



CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE DE RIETVELD DE PÓS DE TITANATO DE POTÁSSIO E MAGNÉSIO¹

Ricardo B. Farina²
 Alexandre B. Farina³
 Catia Fredericci⁴
 Humberto N. Yoshimura⁵

Resumo

Materiais a base de titanatos têm sido estudados para substituição das fibras de asbesto devido a um significativo aumento no número casos de doenças pleuropulmonares. Placas de titanatos, de fórmula $A_yTi_{2-x}M_xO_4$, onde $A=K, Rb, Cs$ e $M= Li, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn(III), Fe(III)$, começaram a ser estudadas como alternativa ao uso das fibras. Neste trabalho verificou-se o efeito da variação do tempo de calcinação na reação do sistema $K_2CO_3-TiO_2-MgO$, com intuito de compreender a relação deste parâmetro com a morfologia e simetria das placas obtidas. Para este estudo variou-se o tempo de patamar em 1 hora, 3 horas e 10 horas no tratamento de calcinação com fluxo de KCl a $1.050^\circ C$. Os pós obtidos foram analisados por difração de raios X na linha XPD do anel Síncrotron do LNLS e microscopia eletrônica de varredura. Observou-se formação de fases tidas como indesejáveis para o crescimento das placas e foram observadas partículas lamelares com tamanho médio da ordem de $2,5 \mu m$.

Palavras-chave: Síntese; Titanato; Placa; Análise de Rietveld.

CHARACTERIZATION BY RIETVELD METHOD OF MAGNESIUM POTASSIUM TITANATE POWDERS

Abstract

Titanate based materials have been studied for replacement of asbestos' fibers due to a significant increase of pleuropulmonary diseases cases. Titanate plates, usually with formula $A_yTi_{2-x}M_xO_4$, where $A=K, Rb, Cs$ and $M= Li, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn(III), Fe(III)$, have been studied as alternative to fibers use. In this work, the effect of the calcination time on the reaction of $K_2CO_3-TiO_2-MgO$ system was studied, aiming to understand the relation of this parameter with the morphology and symmetry of the obtained plates. The calcinations were conducted at $1050^\circ C$ with holding time of 1, 3 and 10h using KCl flux. The obtained powders were analyzed by X-ray diffraction at XPD line at Synchrotron ring of LNLS and scanning electron microscopy. It was observed the formation of undesirable phases for the growing of plates and the formation of lamellar particles with average size of $2.5\mu m$.

Keywords: Synthesis; Titanate; Plate; Rietveld analysis.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP – Campus Diadema.

³ Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals S/A, Sumaré – SP; Escola Politécnica da USP

⁴ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT.

⁵ Universidade Federal do ABC – UFABC-CECS.



1 INTRODUÇÃO

O amianto ou asbesto, nomes comerciais de um grupo heterogêneo de minerais facilmente separáveis em fibras, apresenta boas propriedades de resistência ao calor, à torção e ao ataque ácido e, por isso, tem sido utilizado em peças de “fricção”, como disco de frenagem, reforço de compósitos e materiais estruturais, como caixas de água e telhas.⁽¹⁻⁵⁾ A utilização excessiva deste material ocasionou aumento drástico no número de casos de doenças pleuropulmonares, como derrame pleural, espessamento pleural difuso, placas pleurais, atelectasia redonda, asbestose, câncer pulmonar e mesotelioma maligno de pleura.^(6,7) Este aumento está relacionado com partículas expelidas pelas fibras no ar devido à lixiviação de telhas, desgaste de peças de frenagem e resíduos de materiais estruturais contendo asbestos, associados à poluição das cidades.

Problemas ambientais e de saúde estimularam o estudo de materiais para a substituição destas fibras. Dentre os materiais estudados estão os titanatos. Inicialmente as pesquisas resultaram em fibras curtas, denominadas *whiskers*, de titanatos de potássio ($K_2O.nTiO_2$), com obtenção das fases di ($K_2O.2TiO_2$), tetra ($K_2O.4TiO_2$), hexa ($K_2O.6TiO_2$) e octa ($K_2O.8TiO_2$) titanatos de potássio.^(2-4,8,9) Atualmente estas fibras têm sido utilizadas como isolantes térmicos, reforços para plásticos e materiais cerâmicos, fotocatalizadores, filtros, trocadores iônicos, dentre outras aplicações, devido às boas propriedades físico-químicas, como resistência térmica e ao desgaste, condutividade iônica e eletrônica e propriedades ópticas. Existem diversos métodos de síntese de fibras de titanato de potássio, entre eles o método da calcinação⁽⁵⁾, método hidrotérmico,⁽¹⁰⁾ calcinação com resfriamento lento,⁽¹¹⁾ crescimento em fluxo,⁽¹²⁾ método da fusão,⁽¹³⁾ método da fusão com fluxo⁽¹²⁾ e método de sal fundido.⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ Dentre estes métodos, os mais utilizados para a produção industrial de fibras ou *whiskers* de titanatos de potássio são a calcinação e o crescimento em fluxo. Estudos de toxicidade, entretanto, indicam que estas fibras também apresentam potencial carcinogênico, o que coloca em dúvida a sua aplicabilidade.^(6,7)

Ogawa et al.⁽³⁾ propuseram uma variação do processo de calcinação para produção de titanatos na forma de placas, utilizando TiO_2 , K_2CO_3 , $Mg(OH)_2$ e um fluxante (KCl) para auxiliar no crescimento das partículas na forma de placa. As misturas propostas apresentam relação molar de Ti:K:Mg de 4:2:1, contendo fluxo com relação molar em relação à matéria-prima de 1 a 4, e a calcinação é realizada entre 1.000°C-1.100°C. O pó calcinado apresenta como produto intermediário placas de titanato de potássio e magnésio ($K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$). Ogawa et al.⁽³⁾ indicam que no caso do intervalo de variação ser muito grande, baseado no padrão indicado, irá ocorrer o depósito da fase $K_2MgTi_7O_{16}$, denominada como não formadora de placas. Em seguida, o pó calcinado é submetido a processos de troca iônica. Inicialmente o pó calcinado é lavado em meio ácido para remoção total de íons K^+ e Mg^{2+} , resultando em placas de $H_2Ti_2O_5$, que em seguida são imersas em meio de solução de KOH para introdução controlada de K^+ , ajustando-se o pH, até se obter as composições das fases tetra, hexa ou octatitanato de potássio. O processo termina com o tratamento térmico de cristalização das fases, entre 400°C e 800 °C, onde são produzidas plaquetas com diâmetro de 3 μm a 30 μm e razão de aspecto de 5 a 20.⁽³⁾

Neste trabalho foi estudada a variação do tempo de calcinação frente à precipitação da fase $K_2MgTi_7O_{16}$ e da fase $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$ (ou $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ com $X=0,8$) empregando-se difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas foram pós de pureza industrial de dióxido de titânio (TiO_2 – anatásio, Kronos), carbonato de potássio (K_2CO_3 , Pan Americana), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, Synth) e cloreto de potássio (KCl , Synth).

A mistura dos pós foi preparada com base na composição indicada por Ogawa et al.,⁽³⁾ na forma $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{TiO}_2$ (relação molar $\text{Ti}:\text{K}:\text{Mg} = 4:2:1$). A composição básica utilizada das matérias-primas, sem o fluxo, considerando que o carbonato de potássio e o hidróxido de magnésio serão decompostos nos respectivos óxidos durante a calcinação foi: 67,7% TiO_2 -16,7% K_2CO_3 -16,7% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (% em mol). A amostra foi preparada com relação molar de teor de fluxo (KCl) sobre o total das demais matérias-primas em 1:3. Assim, adicionando-se o fluxo, foi obtida a composição: 44,44% TiO_2 -11,1% K_2CO_3 -11,1% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -33,33% KCl (% em mol).

Os pós foram misturados em um moinho planetário (Fritsch, Planetary Mill Pulverisette 5) por um período de 4 h. Posteriormente o pó resultante da moagem foi seco em estufa durante 12 h a 105°C , para total evaporação de álcool e umidade. O pó seco foi dividido em 3 partes e cada parte foi colocada em um cadinho de alumina e levada para calcinação em um forno elétrico (Yamato FP-32) a 1.050°C por 1 h, 3 h e 10h com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento natural do forno. Os produtos da calcinação foram moídos com auxílio de um almofariz.

Os produtos resultantes na forma de pó de cada amostra foram analisados por difração de raios X na linha XPD do anel Síncrotron do LNLS.⁽¹⁸⁾ A varredura foi feita com radiação de 6,93 KeV, comprimento de onda de $1,796\text{Å}$, com passo de $0,016^\circ$ e 30.000 contagens por passo. A avaliação dos difratogramas foi feita por análise de Rietveld com os programas TOPAS Academic e PowderCell. A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips, XL30).

3 RESULTADOS

Na Figura 1 são apresentadas micrografias de MEV mostrando o formato laminar das placas de titanato de potássio calcinadas a 1.050°C por 1 h, 3 h e 10 h.

A Figura 2 apresenta os difratogramas das amostras calcinadas a 1050°C obtidos com radiação síncrotron de 6,93 KeV. Na Tabela 1 apresentam-se os resultados da análise de Rietveld dos padrões de difração de raios X.

Tabela 1. Resultados da análise de Rietveld dos padrões de difração

Amostra	Fase $\text{K}_x\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_4$				Fase $\text{K}_2\text{Mg}_1\text{Ti}_7\text{O}_{16}$	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ocupação de K^+	a (Å)	c (Å)
1 h	3,8178	15,6737	2,9524	0,1379	10,1398	2,9703
3 h	3,8184	15,7168	2,9752	0,3726	10,1538	2,9755
10 h	3,8180	15,6550	2,9806	0,3554	10,1396	2,9746

4 DISCUSSÃO

A partir da análise da Figura 1, observa-se que as partículas nos três tempos estudados apresentaram formato com tendência de placas com tamanho da ordem de $2,5\ \mu\text{m}$.

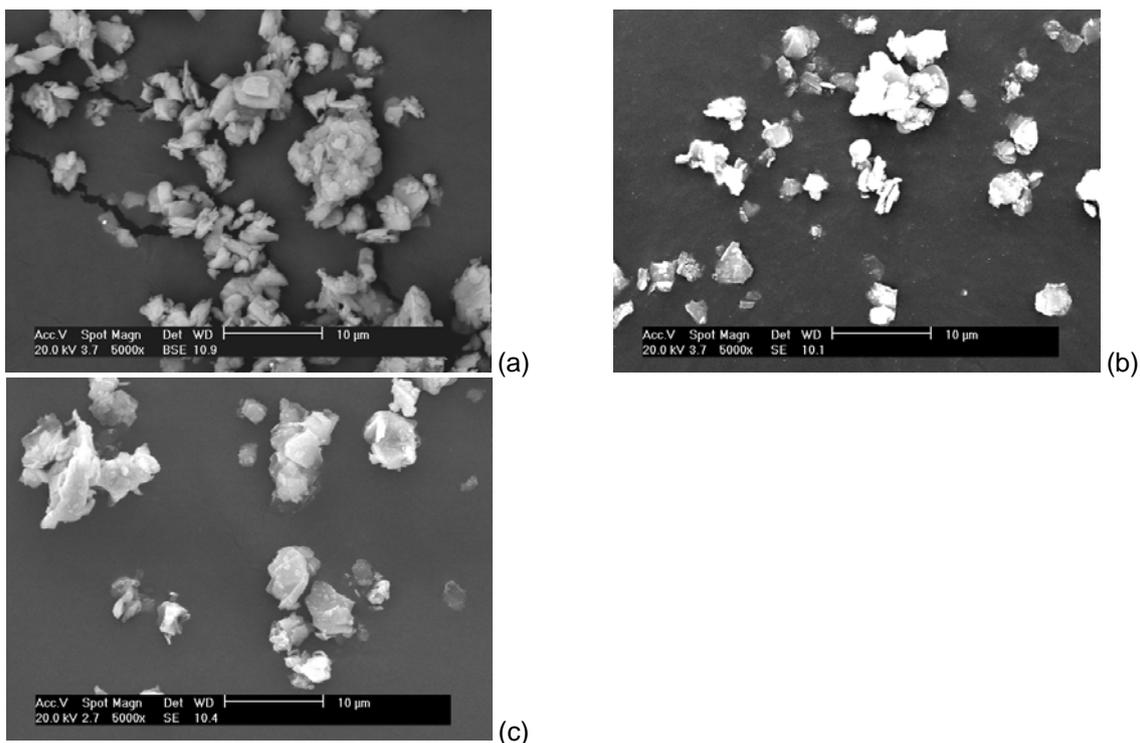


Figura 1. Caracterização por MEV das amostras calcinadas a 1.050°C por (a) 1 h, (b) 3 h e (c) 10h.

A partir da análise da Figura 2, observa-se que as três amostras apresentaram misturas das fases $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ e $K_2Mg_1Ti_7O_{16}$. Além destas fases, foi verificada a presença de uma terceira fase, cuja descrição cristalográfica não foi encontrada na literatura.

Da análise de Rietveld verificou-se que as intensidades dos picos referentes aos planos (020) e (130) da fase $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ variaram em acordo com o teor de K_2O da fase, ou seja com valor de x , em acordo com a descrição da estrutura cristalina desta fase proposta por Groult, Mercey e Raveau;⁽¹⁹⁾ no entanto os parâmetros de rede apresentaram pouca variação. A fase $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ apresenta estrutura ortorrômbica ($Cmc2_1$ – SG 36), com quatro posições atômicas de parâmetros de Wyckoff 4a: (K, Mg e Ti, O_1 e O_2). A fase $K_2Mg_1Ti_7O_{16}$ apresenta estrutura tetragonal ($I4/m$ – SG 87) com cinco posições atômicas: K_1 , K_2 , Mg e Ti, O_1 e O_2 , com parâmetros de Wyckoff 2b e 4e para os sítios de K e demais 8 h.

Foi verificada a presença de um pico de difração com 2θ próximo de 22° , que não foi encontrada nenhuma correlação com os padrões ICDD-PDF2 disponíveis na literatura. Não foi encontrada na literatura qualquer referência a uma etapa intermediária, que deixasse resíduos na formação das placas de titanato de potássio.⁽³⁾ Assim, a indexação desta fase ainda está em andamento. Acredita-se que esta fase deve influenciar no mecanismo de formação das placas de titanato de potássio, visto a redução da fração de ocupação de K na fase $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ verificada para a amostra calcinada por 10 h (Tabela 1).

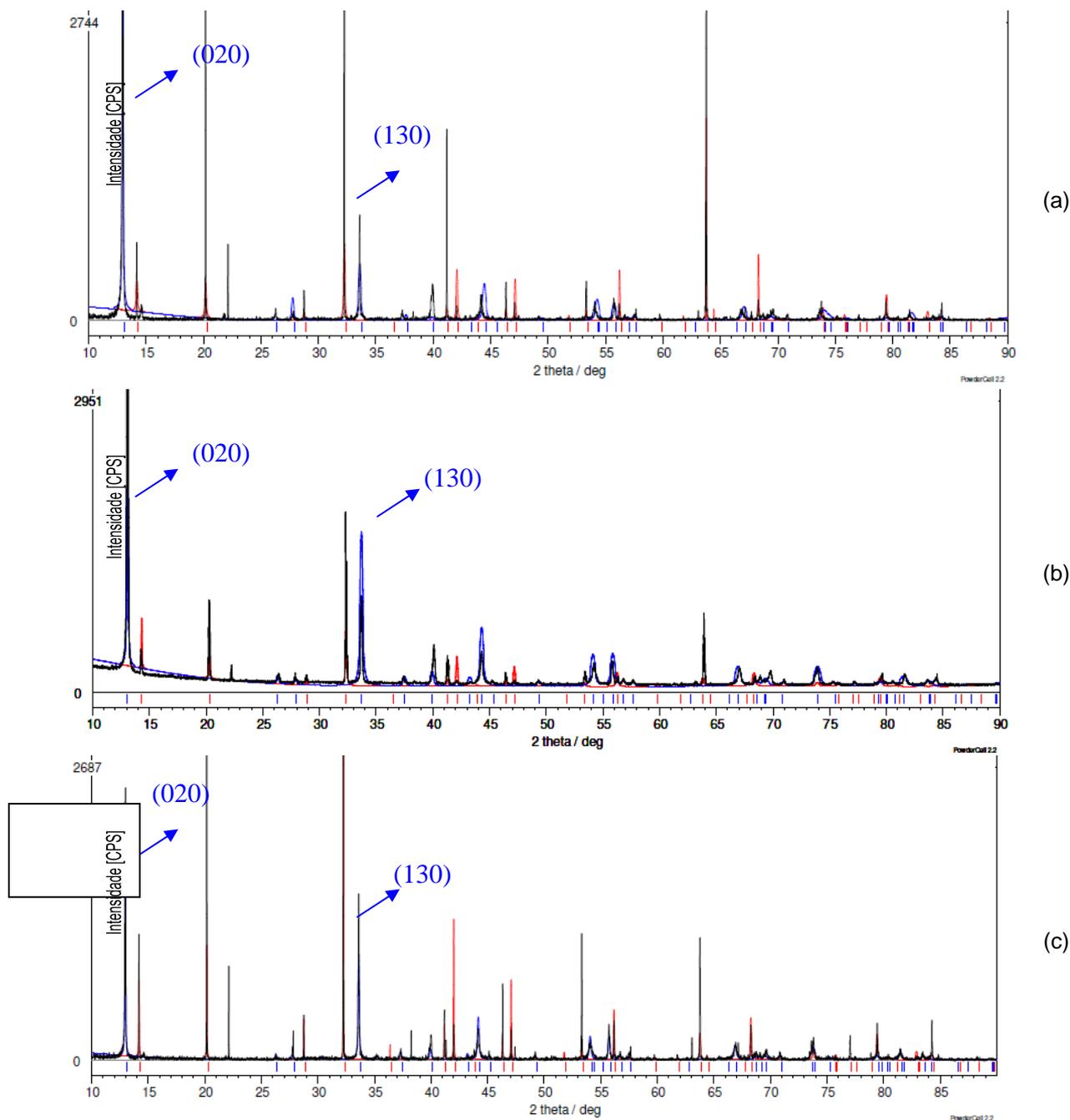


Figura 2. Difratoograma da amostra calcinada a 1050°C por (a) 1 h, (b) 3 h e (c) 10 h. Difratoogramas obtidos com radiação de 6,93 KeV. Em preto é apresentada a curva experimental, em azul a fase $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ e em vermelho a fase $K_2Mg_1Ti_7O_{16}$.

5 CONCLUSÃO

Diferentemente do que é encontrado na literatura^(3,4,18) sobre a indexação dos padrões de difração de raios X dos titanatos de potássio, há grandes alterações nas intensidades dos picos de difração da fase $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ devido ao aumento dos teores de K nesta fase com o aumento do tempo de calcinação.

Foi verificada a existência de uma fase ainda não identificada durante o processo de formação de placas de titanato de potássio. A indexação desta fase ainda está em andamento. Esta fase provavelmente afeta a cinética de formação das placas de titanato de potássio.



Agradecimentos

HNY agradece ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa, CF agradece ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora e RBF agradece à FIPT pela bolsa do Programa de Iniciação Tecnológica. Os autores agradecem ao LNLS pelo uso da linha XPD no projeto nº6359 (fev/2010).

REFERÊNCIAS

- 1 HALBERSTADT, M. L.; RHEE, S. K. Effects of potassium titanate fiber on the wear of automotive brake linings. *Wear*, v.46, p.109-126, 1978.
- 2 CHO, K H; CHO, M H; KIM, S J; JANG, H. Tribological properties of potassium titanate in the brake friction material; Morphological effects. *Tribology Letters*, v.32, p.59-66, 2008.
- 3 OGAWA, H; TAKAHASHI, S; ITOI, N; INADA, K. Platy potassium titanate, process for producing the same, and friction material. USP 6,667,041 B1, 2000.
- 4 OGAWA, H; ITOI, N; INADA, K. Lepidocrocite type lithium potassium titanate, method for preparation thereof, and friction material. USP 7,078,009 B2, 2006.
- 5 YOSHIMURA, H N; MOLISANI, A L; FREDERICCI, C; OLIVEIRA, K S; WEBER, A C L; MARTINS, A L M. Synthesis of potassium titanate fibers for friction materials. *Material Science Forum*, v.591-593, p.755-759, 2008.
- 6 WATANABE, M; SHIBATA, K; OKADA, M; KUDO, Y; NIITSUYA, M; SATOH, T; KOTANI, M; AIZAWA, Y. Magnetometric evaluation for cytotoxicity of potassium octatitanate whisker on alveolar macrophages of fischer 344 rats. *Journal of Occupation Health*, v.44, p.321-328, 2002.
- 7 YAMATO, H; OYABU, T; OGAMI, A; MORIMOTO, Y; HIGASHI, T; TANAKA, I; ISHIMATSU, S; HORI, H; KASAI, T. Pulmonary effects and clearance after long-term inhalation of potassium octatitanate whiskers in rats. *Inhalation Toxicology*, v.15, p.1421-1434, 2003.
- 8 WATANABE, A; TAKEUCHI, Y; SAEKI, G. Growth of potassium titanate fibers in flowing N₂ gas. *Journal of the Am. Ceramic Society*, v.68, p.C-308, 1985.
- 9 LIU, Y; QI, T; ZHANG, Y. A novel way to synthesize potassium titanates. *Materials Letters*, v.60, p.203-205, 2006.
- 10 MASAKI, N; et al. Characterization of a new potassium titanate, KTiO₂(OH) synthesized via hydrothermal method. *Chemistry of Materials*, v.14, p.419-424, 2002.
- 11 FUJIKI, Y. Process for manufacturing fibrous potassium titanate. USP 4.390.513, 1983.
- 12 BERRY, K L. Process for preparing fibrous and water in soluble alkali metal titanates and new fibrous crystalline alkali metal tetratitanates obtained thereby. USP 2.841.470, 1958.
- 13 KOBAYASHI, I; ARAMAKI, Y. Composite fibers of potassium hexatitanate e titanium dioxide. USP 5.383.963, 1995.
- 14 KOMATSU, Y; FUJIKI, Y; SASAKI, T. Method for separating sodium and potassium by ion exchange. USP 5.066.404, 1991.
- 15 HARADA, H; INOUE, Y. Potassium hexatitanate fibers having tunnel structure, process for producing the same, and composite material containing said fibers. USP 5.340.645, 1994.
- 16 NISHIUCHI, K; SUZUE, M; SAKANE, K. Process for preparing fibrous alkali metal titanate. USP 4.652.439, 1987.
- 17 EL-TONI, A M; YIN, S; SATO, T. Particle size control of plate-like lepidocrocite-related potassium lithium titanate through optimization of synthesis parameters. *Materials Letters*, v.60, p.185-189, 2006.
- 18 Linha XPD (DB10) utilizada em fevereiro de 2010, mediante projeto nº 6359
- 19 GROULT, D.; MERCEY, C.; RAVEAU, B. Nouveaux oxydes à structure en feuillets: les titanates de potassium non-stoechiométriques K_x(M_vTi_{2-v})O₄. *Journal of Solid State Chemistry*, v.32, p.289-296, 1980.