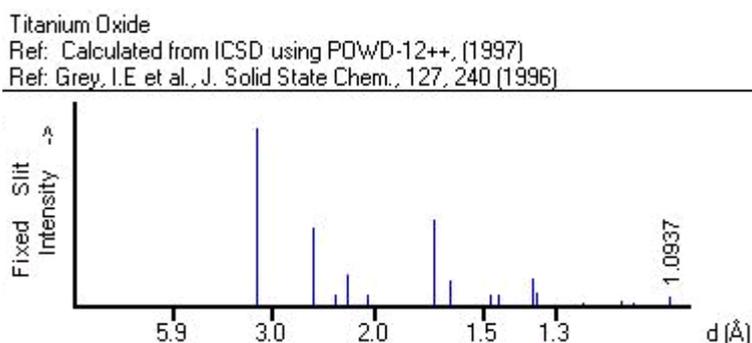


Figura 5: Ficha do padrão do rutilo (ICDD).

3.5. Produção do filme

Inicialmente foi feita a avaliação do pH da suspensão produzida para a deposição do filme, sendo obtido o valor de 8,5. Este valor é esperado considerando a ficha técnica do produto que fala se tratar de um produto alcalino [5].

Para controle da massa do filme de recobrimento, foi anotada a massa da lâmina de vidro antes e após a deposição do filme de TiO_2 , conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Massas das lâminas antes e após a deposição do filme (antes do tratamento térmico).

Amostra	Massa da Lâmina (g)	Massa da Lâmina+Recobrimento (g)	Massa do Recobrimento (g)
1	3,20	4,34	1,14
2	3,17	4,21	1,04
3	2,98	4,36	1,38

Após o tratamento térmico, o filme formado apresentou baixa aderência ao substrato. Uma fotografia dos filmes obtidos poder ser verificada na Figura 5. Devido à inadequação do filme será necessário posterior ajuste dos parâmetros de produção do filme para uma futura caracterização de sua atividade catalítica por espectroscopia na região do ultravioleta visível.

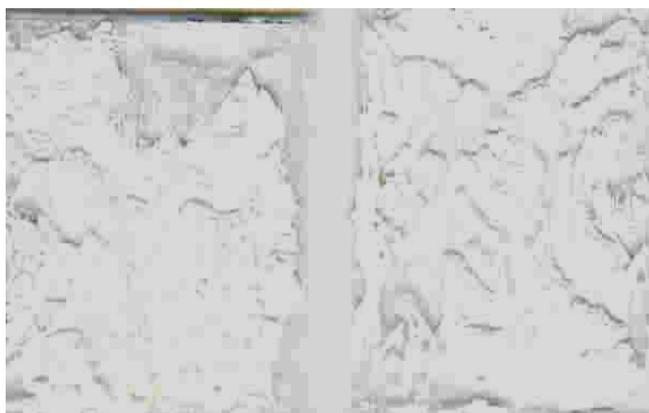


Figura 5: Aparência dos filmes produzidos.

4. Conclusões

A partir dos resultados dos ensaios de caracterização, pode-se concluir que o material em estudo, suspensão de TiO_2 , possui sólidos com partículas da ordem de nanômetros, com diâmetro médio de $0,143 \mu\text{m}$. Acredita-se que estas partículas estejam aglomeradas, pela dimensão obtida ser superior à faixa de tamanhos indicada pelo fabricante. Esta aglomeração foi confirmada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura. A suspensão é formada basicamente por TiO_2 , na forma de rutilo, conforme verificado nos ensaios de XRF, EDS e XRD.

A produção do recobrimento não foi bem sucedida, sendo uma re-análise requerida para estudos futuros de avaliação da atividade fotocatalítica.

5. Referências Bibliográficas

1. Titânio – Aplicações. Disponível em: <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02230.html>. Acesso em: Dezembro/2005.
2. Ashikaga, T.; Wada, M.; Kobayashi, H.; Mori, M.; Katsumura, Y.; Fukui, H.; Kato, S.; Yamaguchi, M.; Takamatsu, T. Effect of the photocatalytic activity of TiO₂ on plasmid DNA. *Mutant Research*, v. 466, n. 2, p. 1-7, march, 2000.
3. Cordeiro, A. C. S. C, Leite, S. G. F.; Dezotti, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas* sp. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 689-694, Sept./Oct. 2004.
4. Watts, R. J.; Kong, S.; Orr, M. P.; Miller, G. C.; Henry, B. E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Water Research*, v. 29, n. 1., p. 95-100, January 1995.
5. Dupont Titanium Technologies – The Miracle of Science: **Ti-Pure® RPS Vantage®** Disponível em: http://www.titanium.dupont.com/TTPORTAL/EN/Products/Literature/PA_B_R_PS_Vantage_Product_Description_H_60168_8.pdf. Acesso em: outubro/2005.
6. Reed, J. Principles of Ceramic Processing. New York: John Wiley & Sons, 1995.
7. Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-food Products Intended for Consumers Concerning Titanium Dioxide. Disponível em: www.eu.int/comm/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out135_en.pdf. Acesso em: Dezembro/2005.

6. Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer aos Prof. Dagoberto Brandão, Prof. Vicente Buono e Prof. Virgínia Ciminelli pela disponibilização dos laboratórios de Microscopia eletrônica, Difração de raios x e Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais.

7. Abstract

In this paper a suspension of TiO₂ was characterized in order to evaluate its utilization in thin films production for study of activity of titanium dioxide photocatalysis. Size characterization by light scattering, Scanning electron microscopy, X Ray fluorescence and X ray diffraction assays were conducted. Thin films were also produced spreading ethanol dissolved TiO₂ suspension on slides of glass. Poor adherence of the film to glass was observed. Changes on process parameters are necessary in order to obtain stable films for UV-VIS characterization of photocatalytic activity.

Key-words: titanium dioxide, characterization, thin films, photocatalysis.