OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO RUTILO EM TEMPERATURAS INFERIORES ÀS USADAS INDUSTRIALMENTE A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES

Jorge Gomes dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

_____
Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

_____
Prof. Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc.

_____
Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

_____
Dra. Glória Regina Wildhagen, D.Sc.

_____
Dr. Carlos Alfredo Lamy, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
NOVEMBRO DE 2004

SANTOS, JORGE GOMES

Obtenção de Dióxido de Titânio Rutilo em Temperaturas Inferiores às Usadas Industrialmente a Partir de Diferentes Precursores [Rio de Janeiro] 2004.

XIV, 125p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Dióxido de Titânio 2. Rutilo 3. Sonificação.

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“A falsa ciência cria ateus, a
verdadeira faz o homem prostar-se
diante da divindade"

Voltaire

À minha querida Mãe

À minha família Solange, Rosana e Lucas

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Tsuneraharu Ogasawara – Pelos tantos anos de orientação, confiança e amizade. Uma referência positiva pra mim de dedicação e trabalho.

Ao Dr. Carlos Alfredo Lamy - Um incentivador e motivador na utilização da técnica desenvolvida nesta tese. O meu "Guru" na área de ultra-som a quem aprendi a gostar e admirar.

Ao Professor Ericksson Rocha e Almendra, por disponibilizar laboratório e digestor de microondas durante a tese.

A Dra. Glória Regina Wildhagen e ao Professor Massarani (in memorian) por disponibilizar o analisador de partícula Malvern no laboratório de particulados do PEQ/COPPE/UFRJ.

Ao chefe da Divisão de Química e Materiais Nucleares do IEN/CNEN José Waldemar S. D. da Cunha, responsável pelo projeto de obtenção do dióxido de titânio e fornecedor dos insumos para realização desta tese.

A técnica Química Márcia Maria Barroso Garrido que além da amizade e generosidade, de forma sempre amável realizou as quase duas centenas de análise de superfície específica.

A Química (M.Sc.) Elizabeth Eugênio de Mello Oliveira, sempre presente no apoio as diversas etapas desta tese e uma incentivadora em todas as minhas iniciativas.

Ao Técnico Antônio Geraldo pelo apoio na manutenção dos fornos, banho ultra-sônico e preparação de amostra para MEV.

Ao Engenheiro Manoel Antônio da Costa Fonseca e aos técnicos Daniel Salgado Martorelli e Paulo Ramos Companheiros de longa data, generosos e sempre disponíveis para ajudar.

Aos bolsistas de iniciação científica Rômulo Boechat e Rafaela Gomes Corrêa pelo auxílio na parte experimental.

Ao Químico Luís Montovano do IEN/CNEN pelo apoio nas análises iniciais de florescência e raios-X.

Ao Técnico Heráclito pela participação na primeira fase desta tese na confecção de peças de teflon e revestimento de peças de zicaloy para a autoclave.

A Dra. Marisa Nascimento, amiga de doutorado, sempre amável e prestativa com todos, meu carinho especial.

Ao doutorando Marcos Vinícius pelas análises termodiferencial (DTA).

A todos os amigos do IEN/CNEN que contribuíram em algum momento para o sucesso deste trabalho, principalmente o Grupo de Novos Materiais.

A todos os amigos que já possuía no PEMM/COPPE/UFRJ, e aos novos que tive a felicidade de adquirir que de alguma forma me auxiliaram na realização desta tese.

Agradecimento especial ao laboratório do Núcleo de Catálise do PEQ/COPPE/UFRJ pela disponibilização do Miniflex, principal equipamento utilizado no desenvolvimento desta tese.

Por fim agradeço ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/ PEMM/COPPE/UFRJ e todo o seu corpo profissional pela oportunidade de realização deste trabalho.

Muito Obrigado.

Resumo da tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO RUTILO EM TEMPERATURAS INFERIORES ÀS USADAS INDUSTRIALMENTE A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES

Jorge Gomes dos Santos

Novembro/2004

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material cerâmico comumente conhecido como titânia. As duas fases cristalográficas do TiO_2 mais comum e importante são anatásio e rutilo. Em muitos casos, seria desejável produzir a fase estável rutilo mas, a maioria dos métodos de síntese a baixas temperaturas produzem predominantemente a fase metaestável anatásio, transformando-se para rutilo apenas quando aquecido próximo de 1000 ^{o}C. A calcinação para obtenção da fase rutilo é a etapa mais intensiva em energia do processo industrial de produção do dióxido de titânio pela rota aquosa, respondendo por quase 60% do consumo. Dentro desse estudo experimental uma técnica inovadora envolvendo um pré-tratamento de sonificação em meio ácido foi desenvolvida para alterar a reatividade das partículas visando acelerar a cinética da transformação anatásio-rutilo. Análises de microscopia eletrônica de varredura e superfície específica, comprovaram a alteração na textura das partículas e porosidade dos pós. Resultados mostraram ser possível obter 100% de rutilo em temperaturas tão baixa quanto 430 ^{o}C com reais possibilidades de economia de tempo e energia durante a etapa de calcinação. O processo desenvolvido também permitiu a estabilização térmica da estrutura de poro da fase estável rutilo. Surpreendentemente, após a calcinação que permitiu a obtenção de 100% da fase rutilo, a titânia manteve a área de superfície tão alta quanto 52m^2/g. Foi realizado um pedido de patente no INPI número PI 0403757-0 em 03/09/2004.

Abstract of Thesis presented to COPPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requeriments for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

TITANIUM DIOXIDE RUTILE OBTAINING AT TEMPERATURES LOWER THAN THOSE USED INDUSTRIALLY FROM DIFFERENT PRECURSORS

Jorge Gomes dos Santos

November/2004

Advisor: Tsuneharu Ogasawara

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Titanium dioxide (TiO_2) is a ceramic material, commonly known as titania. The two more common and important phases of the TiO_2 are anatase and rutile. In many cases it would be desirable to produce the stable rutile phase, but most low temperatures synthesis methods (aqueous route) produces predominantly the metastable anatase phase that reverts to rutile just when heated up to 1000 ^oC. The calcination for obtaining of the rutile phase is the most intensive by energy demanding step for titanium dioxide manufacture by means of sulphate process responsible for almost 60% of total energy consumption. In this study an innovative technique involving a sonification pre-treatment in acid medium was developed to change the particles reactivity and accelerate the anatase to rutile transformation. Analysis of scanning electron microscopy and surface area measurements checked the alteration in texture and porosity of the powders. Results show to be possible to obtain 100% of the rutile phase at temperatures as low as 430 ^oC with real possibilities to save time and energy during the calcination stage. The process developed also allowed the thermal stabilization of the pore-structure of the rutile phase. Surprisingly, after the calcination that allowed the obtaining of 100% of the rutile, the titania retained a surface area as high as 52m^2/g. A patent requested was submitted to INPI in 03/09/2004, application number PI 0403757-0.

OBTENÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO RUTILO EM TEMPERATURAS INFERIORES ÀS USADAS INDUSTRIALMENTE A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES

ÍNDICE Página

1. **INTRODUÇÃO** 1

1.1 – Objetivo 3

1.2 – Abordagem Hidrotérmica 3

1.3 – Abordagem para obtenção do rutilo em baixas temperaturas 5

1.4 - Matéria Prima para Produção do Pigmento de TiO_2 6

1.4.1 - Matéria Prima para Produção do Pigmento de TiO_2 no Brasil 7

1.4.1 a) A Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) 8

1.4.1 b) Millennium Chemicals – Bahia 9

1.4.1 c) Indústrias Nucleares do Brasil (INB) 10

1.5 – Os Mercados Mundial e Local do Pigmento de TiO_2 11

1.5.1 – Distribuição de Consumo 11

1.5.2 – A Visão Tecnológica 14

1.6 – Rotas Alternativas de Produção do Pigmento de TiO_2. 14

1.6.1 – O Processo Sulfato 16

1.6.2 – O Processo Cloreto 17

2. REVISÃO DA LITERATURA 19

2.1 – Fundamentos da Luz 19

2.2 – Cor 19

2.3 – Propriedades dos Pigmentos Brancos 20

2.4 – O Papel do Tamanho de Partícula no Espalhamento da Luz 23

2.5 – O Polimorfismo do TiO_2 24

2.6 – A Transição de Fase Anatásio-Rutilo 26

2.6.1 – A Efeito de Impurezas/dopantes 27

2.6.2 – Efeito da Atmosfera 28

2.6.3 – Efeito do Precursor 29

2.6.4 – Efeito do Tamanho de Partícula sob a Transformação de Fase 30
2.7 – Reações de Degradação 31
2.8 – Micronização 38
2.9 – Rotas de Síntese para Produção de Óxidos 39
2.9.1 – Síntese Hidrotérmica 39
2.9.2 – Processamento Hidrotérmico de Materiais 41
2.9.3 – A Síntese Hidrotérmica do TiO_2 42
2.10 - Diagrama de Estabilidade para Sistema Hidrotérmico 43
2.11 – Síntese com Ultra-som (Sonoquímica) 43
2.11.1 – Introdução a Ciência Ultra-Sônica 43
2.11.2 – Modificação Sonoquímica em Materiais Inorgânicos 52
2.11.3 – Superfície Cavitacional 53
2.11.4 – Colisão Interpartículas 53

3. METODOLOGIA 54
3.1 – Análise Termodinâmica 54
3.2- Materiais 54
3.2.1– Dióxido de Titânio Hidratado 54
3.3 – Métodos 56
3.3.1 – Autoclave Parr 56
3.3.2 – Sistema Digestor de Microondas 57
3.3.3 – Banho Ultra-sônico 58
3.3.4 – Difração de Raios-X 59
3.3.5 – Caracterização Textural 60
3.3.6. – Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas por Laser 60
3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura 61

4. RESULTADOS PARCIAIS OBTIDOS 62
4.1 – Análise Termodinâmica 62
4.2 – Análise de Tamanho de Partículas de Pigmentos Comerciais 64
4.3 – Análise Termodiferencial do TiO_2 Hidratado.sem e com Tratamento 65
4.4 – Calcinação e Difração do Dióxido de Titânio Hidratado 67

4.5 – Micrografia Dióxido de Titânio Calcinado 70
4.6 – Ensaios de Sonificação 71
4.7 – Análise das Isotermas de Nitrogênio 86
4.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura do TiO_2 Antes e Após a Sonificação 88

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS 100
5.1 Técnica Hidrotérmica Convencional 100
5.2 Análise Termo-Diferencial e Ensaios Preliminares de Calcinação 102
5.3 Técnica Hidrotérmica em Campo de Microondas 104
5.4 Técnica Sonoquímica 106

6. CONCLUSÕES 113
6.1 CONCLUSÕES RELATIVAS A PRIMEIRA PARTE DA TESE 113
6.2 CONCLUSÕES RELATIVAS À SONIFICAÇÃO 114

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do consumo mundial de TiO_2 por região 10
Figura 2 – Distribuição do consumo mundial de TiO_2 por setor industrial 11
Figura 3 – Distribuição do consumo de TiO_2 por setor nos Estados Unidos 11
Figura 4 – Distribuição do consumo de TiO_2 por setor no Brasil 12
Figura 5 – Capacidade e demanda de dióxido de titânio na última década 12
Figura 6 – Processo sulfato 16
Figura 7 – Processo cloreto 18
Figura 8 – Interação da luz com um filme pigmentado 22
Figura 9 – Reflexão da luz a partir de pigmentos 22
Figura 10 – Espalhamento relativo de energia radiante do pigmento de rutilo para luz vermelha, verde e azul em função do tamanho de partícula 24
Figura 11 – Cristais de rutilo e anatásio 25
Figura 12 – Espectro de reflectância de revestimento de rutilo e anatásio 25
Figura 13 –Energia livre de formação das fases anatásio e rutilo 27
Figura 14 – Taxa de degradação direta e fotocatalítica 33
Figura 15 – Efeito da dispersão de pigmento na degradação direta e fotocatalítica 34
Figura 16 – Efeito da dispersão sobre a taxa de degradação 35
Figura 17 – Absorção da radiação ultravioleta pelo dióxido de titânio 36
Figura 18 – Efeito da fase cristalina do TiO_2 na taxa de degradação 36
Figura 19 – Efeito do teor de TiO_2 nas taxas de degradação direta e fotocatalítica 37
Figura 20 – Fluxograma de um Processo Hidrotérmico 40
Figura 21 – Dissolução/precipitação hidrotérmica e processo de transformação 41
Figura 22 – Representação esquemática de um banho de ultra-som 44
Figura 23 – Processador ultra-sônico comercial e acessórios 45
Figura 24 – Representação esquemática do crescimento da bolha e colapso cavitacional com geração de um ponto quente e formação de radical livre 47
Figura 25 – Impacto da freqüência sobre a quantidade de energia de cavitação 49
Figura 26 – Freqüência ultra-sônica e abundância de cavitação 50
Figura 27 – Autoclave Parr com componentes de zircônio 56

Figura 28 – Sistema digestor de microondas utilizado na síntese hidrotérmica 57
Figura 29 – Reator do digestor de microondas e componentes de segurança 57
Figura 30 – Banho ultra-sônico utilizado nos experimentos 58
Figura 31 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 25^oC para Po_2 =0,21atm 62
Figura 32 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 100^oC para Po_2 =0,21atm 63
Figura 33 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 200^oC para Po_2 =0,303atm 63
Figura 34 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 300^oC para Po_2 =0,404atm 64
Figura 35 - Análise termodiferencial de óxido de titânio hidratado 66
Figura 36 – Difratogramas de raios-X do TiO_2 anatásio calcinado a 600, 700, 800, 870, 940 e 970^oC 67
Figura 37 – Difratogramas de raios-X do TiO_2 calcinado a 980^oC por 1/2, 1, 2, 3 e 4 horas 68
Figura 38 - Difratogramas de raios-X do TiO_2 calcinado a 1020^oC por 1/2 e 1hor 69
Figura 39 - Micrografia do Pó Calcinado a 980 ^oC com a Estrutura Cristalina do Rutilo 70
Figura 40 – Difração de raios-X do TiO_2 hidratado após 14 horas de sonificação em diferentes condições 71
Figura 41 – Difração de raios-X do TiO_2 hidratado após calcinação a 300 e 500^oC 72
Figura 42 – Variação da superfície específica com a temperatura de calcinação para o TiO_2 hidratado sem tratamento de sonificação 73
Figura 43 – Variação da superfície específica com a temperatura de calcinação para o TiO_2 hidratado com e sem tratamento de sonificação 74
Figura 44 – Variação da superfície específica com a evolução do teor de rutilo na fase cristalina para o TiO_2 hidratado com e sem tratamento de sonificação 75
Figura 45 – Variação da superfície específica com o tempo de sonificação para o dióxido de titânio hidratado 76
Figura 46 – Difratograma de raios-X de amostras submetidas a síntese hidrotérmica com microondas para o TiO_2 em H_2O calcinadas em diferentes temperaturas 77
Figura 47 – Produto da síntese hidrotérmica do TiO_2 em solução aquosa 78
Figura 48 – Difratograma de Raios-X de amostras submetidas a síntese

hidrotérmica com microondas para o TiO_2 hidratado em 1M HCl calcinadas em diferentes temperaturas 79
Figura 49 – Produto da síntese hidrotérmica do TiO_2 em solução de 1M de HCl 80
Figura 50 – Difratograma de Raios-X de amostras submetidas a síntese hidrotérmica com microondas na presença de uréia com precipitação homogênea e calcinadas em diferentes temperaturas 81
Figura 51 – Produto da síntese hidrotérmica em microondas da solução de sulfato de titanila com excesso de uréia (precipitação homogênea) 82
Figura 52 – Variação da percentagem de rutilo em função da temperatura de calcinação para diferentes tipos de tratamento de sonificação 83
Figura 53 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para diferentes tipos de solventes usados na síntese hidrotérmica em microondas 84
Figura 54 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para diferentes tipos de tratamento de sonificação 85
Figura 55 – Isotermas de adsorção da titânia com e sem tratamento de sonificaçã 86
Figura 56 - Isotermas de adsorção da titânia (rutilo) sonificada 64 horas e calcinadas a 670 e 640 e 430^oC 87
Figura 57 – Microscopia eletrônica de varredura do pó original (x3000) 88
Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura do pó calcinada a 300^oC(x3000) 89
Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura do pó calcinada a 500^oC (x3000) 90
Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura da titânia calcinada a 960^oC 91
Figura 61 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HCl 1M (x3000) 92
Figura 62 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HNO_3 1M (x5000) 93
Figura 63 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 64 horas HCl 0,5M 94
Figura 64 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HCl 1M calcinada 730^oC (x3000) 95
Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32

horas HNO_3 1M calcinada 730^oC (x3000) 96
Figura 66 – Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 64 horas HCl 1M calcinada 640^oC 97
Figura 67 - Sonificada durante 32 horas HNO_3 1M calcinada 900^oC (x 5000) 98
Figura 68 - Difratograma de Raios-X da titânia sonificada 64 horas em 0,5M HCl e calcinadas em diferentes temperaturas 99

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I – Expansão da capacidade de produção de TiO_2 15
Tabela II – Faixas de comprimento de onda da energia radiante 19
Tabela III – Comprimentos de onda de vários espectros de cor e a sua correspondente cor complementar 20
Tabela IV - Índice de refração e refletividade de alguns pigmentos brancos 21
Tabela V - Comparação das rotas de síntese para pós de óxidos 39
Tabela VI – Características físicas de pigmentos comerciais 64
Tabela VII – Distribuição de tamanho de partículas da titânia tratada obtida no Malvern 65

1 – INTRODUÇÃO

Os pigmentos de dióxido de titânio (titânia) formam a base da indústria mundial de tintas e o mercado de pigmento branco é servido quase que exclusivamente por estes pigmentos. O dióxido de titânio (TiO_2) sintético é um material versátil que pode ser usado numa diversidade de aplicações, que vai desde pigmento para produção de tintas (a principal) até suporte de catalisadores [1-4]. Embora o TiO_2 seja comercialmente processado há quase 90 anos, ele está sendo ainda ativamente pesquisado e muitos experimentos têm sido realizados, usando diferentes precursores e métodos de síntese. A titânia existe em duas formas cristalográficas principais na natureza: anatásio e rutilo, ambas tetragonais. Cada estrutura possui distintas propriedades físicas, tais como índice de refração, reatividade química e reatividade fotoquímica. Cada particular aplicação da titânia requer uma estrutura cristalina específica e um especifico tamanho de partícula primária. Sabe-se que com a redução do tamanho de partícula primária ou aumentando-se a área superficial pode-se melhorar o desempenho da titânia na maioria das aplicações. Por exemplo, o pó de titânia na forma de rutilo e com tamanho médio de partícula primária de 0,2 μm é muito desejável na indústria de tintas, devido à sua alta habilidade no espalhamento da luz com pouca ou nenhuma absorção. O dióxido de titânio tendo um tamanho de partícula ultra-fino, por exemplo, de 10 a 100 nm, é usado comercialmente em cosméticos, plásticos, catalisadores e aplicações fotovoltaicas. Na produção de dióxido de titânio ultra-fino pelo processo sulfato, o dióxido de titânio hidratado é precipitado de maneira extremamente controlada e a seguir calcinado e intensamente micronizado a fim de quebrar os aglomerados. Nos processos de síntese pela rota química hidrometalúrgica, o primeiro sólido cristalino formado é o anatásio que evolui para rutilo somente após aquecimento próximo a 1000 ^{o}C. Porém, o pigmento branco de TiO_2 tratado em temperaturas muito elevadas de calcinação gera um crescimento excessivo das particulas primárias, ligeiro amarelamento do pigmento branco, além da formação de aglomerados duros originados pela sinterização incipiente, criando dificuldades adicionais ao processo posterior de micronização requerido para adequar as partículas às dimensões desejáveis para o melhor desempenho como pigmento.

Portanto, é importante desenvolver métodos sintéticos nos quais o tamanho e a estrutura dos nanocristais possam ser controlados. Nos anos recentes, o efeito químico

do ultra-som tem sido aplicado para catálise heterogênea, assim como fenômenos relacionados com cristalização, formação de nanopartículas e produção de catalisadores. Dentro dessa linha, o ultra-som vem sendo usado como uma nova alternativa para química sintética e tornou-se uma importante ferramenta na síntese de materiais nanocristalinos. Suslick [5] foi um dos pioneiros no campo. Ele demonstrou que a irradiação ultra-sônica do pentacarbonila de ferro $Fe(CO)_5$ gerava partículas de ferro amorfo de tamanho nanométrico entre 5 a 20 nanômetros. Esse método tem sido aplicado com sucesso na produção de vários materiais de tamanho nanométrico incluindo metais [5-6], carbetos metálicos [7] e óxidos [8-9].

Ondas ultra-sônicas quando possuem intensidade suficiente para produzir cavitação acústica podem induzir reações químicas tais como oxidação, redução, dissolução, decomposição e hidrólise. O mais interessante efeito é o aumento na taxa e seletividade de muitas reações químicas. Todos esses efeitos são atribuídos a cavitação acústica. Dentro dos líquidos ou suspensões irradiadas com alta intensidade ultra-sônica, a cavitação acústica leva ao surgimento e colapso de microbolhas de forma extremamente rápida, produzindo intenso aquecimento local e alta pressão em fração de tempo muito curto. Esses pontos de concentração de energia térmica podem alcançar temperaturas de até 5000 ^{o}C, pressão de centenas de atmosferas e taxas de aquecimento e resfriamento de 10^{10}K/s. Sendo assim, a cavitação serve como um meio de concentrar a energia difusa da onda ultra-sônica. Esse colapso ocorrendo próximo à superfície sólida, gera microjatos e ondas de choque, resultando limpeza, erosão da superfície e fragmentação do sólido [10-11]. Todavia, dentro da fase líquida vizinha à bolha, a partícula experimenta um elevado micromisturamento (turbulência local) aumenta a temperatura e a transferência de massa, e mesmo a difusão de espécies dentro dos poros dos sólidos. Todos esses fenômenos podem explicar o melhoramento dos processos físicos citados acima, e parte da aceleração das reações sólido-líquido. Portanto, a sonoquímica, que é o termo utilizado para designar o efeito energético produzido pelo ultra-som no estímulo de processos químicos em líquidos, é um caminho inovador para indução ou melhorias extremas de reações químicas dentro de uma bolha colapsante. A ciência dos materiais tem muito a ganhar usando o ultra-som (por exemplo, melhorando os catalisadores atuais, dando-lhes maior atividade com menor custo). Também a cristalização pode ser induzida pelo uso do ultra-som, pela criação de sítios de nucleação causados pela cavitação.

A implementação da técnica de sonificação nesta pesquisa de Tese de doutorado induziu admiráveis mudanças na textura, superfície específica e na reatividade dos pós alterando completamente a temperatura de transição anatásio-rutilo.

1.1 - OBJETIVO

O objetivo fundamental desta Tese foi, explorar a lacuna de conhecimento termodinâmico e cinético das transformações de fase revelada pela investigação das condições de calcinação requerida para a conversão anatásio-rutilo em dióxido de titânio hidratado e amorfo. Este produto é resultante de um processo de purificação da lixívia de ilmenita por uma rota alternativa de extração por solvente seguida da precipitação química do hidróxido de titânio (à temperatura ambiente) utilizando hidróxido de amônio como agente precipitante. Os resultados deste estudo preliminar mostraram que somente após calcinação a 980 ^{o}C durante 4 horas a fase rutilo era obtida completamente [12]. A partir deste resultado dois focos principais foram estabelecidos para execução da tese: (a) abordagem hidrotérmica visando a cristalização direta do rutilo partindo-se do dióxido de titânio hidratado amorfo, evitando-se assim a calcinação e (b) abordagem clássica, envolvendo a etapa de calcinação, mas com variações no processamento que pudesse viabilizar a rutilização em temperaturas substancialmente menores àquelas requeridas no processo industrial convencional pela rota aquosa (processo sulfato).

1.2 - ABORDAGEM HIDROTÉRMICA

O processamento hidrotérmico é considerado uma técnica genuinamente de baixa temperatura para síntese de materiais (muitos efeitos sendo alcançados abaixo de 250 ^{o}C) e ambientalmente seguro. Por exemplo, o zircão ($ZrSiO_4$), que é extensivamente usado como pigmento em cerâmica, pode ser preparado hidrotermicamente a 150 ^{o}C, enquanto os métodos sol-gel e de síntese no estado sólido requerem temperaturas de calcinação na faixa de 1200 a 1400 ^{o}C [13]. O método hidrotérmico é ambientalmente melhor porque as reações acontecem em sistemas fechados e os diferentes reagentes químicos podem ser recuperados e reusados após resfriamento à temperatura ambiente.

A técnica hidrotérmica já está bem estabelecida, como atestada pelas muitas aplicações comerciais na síntese de monocristais de quartzo, cimento e partículas de óxidos altamente cristalizados [14-15].

Além disso, os materiais produzidos hidrotermicamente podem gerar produtos altamente reativos quando solvente adequado for usado na preparação de materiais avançados numa ampla faixa de óxidos e hidróxidos [16].

No presente trabalho foi considerada a possibilidade de cristalização direta do rutilo em ambiente hidrotérmico como uma alternativa interessante ao processo sulfato consolidado. Uma série de trabalhos recentes [17-19] sugere que métodos hidrotérmicos sob condições ácidas são aplicáveis à síntese de rutilo nanocristalino, similarmente àquela de anatásio nanocristalino, porém para a cristalização hidrotérmica da fase rutilo a quase totalidade dos trabalhos publicados partiu de alcóxidos ou de solução diluída de $TiCl_4$ [20], ocorrendo neste último caso a hidrólise parcial com a formação de oxicloreto de titânio ($TiOCl_2$), que na hidrólise hidrotérmica converte-se a rutilo, diferentemente da nossa proposta que utiliza o dióxido de titânio hidratado como material de partida.

Uma recente inovação no processamento hidrotémico é a sua combinação com a energia de microondas, designado método hidrotérmico-microondas (M-H) que tem sido mostrado como sendo superior ao processo hidrotérmico convencional (C-H) [20]. Esse processo tem tornado a técnica hidrotérmica mais atrativa aos ceramistas e químicos devido à melhoria na cinética. A duração dos experimentos é reduzida em até duas horas no mínimo, o que torna a técnica mais econômica. A técnica hidrotérmica com microondas é especialmente conveniente para síntese de piezoelétricos e outros óxidos cerâmicos. Além disso, o tamanho do cristal, a sua morfologia e o seu nível de aglomeração podem ser controlados por de cuidadosa seleção da proporção das matérias primas de partida, pH, tempo e temperatura. Pós submicrométricos de TiO_2, ZrO_2 e Fe_2O_3, puros ou como soluções sólidas, têm sido preparados dessa forma.

Essa técnica (M-H) foi também explorada nesta pesquisa de Tese na tentativa de cristalização direta da fase rutilo e obtenção de pós mais reativos. Tratamento hidrotérmico com microondas em condições de precipitação homogênea utilizando uréia também foi investigado. Como a literatura não fornecia nenhuma informação sobre as duas formas polimórficas, anatásio e rutilo, no tocante à cinética de transformação dessas fases após tratamento hidrotérmico, operações de calcinação foram realizadas nos

produtos da síntese hidrotérmica a fim de avaliar a sua influência na cinética de transformação de fase.

1.3 ABORDAGEM PARA OBTENÇÃO DO RUTILO EM BAIXAS TEMPERATURAS

Vários estudos sobre a transformação anatásio-rutilo enfatizando a temperatura de transformação têm sido discutidos [21-25]. A transformação anatásio-rutilo é uma transformação de uma fase metaestável para a fase estável e não existe uma real temperatura de transformação de fase como a que existe associada a uma transformação reversível em equilíbrio. A temperatura na qual essa transformação ocorre depende de muitos fatores: impurezas presentes no pó, método de preparação, atmosfera gasosa durante a transformação, desvios na estequiometria, tamanho de partícula, área superficial do pó, etc. Dados experimentais de temperatura de transição anatásio-rutilo variam entre 400 e 1200^{o}C [24].

O rutilo é a fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente, enquanto o anatásio prevalece metaestavelmente por razões cinéticas, isto é, a sua transformação em rutilo à temperatura ambiente é tão lenta, que a sua ocorrência não é percebida num lapso de tempo industrialmente interessante. A transformação macroscópica de anatásio a rutilo alcança velocidade mensurável em temperaturas acima de 800 ^{o}C [26-27]. Com anatásio em tamanho nanométrico, a transformação alcança velocidade mensurável em temperaturas maiores que 400 ^{o}C [21,28-29].

O desejo por pós de rutilo com pequeno tamanho de partícula é devido às propriedades singulares do material nanométrico, as quais são desejáveis em uma grande variedade de aplicações industriais. Cerâmicas nanocristalinas têm maior condutividade elétrica, ductilidade, tenacidade e conformabilidade melhorada do que aquelas tendo tamanhos de grãos maiores. Além disso, uma maior fração de átomos estará situada na superfície de nanocristais, e eles apresentarão uma maior reatividade o que se traduz em sua aplicabilidade em sistemas sensores que usam óxidos e em

catalisadores, um campo de investigação crescente que inclui o TiO_2. Estudos prévios têm mostrado que menores tamanhos de partícula e grande área de superfície favorecem a transformação anatásio-rutilo [30]; a sua energia superficial é muito alta, o que o torna energeticamente favorável para aumentar a taxa de transformação de fase e reduzir a área superficial total (crescimento do grão).

De fato dois processos são observados nos pós de dióxido de titânio nanocristalinos em altas temperaturas. Um é o crescimento de grão e o outro é a rápida transformação de fase, portanto, a temperatura de transição de anatásio a rutilo nanocristalino pode ser grandemente reduzida [31-32]. Uma tendência análoga tem sido observada observada em outros sistemas nanocristalinos [33-34].

A combinação desses conhecimentos e o grande interesse industrial na redução da temperatura de transição anatásio-rutilo, nos fez acreditar que um tratamento de sonificação mais longo, poderia ser valioso para o sucesso desta pesquisa, uma vez que poderia diminuir o tamanho das partículas e alterar em algum grau morfologia e área de superfície específica das partículas, contribuindo para favorecer a cinética da transformação anatásio-rutilo.

Como os primeiros resultados usando a técnica da sonificação deram sinais promissores, os esforços foram concentrados nessa direção, ou seja, avaliar o efeito de um pré-tratamento com ultra-som da suspensão de dióxido de titânio hidratado sobre a transformação anatásio-rutilo, explorando os efeitos da cavitação acústica.

No capítulo 3 referente à revisão da literatura, será apresentada uma visão da síntese sonoquímica e os efeitos químicos e físicos que podem ser alcançados com o ultra-som na síntese de materiais.

1.4 - MATÉRIA PRIMA PARA PRODUÇÃO DO PIGMENTO DE TIO_2

O titânio é largamente distribuído na superfície da Terra, sendo o nono elemento mais abundante na crostra terrestre. Existem numerosos minerais portadores de titânio, apesar de que apenas uma pequena percentagem dos mesmos ocorra em volume e concentração economicamente aproveitáveis na crosta terrestre. Atualmente existem somente duas fontes minerais comercialmente exploradas ao redor do mundo: rutilo e ilmenita. Os produtos obtidos dos processos de beneficiamento químicos e físicos para concentração de tais minérios têm essencialmente duas destinações: produção direta de

titânio metálico e produção do pigmento de dióxido de titânio. O mineral rutilo é uma ocorrência natural do TiO_2 cujo teor normalmente se situa em torno de 95% e sua maior impureza consiste de compostos de ferro. A ilmenita é um mineral que tem como fórmula teórica $FeTiO_3$. A concentração de TiO_2 no minério varia de 45 a 60% em peso dependendo da sua origem.

Quanto à utilização, pode-se dizer que a maior parte do titânio oriunda de seus minérios, é destinada à produção de pigmentos e apenas 5% para a produção de titânio metálico. Comercialmente, as matérias primas mais relevantes como fonte de titânio são as seguintes:

(a) Rutilo sintético – Produto obtido a partir do beneficiamento da ilmenita ($FeO.TiO_2$) onde o minério natural é quimicamente tratado para aumentar a sua concentração de TiO_2 e cuja capacidade de produção está em torno de 600.000 t/ano, sendo os principais produtores a Austrália, Malásia, Japão e Estados Unidos. O rutilo sintético é um produto intermediário que se constitui na principal matéria prima utilizada na produção do pigmento de TiO_2 pelo processo cloreto.

(b) Escória titanífera – Obtida também a partir da ilmenita. É o resíduo deixado após a fusão redutora da ilmenita de baixo teor de TiO_2, em forno elétrico de redução, da qual resultam um ferro gusa e uma escória titanífera. Exemplos de países com produção de escória titanífera são: Canadá e África do Sul.

(c) Anatásio – Óxido de titânio (TiO_2). Era um mineral conhecido até algum tempo, apenas em termos acadêmicos até a descoberta de importantes ocorrências em Salitre e Tapira – Minas Gerais. Estas ocorrências, somadas às descobertas posteriores, também na região do Brasil Central (triângulo Mineiro, Sul de Goiás, etc.), que devidamente dimensionadas, resultaram numa reserva estimada de 1 bilhão de toneladas do minério, significando cerca de 200 milhões de toneladas de TiO_2 contido. O mineral anatásio tornou-se estrategicamente importante a partir destas descobertas. O Brasil sempre carente em matérias primas minerais de titânio, passou a um lugar de destaque mundial, com as maiores reservas hoje disponíveis desse metal no mundo.

1.4.1 - MATÉRIA PRIMA PARA OBTENÇÃO TiO_2 NO BRASIL

O Brasil possui aproximadamente 20% das reservas de minerais de titânio conhecidas no mundo e a maior reserva de titânio na forma de anatásio [35]. O mineral na forma de depósito de anatásio é de natureza complexa, sendo resultado de alterações dentro de diferentes tipos de rochas. A principal dificuldade no desenvolvimento de processos para recuperação das quantidades de titânio desse tipo de minério é a seleção de operações que mostrem simultaneamente alta eficiência e seletividade.

a) A Companhia Vale do Rio Doce (CVRD)

A Companhia Vale do Rio Doce detentora dos direitos de lavra das principais reservas minerais de anatásio brasileiro tem nas últimas três décadas dispendido esforços de pesquisa tecnológica em escala de laboratório e semi-piloto para aproveitamento desse mineral pelos processos de industrialização do titânio disponíveis no mundo, porém até hoje esse material não foi introduzido no contexto da indústria mundial de titânio. A literatura especializada praticamente não aborda trabalhos relativos à concentrados de anatásio, uma vez que trata-se de jazida mineral brasileira descoberta num período ainda relativamente recente. A Companhia Vale do Rio Doce optou pelo o caminho do enriquecimento do concentrado de anatásio para produção do rutilo sintético (matéria prima para produção do pigmento de dióxido de titânio) pelo processo cloreto que é uma técnica já bem estabelecida e consolidada para o mineral de ilmenita, mas não para o anatásio brasileiro devido às especificidades da sua formação geológica, com teores elevados de minerais associados tais como terras raras, tório e urânio. Se esses elementos não forem extraídos previamente à etapa de conversão a rutilo sintético, o produto resultante não se prestará ao uso no processo cloreto. A Companhia Vale do Rio Doce, desenvolveu um processo no qual uma etapa de tratamento térmico permite transformar o concentrado de anatásio a rutilo sintético, a seguir purificado pela lixiviação clorídrica. O licor da lixiviação clorídrica contém urânio, tório e terras raras, que devem ser removidos concomitante à regeneração do ácido clorídrico, condição indispensável para tornar o processo viável economicamente. Por um lado, esta tecnologia ainda não foi completamente dominada pela Companhia Vale do Rio Doce. Por outro lado, o grupo de pesquisa da Divisão de Química e Materiais do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) propôs a utilização da tecnologia de

extração por solvente na purificação da lixívia de anatásio, viabilizando o processo economicamente o que ainda permitiria o uso das inovações desenvolvidas nesta tese referente à calcinação para obtenção da fase rutilo em temperaturas muito menores.

b) Millennium Chemicals - Bahia

A Millennium Chemicals instalou-se no Brasil em 1998 com a aquisição da Tibrás e a incorporação das suas instalações da Bahia (produção do pigmento) e da Paraíba (mineração), transformando-se na maior fornecedora de dióxido de titânio (TiO_2) para o mercado brasileiro e na segunda maior para a América do Sul. Situada na rodovia BA-099, em Camaçari, na Bahia, a fábrica foi fundada em 1971 e sua capacidade de produção atual é de 60 mil toneladas/ano de dióxido de titânio.

Segunda maior produtora mundial do dióxido de titânio (TiO_2), a Millennium Chemicals está presente no mundo inteiro com 8 fábricas (Brasil, Inglaterra, França, Estados Unidos e Austrália).

A Millennium Paraíba, atualmente, é a única mina na América Latina que produz o minério ilmenita em escala comercial. Ela está situada no município de Mataraca, a 105 km de João Pessoa, na Paraíba. A mineradora começou a operar em abril de 1983, com 50% da atual capacidade de 100 mil toneladas anuais do minério. A produção de rutilo e zirconita foi iniciada no final da década de 80. Antes do início das operações da mineradora, toda ilmenita utilizada pela empresa era importada da África do Sul e da Austrália.

A jazida de Mataraca possui reserva de 227 milhões de toneladas de areia bruta e 4,4 milhões de toneladas de minerais pesados, tendo uma vida útil de cerca de 18 anos (após 2002). O método de lavra, utilizado atualmente, é o de desmonte mecânico das dunas, com tratores de esteiras alimentando as calhas que conduzem a areia para a usina de beneficiamento, sendo processadas cerca de 4,8 milhões de toneladas de areia bruta por ano, através do processo gravimétrico (misturado com água), no qual são gerados dois pré-concentrados: magnético (ilmenita) e não-magnético (zirconita e rutilo). Depois

de processados e secos, os minérios são transportados por carretas e caminhões. A ilmenita é então deslocada para a fábrica da Millennium, em Camaçari, na Bahia e os demais minérios têm como destino o eixo Rio-São Paulo. Visando a evitar uma diminuição na produção com a redução do teor de minérios da área explorada, a Companhia está investindo, nos próximos 2 anos, US$ 31 milhões em seu plano de expansão da capacidade de produção, com a mudança do método de lavra para dragagem (Projeto Draga) o que permitirá a mina produzir 120mil ton/ano de ilmenita destinada a sua planta no polo de Camaçari-Bahia [36].

c) Indústrias Nucleares do Brasil (INB)

A Unidade industrial de Buena, da Indústrias Nucleares do Brasil (INB), localizada no Município de São Francisco de Itabapoana no Estado do Rio de Janeiro é a encarregada da prospecção e pesquisa, lavra, industrialização e comercialização dos minerais pesados contidos nas areias monazíticas.

Dessas areias podem ser obtidos importantes produtos, utilizados pela indústria, que são:

a) Ilmenita (titanato de ferro) - Produzida na unidade de Buena com produção de 20.000 t/ano;

b) Rutilo (dióxido de titânio) - Produção anual de 720 t/ano; utilizado na produção de eletrodos de solda e ligas metálicas

c) Zirconita (silicato de zircônio) - Produção anual de 9.000 t/ano; matéria-prima para a indústria de cerâmica, refratários e fundição de alta precisão.

d) Monazita (fosfato de terras raras) - Produção anual de 1.000 t/ano, de onde obtém-se os elementos de terras-raras, que reúne em sua composição 15 metais conhecidos como lantanídeos, mais o ítrio, indispensáveis à produção de grande número de componentes de alta tecnologia que são partes integrante de telefones celulares, tubos de imagem de televisão, catalisadores usados no escapamento dos automóveis e cerâmicas de alto desempenho.

1.5 - OS MERCADOS MUNDIAL E LOCAL DO PIGMENTO DE TiO_2

1.5.1 – DISTRIBUIÇÃO DE CONSUMO

A indústria mundial produz 4,3 milhões toneladas métricas por ano de pigmento branco. O consumo global de TiO_2 nas Américas do Sul e Central apresenta uma participação de apenas 5% (figura 1). A diferença entre os tamanhos dos mercados consumidores torna-se gritante quando se comparar o percentual latino-americano com os 30% de consumo da Europa, 23% da Ásia e Pacífico e os 33% da América do Norte. Os 5% das Américas do Sul e Central podem ser interpretados como um potencial de crescimento muito importante para a região. Já o Brasil é o oitavo maior consumidor desse pigmento branco de TiO_2 do mundo e responde por 60% do consumo da américa latina e seu mercado cresceu em média 5,2% ao ano nos últimos 10 anos [37-41].

Portanto, o dióxido de titânio é um insumo estratégico, com valor agregado, principalmente para a indústria de tintas. As figuras de 2 a 4 mostram a distribuição setorial do consumo de dióxido de titânio no mercado mundial, E.U.A e Brasil, respectivamente.

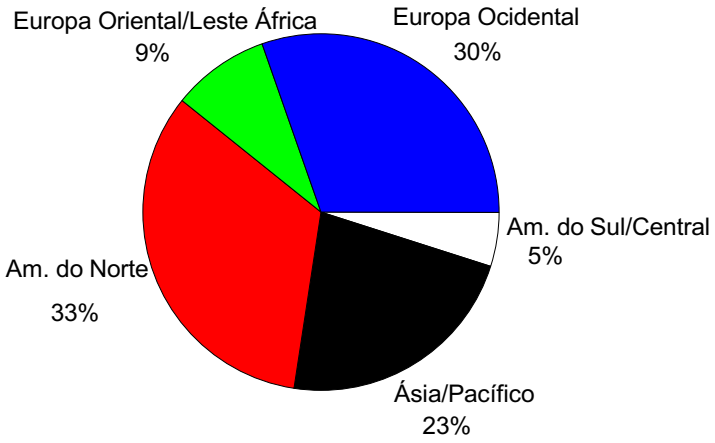

Figura 1 – Distribuição do consumo mundial de TiO_2 por região [40].

Pode-se visualizar que a indústria de tintas é a maior consumidora do pigmento de dióxido de titânio representando 76% do consumo no Brasil. Nos mercados mais desenvolvidos a indústria de papel e plástico tem uma maior participação no mercado de

TiO_2 do que no Brasil, espelhando também uma melhor qualidade nos produtos desses setores.

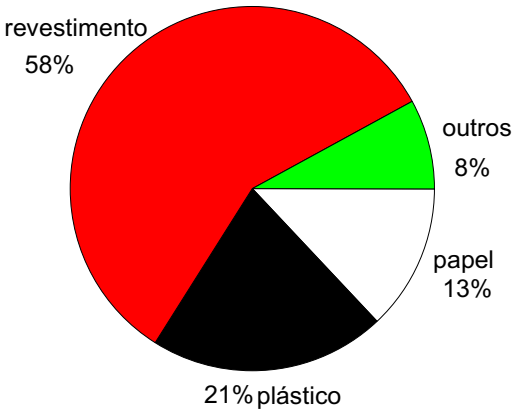

Figura 2 – Distribuição do consumo mundial de TiO_2 por setor industrial [42].

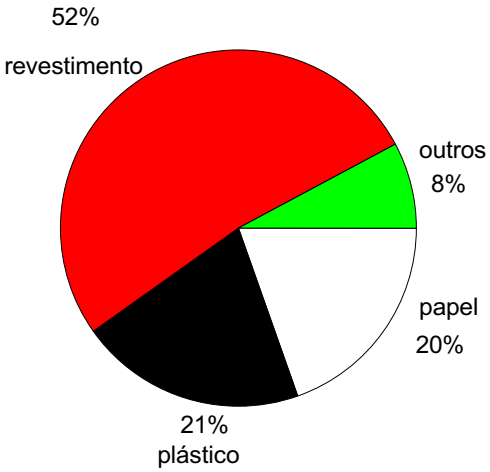

Figura 3 – Distribuição do consumo de TiO_2 por setor nos Estados Unidos [42].

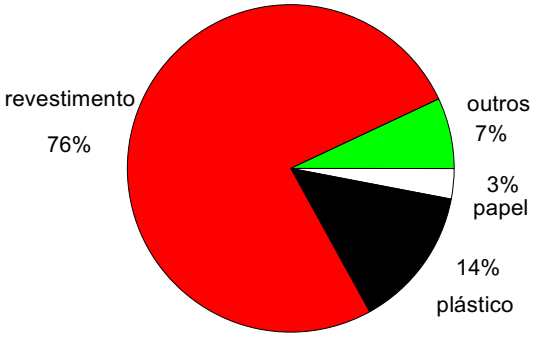

Figura 4 – Distribuição do consumo de TiO_2 por setor no Brasil [42].

O mundo vive um delicado equilíbrio entre a oferta e a demanda de dióxido de titânio, refletido principalmente, pela menor ou maior utilização de tintas para todas as finalidades. Com o reaquecimento econômico dos países asiáticos, a demanda pode provocar flutuações de preço, um fenômeno que não poupará o Brasil. A retomada, mesmo que moderada, da nossa economia afetará quase que imediato o mercado de tintas imobiliárias e seus insumos principais, como o dióxido de titânio. Atualmente o mercado ainda possui disponibilidade de produto mas a tendência em breve (se nenhuma expansão da produção for anunciada), é ocorrer problemas de suprimento, dentro de no máximo três anos [37].

A figura 5 mostra a capacidade de produção nacional e a demanda de consumo de dióxido de titânio para 2002.

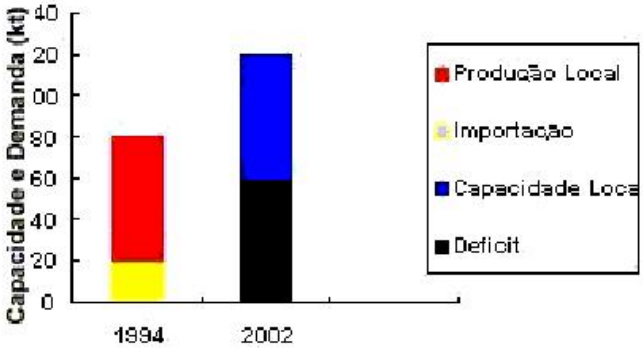

Figura 5 – Capacidade e demanda de dióxido de titânio na última década (kt = 1000t) [41].

1.5.2 - A VISÃO TECNOLÓGICA

O Brasil tinha uma previsão para consumo de pigmento de TiO_2 em 2002 de 120.000t e teve uma produção anual de 60.000t produzidas por dois grandes grupos internacionais, a Millenium do Brasil e a DuPont. Portanto, existe um déficit na produção nacional que acarretou em importação de 60.000 t/ano desse insumo e, naturalmente, é de grande relevância para o país o desenvolvimento de tecnologia e de inovações tecnológicas como as existentes no escopo deste trabalho, tanto com relação à tecnologia de extração por solvente orgânico para aproveitar racionalmente as imensas jazidas do mineral anatásio, quanto na aplicação da técnica de sonificação após a precipitação do dióxido de titânio hidratado, permitindo assim a obtenção de produto final com economia de custo, e dessa forma, agregando valor aos nossos produtos que, no futuro, poderá gerar economia de divisas para o país.

1.6 - ROTAS ALTERNATIVAS DE PRODUÇÃO DO PIGMENTO DE TiO_2

Dois processos são usados mundialmente para obtenção do pigmento branco de TiO_2. O processo sulfato, mais antigo e baseado na lixiviação sulfúrica da ilmenita enriquecida, envolve todos os processos químicos clássicos, exceto a destilação, e é uma operação industrial complexa de múltiplos estágios. O processo cloreto, mais novo e envolvendo a tecnologia de chama, foi desenvolvido em nível de laboratório no início dos anos 20 do século passado, mas aplicado em escala industrial apenas no final dos anos 50. O processo cloreto é predominante no Canadá e na América do Norte, enquanto o processo sulfato prevalece na Europa e nos países menos desenvolvidos. Até 1994 o processo cloreto respondia por 54% da capacidade produtiva mundial.

A indústria de pigmento de dióxido de titânio se caracteriza por requerer altos investimentos e, por razões de mercado, não justifica, atualmente, investimentos em fábricas novas, mas sim, em expansões nas já existentes [37,40].

Todos os maiores podutores de TiO_2 estavam trabalhando com a perspectiva de expansão da capacidade entre 1999 a 2002, mas nenhum projeto de nova planta foi antecipado [40]. A tabela I mostra a expansão anunciada da capacidade de TiO_2 segundo

dados da Millennium Inorganic Chemicals, a segunda maior produtora mundial deste pigmento.

Tabela I – Expansão da capacidade de produção de TiO_2 (t/a) fonte: Millenium [40].

Produtor	Local	Processo	Data da Expansão	Capacidade Prévia	Aumento/ Produção	Capacidade Futura
DuPont	N. Johnsen. US	Cloreto	2000	327	65	392
Millenium	Stallingborough, UK	Cloreto	1999	109	41	150
KerrMcGee	Hamilton US	Cloreto	1999	145	43	188
HICI	Greathern UK	Cloreto	2002	88	20	100
HICI	Huelva Espanha	Sulfato	2002	80	10	90
HICI	Taranganu Malaysia	Sulfato	2002	50	6	55
Kronos	Vários	Cloreto	2002	300	25	325
Kemira	Pori Finlândia	Sulfato	2000	100	20	120
Sachtleben	Dusburg Alemanha	Sulfato	2000	85	15	100
Cristal-Yanbu	Arábia Saudita	Cloreto	2002	67	23	90
Sakai	Onahama Japão	Sulfato	2002	43	17	60
Hankok	Onsan Korea	Sulfato	1999	0	30	30
Prechoza	Prerov, Rep Tcheca	Sulfato	2000	28	7	35
Produtores	China		2001	158	12	170

Chineses		Sulfato				
Total				1572	334	1905

1.6.1 - O PROCESSO SULFATO

A rota do sulfato aquoso consiste de planta de menor tecnologia, com operações intensivas em mão de obra e na maioria dos casos em batelada (figura 6). Nessa rota o minério é dissolvido em ácido sulfúrico e o sulfato de titanila é hidrolizado para dar um hidróxido de titânio coloidal, que é calcinado para o crescimento de cristais de TiO_2 nas dimensões de pigmento. A calcinação é feita em fornos rotativos inclinados em que a polpa passa vagarosamente sob ação da gravidade. Nessa etapa é removida água e trióxido sulfúrico que é captado e dissolvido em água para formar o ácido sulfúrico. Ambas as formas cristalinas do TiO_2, anatásio ou rutilo, podem ser produzidas com o velho processo sulfato. O rutilo produz maior opacidade e melhor espalhamento ótico do que o pigmento de anatásio uma vez que os cristais de rutilo têm maior índice de refração; entretanto, o anatásio é menos abrasivo que o rutilo. As condições durante a hidrólise e calcinação determinam o tamanho de partícula e a estrutura cristalina do pigmento. O crescimento de cristais e a conversão para rutilo ocorre nos últimos metros do calcinador, em que a temperatura está normalmente ao redor de 1000 ^{o}C e é cuidadosamente controlada.

1 - Ilmenita
2 - Secador rotativo
3 - Moinho de bola
4 - Digestor
5 - Resíduo - Tanque de sedimentação
6 - Cristalizador
7 - Centrífuga de sulfato ferroso
8 - Filtração sob pressão
9 - Evaporador
10 - Tanque hidrólise
11 - Lavagem
12 - Recuperação de resíduo ácido
13 - Tanque de tratamento
14 - Lavagem
15 - Calcinador
16 - Refrigerador
17 - Pulverizador
18 - Tratamento úmido
19 - Tratamento superfície
20 - Filtro rotativo
21 - Secagem
22 - Moagem final
23 - Embalagem

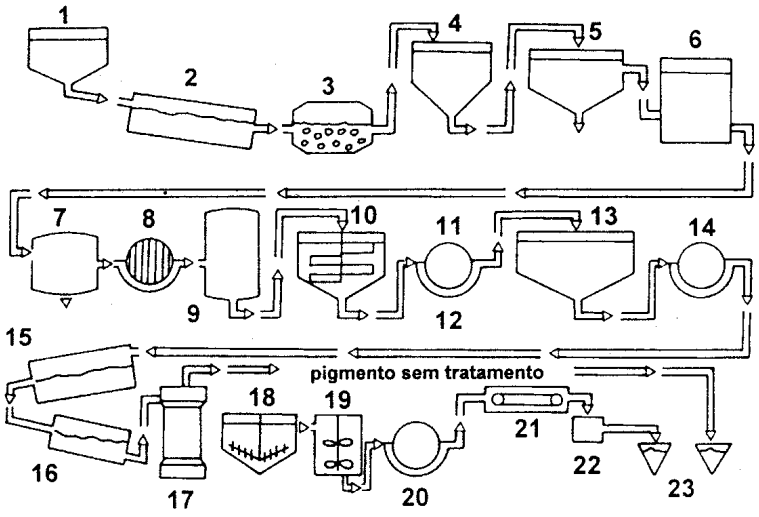

Figura 6 – Processo sulfato [43].

O esquema do processo sulfato é conhecido pelas seguintes reações químicas básicas

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 + C \rightarrow TiOSO_4 + H_2O + CO + FeSO_4 \qquad \text{(Digestão)} \quad (1)$$

$$(n+1)H_2O + TiOSO_4 \rightarrow TiO_2.n(H_2O) + H_2SO_4 \qquad \text{(Hidrólise)} \quad (2)$$

Calor é então usado para remover a água

$$TiO_2.n(H_2O) \xrightarrow{\text{calor}} TiO_2 + n(H_2O) \qquad \text{(Calcinação)} \quad (3)$$

A ilmenita (ou a escória de titânio) é moída e digerida com ácido sulfúrico, geralmente na concentração de 90%. Esta mistura é agitada pelo sopro de ar comprimido e vapor superaquecido. Em torno de 100 ^{o}C uma vigorosa reação exotérmica inicia-se e a mistura forma um bolo poroso contendo uma mistura de sulfatos de ferro e de titânio.

Esse bolo é então dissolvido em água ou ácido diluído e todo íon férrico é reduzido para ferroso pela adição de sucata de ferro. As condições de redução são mantidas, visto que o ferro deve estar na forma ferrosa. O licor é então clarificado por sedimentação. A solução é posteriormente resfriada até 10 ^{o}C para cristalizar o sulfato ferroso.

O dióxido de titânio hidratado é então produzido por hidrólise. Após ebulição por várias horas a precipitação ocorre. Núcleos apropiados de tetracloreto de titânio podem ser adicionados nesse estágio ou durante a calcinação [1].

1.6.2 - O Processo Cloreto.

O processo cloreto foi inicialmente desenvolvido em resposta aos problemas ambientais concernentes ao processo sulfato. O cloro gasoso usado no processo cloreto pode ser reprocessado mais facilmente que o ácido sulfúrico no processo sulfato. O processo cloreto produz cristais na forma de rutilo.
O processo cloreto é descrito pelas seguintes reações químicas

TiO_2 (impuro) + $2Cl_2$ + C $\rightarrow$ $TiCl_4$ + CO_2 (Cloração) (4)

$TiCl_4$ + O_2 $\rightarrow$ TiO_2 (puro)+ $2Cl_2$ (Oxidação) (5)

Neste processo o rutilo mineral, ou o minério beneficiado, é alimentado em um destilador e reagido com o cloro gasoso que, dentro do destilador, forma um leito fluidizado com uma corrente de ar. Calor é fornecido e a temperatura eleva-se até 650 ^{o}C. Coque moído é alimentado no topo, queimando e aumentando a temperatura, posibilitando que a fonte de calor inicial seja removida. Quando a temperatura exigida é alcançada, o ar é substituído pelo cloro e tetracloreto de titânio é formado. Desde que a reação prossiga, o leito é continuamente carregado com minério e coque. Como a reação é muito exotérmica, e com intuito de manter a temperatura constante, é necessário esfriar a massa dos reagentes. A corrente de gás é resfriada e material sólido é formado. Após resfriamento adicional e limpeza, o tetracloreto de titânio bruto é destilado para produzir um produto puro adequado para oxidação a dióxido de titânio. A figura 7 mostra um fluxograma correspondente ao processo cloreto.

1 - Minério de rutilo
2 - Coque
3 - Cloro
4 - Cloração
5 - Purificador
6 - Tanque de armazenamento
7 - Reator
8 - Refrigerador
9 - Filtros
10 -Purificador de cloro
11 -Tanque de tratamento
12 -Filtro
13 -Moinho
14 -Micronizador
15 -Alimentador
16 -Embalagem final

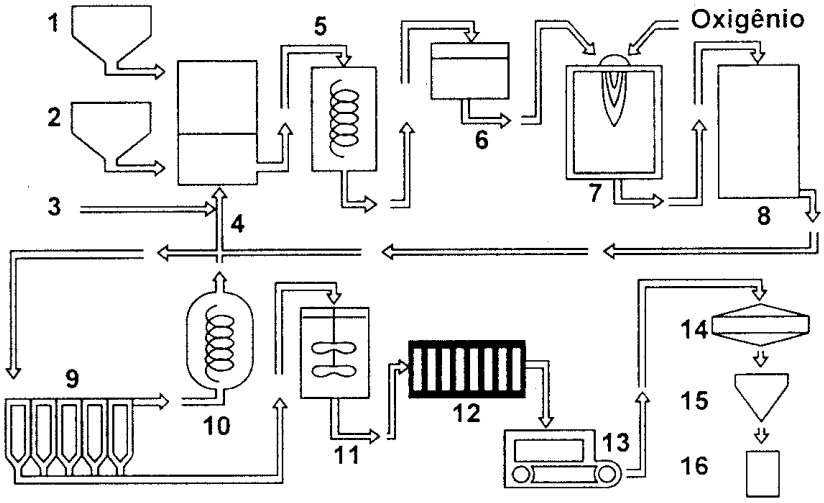

Figura 7 – Processo cloreto [43].

O processo cloreto produz uma menor quantidade de rejeitos de materiais, mas é difícil de operar. A extrema corrosão a altas temperaturas pelo cloro empregado no processo contribui para a dificuldade. A etapa de oxidação do processo é também extremamente difícil de controlar devido à configuração do queimador e produtos de recuperação.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - FUNDAMENTOS DA LUZ

No sentido clássico, luz é radiação eletromagnética, com componentes de campos magnético e elétrico, e tendo uma bem conhecida faixa de comprimentos de onda (tabela IV). A radiação solar compreende comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta, passando pelo visível, até o infravermelho. A luz visível é a energia radiante que afeta o sentido da visão e possui comprimentos de onda que vão desde 380 nm até 770 nm aproximadamente. Neste intervalo estão situadas as radiações correspondentes a todas as cores que o olho humano pode identificar.

Tabela II – Faixas de comprimento de onda da energia radiante [44].

Tipo de Energia Radiante (Onda)	Faixa de Comprimento de Onda (nm)
Radio	$10^5 – 10^{16}$
Radiação Infravermelha	$770 - 10^5$
Luz visível	380 - 770
Luz ultravioleta	5 – 380
Raios-X	$10^{-2} - 5$
Raios gama	$10^{-5} - 10^{-2}$

2.2 – COR

A cor é uma propriedade ótica que leva a muitas aplicações. A cor resulta da absorção de um comprimento de onda relativamente estreito de radiação dentro da região visível do espectro. Portanto, a cor discernida, é um resultado da combinação de comprimentos de onda que são transmitido. Um feixe de luz branca contém o espectro completo de cores. Quando um comprimento de onda é absorvido por um material, os comprimentos de onda remanescentes passam através dele. O olho humano vê a cor do comprimento de onda combinado que passa através do material. A cor visível é referida como a cor complementar do espectro de cor absorvida. A luz branca é simplesmente uma mistura de todas as cores.

A tabela III lista os comprimentos de onda dos vários espectros de cor e a sua correspondente cor complementar.

Tabela III - Comprimentos de onda de vários espectros de cor e a sua correspondente cor complementar[45].

Comp. de Onda λ (nm)	Espectro de Cor	Cor Complementar
410	Violeta	Amarelo-limão
430	Índico	Amarelo
480	Azul	Laranja
500	Azul-verde	Vermelho
530	Verde	Rosa
560	Amarelo-limão	Violeta
580	Amarelo	Índico
610	Laranja	Azul
680	Vermelho	Azul-verde

O pigmento de TiO_2 produz o efeito da alvura sobre o olho humano porque ele reflete em algum grau todos os comprimentos de onda da luz visível (tabela III). Sob a luz vermelha ele aparece vermelho; sob a luz azul, azul e sob a luz verde, verde. Somente sob iluminação contendo todos os comprimentos de onda da luz visível o TiO_2 parece branco.

2.3 - PROPRIEDADES DOS PIGMENTOS BRANCOS

De acordo com a norma DIN 55 943 e DIN 55 944 [apud 46], um pigmento branco é um acromático, colorante inorgânico o qual é insolúvel nos respectivos meios em que é incorporado, caracterizado por um alto índice de refração e alta reflectância e mostra pouca ou nenhuma absorção na faixa de comprimento de onda da luz visível. Além disso, um pigmento branco deveria ser não tóxico e fácil de processar. O dióxido de titânio se enquadra em todas essa exigências.

Em vista disso, o dióxido de titânio tem suplantado todos os outros pigmentos brancos porque o pigmento de TiO_2 tem um poder de cobertura decisivamente melhor e oferece maior luminosidade do que qualquer outra alternativa, além do que ele é inerte, não tóxico termodinamicamente estável e de menor custo [1]. A mais importante propriedade de qualquer pigmento branco é sua habilidade de opacificar e branquear o meio no qual é disperso. O potencial opacificante é essencialmente controlado por duas propriedades: índice de refração e tamanho de partícula. O índice de refração é uma propriedade associada à estrutura cristalina e, portanto, fora do controle do produtor. O dióxido de titânio na forma de rutilo apresenta maior índice de refração que qualquer pigmento branco disponível (tabela IV) e somente o diamante tem maior índice de refração. Pode-se obter uma indicação da influência do índice de refração na opacidade pelo uso da equação de Fresnel simplificada:

$$F = (np-nr)^2/(np+nr)^2 \quad (6)$$

Onde F é a refletividade do filme, np o índice de refração do pigmento e nr índice de refração do veículo (aproximadamente 1,5 para a maioria dos veículos).

Quanto maior for a diferença entre o índice de refração do pigmento e aquele da substância no meio da qual está disperso, maior será o desvio da luz neste meio.

Tabela IV – Índice de Refração e Refletividade de Alguns Pigmentos Brancos [43].

Pigmento	Índice de Refração	Refletividade (Fx 100)	Opacidade Relativa
TiO_2 (Rutilo)	2,71	8,26	100
TiO_2 (Anatásio)	2,55	6,72	81
Óxido de Antimônio	2,20	3,58	43
Óxido de Zinco	2,01	2,11	26
Carbonato de Chumbo	2,00	2,04	25

Os pigmentos brancos são usados não somente nos revestimentos brancos, mas também em uma fração substancial de outros revestimentos pigmentados para dar uma cor mais leve do que seria obtida usando unicamente pigmento colorido. O pigmento branco ideal não absorveria nenhuma luz visível e teria um alto coeficiente de espalhamento. Uma vez que o maior fator controlando a eficiência do espalhamento é a diferença no índice de refração entre o pigmento e o aglomerante, o índice de refração é a propriedade crítica de um pigmento branco.

É importante entender o processo que pode ocorrer quando a luz incide sobre uma superfície pigmentada. Um filme é opaco porque as partículas pigmentadas espalham e/ou absorvem a luz incidente, evitando que ela alcance o substrato. A figura 8 ilustra a interação da luz incidente com um filme pigmentado. A combinação de todos esses efeitos leva ao fenômeno da opacidade. Assim, tintas brancas opacificam basicamente por espalhamento de luz, enquanto que em tintas coloridas há um aumento da dependência do efeito de absorção com o aumento da concentração de pigmentos coloridos.

A maior parte da luz que penetra um filme é refletida e refratada muitas vezes, antes de escapar da superfície do filme como luz refletida ou ser absorvida pelo substrato.

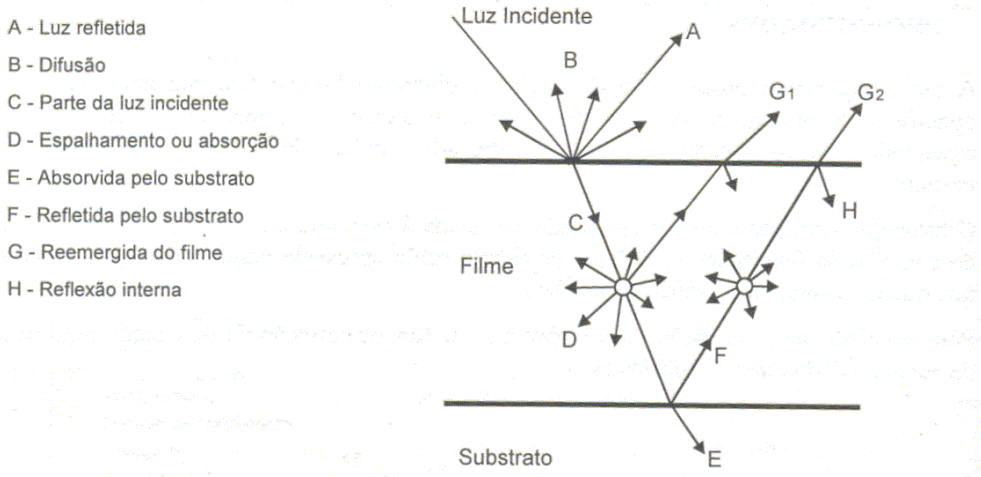

Figura 8 – Interação da luz com um filme pigmentado [43].

A figura 9 mostra esquematicamente o efeito de espalhamento por partículas com diferentes índices de refração: quanto maior o índice maior o ângulo de deflexão, diminuindo assim a possibilidade de a luz atingir o substrato.

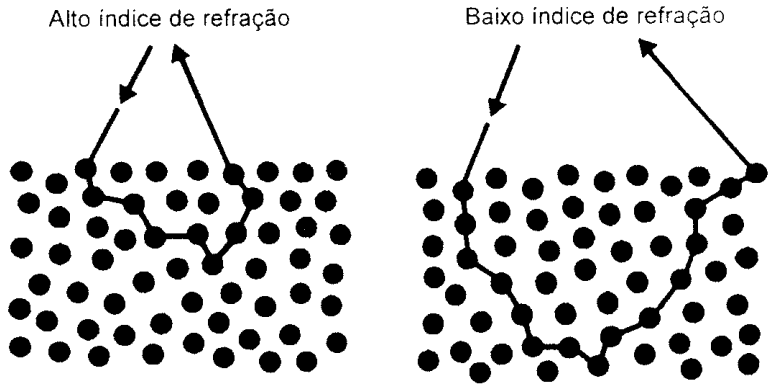

Figura 9 – Reflexão da luz a partir de pigmentos [43].

2.4 – O PAPEL DO TAMANHO DE PARTÍCULA NO ESPALHAMENTO DA LUZ

De acordo com a norma DIN 55 943, a quantidade de energia de espalhamento de um pigmento é definida como a capacidade para refletir parte da luz incidente de forma difusa. Vários métodos de teste para determinação da energia de espalhamento relativa de pigmentos brancos estão padronizados dentro da DIN53164 [apud 46].

O espalhamento é um importante fenômeno que pode ocorrer durante a passagem da luz através do filme. Se existirem pequenas partículas dispersas no filme que tenham índices de refração diferentes que o do meio, a luz será refletida e difratada na interface entre as partículas e o meio. A eficiência do espalhamento de uma partícula de pigmento está diretamente ligada às suas dimensões e à distribuição do tamanho de partícula. Assim, o tamanho de um pigmento de dióxido de titânio influenciará a opacidade do filme.

De acordo com a teoria do espalhamento da luz, existe uma relação direta entre a energia de espalhamento, índices de refração do pigmento e do meio e diâmetro da partícula do pigmento. A seguinte aproximação se aplica:

$$d_{ótimo} \sim \lambda/1.6\ (n_p - n_b) \quad (7)$$

onde d é o diâmetro ótimo de partícula, n_p e n_b são índices de refração do pigmento e do aglomerante, respectivamente, e λ é o comprimento de onda da luz incidente. Considerando a faixa de comprimento de onda da luz visível de 380 até 770 nm, um ótimo efeito de espalhamento para o dióxido de titânio é alcançado quando o diâmetro das partículas de pigmento estiver na faixa de 200 a 400 nm. A literatura especializada tem dito que, para o espalhamento de luz mais eficiente, o diâmetro do pigmento de TiO_2 deveria ser levemente menor do que metade do comprimento de onda da luz a ser espalhada. Como o olho humano é mais sensível à luz amarelo-esverdeado (comprimento de onda de 0,55 μm), o tamanho de partícula ótimo para pigmentos de TiO_2 para revestimento é 0,2 a 0,3 μm, faixa de tamanho de partícula primária, confirmada por estudos de microscopia. Especificamente, em 0,2 μm a soma da luz espalhada em todos os comprimentos de onda é maximizada. A figura 10 ilustra o impacto do tamanho de partícula no espalhamento relativo de energia radiante pelo rutilo.

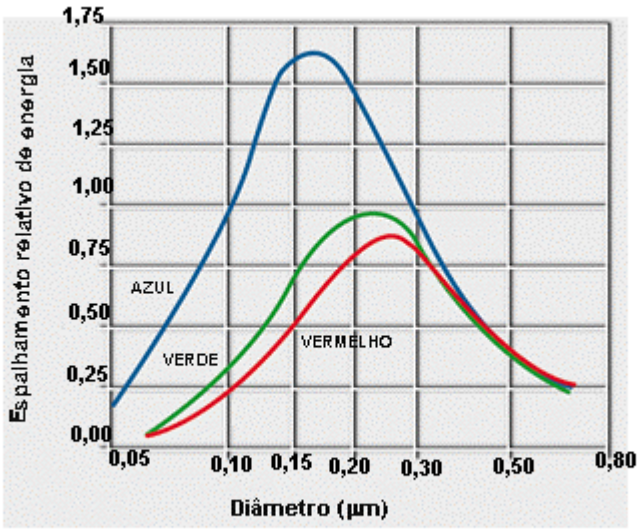

Figura 10 – Espalhamento relativo de energia radiante pelo pigmento de rutilo para luz vermelha, verde e azul em função do tamanho de partícula [47].

Quando o tamanho de partícula é elevado para entre 0,25 e 0,30 µm, o espalhamento da luz azul diminui rapidamente, mas os espalhamentos das radiações verde e vermelha praticamente não mudam; em 0,15 µm, o espalhamento é máximo para a luz azul, enquanto aqueles das luzes vermelha e verde caem acentuadamente.

2.5 - O POLIMORFISMO DO TiO_2

O TiO_2 puro é um sólido cristalino incolor e estável. Ele é também polimorfo, existindo em três fases fundamentais: rutilo, anatásio (ambos tetragonais), e bruquita (ortorrômbica), sendo que apenas as duas primeiras são comercialmente produzidas. Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta do que a forma anatásio (figura 11), o que explica as importantes diferenças entre as duas formas, particularmente seu alto índice de refração, maior estabilidade e alta densidade. O alto índice de refração dos cristais de rutilo, que leva ao seu maior poder opacificante e superior estabilidade exterior, é a principal razão para seu uso preferencial em relação

ao anatásio. A alvura do TiO_2 não é completamente perfeita, porque ele absorve menores comprimentos de onda da luz diferentemente para rutilo e anatásio.

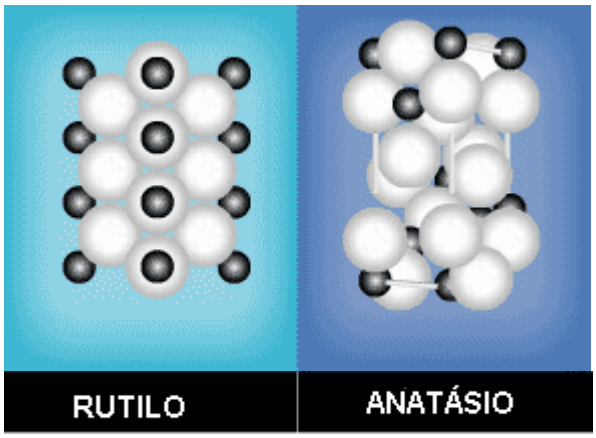

Figura 11 – Cristais de rutilo e anatásio [48].

O rutilo absorve alguma luz violeta, enquanto, o anatásio não absorve praticamente nada. Como resultado o rutilo tem um tom mais amarelado que o anatásio. Desde que o dióxido de titânio, especialmente o rutilo, absorve fortemente a radiação ultravioleta (figura 12), ele compete com o aglomerante por ocasião do revestimento, na absorção dessa radiação como será visto posteriormente.

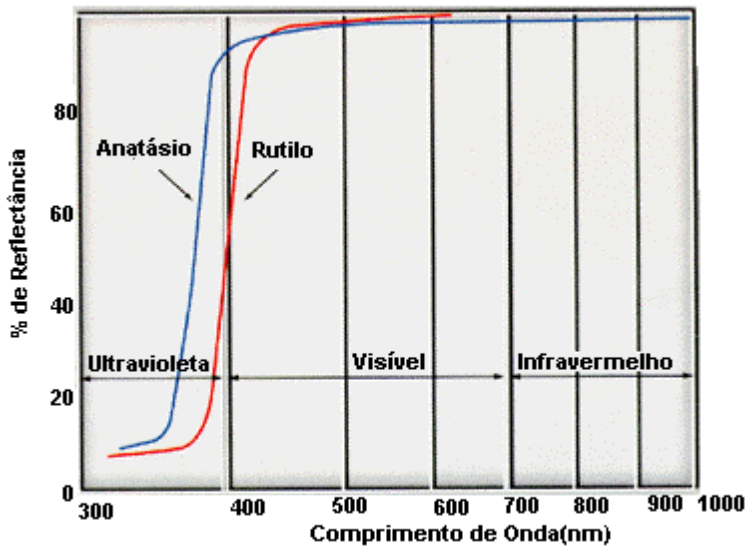

Figura 12 – Espectro de reflectância de revestimentos de rutilo e de anatásio [47].

2.6 - A TRANSIÇÃO DE FASE ANATÁSIO-RUTILO

A transição anatásio-rutilo é um tema de grande interesse científico e com aplicação em diversos campos da engenharia. O fato de um grande número de artigos sobre o assunto continuarem sendo publicados evidencia esta importância e muitos pesquisadores têm tentado entender e controlar a transição anatásio-rutilo.

Não existe uma temperatura definida termodinamicamente para uma transformação de fase metaestável para estável de um processo de tranformação de fase [22]. Nesses casos, a transformação é ditada por fatores cinéticos que são determinados pela estrutura reticular das duas fases, pelo tamanho de grão, pelo número e natureza dos sítios de nucleação.

Em qualquer temperatura (desde o zero absoluto), a fase termodinamicamente estável do dióxido de titânio é o rutilo, mas a titânia é rotineiramente encontrada na fase metaestável anatásio [49-51]. A transformação de fase irreversível do anatásio ao rutilo inicia em torno de 400 ^{o}C, quando se partir de alcóxido como precursor, rota química não convencional e de custo elevado [52-53]; porém, a produção comercial do pigmento de dióxido de titânio pela rota química aquosa (processo sulfato e derivações) requer elevadas temperaturas porque a transformação cristalina durante a calcinação se dá por difusão no estado sólido.

Trabalhos realizados por outros autores [54] partindo de precursores inorgânicos, apontam 600 ^{o}C como início da transformação anatásio-rutilo fazendo uso de promotores de rutilização, agentes condicionantes, e núcleos ou sementes de rutilo adicionados antes da precipitação ou durante o processo de calcinação, como descrito por de Blechta et al.[55] e na literatura de patentes [56-58]. Todavia, os detalhes estratégicos continuam restritos aos produtores de TiO_2.

A transformação anatásio-rutilo é espontânea (isso é a energia livre do rutilo é mais baixa que a do anatásio em todas as temperaturas), porém a rutilização é cineticamente desfavorável a baixas temperaturas.

Em um estudo de Navavstsky e Kleppa, (1967) a entalpia da transformação anatásio-rutilo foi medida e descobriu-se que ela é negativa. Como a variação na energia livre de Gibbs(ΔG) para a transformação de anatásio para rutilo é negativa em todas as

condições de temperatura e pressão (ΔG é estimado ser –1,27 kcal/mol a 25°C e –1,04 kcal/mol a 695 °C), eles reportaram que o anatásio é metaestável em relação ao rutilo em todas as condições de temperatura e pressão [59]. Isso é reforçado pelos dados termoquímicos JANAF (Tables thermochemical JANAF) – grupo de trabalho termoquímico da NASA. Os dados JANAF [60] mostram que a energia livre do rutilo é sempre menor que a do anatásio, confirmando que o rutilo é a estrutura mais estável em todas as temperaturas examinadas (figura 13).

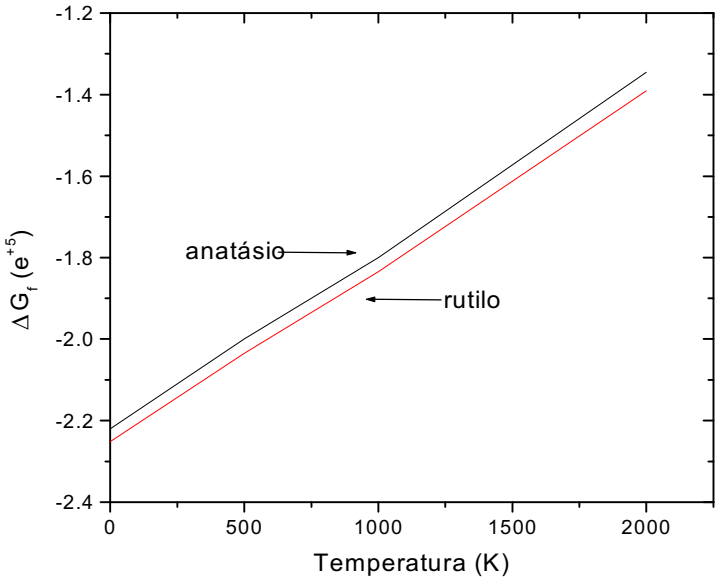

Figura 13 - Energia livre de formação das fases anatásio e rutilo em função da temperatura [60].

A teoria geralmente aceita da transformação de fase é que duas ligações Ti-O quebram-se na estrutura anatásio, permitindo rearranjo dos octaedros Ti-O que leva a um menor volume e à fase rutilo. A quebra dessas ligações é acelerada pela ruptura reticular que pode ser introduzida por um número de caminhos, incluindo adição de dopantes, variação na atmosfera (pressão parcial de oxigênio), e método de síntese. Entretanto, uma revisão mais detalhada mostra que resultados provenientes destes estudos são algumas vezes contraditórios e a influência relativa de cada uma dessas variáveis não têm sido estudada profundamente. Pesquisa passada sobre os efeitos de cada uma destas variáveis será agora resumida.

2.6.1 - Efeito de Impurezas/Dopantes

A influência de impurezas sobre a nucleação e crescimento do rutilo foi intensamente estudada por Shannon e Park [61]. Eles concluíram que processos que criam vacâncias de oxigênio, tais como adição de dopantes aceitadores (íons com valência mais baixa que o Ti^{4+}) e uso de atmosferas redutoras aceleram a transformação anatásio-rutilo. De modo oposto, processos que aumentam a concentração de interticiais de titânio, tais como a adição de dopantes doadores, inibem a transformação.

Mackenzie [62] propos uma hierarquia (ordenamento, "ranking") de efetivos dopantes na aceleração da transformação anatásio-rutilo, com base em dados coletados na literatura, isto é, que íons monovalentes são mais efetivos que divalentes ou trivalentes; outrossim, a efetividade dos dopantes aumenta com a sua concentração até próximo de 1% molar. Em aparente contradição com os estudos acima, Rao et al.[63] reportaram que a presença de todos os dopantes, sejam cátions doadores ou receptores, assim como dopantes aniônicos inibem a transformação anatásio-rutilo pela estabilização da fase anatásio. Uma correlação entre o grau de inibição e o tamanho dos íons foi encontrada, assim como, com o caráter iônico dos dopantes. Aditivos com uma carga maior pareciam estabilizar a fase anatásio mais fortemente do que com menor carga.

Óxido de estanho tem sido usado como dopante nos sistemas de titânia [64]. O número de coordenação do estanho é igual àquele do titânio e as razões dos raios iônicos cátion/ânion são quase idênticas, sendo 0,51 e 0,49, respectivamente. Uma vez que estanho e titânio são isovalentes, a adição de estanho não influencia os defeitos químicos do dióxido de titânio. O SnO_2 tem uma estrutura cristalina tetragonal semelhante àquela do rutilo e sem nenhuma analogia com a estrutura do anatásio e, desta forma, a expectativa de estabilização da fase rutilo no TiO_2.

2.6.2 - Efeito da Atmosfera

Vários pesquisadores têm estudado o efeito da atmosfera sobre a transformação anatásio-rutilo, com alguns resultados também conflitantes. Mackenzie [62] encontrou que as atmosferas de vapor d'agua, mistura H_2/N_2 (5/95%, respectivamente), e vácuo (10^{-1}Pa) levaram à formação de grandes agregados de rutilo e, de novo, propôs a teoria comum de que estas atmosferas possibilitavam mais facilmente a ruptura de duas das seis ligações Ti-O da estrutura do anatásio, novamente pela introdução de vacâncias de

oxigênio. Os resultados de Mackenzie são contraditórios com aqueles obtidos por Czanderna et al.[65], que encontraram que a taxa de transformação anatásio-rutilo não era afetada pela presença de vácuo. Ademais, Shannon e Pask [61] reportaram que a transformação anatásio-rutilo era retardada no vácuo; eles propuseram que os interticiais de titânio criados em vácuo eram mais numerosos do que as vacâncias de oxigênio, dessa forma inibindo a transformação ao invés de facilitá-la.

Gamboa e Pasquevich [66] reportaram sobre o efeito do argônio e da atmosfera de cloro/argônio sobre a transformação anatásio-rutilo, as amostras tendo sido calcinadas em diferentes atmosferas e faixas de temperatura. A 950 ^{o}C a transformação anatásio-rutilo foi 300 vezes menor em atmosfera ar/argônio do que cloro/ar atmosférico. Gamboa e Pasquevich reportaram ainda que após 4 horas ao ar ou em argônio, somente 5% transformaram-se a rutilo e mesmo após 48 horas, a transformação não foi completa. Isto contradiz em parte os estudos de Mackenzie [62] que apresentaram 10-15% de transformação a rutilo em 30 minutos numa atmosfera de ar/argônio a 1000 ^{o}C. Gamboa e Pasquevich [66] propuseram que o transporte de massa via fase vapor de cloro era um possível mecanismo para nucleação sobre a superfície sólida, assim como a formação de vacâncias de oxigênio auxilia a nucleação e crescimento. Eles propuseram que quando a pressão parcial de cloro fosse suficientemente alta, ela poderia ajudar a dissolução do anatásio e a recristalização do rutilo pelo seguinte mecanismo:

$$TiO_2 \text{ (anatásio)} + 2Cl_2 (g) \rightarrow TiCl_4(g) + O_2(g) \quad (8)$$

$$TiCl_4(g) + O_2(g) \leftrightarrow TiO_2 \text{ (rutilo)} + 2Cl_2 (g) \quad (9)$$

portanto, $TiCl_4$ na fase vapor pode auxiliar a nucleação do rutilo. Quando quantidades muito pequenas de cloro estiverem presentes a quantidade de $TiCl_4(g)$ formada é desprezível, de modo que a idéia de formação de vacância de oxigênio catalisando a transformação anatásio-rutilo foi novamente o mecanismo proposto para explicar os efeitos observados do cloro adsorvido em TiO_2 (anatásio).

2.6.3 - Efeito do Precursor

Estudos dos efeitos dos métodos de preparação do precursor de titânio sobre a estrutura cristalina da titânia não têm sido compreensíveis. Os efeitos das soluções de sulfato e de cloreto foram estudados e reportados por Wilska em 1954 [67]. Ele encontrou que, embora os produtos inicialmente secos fossem sempre amorfos, a primeira forma cristalina presente variou com o método de preparação e com a solução precursora. Amostras originadas de solução sulfato sempre dão estrutura anatásio, enquanto amostras produzidas da ebulição das soluções de cloretos sempre davam estrutura de rutilo. Outros métodos de síntese tais como hidrólise das soluções de fosfato ou hidrólise à temperatura ambiente dão anatásio ou uma mistura de anatásio e rutilo. Wilska encontrou que uma fase amorfa sempre existia antes da fase cristalina, mesmo nos casos da formação direta de rutilo. Nenhum mecanismo foi proposto para explicar os diferentes efeitos dos precursores sulfatos e cloretos na transformação de fase.

Dos diversos processos para obtenção de óxidos de elevada pureza, um deles é aquele em que o material de partida é um alcóxido. Este possibilita a obtenção de um produto final extremamente puro e homogêneo, sendo no entanto, bastante oneroso, e por isso utilizado apenas para aplicações especiais. O processo de alcóxido apresenta características muito especiais para preparação de materiais porosos, além de produzirem óxidos de titânio com tamanho de partículas primárias normalmente inferior a 10 nm. Praticamente em todo dióxido de titânio hidratado produzido pelo processo de alcóxido, a transformação anatásio-rutilo varia no intervalo de 500-900 ^{o}C [31,52,68-72], o que comprova que os pós são mais reativos. Por exemplo, Yoldas sintetizou partículas de TiO_2 amorfo usando metálicos alcóxidos e H_2O_2 pelo método sol-gel. Estas partículas foram transformadas de amorfo para anatásio pelo aquecimento em torno de 190 ^{o}C e então convertido em rutilo em torno de 500 ^{o}C [72]. Bokhimi et al.[73] também citam que anatásio proveniente do processo sol-gel transforma-se em rutilo acima de 500 ^{o}C e reportaram que a estabilização da fase anatásio depende do catalisador usado na hidrólise pelo método sol-gel. Por exempo, se ácido acético for usado como catalisador da hidrólise, o anatásio se mantém estável até 900^{o}C, mas, se ácido clorídrico for o catalisador da hidrólise, o anatásio é somente uma impureza a 600 ^{o}C, revelando que no processo sol-gel a diferença é somente o tipo de ânion envolvido.

2.6.4 – Efeito do tamanho de partícula sobre a transformação de fase

O efeito cinético do tamanho de partícula sobre a transformação de fase anatásio-rutilo foi proposto por Gribb e Banfield [74]. Já a "teoria da partícula crítica" é uma teoria com relação à termodinâmica geral e explicada primeiro por Garvie [75] para o sistema da zircônia que é em vários caminhos análogo ao sistema da titânia. Nele existe uma transformação de tetragonal metaestável para monoclínica estável. A teoria tem sido aplicada para o sistema da titânia por Kumar [76].

Com relação ao sistema da titânia, segundo Gribb e Banfield [74], durante o seu crescimento, o anatásio nanocristalino transforma-se a rutilo somente após crescimento até um certo tamanho (14 nm) de diâmetro, e uma vez que o rutilo tenha se formado, seu crescimento será muito mais rápido que aquele do anatásio. Esses fatos experimentais sugerem que o anatásio pode ser mais estável que o rutilo quando cristais tiverem apenas poucos nanômetros de diâmetro. Descobriu-se que a relativa estabilidade de fase de algumas substâncias e o polimorfismo de alguns outros óxidos tais como zircônia e alumina é reversível para tamanhos de partícula muito pequenos devido à contribuição da energia livre de superfície. O tamanho crítico do anatásio pode surgir do efeito cinético ou constrangimento termodinâmico. Se isso for devido ao efeito cinético, isso é, se a energia de ativação da tranformação estiver relacionada com o tamanho da partícula de algum jeito, então, o tamanho de partícula variará grandemente com a elevação da temperatura, porque uma mudança na temperatura pode significantemente mudar a energia cinética dos átomos no anatásio nanocristalino. Tal efeito cinético pode ser estimado de acordo com dados cinéticos. Portanto, análise teórica e experimental suportam um campo de estabilidade para o anatásio em tamanhos de partículas pequenos. Também tem sido confirmado por análise teórica e resultados experimentais que a temperatura de transformação da fase tetragonal para a fase monoclínica de partículas de zircônia microcristalina diminui com a diminuição do tamanho de grão da fase tetragonal [77].

2.7 - REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO

O maior efeito do TiO_2 sobre a durabilidade das tintas é um efeito deletério devido à atividade fotocatalítica com consequente degradação do aglomerante. Os

pigmentos de TiO_2 são revestidos com sílica e/ou alumina com o intuito de diminuir essa atividade fotocatalítica. Dependendo da quantidade e eficiência dessas coberturas, o pigmento resultante pode variar desde não duráveis (aceitáveis apenas nas aplicações interiores), até duráveis (aceitáveis para a maioria das aplicações externas) e atualmente os superduráveis, exigência para a maioria das aplicações atualmente exigidas.

Os efeitos do pigmento de TiO_2 sobre a durabilidade das tintas são quase que exclusivamente decorrentes da reação de degradação fotocatalítica, onde as partículas de dióxido de titânio absorvem luz ultravioleta (UV) e transformam a energia luminosa em energia química na forma de radicais altamente reativos (equação 10 a 12). Estes radicais reagem com moléculas de aglomerantes (equação 13 a 15) e retornam ao seu estado inicial e o ciclo se repete indefinidamente. Kaempf et al.[16,78] elucidaram completamente esse ciclo de oxidação fotocatalítica descrita como segue: a exposição à radiação de pequeno comprimento de onda forma um par de elétron-buraco no reticulado do TiO_2 que reage muito rapidamente com os grupos hidroxilas e os íons Ti^{4+}da superfície do TiO_2. A reação de uma molécula de oxigênio e uma molécula de água, leva à formação de um radical hidroxila e um radical peridroxila que acarreta a ruptura da matriz orgânica. A superfície do TiO_2 retorna à sua forma hidratada dentro do processo. Um total de nove reações acontecem, como listado abaixo.

$TiO_2 + h\nu \rightarrow buraco^+ + e^-$ (10)

$Buraco^+ + OH^-_{(superfície)} \rightarrow OH^\bullet$ (11)

$e^- + O_{2\,(superfície)} \rightarrow O_2^-$ (12)

$OH^\bullet + -(CH_2)n^- \rightarrow$ produtos de degradação intermediários (13)

$O_2^- + -(CH_2)n^- \rightarrow$ produtos de degradação intermediários (14)

produtos de degradação intermediários $+ OH^{\bullet} + O_2^- \rightarrow CO_2 + H_2O$

(15)

$Buraco^+ + e^- \rightarrow TiO_2 + calor$

(16)

$h\nu + -(CH_2)n^- \rightarrow$ produtos de degradação intermediários

(17)

produtos de degradação intermediários $+ h\nu \rightarrow CO_2 + H_2O$

(18)

Felizmente essa série de reações é extremamente ineficiente. A fração da luz UV absorvida que produz radicais varia grandemente de um grau de pigmento para outro. Portanto os pigmentos de TiO_2 têm dois efeitos contraditórios sobre a durabilidade das tintas. A durabilidade é diminuida devido às reações de degradação fotocatalítica, e acrescida devido à absorção da luz UV e concomitante redução na taxa de degradação direta. A questão óbvia seria se o pigmento ajudaria mais a durabilidade da tinta ou não; em geral, por causa da alta eficiência da reação de recombinação do elétron com o buraco de elétron (reação 6), a probabilidade de um dado fóton de UV causar dano à tinta é muito menor quando ele é absorvido pelas partículas de pigmento de TiO_2 do que quando ele é absorvido pelas moléculas do aglomerante diretamente (reações 17 e 18). Embora o TiO_2 não esteja envolvido explicitamente nas reações da degradação direta (o aglomerante absorve diretamente a luz UV), o mesmo tem um profundo efeito sobre a taxa de degradação, pois o pigmento filtra a porção UV do espectro da luz do sol. Isso muda completamente a ação destrutiva da luz UV sobre as moléculas do aglomerante, limitando a degradação direta.

A figura 14 mostra esquematicamente uma série de tintas hipotéticas feitas usando o mesmo aglomerante. Altura total de cada barra neste gráfico representa, em unidades arbitrárias a taxa de degradação total de uma determinada tinta . As barras são divididas em duas partes para significar a contribuição de cada tipo de degradação.

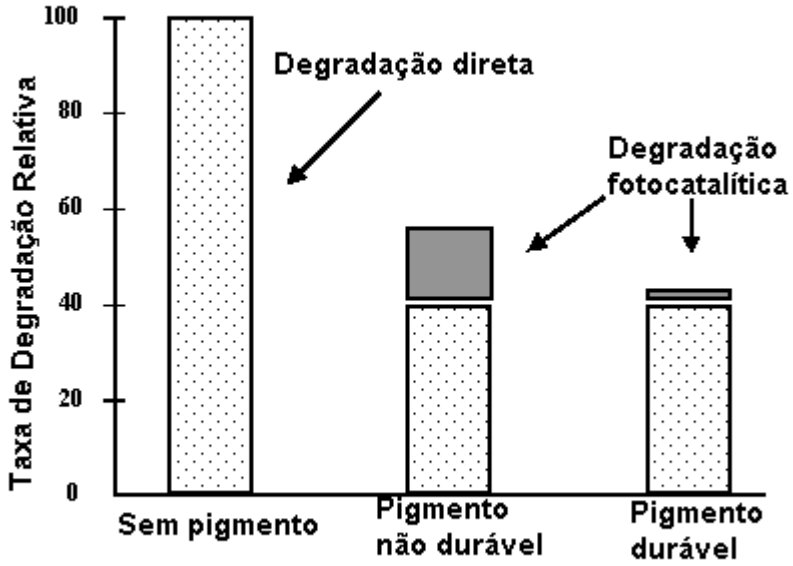

Figura. 14 – Taxa de degradação direta e fotocatalítica [79].

A porção modelada na parte de cima da barra representa a degradação fotocatalítica e a parte de baixo representa a degradação direta.

Existem vários fatores que podem alterar a efetividade da filtragem da radiação ultravioleta pelo TiO_2 e, portanto, o seu efeito sobre a taxa de degradação direta. O mais simples destes fatores é o grau de dispersão das partículas de pigmento em um filme de tinta seco. As partículas bem dispersas dentro de tintas esconde as moléculas de aglomerantes, enquanto as partículas de pigmento pobremente dispersas nas tintas encobre outras partículas de pigmento. A figura 15 mostra o efeito da dispersão do pigmento na degradação direta e catalítica.

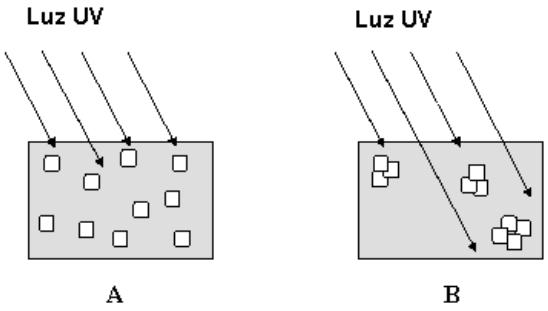

Figura 15 – Efeito da dispersão de pigmento na degradação direta e fotocatalítica [79].

Portanto, pigmentos mal dispersos resultam numa diminuição da taxa de degradação fotocatalítica e num aumento na taxa de degradação direta (figura 16). Esta mudança na razão entre a taxa de degradação fotocatalítica e a taxa de degradação direta, é normalmente detrimental para a durabilidade da tinta porque o mecanismo de degradação direta é muito mais eficiente do que o mecanismo de degradação fotocatalítica [79].

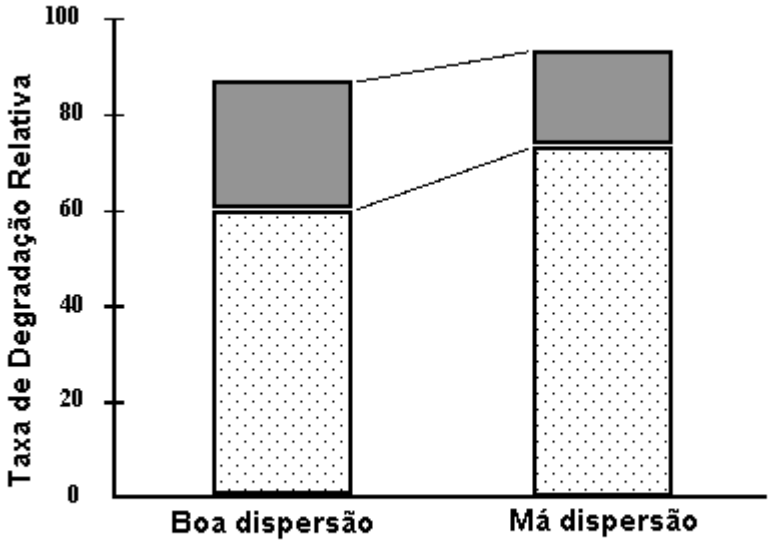

Figura 16 – Efeito da dispersão sobre a taxa de degradação [79].

Um segundo fator que afeta a filtragem efetiva pelo pigmento de dióxido de titânio é a fase cristalina. Como mencionado anteriormente, existem duas formas comerciais de dióxido de titânio – rutilo e anatásio. O anatásio nunca é usado como pigmento nos revestimentos, em parte porque as tintas resultantes são significativamente menos duráveis do que os pigmentos à base de rutilo. Isso tem tradicionalmente sido atribuído à maior atividade fotocatalítica do anatásio. Pesquisas recentes têm confirmado que o anatásio é mais ativo fotocataliticamente que o rutilo, porém não suficiente para compensar tão gritantes diferenças no desempenho da durabilidade das tintas.

A absorção do espetro da radiação ultravioleta do anatásio é diferente daquela do rutilo. Especificamente, o rutilo absorve fótons de radiação ultravioleta com comprimento de onda menor que 400 nm, enquanto anatásio absorve somente aqueles fótons de radiação ultravioleta com comprimento de onda menor que 350 nm (figura 17).

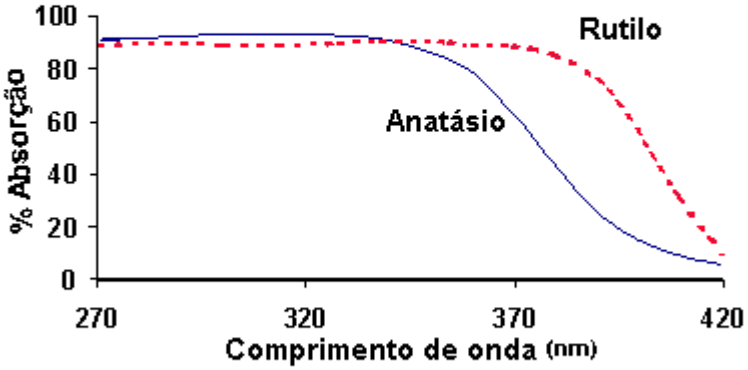

Figura 17 – Absorção da radiação ultravioleta pelo dióxido de titânio [79].

O efeito combinado de maior atividade fotocatalítica e da inferior capacidade de filtragem tornam as tintas contendo anatásio menos duráveis (figura 18).

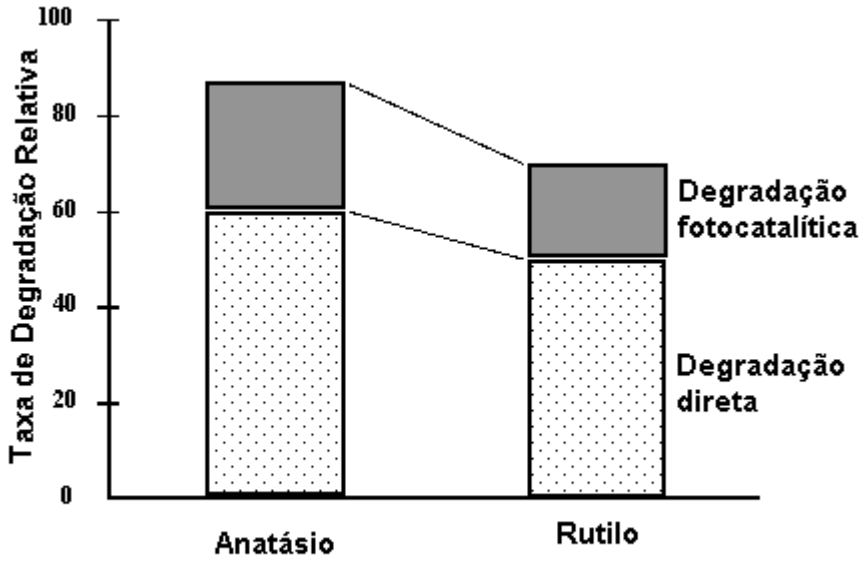

Figura 18 – Efeito da fase cristalina do TiO_2 na taxa de degradação [79].

O fator final afetando a capacidade de filtragem do pigmento é o teor de TiO_2 do pigmento. Os pigmentos de TiO_2 são geralmente revestidos com sílica e/ou alumina para melhorar o seu desempenho. A sílica é usualmente adicionada, unicamente para diminuir a atividade fotocatalítica do pigmento. O efeito de aumentar a quantidade de sílica adicionada sobre a durabilidade da tinta tem dupla ação. Primeiro um teor de sílica adicionado diminui a taxa de degradação fotocatalítica, o que aumenta a durabilidade da tinta, no entanto, adição de sílica diminui a quantidade de TiO_2 por grama de pigmento, o que diminui a capacidade de filtragem do pigmento e aumenta a taxa de degradação direta (figura 19).

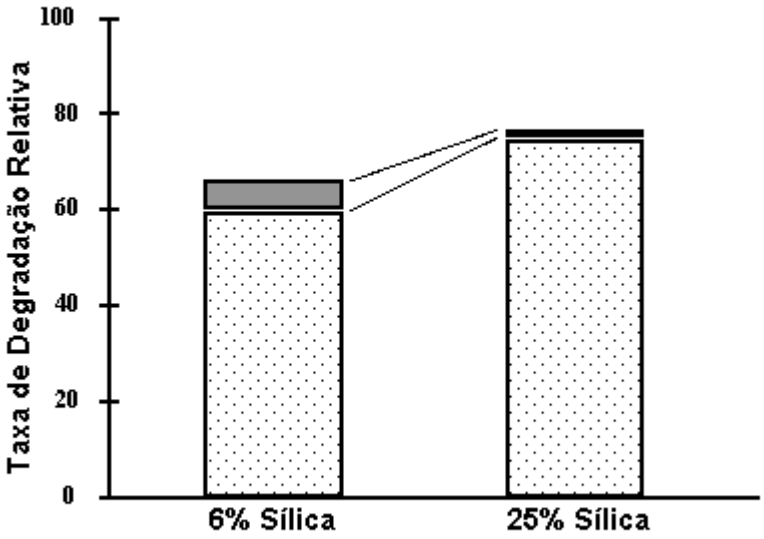

Figura 19 – Efeito do teor de TiO_2 nas taxas de degradação direta e fotocatalítica [79].

Os produtores de pigmentos invariavelmente adicionam certos materiais para a cobertura superficial de diferentes graus de pigmento com o propósito de melhorar as propriedades para aplicações finais assim como facilitar a estabilidade da dispersão do pigmento e o poder de cobertura. As superfícies de pigmentos de dióxido de titânio de grau durável são encapsuladas com hidróxido de silício, ou de alumínio para fisicamente separar os elétrons e buracos de elétrons da superfície da água, hidroxila ou grupos de oxigênio.

O desempenho de um pigmento é uma característica da sua cobertura, da qual o pigmento é apenas um componente. Portanto, as propriedades dos pigmentos de TiO_2 podem ser substancialmente melhoradas pelo tratamento superficial.

2.8 - TRATAMENTO FINAL DE MICRONIZAÇÃO

A moagem ultra fina é uma etapa do processo operacional onde as partículas são moídas até uma finura onde 80% das partículas são menores que 1 mμ. Os moinhos frequentemente usados para moagem ultrafina são o moinho atritor e o moinho com jato de ar [80]. Nos casos onde moagem seca ou uma muito estreita distribuição de tamanho de partículas para o produto é necessária (caso dos pigmentos de TiO_2) , o moinho a jato de gás é mais usado. Este moinho é uma máquina estática que não tem qualquer meio de moagem, consistindo de tambor com bocais, em que as partículas a serem pulverizadas são aceleradas pela pressão do gás (ar ou outro gás conveniente) e o efeito da moagem é produzido pela colisão interparticular ou pelo impacto contra uma superfície sólida [81].

Na indústria, os tamanhos dos aglomerados e das partículas primárias devem ser mantidos dentro de certas faixas porque eles determinam a qualidade final do pigmento. Como os pigmentos de TiO_2 são preparados pela rota hidrometalúrgica envolvendo a precipitação hidrolítica de uma solução de sulfato da digestão da ilmenita ou outro sal equivalente, etapas de filtração, lavagem e calcinação são necessárias. Essa calcinação ocorre em temperaturas de até 1000 ^{o}C para desenvolver tamanhos adequados de finos cristalitos de alto índice de refração. Embora esses cristalitos sejam menores do que 1 μm de diâmetro, eles se aglomeram e devem ser desintegrados. O método de produção de pigmento de dióxido de titânio usando a rota clorídrica também gera aglomerados acima do tamanho requerido que devem ser cominuídos. O mais efetivo sistema para quebrar esses aglomerados em partículas de pigmento é conhecido como o micronizador. O micronizador é um membro da família dos moinhos a jato de gás. Ele se difere de outros tipos de moinho que usam energia de um fluido, uma vez que ele têm um tambor na forma de um disco circular em que a moagem e a etapa de classificação por tamanho acontecem simultaneamente.

2.9 - ROTAS DE SÍNTESE PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDOS

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvida para obtenção de pós de óxidos a serem usados em cerâmicas avançadas. Uma comparação geral da rota de síntese para pós de óxidos cerâmicos é listada na tabela V abaixo.

Tabela V - Comparação das rotas de síntese para pós de óxidos [82-83].

Método de Síntese	*Reação estado sólido*	*Co-precipitação*	***Sol-gel***	*Spray /Freeze Drying*	*Spray Pyrolysis*	*Emulsion Synthesis*	*Síntese Hidrotérmica*
estado de desenvolvimento	comercial	comercial	R&D	demonstração	R&D	demonstração	demonstração
controle composicional	pobre	bom	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente
Controle da morfologia	pobre	moderado	moderado	moderado	excelente	excelente	bom
reatividade do pó	pobre	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Tamanho de partícula (nm)	>1000	>10	>10	>10	>10	>100	>100
pureza (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.5
aglomeração	moderada	alto	moderado	baixo	baixo	baixo	baixo
etapa de calcinação	sim	sim	sim	sim	não	sim	não
etapa de moagem	sim	sim	sim	sim	não	sim	não
	baixo-		moderado	moderad			

custo	moderado	moderado	alto	o - alto	alto	moderado	moderado

2.9.1 - A SÍNTESE HIDROTÉRMICA

A síntese hidrotérmica pode ser definida como o tratamento de solução aquosa ou suspensão aquosa de precursores a temperatura acima da ebulição da água [84]. Ela representa uma rota química aquosa para preparação de pós cerâmicos anidros e cristalinos e pode ser facilmente diferenciada de outros processos tais como sol-gel e coprecipitação pela temperatura e pressão usadas nas reações de síntese. Tipicamente, faixas de temperaturas do ponto de ebulição da água até a temperatura crítica da água (374 ^{o}C) e faixa de pressão de até 15 MPa são utilizadas. A condição específica empregada deveria ser capaz de manter uma solução que ofereça um caminho de transporte de massa promovendo a rápida cinética de transformação de fase. O efeito combinado de pressão e temperatura pode também reduzir as energias livres para vários equilíbrios estabilizados que podem não ser estáveis em condições atmosféricas [85]. Um diagrama de blocos desse processo é mostrado na figura 20.

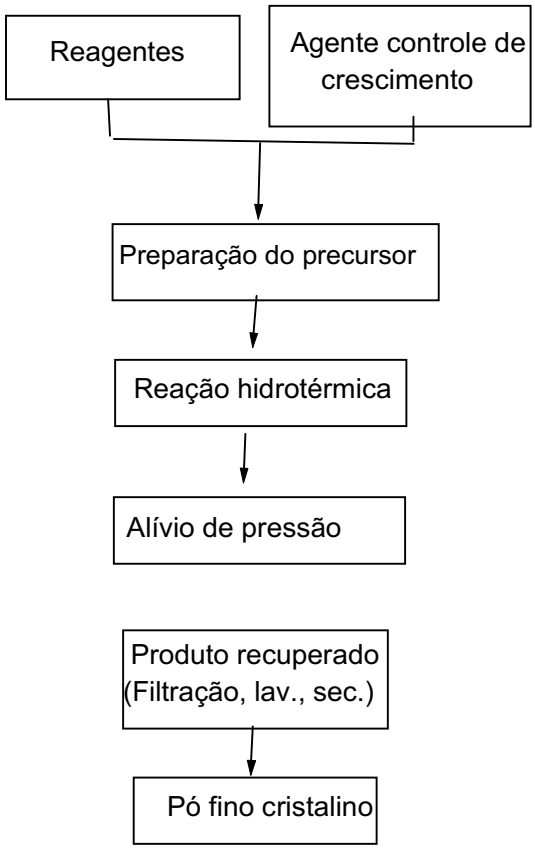

Figura 20 – Fluxograma de um Processo Hidrotérmico [82].

O mecanismo básico para formação hidrotérmica das partículas de óxido cerâmico é descrito como uma dissolução/precipitação e/ou processo de transformação in-situ (figura 21). O mecanismo de dissolução/precipitação é operativo quando as partículas reagentes suspensas, normalmente óxidos, hidróxidos de componentes óxidos, podem se dissolver para uma solução, supersaturar a fase solução, e eventualmente precipitar os produtos como partículas anidras. A força motriz dentro dessa reação, é a diferença na solubilidade entre a fase óxido a se formar e precursor mais solúvel. Em muitos casos, entretanto, os sólidos suspensos não são solúveis o suficiente em solução aquosa e dessa forma mineralizadores, tais como bases, são adicionados, ou partículas cerâmicas são formadas via outro mecanismo de transformação in-situ no qual a partícula suspensa passa por uma transformação de fase química ou polimórfica [86]. A síntese hidrotérmica de pós cerâmicos possui duas grandes vantagens: a eliminação ou minimização de qualquer estágio de calcinação a altas temperaturas, e o uso de material de partida relativamente barato.

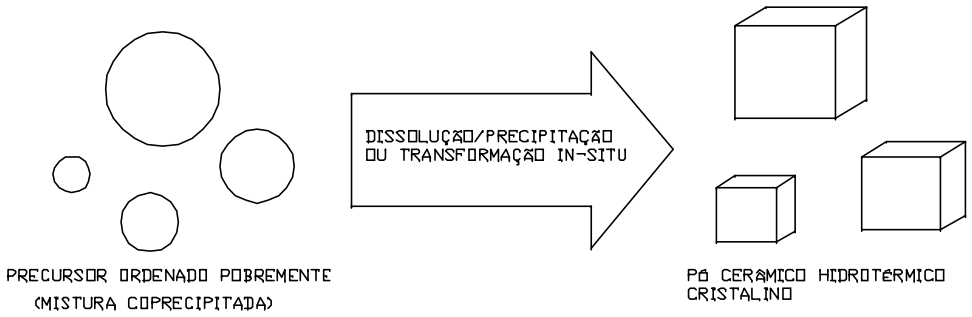

Figura 21 – Dissolução/precipitação hidrotérmica e processo de transformação [82].

2.9.2 - PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DE MATERIAIS

O processamento de materiais hidrotermicamente está tornando-se um campo popular de pesquisa, particularmente após o sucesso no desenvolvimento da tecnologia de processamento cerâmico durante a década de 1970. Adicionalmente, existe um grande interesse para melhorar a cinética das reações hidrotérmicas usando microondas [20,87], simulações de ondas acústico-elásticas, misturamento cerâmico e reações eletroquímicas. Esses processos têm feito a técnica hidrotérmica mais atrativa para ceramistas e químicos por causa da melhoria cinética. A duração do experimento é reduzida por 2 ordens de magnitude, no mínimo, o que torna a técnica mais econômica. Hoje a técnica hidrotérmica está sendo aplicada largamente por vários especialistas de diferentes ramos da ciência, incluindo químicos orgânicos, bioquímicos e alimentação-nutrição.

2.9.3 - A SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO TiO_2

Existe um crescimento no interesse de aplicações de óxidos semicondutores como suporte de catalisadores, fotocatálise, oxidação catalítica e eletrocatálise, para conduzir transformações de orgânicos e inorgânicos. Especialmente, o TiO_2 é o mais importante material desta categoria que está sendo estudada devido às suas propriedades singulares tais como máximo espalhamento da luz, não toxidade e inércia química. Isso tem sido explorado extensivamente nos estudos de fotocatálise heterogênea e tem sido aceito como um dos melhores fotocatalisadores para a degradação de contaminantes ambientais. O processo envolve absorção de um fóton pelo TiO_2, levando à transferência de um eletrón da banda de valência para a banda de condução e desta forma produzindo um "buraco" de elétron. O elétron na banda de condução é então removido pela reação com oxigênio do sistema externo. O buraco na banda de valência pode reagir com o OH^- ou espécies H_2O que são adsorvidas na superfície do TiO_2 para dar um radical hidroxila. Este radical hidroxila inicia a oxidação fotocatalítica, uma tecnologia de controle da poluição ou desintoxicação tecnológica [16] que destroi contaminantes químicos orgânicos em água, ar e solo.

A atividade fotocatalítica do TiO_2, depende da sua estrutura cristalina (anatásio ou rutilo), área de superfície, distribuição de tamanho, porosidade, presença de dopantes, densidade do grupo hidroxila superficial, etc.. Esses fatores influenciam diretamente a produção do par elétron-buraco, a adsorção superficial, processo de dessorção e o processo redox.

Existem vários caminhos para a preparação de partículas de TiO_2 [88-89]. O método hidrotérmico tem muitas vantagens, como a produção de um produto cristalino altamente homogêneo que pode ser obtido diretamente em temperaturas de reação relativamente baixas (<200 ^oC). A sua mais importante característica é favorecer uma diminuição na aglomeração entre partículas, proporcionar estreita distribuição de tamanho de partículas, homogeneidade de fase e morfologia de partícula controlada. Ele também oferece composição uniforme, pureza do produto, partícula monodispersa e controle sobre a forma e tamanho de partículas. A técnica hidrotérmica é considerada uma das melhores técnicas para preparar partículas de TiO_2 de tamanho e forma desejados com homogeneidade composicional e alto grau de cristalinidade, principalmente para obtenção de materiais usados na degradação de compostos orgânicos.

2.10 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE PARA SISTEMA HIDROTÉRMICO

A síntese hidrotérmica envolve reações de natureza principalmente iônica, entre as fases heterogêneas. As interações entre as fases sólida e fluída determinam as características físicas do pó. Portanto, as propriedade dos pós podem ser controladas pela utilização de variáveis de processo químico, tais como temperatura, pressão, concentração de reagentes, pH etc. Isso requer o conhecimento dos diagramas de estabilidade para o sistema hidrotérmico. Os diagramas de estabilidade mostram as regiões de concentração de reagentes e pH para os quais várias espécies predominam no sistema. Sendo assim, os diagramas de estabilidade indicam as condições de síntese ótimas para a qual o produto desejado é termodinamicamente estável.

2.11 - SÍNTESE COM ULTRA-SOM (SONOQUÍMICA)

2.11.1 - Introdução à Ciência Ultra-Sônica

As ondas ultra-sônicas são vibrações mecânicas com freqüências acima de 18kHz, inaudíveis ao ouvido humano. Estas ondas se propagam em meio material elástico. As ondas ultra-sônicas apresentam uma ampla gama de aplicações na medicina, biologia, e engenharia. Na biologia as ondas ultra-sônicas são empregadas para ruptura da parede celular e para a homogeneização. Na medicina e engenharia ondas ultra-sônicas tanto de alta quanto de baixa freqüência apresentam muitas aplicações. Para procedimentos de diagnósticos que envolvam o efeito do meio no comportamento da onda é importante o uso de altas freqüências (>1MHz). Nestes casos elas fazem uso das diferenças na capacidade de reflexão de corpos, tecidos e do efeito Doppler. Dessa forma órgãos individuais podem ser examinados e uma imagem produzida. Por outro lado, as ondas ultra-sônicas que são empregadas para solda e modelagem de peças, desbaste de sólidos (metais, cristais, entre outros) e degradação de tumores, geralmente têm alta potência e freqüência inferior a 1MHz [90]. Essas ondas ultra-sônicas são também denominadas de ultra-som de alta potência, sendo que a esta classe de ondas está associado o fenômeno da cavitação acústica.

Nos laboratórios de análise química, os geradores de ondas ultra-sônicas são usualmente empregados para a limpeza de materiais, especialmente de vidrarias e de vasilhames de amostragem, e mais recentemente, em procedimento de preparo de amostras [91,92]. Para esses fins, normalmente são empregados os banhos de ultra-som, que podem ser caracterizados como vasos metálicos, no fundo dos quais são conectados transdutores piezoelétricos que oscilam numa dada freqüência característica do cristal. Os banhos de ultra-som encontrados no mercado, também conhecidos como banhos ultra-sônicos de limpeza, têm cerâmicas piezoelétricas que vibram com freqüência menor que 100kHz, acopladas ao fundo das cubas (figura 22).

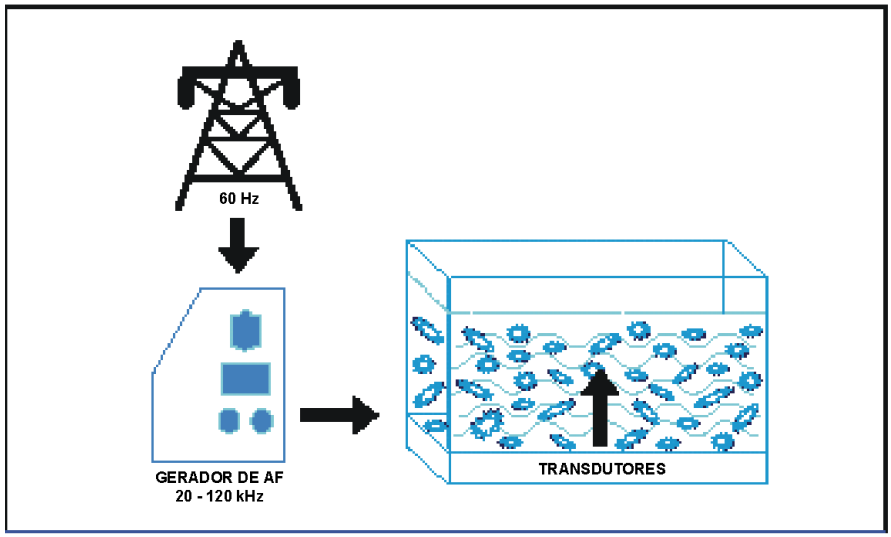

Figura 22 – Representação esquemática de um banho de ultra-som.

Para alcançar o efeito ultra-sônico nos líquidos, um gerador de alta freqüência converte a freqüência da rede na freqüência correspondente da unidade ultra-sônica. A freqüência produzida é transformada em vibrações mecânicas por meio do transdutor eletrocerâmico. Ao ser aplicada a corrente alternada nos cristais (transdutores), estes passam a ter vibração característica. Essa vibração, com freqüência na faixa de ultra-som (normalmente de 20 ou 35 kHz), é transferida para o vaso e, consequentemente, para todo o material que nele estiver contido. Deve ser ressaltado que os banhos somente devem entrar em operação se o vaso estiver preenchido com água até o limite estabelecido pelo fabricante.

No mercado são encontrados banhos com vasos de capacidades variadas, sendo que, além da capacidade do banho, a existência de temporizadores, controle de potência e de temperatura, bem como de sistema para o escoamento do líquido, são os diferenciadores desses equipamentos.

Além dos banhos, outro sistema gerador de ultra-som também é empregado para a condução de reações químicas – o processador ultra-sônico. Este equipamento é encontrado no mercado sob as designações de homogeneizador ultra-sônico ou desruptor de células. Os processadores são equipamentos constituídos de dois módulos: uma fonte geradora de corrente alternada, calibrada para geração de ondas ultra-sônicas de uma dada freqüência, e uma sonda que contém o transdutor e amplificador, normalmente construída com material resistente (titânio), que pode ser imersa em soluções ou acoplada a reatores. Da mesma forma que os banhos, diferentes fabricantes [93,94] produzem os processadores ultra-sônicos com características diversas:

freqüências (normalmente 20kHz), temporizadores, forma de aplicação (contínua ou pulsada), sondas de diâmetros variados, acoplados ou não com reatores.

Os processadores de alta intensidade de potência ultra-sônica (50 até 600W/cm^2) do tipo usado para ruptura de células biológica são os mais confiáveis e fonte efetiva para sonoquímica em escala de laboratório. O aparelho permite fácil controle sobre a temperatura ambiente e atmosfera (figura 23).

Figura 23 – Processador ultra-sônico comercial e acessórios.

Intensidade de potência acústica mais baixa pode freqüentemente ser usada em sistemas heterogêneos sólido-líquido por causa da reduzida resistência da tensão líquida na interface sólido-líquido. Para tais reações, o banho de limpeza ultra-sônico comum, geralmente é suficiente. Porém, a baixa intensidade de potência acústica disponível nestes sistemas (~ 1W/cm^2) é reduzida, limitando sua aplicação para realizações de reações químicas. Além disso, nos banhos ultra-sônicos é necessário um posicionamento preciso do becher que contém a solução a ser irradiada, uma vez que a energia do ultra-som não é disponível uniformemente a partir de equipamentos com uma fonte fixa, como é o caso dos banhos de limpeza [95,96]. Por outro lado, banhos de

limpeza ultra-sônicos são facilmente acessíveis, relativamente baratos e muito usados. Para maiores escalas de irradiação, reatores de fluxo, com alta potência ultra-sônica são comercialmente disponíveis em unidades modulares e potência tão alta quanto 20kW [97,98].

O efeito das ondas ultra-sônicas sobre as reações químicas foi primeiro revelado em 1927 por Richards and Loomis [99]. Em investigação preliminar eles perceberam que intensas ondas ultra-sônicas introduzidas nas reações químicas alteravam a resposta dos resultados químicos normais. Quando geradores confiáveis de ultra-som tornaram-se disponíveis na década de 1980, renovado interesse nas técnicas ultra-sônicas surgiu. Atualmente, o número de publicações relacionadas aos estudos de reações que mudam consideravelmente as suas taxas ou direções dentro de um campo ultra-sônico aumenta a cada ano.

Em relação à sensibilidade das vibrações acústicas, todas as reações podem ser divididas em dois grupos: algumas reações são aceleradas dentro de um campo ultra-sônico e podem também ocorrer na sua ausência, embora em taxas mais baixas, todavia outras não podem ocorrer absolutamente sem a ação das vibrações ultra-sônicas.

Como qualquer onda sônica o ultra-som é propagado via uma série de regiões de rarefação e compressão induzida dentro das partículas de um meio através da qual ela passa (figura 24). Quando a energia acústica for suficientemente alta, o ciclo de rarefação pode exceder às forças atrativas das moléculas do líquido, e bolhas de cavitação se formarão.

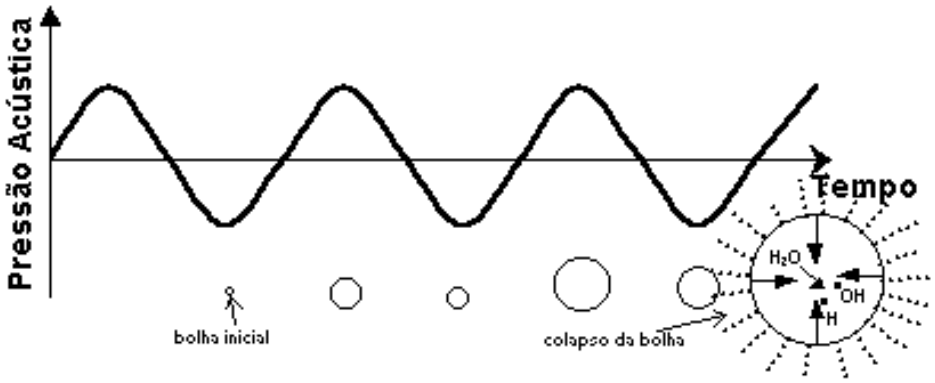

Figura 24 –Representação esquemática do crescimento da bolha e colapso cavitacional com geração de um "ponto quente" ("hot spot") e formação de radical livre pela decomposição de moléculas do solvente[101].

O aumento na taxa e seletividade da maioria das reações químicas dentro do campo ultra-sônico surge devido à ocorrência da cavitação acústica [100]. A onda acústica induz a formação e crescimento de bolha de gás/vapor no líquido na fase de rarefação da onda. Esta a bolha colapsa sob ação da próxima fase de compressão da onda. A cavitação das bolhas não aparece instantaneamente nos locais de rarefação. Um tempo extremamente pequeno, mas contudo definido é requerido [101-102]. É reportado que as bolhas crescem e colapsam em poucos microsegundos e que uma bolha cavitacional experimentaria um tempo de vida de 50μs a uma frequência de 20kHz. A duração da fase de baixa pressão, durante a qual a bolha cavitacional cresce, diminui com o aumento da freqüência ultra-sônica. Isso explica porque maiores amplitudes de vibração (potência) ultra-sônica são necessárias para gerar cavitação em altas freqüências. Em freqüências extremamente altas (15MHz), nenhuma cavitação é observada mesmo quando a intensidade de potência acústica alcança várias centenas de watts por centímetros quadrado.

Sob a influência do ultra-som, bolhas de gás suspensas em um meio líquido experimentam período de compressão e expansão, isto é, elas pulsam com uma freqüência específica.

Essa freqüência é dada pela equação:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi R_0}\sqrt{\frac{3\gamma P_0}{\rho}} \qquad (19)$$

onde R_0 é o raio da bolha, f_0 é a freqüência da onda, γ é a razão de calor específico do gás, P_0 é a pressão total e ρ é a densidade do meio. Essa equação explica porque equipamentos de ultra-som de alta intensidade, usualmente, operam em baixa freqüência: bolhas de cavitação podem crescer mais em freqüências ultra-sônicas mais baixas.

O sucesso das aplicações do ultra-som em química começa quando expõe-se um líquido à onda ultra-sônica provocando o surgimento de bolhas de cavitação. A onda ultra-sônica tensiona e contrai essas bolhas, que eventualmente implodem. Com a implosão, imenso calor e ondas de choque são produzidos que aceleram reações. Toda bolha implodindo é um micro-reator em si, acelerando reações de forma nunca vista na química tradicional. Isto é devido ao extremo calor alcançado pela implosão que cria ponto de concentração de calor ("hot spot"). Temperaturas podem alcançar 5000 ^{o}C com pressões de várias centenas de atmosferas, enquanto resfria-se a uma taxa maior que 10^{9}K/s [103-105]. Essa concentração localizada da energia da onda ultra-sônica nestes "hot spots", possibilita-nos induzir, melhorar ou acelerar reações químicas, criar radicais de alta energia, e remover contaminantes da superfície de metais. Estes benefícios fazem da sonoquímica uma ferramenta útil para a síntese de produtos químicos, farmacêuticos e produção de novos materiais com propriedades diferenciadas.

Como previamente comentado o ultra-som é uma onda mecânica que se propaga em meios materiais em fases consecutivas de rarefação e compressão. Na fase de rarefação, a pressão negativa provoca a formação de cavidades no líquido para as quais migram pequenas quantidades de gases dissolvidos no meio e vapores do solvente, levando à nucleação de bolhas. O diâmetro destas bolhas aumenta nas fases seguintes de rarefação, até que atinjam sua dimensão crítica e, durante a fase seguinte de compressão a pressão externa será maior que a pressão interna na bolha, levando à implosão da mesma. Este fenômeno só é evidenciado para ultra-som de baixa freqüência, uma vez que o período (inverso da freqüência) é suficientemente longo, permitindo a formação de microbolhas de cavitação. Esse processo corresponde ao bem conhecido fenômeno

da cavitação, o mais importante efeito do ultra-som em química e sistemas de cristalização.

Existem duas abordagens básicas para a explicação do efeito da alta energia causada pela cavitação. Um térmico e outro elétrico. Na abordagem térmica esses efeitos estão associados com a alta temperatura dentro de uma bolha cavitacional em compressão adiabática junto a um aumento de taxa contínuo (teoria “hot spot”), enquanto na abordagem elétrica (teoria elétrica) estes fenômenos estão relacionados com uma descarga dentro da bolha resultante da acumulação de cargas elétricas sobre suas paredes [100,104].

A cavitação acústica em fases líquidas contínuas pode ser analisada matematicamente usando o modelo da bolha dinâmica. Uma revisão detalhada com os aspectos dos mecanismos que ocorrem na cavitação pode ser encontrada em duas referências [90,106]. Na fase de expansão da pressão da onda, isto é, da rarefação, um vazio (ou bolha) é criado pela tensão local no fluido, ou é expandido devido à diminuição na pressão. Durante a compressão, o aumento na pressão contrai a bolha para um menor tamanho, ou a elimina pela implosão. Geralmente esses processos não são lineares, dentro do que as mudanças no raio da bolha não são proporcionais à variação na pressão acústica. As microbolhas criadas com as ondas ultra-sônicas de alta intensidade em um meio líquido crescem até um tamanho máximo proporcional à freqüência ultra-sônica aplicada e então implodem, liberando a sua energia. Como referido anteriormente, maiores freqüências significam menores comprimentos de onda e menor o tamanho da bolha. Portanto, a freqüência influencia no diâmetro da bolha que surge na cavitação. Baixa freqüência resulta em grande diâmetro de bolha de cavitação e alta freqüência resulta em pequeno diâmetro de bolha de cavitação. A energia liberada pela bolha que colapsa segue a mesma tendência. Todavia, o número de bolhas por unidade de volume é alto com sistemas de freqüências mais altas e baixo com sistemas de freqüências mais baixas como representado na figura 25.

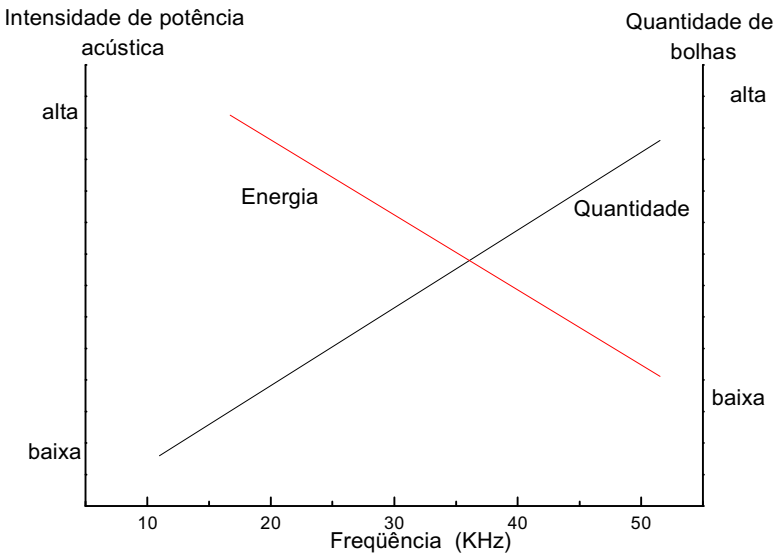

Figura 25 – Impacto da freqüência sobre a quantidade de bolhas e intensidade de potência acústica [107].

O ultra-som de alta intensidade pode gerar bolhas num simples ciclo. O tamanho estimado da bolha colapsante varia de dezenas até poucas centenas de micrômetros. O tamanho da bolha em 20kHz é aproximativamente de 170 micrômetros de diâmetro (figura 26). Em geral, em baixa freqüência (20-30kHz) menor número de bolhas de cavitação com maior tamanho e mais energia é gerado. Em freqüências maiores, é formada maior densidade de bolhas de cavitação, porém com capacidade de gerar energia mais baixa. No que tange às aplicações de limpeza, baixa freqüência é mais apropriada para limpeza pesada e componentes de tamanhos maiores enquanto freqüências mais altas (60-80kHz) são recomendadas para limpezas de superfícies delicadas.

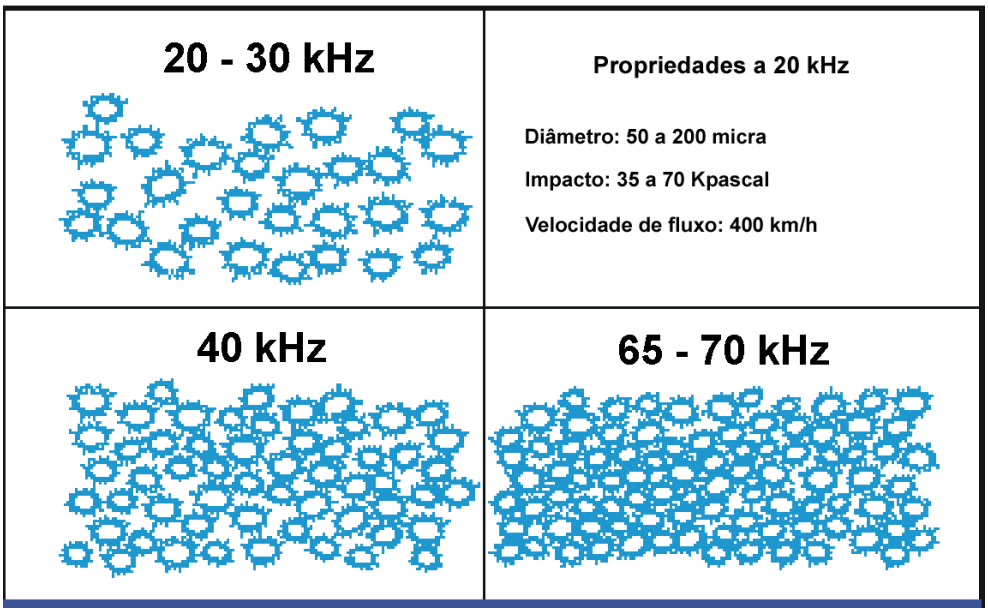

Figura 26 – Freqüência ultra-sônica e quantidade de bolhas de cavitação com menores dimensões [108].

Em freqüências maiores do que 68kHz, estima-se que o tempo total da nucleação até a implosão é um terço daquele a 25kHz [108]. Além da região dentro da bolha, existe uma segunda região importante (de grande relevância) que é a região interfacial que cincunda a bolha colapsante; calcula-se que a sua largura é de 200 nanômetros e a temperatura alcançada após o colapso é de 1900 ^{o}K [105,108]. Reações sonoquímicas de compostos não voláteis (tais como sais) ocorreriam nesta região.

O fenômeno da cavitação também serve como núcleo para formação e crescimento de novos cristais. A alta intensidade ultra-sônica pode ser usada no lugar de sementes (“seed”) de cristais para iniciar a nucleação num menor grau de supersaturação do que normalmente seria o caso. Sem sementes de cristais a nucleação ocorre quando o limite de metaestabilidade é excedido. Em tais níveis de supersaturação, um vasto número de núcleos se formam e crescem rapidamente. A cavitação através da sonificação contribui para iniciar a nucleação numa menor supersaturação, gerando um crescimento inicial mais lento e o número de núcleos formado menor, dando maiores e mais perfeitos cristais com aumento de pureza. A indústria farmacéutica é a que mais se beneficia dessas aplicações para obtenção de melhores cristais [109].

Baseado em um modelo hidrodinâmico simples para o colapso da bolha e supondo que a compressão adiabática acontece, a temperatura teórica máxima dentro da bolha (T_{max}) pode ser calculada usando a equação de uma implosão adiabática [110-111]:

$$T_{máx} = T_0 \left[\frac{P_m (\gamma - 1)}{P_v} \right]$$

(20)

onde T_0 é a temperatura de sonificação do banho, P_m é a pressão dentro do líquido (soma da pressão hidrostática e pressão acústica, $\gamma = c_p/c_v$ é a razão de calor específico de gás e mistura vapor e p_v é a pressão dentro da bolha no seu tamanho máximo, por simplicidade, usualmente suposto igual à pressão de vapor do líquido, apesar do conhecimento de que as moléculas de gás originalmente dissolvidas no fluido estarão presentes. A escolha de solventes não voláteis (decalin, hexadecano, isodureno, etc.) garante que somente os vapores do soluto podem ser encontrados dentro da cavidade da bolha. Desta forma a pressão da bolha é praticamente a pressão de vapor do soluto, e como ela se encontra no denominador da equação, quanto mais baixa for a pressão dentro da bolha maiores serão as temperaturas e maior será a taxa de reação. Por exemplo, se for suposto que P_m vale 2 atm, que o gás dentro da bolha consiste somente de vapor de água (p_v = 0,031atm), a temperatura ambiente da solução seja 25 ^oC, e γ para vapor de água seja 1,32, então a estimativa teórica de T_{max} será de ~5700 ^oC.
Deveria ser notado que a equação (20) só estima a T_{max}, pois ela não leva em conta o calor liberado da bolha na vizinhança do fluido ou a condutividade térmica dos gases ou a energia consumida na decomposição/gás dentro da bolha. Modelos mais elaborados de colapso das bolhas que consideram essas perdas existem, entretanto estes modelos supõem várias hipóteses e, até o momento, têm que ser verificados experimentamente.

A conclusão é que a temperatura afeta a taxa das reações sonoquímicas de dois modos. Por um lado, menores temperaturas da solução causam maior viscosidade, o que torna a formação de bolhas mais difíceis e por outro lado, o efeito dominante é que em temperaturas mais baixas, maiores taxas serão alcançada nos processos sonoquímicos. Isso porque as reações irradiadas por ondas ultra-sônicas envolvendo precursores voláteis desenvolvem-se em temperaturas mais baixas. A aparente energia de ativação negativa foi medida para reações sonoquímicas. Determinações experimentais da temperatura dentro da bolha têm sido feitas por vários grupos de pesquisa [112].

Embora exista alguma incerteza na estimativa da exata temperatura e pressão no núcleo da bolha, pode-se afirmar que, em geral, extremas temperaturas e pressões são criadas dentro da bolha que colapsa. Moléculas do soluto e solventes presentes dentro da bolha são decompostas sob estas condições extremas e geram vários radicais altamente reativos. Por exemplo, se o meio sonificado, representado pelo símbolo))), for a água, os radicais $H^{\bullet}$ e $OH^{\bullet}$ serão gerados [113] como representado pela reação 21:

$$H_2O \;))) \; H^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad (21)$$

A existência desses radicais tem sido demonstrada por experimentos de aprisionamento de spin [114] e de análises de produto [115] que revelam a formação de H_2 e H_2O_2, presumivelmente formado pelas reações.

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad (22)$$

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad (23)$$

A presença destes radicais altamente reativos, que podem se integrar à solução, produzem outras reações com solutos presentes na solução, formando assim um "exército" de reações sonoquímicas, dependendo dos solutos presentes.

2.11.2 - Modificação Sonoquímica em Materiais Inorgânicos

O uso do ultra-som para acelerar reações químicas nos sistemas heterogêneos sólido-líquido está bastante difundido. Vários fenômenos físicos são responsáveis pelo melhor rendimento nas reações sonoquímicas, entre eles podemos citar a) "acoustic streaming" que é uma extrema microturbulência que reduz a camada limite de difusão, acelerando o transporte de massa por convecção, b) geração de danos nas interfaces sólido-líquido pelas ondas de choque e microjatos, c) a geração de colisões de alta velocidade interpartículares dentro da suspensão e d) fragmentação de sólidos friáveis para aumentar a área de superfície. Na presente tese será focalizado os três últimos fenômenos.

2.11.3 - Superfície Cavitacional

A cavitação (formação de microbolhas) próxima às interfaces sólido-líquido é muito diferente da cavitação nos líquidos puros [7,115-116]. Existe um mecanismo físico geral responsável pelos efeitos da cavitação próximo à superfície: impacto dos microjatos e danos provocados pelas ondas de choque. Sempre que uma bolha gerada pela cavitacão é produzida próxima a um limite, a assimetria do movimento da partícula no líquido durante o colapso da bolha freqüentemente induz a uma deformação dentro da cavidade. A energia potencial da bolha expandida é convertida em energia cinética de um jato líquido que se estende através do interior da bolha e penetra na parede da bolha oposta. Como a maioria da energia disponível é transferida para o jato de aceleração, este jato pode alcançar velocidades de centenas de m/s [115,117] Por causa da assimetria induzida, o jato freqüentemente impacta a camada local e pode depositar enorme densidade de energia no lugar do impacto. Tal concentração de energia pode resultar em vários danos à camada superficial.

O segundo mecanismo da cavitação, induzindo o dano na superfície, invoca ondas de choque criadas pelo colapso da cavidade dentro do líquido [7,109,114-115]. Acredita-se que a magnitude das ondas de choque seja tão alta quanto 10^4bar. O impacto de microjatos e ondas de choque sobre a superfície cria a erosão localizada responsável pela limpeza ultra-sônica e muito dos efeitos sonoquímicos sobre as reações heterogêneas.

2.11.4 - Colisões Interpartículas

Nas suspensões sólido-líquido, a cavitação ainda ocorre, porém, o colapso das bolhas lançará ondas de choque fora do líquido. As ondas de choque geradas pela implosão são responsáveis pela transferência de massa em velocidade que pode exceder a 100m/s. Nestas circunstâncias, o efeito dispersivo é acompanhado pela colisão interpartícular que pode levar a erosão, redução do tamanho de partículas e limpeza de superfícies sólidas [98,105,114-118].

3 – METODOLOGIA

3.1 - Análise Termodinâmica

Neste trabalho foi usado o banco de dados termodinâmicos do HSC chemistry for Windows 4.1 e seu programa Eh-pH, licenciado para a COPPE/PEMM. Dessa forma diagramas Eh-pH do sistema Ti-H_2O foram obtidos a 25, 100, 200 e 300 ^oC para várias atividades molais de titânio em solução aquosa, visando estabelecer as condições empíricas adequadas (atividade, pH e temperatura) para redissolução do dióxido de titânio amorfo e a nucleação e crescimento de rutilo, com formação minimizada de anatásio. Diagramas pTi-pH do mesmo sistema nas referidas temperaturas foram a seguir construídos e plotados para as diferentes formas polimórficas do TiO_2 e então unificados no mesmo gráfico, para interpretação do correspondente domínio de estabilidade da fase rutilo e redissolução do TiO_2 amorfo. Resultados desta análise são mostrados na secção 4 deste trabalho.

3.2 - Materiais

3.2.1 – O dióxido de titânio hidratado

O dióxido de titânio hidratado que serviu como precursor para o tratamento hidrotérmico e para os ensaios de sonificação foram obtidos pela via hidrometalúrgica em que, a solução lixiviada de ilmenita foi submetida a vários estágios de extração por solvente utilizando D2EHPA como agente extratante para extrair seletivamente íons de Ti^{4+}[44]. O titânio contido no solvente orgânico foi reextraído da solução orgânica com fluoreto de amônio formando a solução de fluoreto de titanila, que foi precipitada com hidróxido de amônio à temperatura ambiente em pH entre 8 e 10, filtrado a vácuo, repolpado e lavado para retirar quaquer traço de flúor presente. A separação e purificação do titânio da ilmenita pelos processos convencionais gera produtos de pureza limitada. Os processos de extração líquido-líquido permitem a obtenção de produtos de elevada pureza e minimizam a geração de rejeitos líquidos e sólidos. Em decorrência disto, todos estes estudos são considerados pioneiros devido à procedência inovadora da matéria prima precursora.

Três tipos de amostras de dióxido de titânio hidratado foram utilizados nestes estudos: a) pó original $n^0 1$ - dióxido de titânio hidratado precipitado lentamente com hidróxido de amônio; b) pó original $n^0 2$ - dióxido de titânio hidratado obtido pela adição

rápida do agente precipitante (hidróxido de amônio); c) pó de dióxido de titânio hidratado obtido de uma solução de sulfato de titânio pela adição rápida do agente precipitante (hidróxido de amônio).

Johnson [121] afirma que a taxa de mistura de reagentes em um processo de precipitação pode afetar o tamanho de partícula através do grau de supersaturação do sistema, parâmetro do qual depende o número de núcleos formados. De acordo com Johnson precipitados finamente divididos tendem a se formar quando as soluções reagentes são misturadas rapidamente. Isto é explicitado pelo fato de que a adição rápida do agente precipitante aumenta o grau de supersaturação do sistema e conduz a formação de um grande número de núcleos cujo o crescimento subsequente é limitado mantendo as partículas pequenas.

Por outro lado, quando o reagente de precipitação for adicionado lentamente, a supersaturação do sistema é mantida baixa, sendo formados poucos núcleos. Neste caso, o processo de crescimento da partícula prevalesce sobre o processo de formação de núcleos, resultando um precipitado de partículas grandes.

Como consequência desses fatos, o pó original 1 tinha área de superfície de $45 m^2/g$ e o original 2, $74 m^2/g$.

3.3 - Métodos

3.3.1 – Autoclave Parr

Foi empregado uma autoclave da PARR INSTRUMENTS COMPANY, MODELO 4562, com componentes de zircônio (figura 27), cuja unidade completa é constituída de : reator de pressão (autoclave), manta aquecedora e sistema programável de controle de temperatura. A capacidade nominal da autoclave utilizada é de 450ml (volume útil) da qual se utilizou 200ml com a mistura solução mais dióxido de titânio amorfo. A temperatura de 180 ^{o}C foi utilizada e a pressão manométrica do vapor de água nesta condição era constantemente verificada. O precipitado foi resfriado lentamente e então filtrado e seco em estufa.

Figura 27 – Autoclave Parr com componentes de zircônio utilizada na síntese hidrotérmica.

3.3.2 - Sistema Digestor de microondas

Foi usado o sistema digestor de amostra por microondas Modelo DGT 100 Plus da Provecto Analítica. Este sistema utiliza um microcontrolador INTEL, que consiste de um microprocessador agregado com vários periféricos (contadores, temporizadores e interfaces de entrada e saída) como parte fundamental do sistema, dando simplicidade versatilidade de operação. Ele usa potência de programação na faixa de 0 a 990W em passos de 10W e controle de potência via PWM (Pulse Width Modulation). As figuras 28 e 29 mostram o sistema digestor de microondas e componentes do reator do sistema de digestão respectivamente.

Figura 28 – Sistema digestor de microondas utilizado na síntese hidrotérmica.

Figura 29 – Reator do digestor de microondas e componentes de segurança.

3.3.3 Banho ultra-sônico

As sonificações das soluções usadas nestes experimentos foram realizadas empregando-se becker de borossilicato de 250ml. O equipamento utilizado foi um banho ultra-sônico com capacidade de 8 litros da marca THORNTON – INPEC ELETRÔNICA S.A. Modelo 12D, frequência de 25kHz e potência elétrica de 900W.

O processo de sonificação consistiu da irradiação ultra-sônica (com transdutores externos ao recipiente que contém a solução) de uma suspensão de um ácido mineral inorgânico forte tal como ácido nitrico e clorídrico contendo dióxido de titânio hidratado em uma faixa de concentração de ácido que variou de 0,1M a 1M. A figura 30 mostra o banho ultra-sônico utilizado constituído do recipiente contendo os transdutores e do gerador.

Figura 30 - Banho ultra-sônico utilizado nos experimentos.

3.3.4 Difração de Raio-X

Com a finalidade de se determinar as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas, utilizou-se a técnica de difração de raios-X e o método do pó. As análises foram realizadas em um aparelho Rigaku Modelo Miniflex, com tubo de cobre, acoplado a um microcomputador NEC equipado com programa de aquisição de dados JEOL. Operou-se com radiação CuKα (40Kv, 40mA) e utilizou-se um monocromador de grafite. A faixa angular estudada foi de 5 a 70 com incrementos de 0,05^o, utilizando-se um tempo de contagem de 5s/passo. Essas análises foram feita utilizando o equipamento disponível no PEQ/COPPE.

Os ensaios de difração que revelavam picos de anatásio (101) e rutilo (110) em 2θ = 25,4^o e 27,5^o respectivamente, indicavam que a composição do dióxido de titânio era constituída de uma mistura de fases de rutilo e anatásio. A fração em peso das fases anatásio e rutilo nas amostras foram calculadas proveniente das intensidades relativas destes picos mais fortes correspondentes ao anatásio e rutilo como descrito por Spurr e Mayers [122].

Baseado na intensidade dos respectivos picos, o teor de rutilo no pó original pode ser calculado da seguinte equação:

$$X = (1 + 0{,}8\ Ia/Ir)^{-1} \quad (24)$$

Onde X é a fração em peso de rutilo no pó, enquanto Ia e Ir são as intensidades dos picos de raios-X do anatásio e rutilo respectivamente.

Já a largura do pico de reflexão da difração de raios-X pode ser usada para estimar o tamanho do cristalito na direção perpendicular ao plano cristalográfico baseado na equação de Scherer. $\frac{K\lambda}{B\cos\theta}$ (25)

onde:

λ é o comprimento de onda da radiação CuKα (1,54056 A), θ é o ângulo de difração do plano cristalino, B é largura total na metade para o pico de intensidade máxima medida em radianos, e k é o fator de forma. Uma constante assumida ser 0,94 [123]. O tamanho médio do cristalito (d_{hkl}) das amostras submetidas aos diversos tratamentos experimentais foram caracterizados por difração de raios-X, utilizando a largura a meia altura dos difratogramas das amostras, por meio da equação 25. O perfil do pico de difração foi ajustado usando-se a função Gaussiana para calcular a largura B. O resultado é o diâmetro médio d em angstron (Å). e ele está inversamente relacionado com a largura de um pico individual. Quanto mais estreito o pico maior o tamanho do cristalito. Isto é devido a periodicidade dos domínios dos cristalitos individuais, na fase, reforçando o feixe de difração de raios-X, resultando em um pico alto e estreito. Se os cristais são livres de defeitos e a periodicidade ordenada, o feixe de raios-X é difratado para o mesmo ângulo, mesmo através de múltiplas camadas da espécie. Se os cristais são dispostos randomicamente ou tem baixo grau de periodicidade, o resultado é um pico mais largo.

3.3.5 – Caracterização Textural

A fim de caracterizar a textura do dióxido de titânio, foram feitas análise da superfície específica e distribuição do volume de poros.

A medida da área específica foi feita pelo método BET, que se baseia na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido, empregando-se a equação de BET [124]. A área relativa à contribuição de microporos é determinada pelo método t-plot [125]. O volume específico de poros (com diâmetro na faixa de 20 – 500 Å) foi determinado a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelo método BJH [126-127]. É por esse método, também, que é calculado o valor do diâmetro médio dos poros. Para isso, empregou-se um equipamento Micrometirics GEMINI 2375 disponível no Instituto de Engenharia Nuclear/CNEN. Antes de serem analisados, todas as amostras passaram por secagem a 70 ^{o}C por 24 horas e pré-tratamento de desgaseificação com nitrogênio 200 ^{o}C por 3 horas.

3.3.6 - Análise de distribuição de partículas por laser (Malvern)

Medidas de distribuição de tamanho de partículas foram realizadas inicialmente em pigmentos comerciais de dióxido de titânio rutilo disponível no mercado e em alguns pós tratados com ultra-som e síntese hidrotérmica usando o analisador de partículas a laser Malvern Mastersizer disponível no PEQ/COPPE/UFRJ,

3.3.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de Varredura para análise morfológica e do tamanho de partícula do pigmento obtido foram realizadas no PEMM/COPPE/UFRJ fazendo uso de um microscópio ZEISS MODELO DMS 950, utilizando retroespalhamento de eletróns e nas últimas análises usou-se o novo microscópio eletrônico de varredura disponível do PEMM/COPPE/UFRJ JEOL JSM – 6060 LV (baixo vácuo).

4 - RESULTADOS OBTIDOS

4.1 - Análise Termodinâmica

Diagramas Eh-pH do sistema Ti-H_2O foram obtidos a 25, 100, 200 e 300 ^oC para várias atividades molais de titânio em solução aquosa, visando estabelecer as condições empíricas adequadas (atividade, pH e temperatura) para redissolução do dióxido de titânio amorfo e a nucleação e crescimento de rutilo, com minimizada formação de anatásio. Diagramas pTi-pH do mesmo sistema nas referidas temperaturas foram a seguir construídos e plotados para as diferentes formas polimórficas do TiO_2 e então unificados no mesmo gráfico, para interpretação do correspondente campo de domínio de estabilidade da fase rutilo e redissolução do TiO_2 amorfo.

As figuras 31 a 34 mostram os diagramas atividade-pH construídos para o sistema Ti-H_2O para as temperaturas acima citadas, a partir dos diagramas Eh-pH gerados com o programa HSC.

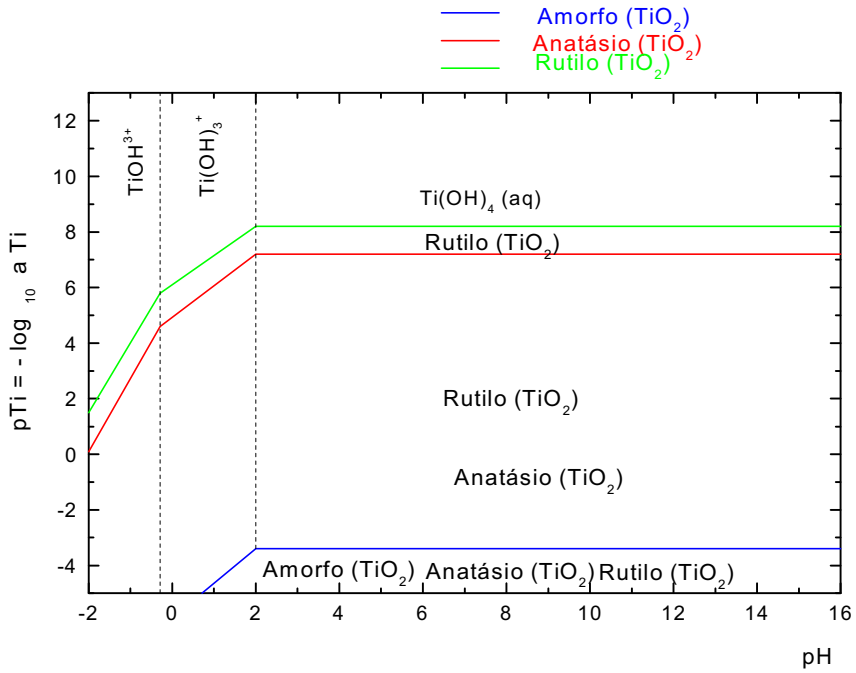

Figura 31 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 25 ^oC para Po_2 =0,21atm.

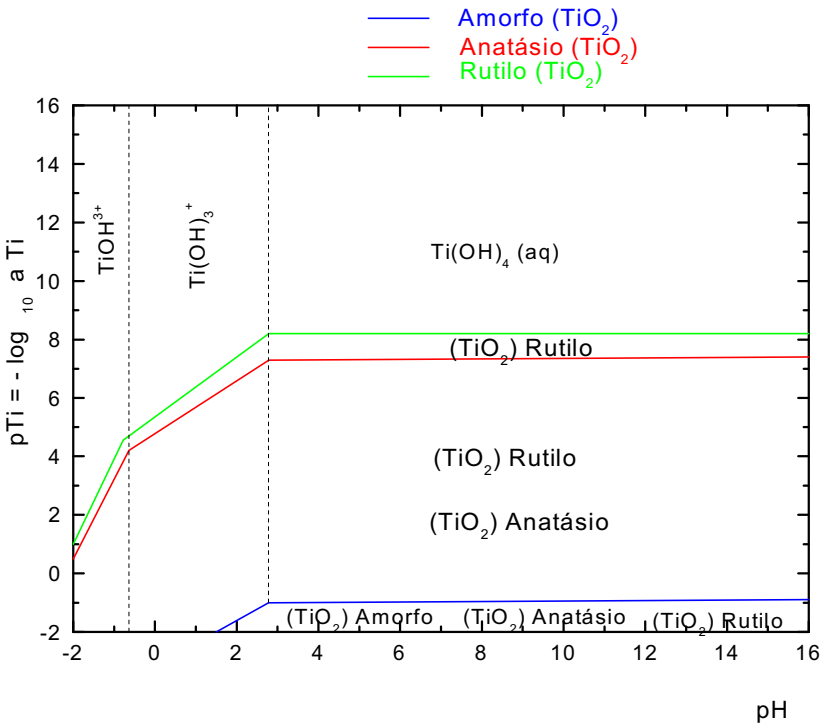

Figura 32 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 100 ^oC para Po_2 =0,21atm.

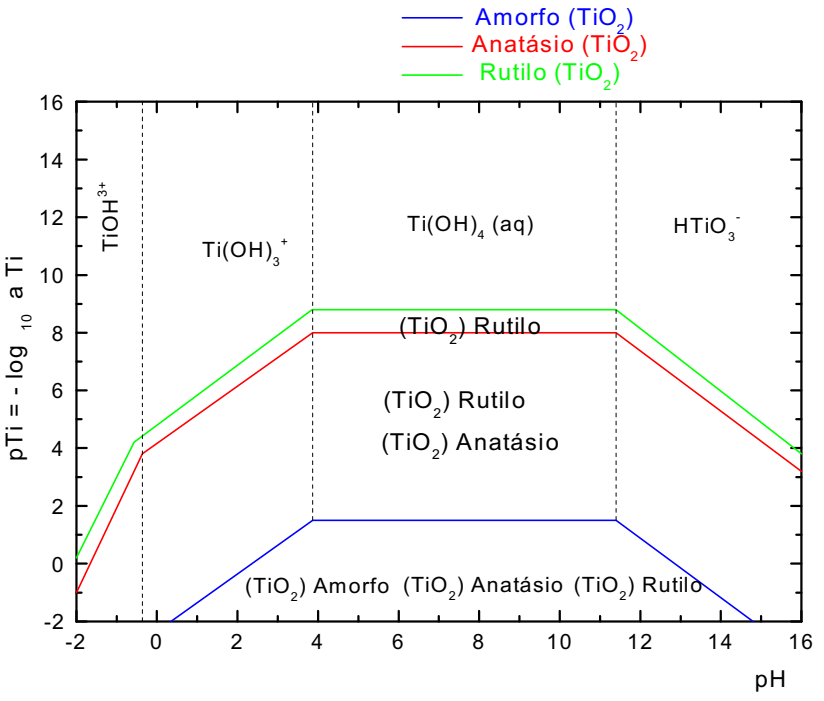

Figura 33 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 200 ^oC para Po_2 =0,303atm.

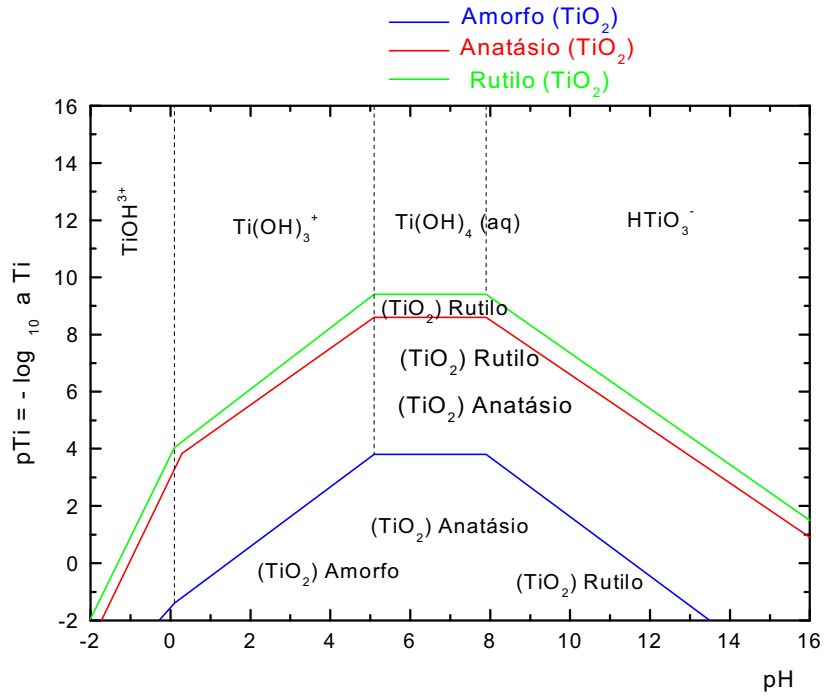

Figura 34 - Diagramas pTi-pH do sistema Ti-H_2O a 300 ^oC para $Po_2(g)$ =0,404atm.

4.2 - Análise de Tamanhos de Partículas de Pigmentos Comerciais

Pigmentos comerciais da DuPont, Millenium e Kronos foram submetidos a difração de raio-X e análise de tamanho de partícula para confirmar os padrões adotados pelos produtores. Todos os pigmentos tinham a estrutura de fase com 100% de rutilo. Os pigmentos da Kronos e da Millenium são obtidos pelo processo sulfato e o da DuPont pelo processo cloreto. Análise de tamanho de partícula da titânia tratada com ultra-som e em autoclave também foram realizadas. A tabela VI e VII mostram os resultados das análises realizadas.

Tabela VI – Características físicas de pigmentos comerciais.

Pigmento	Desinagnação	**Fase**	Diâmetro **médio (μ)**	**Teor < 1μm (%)**	**Trat. sup.**
Kronos	2063	Rutilo	0,25	99	SiO_2

DuPont	R-902	Rutilo	0,28	99	Al_2O_3
Millenium	Tiona R-KB	Rutilo	0,28	100	Al_2O_3, SiO_2, org
Obtido	980-4H	Rutilo	45	23	Nenhum

Tabela VII – Distribuição de tamanho de partículas da titânia tratada obtida no Malvern.

Pigmento	condição	**Fase**	Diâmetro **médio (μ)**	**Teor < 1μm (%)**	**Trat. sup.**
Titânia	original	amorfo	1,15	49	nenhum
Titânia	6h US	amorfo	0,73	54	nenhum
Titânia	32h US	anatásio	0,68	52	nenhum
Titânia	M-H	anatásio	0,6	38	nenhum

Os ensaios mostraram que os atuais pigmentos comerciais requerem um controle rigoroso do tamaho de partícula. Evidentemente esses pigmentos passaram pela etapa de micronização. O pigmento obtido nesta presente pesquisa de tese encontra-se no estado aglomerado, decorrente da calcinação em alta temperatura, não tendo passado pela etapa de micronização nem tratamento superficial para melhorar a dispersabilidade (tabela VI). Já a tabela VII dá informações do diâmetro médio de partícula de titânia obtida após tratamento de sonificação (US) e autoclave em digestor de microondas(M-H).

4.3 - Análise Termodiferencial do Dióxido de Titânio Hidratado.

O termo análise térmica é frequentemente usado para descrever técnicas experimentais analíticas que investigam o comportamento de uma amostra como função da temperatura. Em uma análise térmica diferencial (DTA) um porta amostra é preenchido com a amostra e outro com material inerte de referência tal como alumina alfa. A referência é uma substância inerte termicamente que exibe nenhuma mudança de fase na faixa de temperatura do experimento. Termopares que são inseridos em cada porta amostra, medem a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, assim como a temperatura do forno é controlada por um programador de temperatura. A temperatura de ambas as amostras quando o forno for aquecido aumentarão uniformemente. Se a amostra passar por uma mudança de fase, energia será absorvida

(ou emitida), e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência será detectada. A mínima diferença de temperatura que pode ser medida pelo DTA é 0,01 Kelvin.

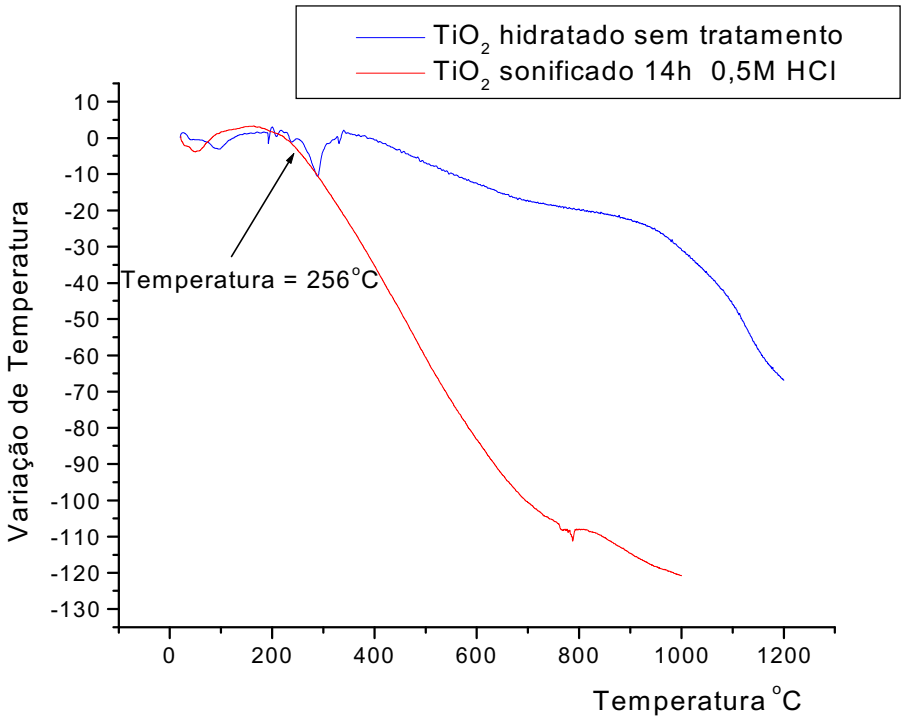

Figura 35 - Análise termodiferencial do óxido de titânio hidratado antes e após tratamento de sonificação.

O resultados da figura 35 mostram que o óxido de titânio hidratado cristaliza-se na fase anatásio a 256 °C. A titâna irradiada em campo sonoro por 14 horas em solução ácida de HCl 0,5M não apresentou indícios de transformação de fase de amorfo para anatásio nesta mesma temperatura.

A fase metaestável anatásio transforma-se exotermicamente e irreversivelmente para rutilo, porém, a transformação anatásio–rutilo não foi perceptível à DTA na titânia não tratada em decorrência da entalpia de transformação de fase ser muito baixa, no entanto, a titânia sonificada apresentou ligeira variação de temperatura próximo de 800 °C que poderia ser decorrente da formação da fase rutílica.

4-4 – Calcinação do Dióxido de Titânio Hidratado

Com o propósito de elucidar a temperatura exata de transformação de anatásio-rutilo para o óxido de titânio hidratado obtido na síntese desta Tese, diversos tratamentos de calcinação foram realizados e os difratogramas das amostra foram obtidos. Testes de calcinação foram realizados inicialmente em temperaturas de 600, 700, 800, 870, 940 e 970°C por 3 horas (figura 36) e mostraram que nenhuma transformação de anatásio para rutilo foi detectada para esse tempo de residência.

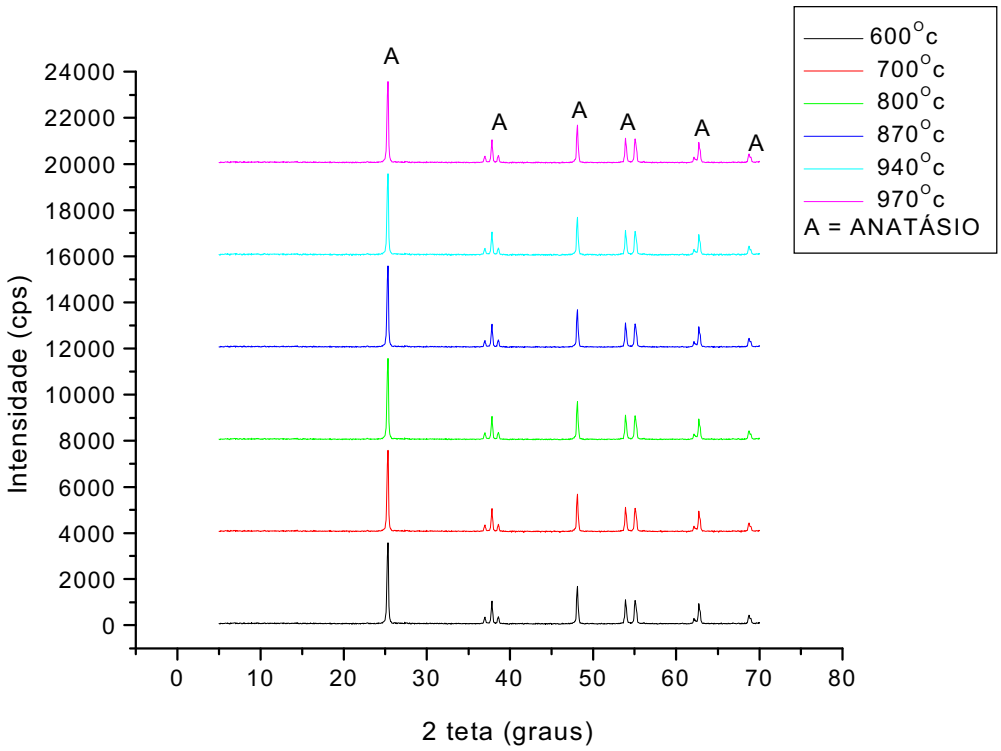

Figura 36 – Difratogramas de raios-X do TiO_2 anatásio calcinado a 600, 700, 800, 870, 940 e 970 °C.

A figura 37 mostra os difratogramas obtidos para o tratamento de calcinação a 980 ^{o}C, variando-se o tempo de residência de meia a 4 horas.

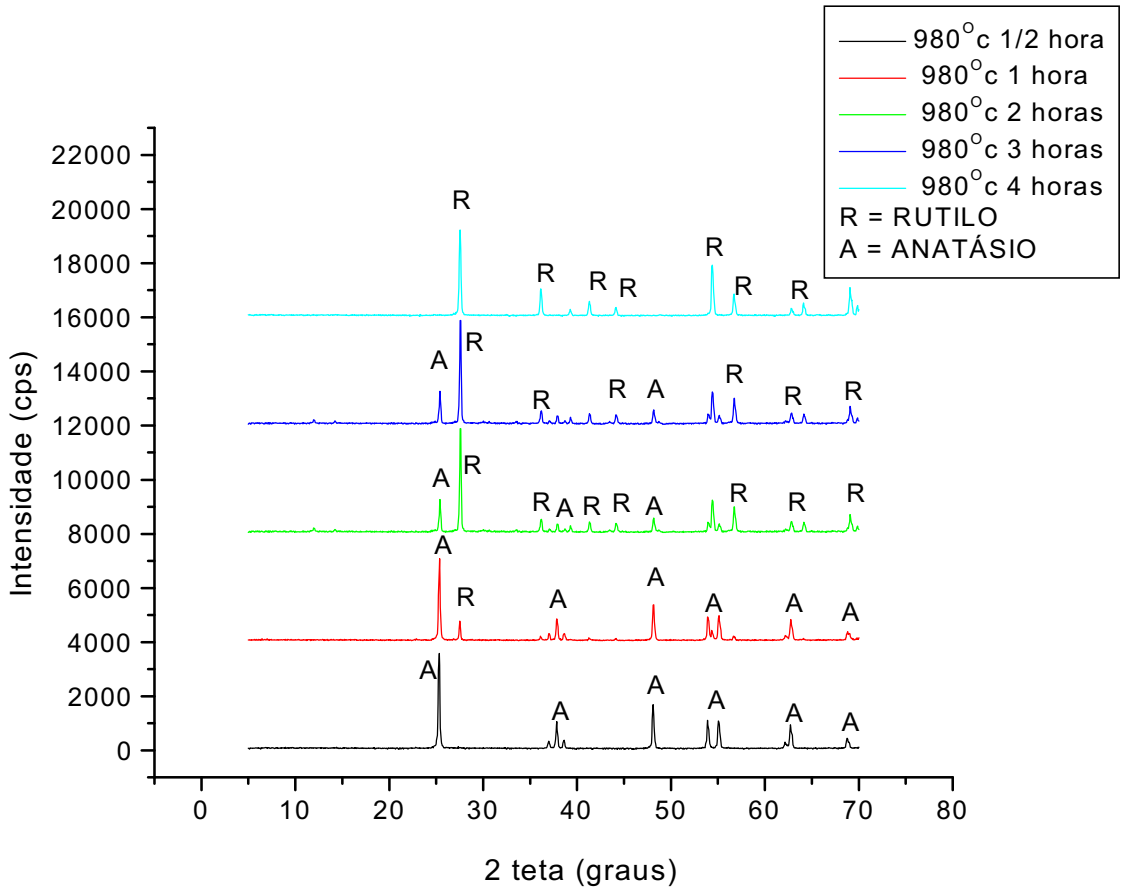

Figura 37 – Difratogramas de raios-X do TiO_2 calcinado a 980 ^{o}C por 1/2, 1, 2, 3 e 4 horas.

Alternativamente, o dióxido de titânio quando calcinado a 1020 ^{o}C se converte quase que completamente para a forma de rutilo para um tratamento de apenas meia hora. A figura 38 confirma esta condição.

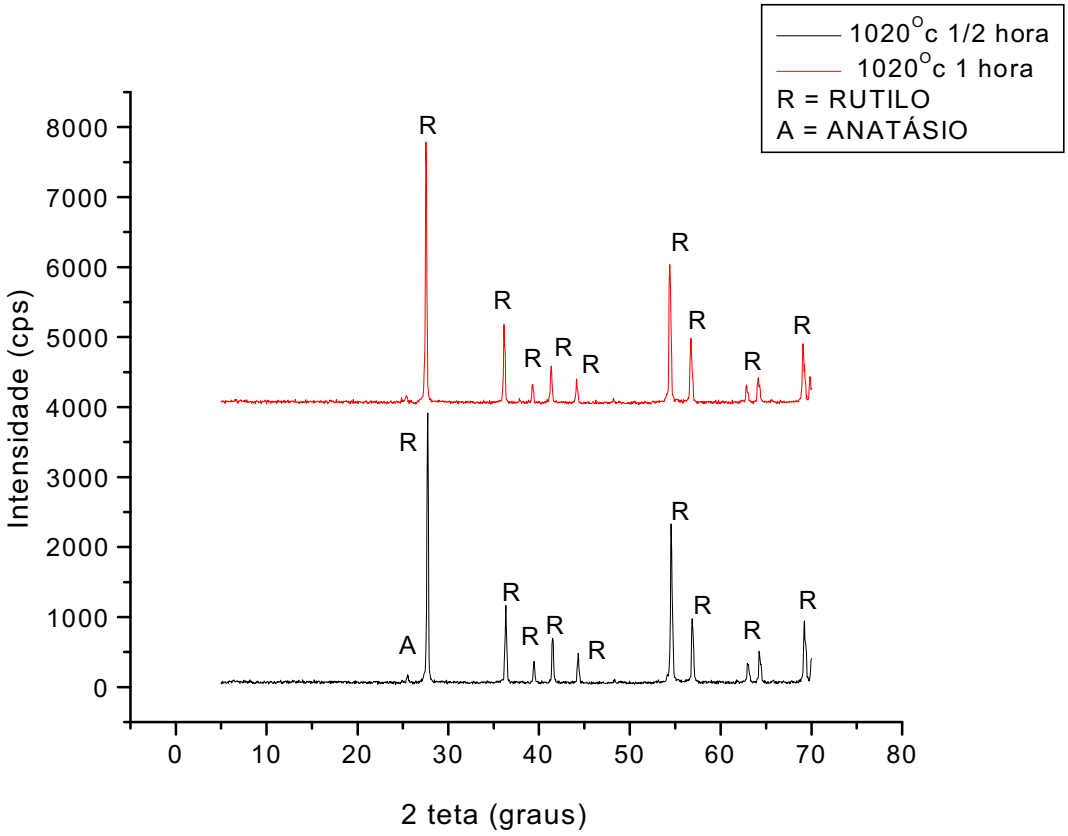

Figura 38 – Difratogramas de difração de raios-X do TiO_2 calcinado a 1020 ^{o}C 1/2 e 1 hora.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO TiO_2 CALCINADO.

A figura 39 mostra a microscopia de varredura do pó de dióxido de titânio obtido pela técnica adotada nesta Tese e calcinada a 980 ^{o}C durante 3 horas.

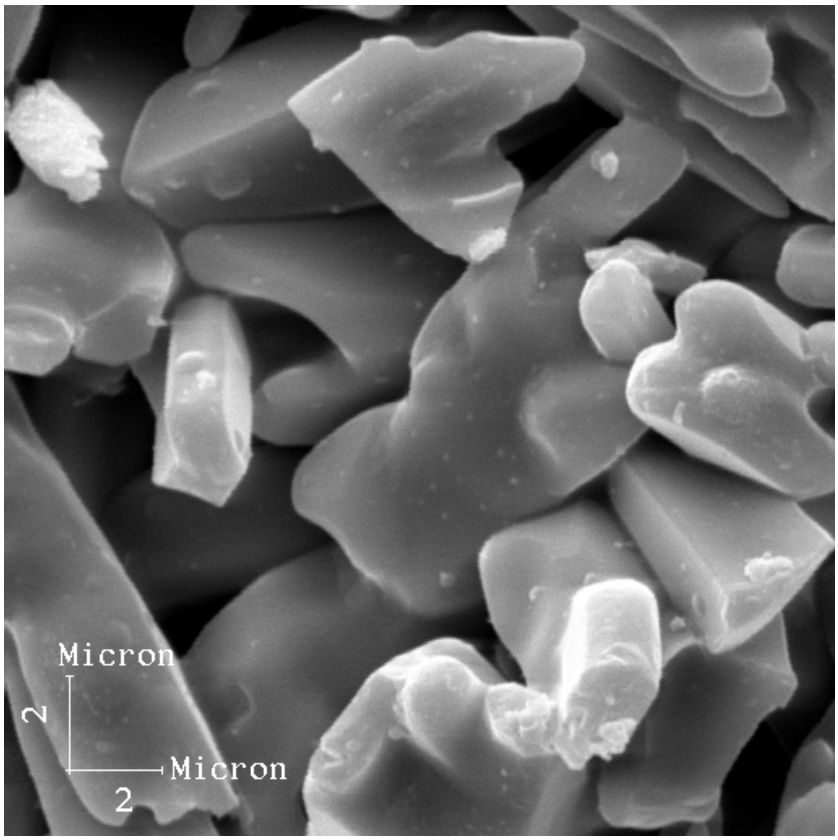

Figura 39 - Micrografia do pó calcinado a 980 ^{o}C com a estrutura cristalina do rutilo(x3000).

Os resultados mostram alguns cristais prismáticos que cresceram simultaneamente a transformação de fase.

4.6 Ensaios de Sonificação

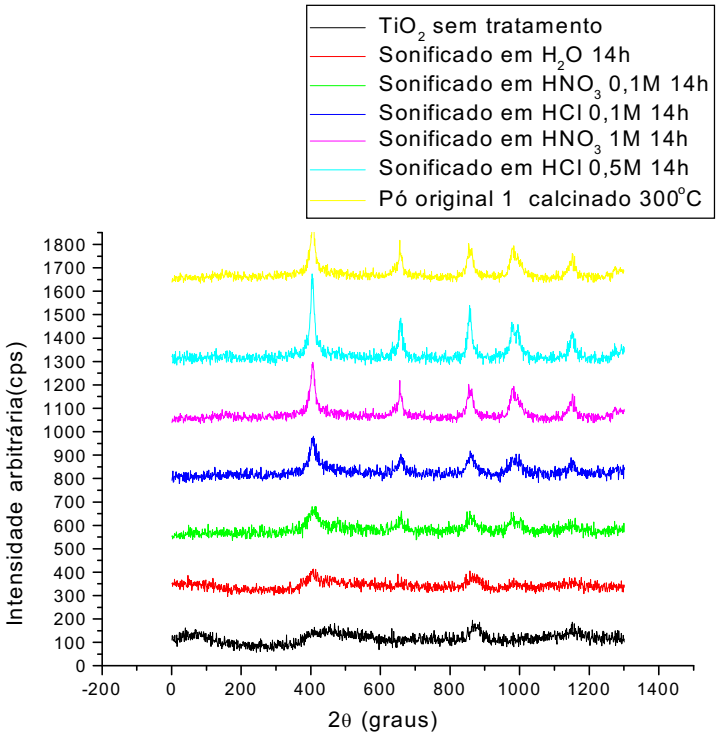

Figura 40 – Difração de Raios-X do TiO_2 hidratado após 14 horas de sonificação em diferentes condições.

A figura 40 mostra os difratogramas dos pós de dióxido de titânio hidratado sem tratamento e dos pós submetidos a tratamento de sonificação em diferentes tipos de soluções e concentração ácida. Um difratograma do pó original 1 calcinado a 300 ^{o}C foi incluído a título de comparação. Os difratogramas revelam a capacidade de cristalização do tratamento de sonificação em ambiente ácido. Para o material sem tratamento ou sonificado em água, eles se mantiveram praticamente amorfos. Para os materiais sonificados em concentrações de 0,1M de HCl ou HNO_3 houve uma leve cristalização para a fase anatásio. Já para os pós de dióxido de titânio hidratado sonificados 14 horas em soluções de 0,5 M de HCl ou 1M HNO_3 houve uma cristalização razoável da fase anatásio, equivalente a um tratamento de calcinação de 400 ^{o}C.

Esta descoberta representa uma das contribuições relevantes desta Tese ao conhecimento, uma vez que não existe informação nem na literatura científica ou na de patente de processo equivalente.

A figura 41 mostra os difratogramas do dióxido de titânio hidratado calcinado a 300 e 500 ^{o}C para o pó número 2 (com maior vaolor de superfície específica BET) e revelam que a intensidade dos picos do anatásio calcinados nessas temperaturas são praticamente equivalentes ao da cristalização com ultra-som durante 14 horas em solução ácida de HCl ou HNO_3 de 0,5 e 1 molar respectivamente.

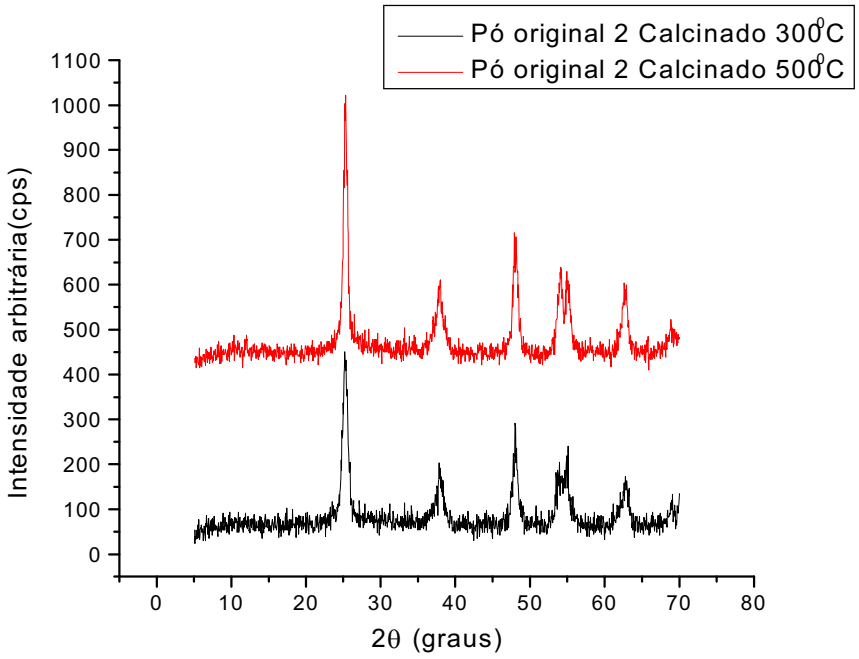

Figura 41 – Difração de Raios-X do TiO_2 hidratado após calcinação a 300 e 500 ^{o}C.

A figura 42 mostra a variação da superfície específica BET com a temperatura de calcinação para os dois pós principais utilizados nessa pesquisa, designados pó

original 1 e pó original 2. A diferença entre os dois é exatamente no valor da superfície específica BET decorrente da velocidade na adição do agente precipitante por ocasião da precipitação. O pó original número dois, que foi precipitado rapidamente possuia um maior valor de superfície específica BET.

Os resultados da figura 42 revelam uma queda acentuada da área de superfície especícia com a temperatura de calcinação. Na conversão a rutilo a área de superfície cai drasticamente atingindo valores menores que a unidade.

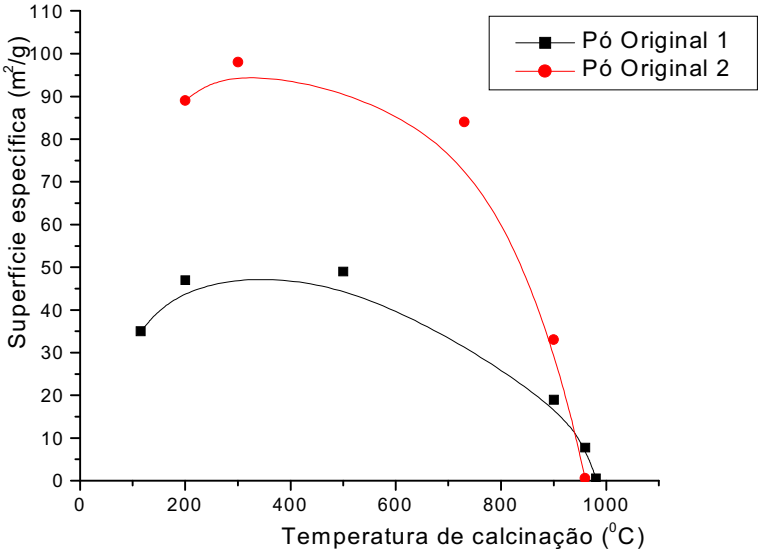

Figura 42 – Variação da superfície específica com a temperatura de calcinação para o TiO_2 hidratado sem tratamento de sonificação.

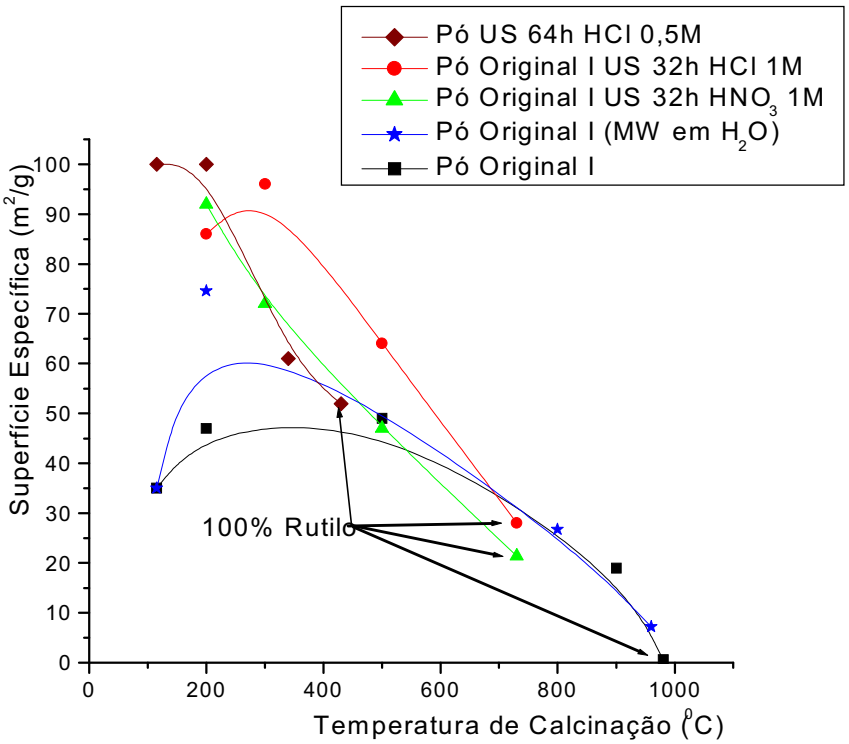

Figura 43 – Variação da superfície específica com a temperatura de calcinação para o TiO_2 hidratado com e sem tratamento de sonificação.

Analogamente, a figura 43 revela também a variação da superfície específica BET com a temperatura de calcinação incluindo alguns pós que foram tratados com ultra-som (US) e no digestor de microondas. Os gráficos mostram a mesma tendência de queda acentuada da superfície específica BET com a temperatura de calcinação, porém, diferentemente dos pós sem tratamento, ou tratado em microondas, os materiais sonificados durante 32 ou 64 horas (US 32h, US 64h) mantiveram a área de superfície específica elevada, mesmo após a completa conversão à fase rutilo.

Esta é outra contribuição relevante desta Tese de doutorado. Estes resultados revelam que a estrutura de poro foi estabilizada na fase estável rutilo, algo completamente novo, uma vez que nos processos envolvendo mudança de fase, a área de superfície cai praticamente a zero em decorrência do início de processo de sinterização com a eliminação da porosidade.

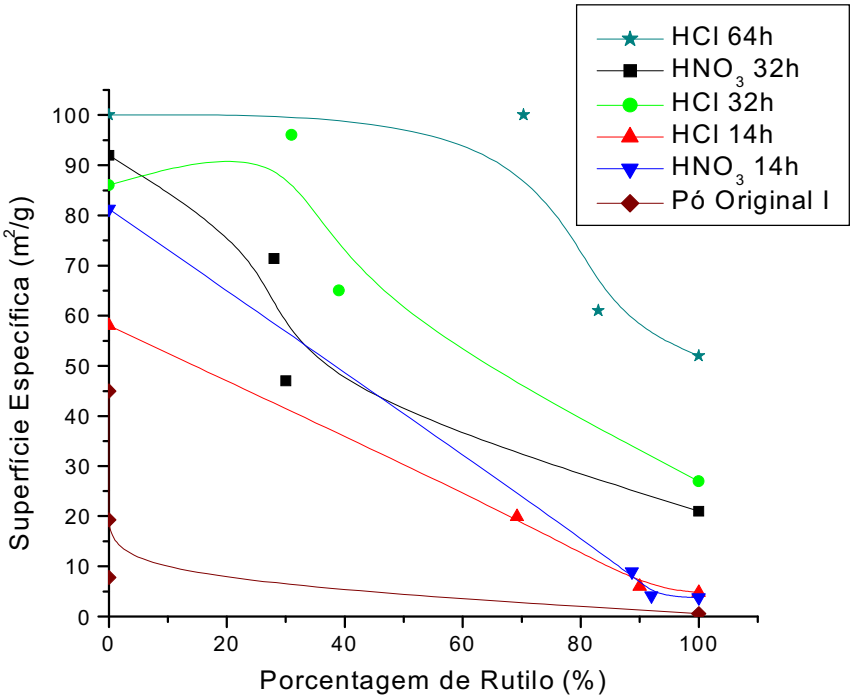

Figura 44 – Variação da superfície específica com a evolução da porcentagem de rutilo na fase cristalina para o TiO_2 hidratado com e sem tratamento de sonificação e calcinados até a completa conversão a rutilo.

A figura 44 representa uma outra forma de mostrar a drástica queda da superfície específica BET com a evolução da conversão a rutilo durante transformação de fase. **Na conversão a 100% de rutilo, os pós sonificados 32 ou 64 horas estabilizaram a estrutura porosa na fase rutilo, algo inédito nos processos de transformação de fase, uma vez que a força motriz destas transformações é a redução da superfície específica**.

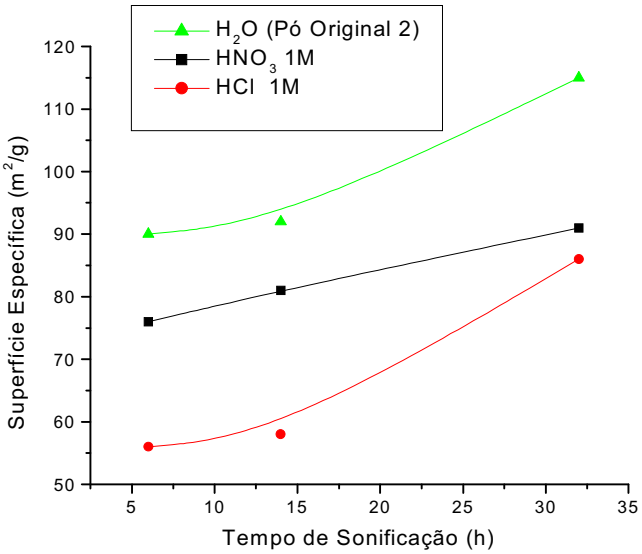

Figura 45 – Variação da superfície específica com o tempo de sonificação para o TiO_2 hidratado.

A figura 45 mostra a variação da superfície específica BET com o tempo de sonificação para os dois pós originais usados nesta pesquisa. Os gráficos revelam um relativo aumento da área com o aumento do tempo de sonificação.

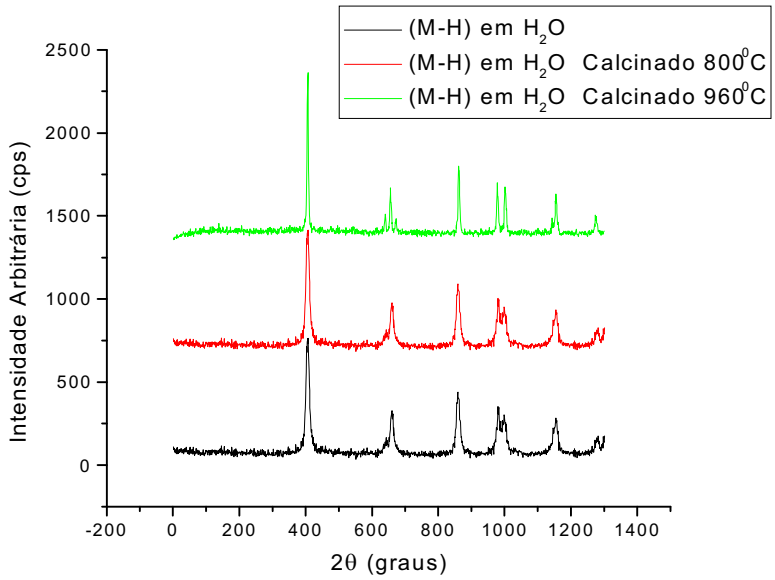

Figura 46 – Difratograma de Raios-X de amostras submetidas a síntese hidrotérmica com microondas para o TiO_2 hidratado em H_2O calcinadas em diferentes temperaturas.

A figura 46 mostra os difratogramas da amostra submetida a síntese hidrotérmica em campo de microondas usando água como solvente e submetidas a calcinação para verificar se o tratamento hidrotérmico poderia permitir a rutilização em temperatura inferiores a usualmente exigida para a transformação. **Os gráficos revelam que embora o tratamento hidrotérmico permita a obtenção de pós mais reativos, não conduz o produto da síntese hidrotérmica em campo de microondas a uma conversão a rutilo em baixas temperaturas.**

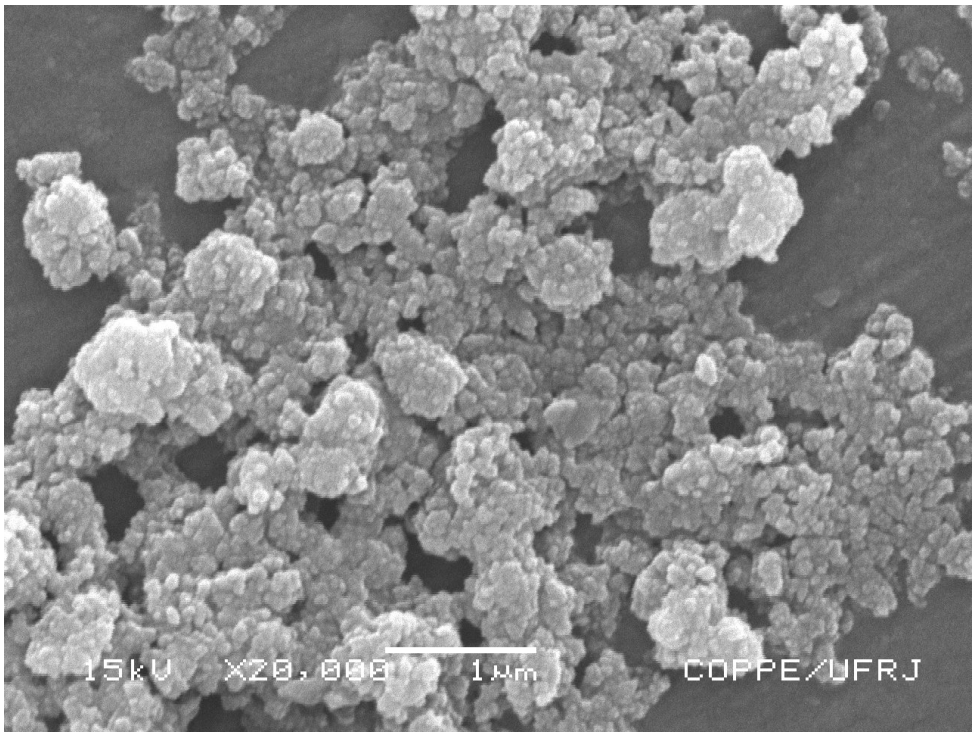

Figura 47 – Produto da síntese hidrotérmica do TiO_2 em solução aquosa.

A figura 47 mostra a microscopia eletrônica de varredura do produto da síntese hidrotérmica em microondas usando água como solvente. A titânia teve a textura alterada uma vez que sua superfície específica aumentou em relação ao material original porém, isso não refletiu na cinética de transformação de fase.

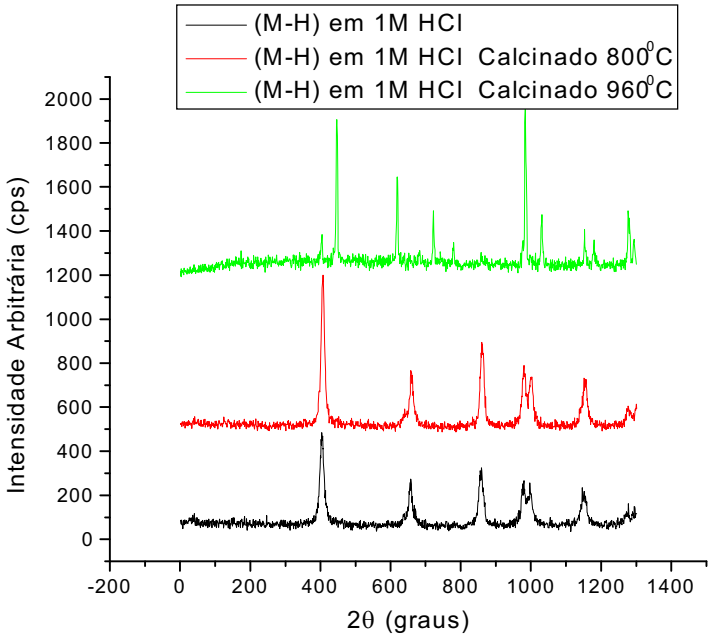

Figura 48 – Difratograma de Raios-X de amostras submetidas a síntese hidrotérmica com microondas para o TiO_2 hidratado em 1M HCl calcinadas em diferentes temperaturas.

A figura 48 mostra analogamente, o comportamento do produto da síntese hidrotérmica em campo de microondas usando como solvente uma solução ácida de HCl de 1M. **Os difratogramas revelam que os pós tornaram-se levemente mais reativos que os tratados em água, porém, não suficiente para abaixar de forma significativa a transformação anatásio-rutilo. Mesmo para o tratamento de calcinação de 960 °C não houve a completa conversão para rutilo.**

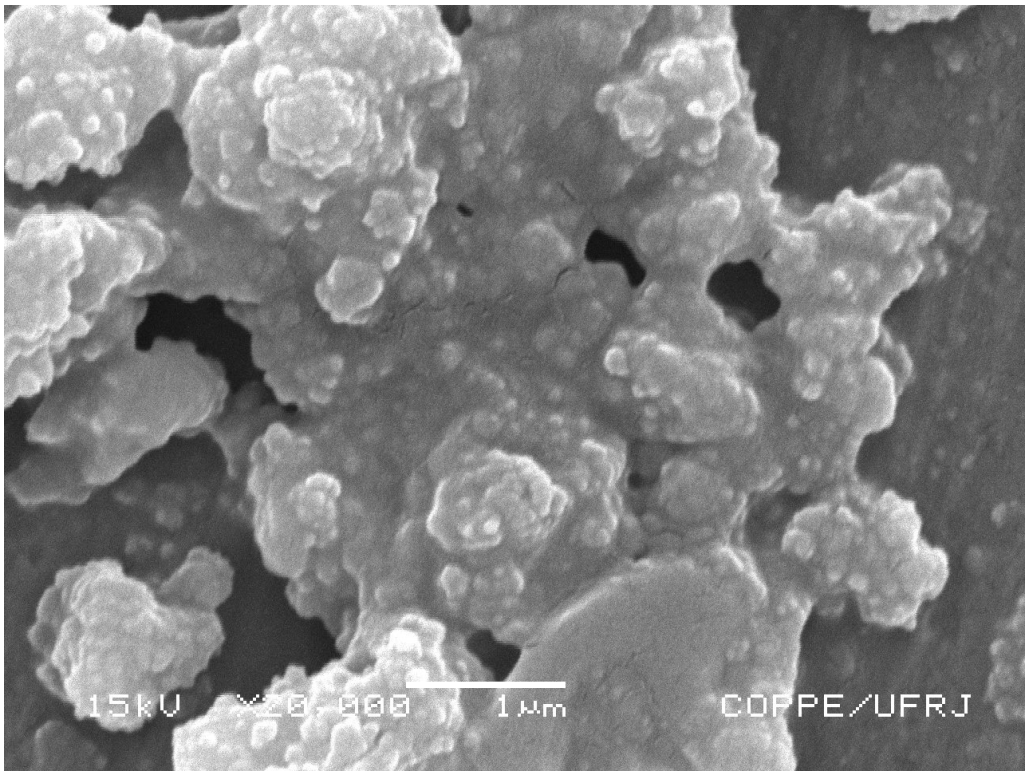

Figura 49 – Produto da síntese hidrotérmica do TiO_2 em solução de 1 molar de HCl.

A figura 49 apresenta a micrografia do anatásio obtido após síntese hidrotérmica com microondas em solução aquosa a 1 molar de ácido clorídrico. A textura do anatásio também foi alterada pelo tratamento hidrotérmico-microondas confirmado pelo aumento da superfície específica e leve aumento na reatividade e na cinética de transição anatásio-rutilo detectada na difração de raios-X.

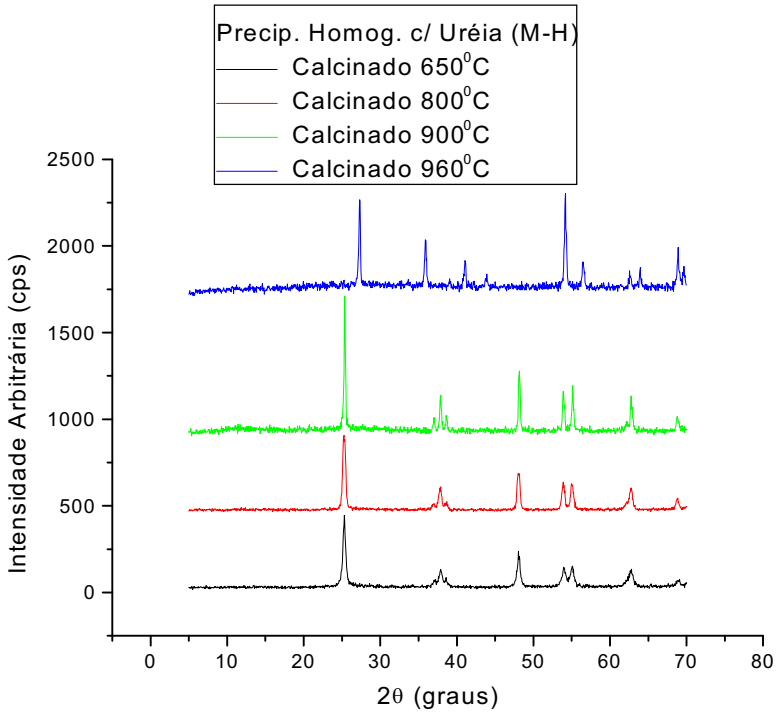

Figura 50 – Difratograma de Raios-X de amostras submetidas a síntese hidrotérmica com microondas na presença de uréia com precipitação homogênea e calcinadas em diferentes temperaturas.

A figura 50 também mostra o comportamento do produto da síntese hidrotérmica em campo de microondas usando desta vez o expediente da precipitação homogênea da solução de fluoreto de titanila com uréia para propiciar a sua hidrólise. A hidrólise da uréia em temperaturas próxima a 100 ^{o}C permite a geração de íons OH^- durante o processo de precipitação da solução.

Os resultados revelam que o produto se converte totalmente a rutilo a 960 ^{o}C, representando um pequeno aumento na cinética de transformação anatásio-rutilo, porém nada de muito significativo, uma vez que o material calcinado tanto 800 ^{o}C como 900 ^{o}C mantiveram a estrutura de anatásio.

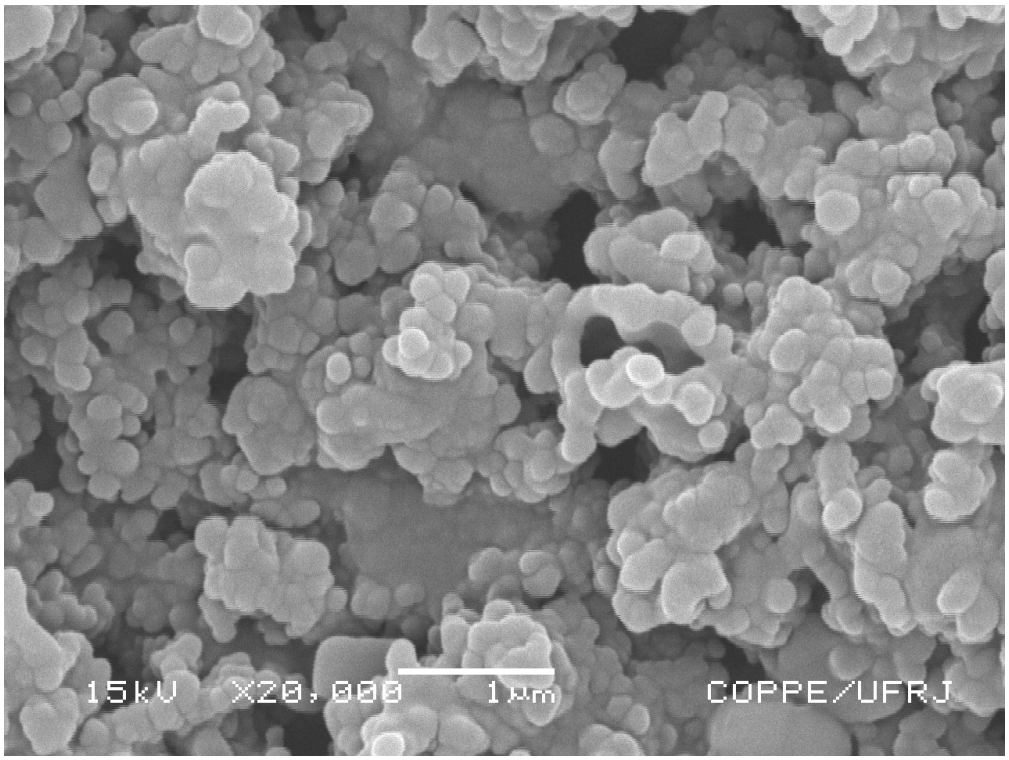

Figura 51 – Produto da síntese hidrotérmica em microondas da solução de sulfato de titanila com excesso de uréia (precipitação homogênea).

A figura 51 mostra a micrografia do produto amorfo obtido pela precipitação homogênea com uréia. Partículas esféricas podem ser observadas com pequenos aglomerados, revelando uma estrutura mais uniforme que apresentou uma cinética de transformação anatásio-rutilo ligeiramente melhor.

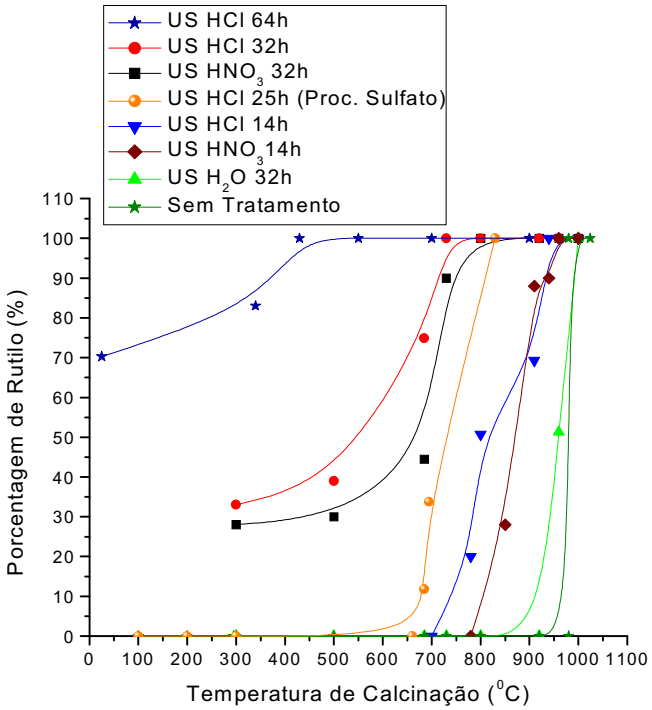

Figura 52 – Variação da percentagem de rutilo em função da temperatura de calcinação para diferentes tipos de tratamento de sonificação.

A figura 52 mostra a variação na porcentagem de rutilo com o aumento da temperatura de calcinação para diversas amostras estudadas e submetidas a diferentes tratamento com ultra-som variando-se o tempo de sonificação e concentraçao e natureza da solução. Os resultados mostram claramente o impacto do tratamento de sonificação na cinética de transformação anatásio-rutilo. Enquanto materiais que não foram tratados só alcançavam a completa conversão para rutilo próximo de 1000 ^{o}C, materiais que foram submetidos a tratamento de sonificação de 14 horas, tiveram sua taxa de transformação alterada e sua completa conversão a rutilo próximo de 900 ^{o}C. Os materiais submetidos ao tratamento de 32 horas e calcinados a 730 ^{o}C foram convertidos a 100% para a fase rutilo, já os materiais sonificados a 64 horas, foram praticamente rutilizados à temperatura ambiente e tiveram a conversão completa a rutilo após calcinação a 430 ^{o}C.

Esta representa a principal contribuição desta tese, e revela que o tratamento químico-mecânico a que as partículas foram submetidas alteraram completamente a textura e a cinética da reação alcançando resultados nunca reportados nem na literatura de patentes nem na literatura científica.

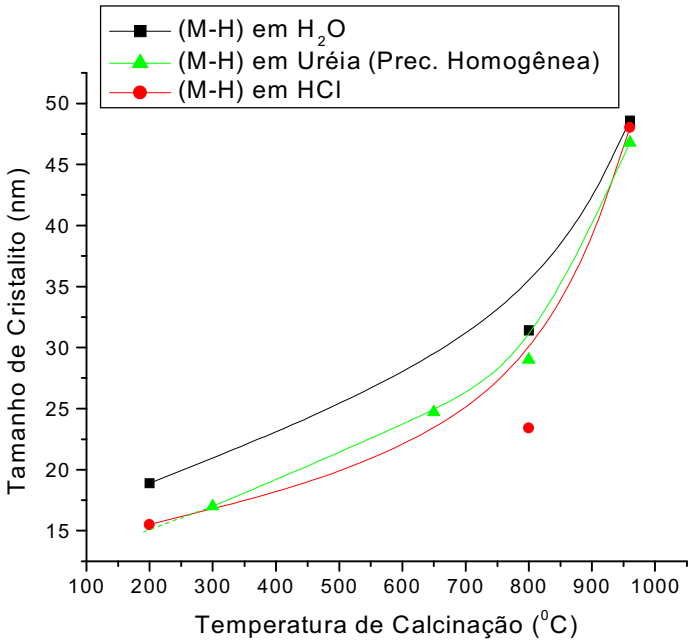

Figura 53 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para diferentes tipos de solventes usados na síntese hidrotérmica em microondas.

A figura 53 mostra a variação do crescimento do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação para as amostras submetidas a síntese hidrotérmica em campo de microondas com os diferentes tipos de solução adotado. Os resultados mostraram que a medida que aumentamos a temperatura de calcinação, o tamanho do cristalito aumenta e que o aumento no tamanho dos cristalitos é mais acentuado nas temperaturas mais próximas àquela da conversão da fase.

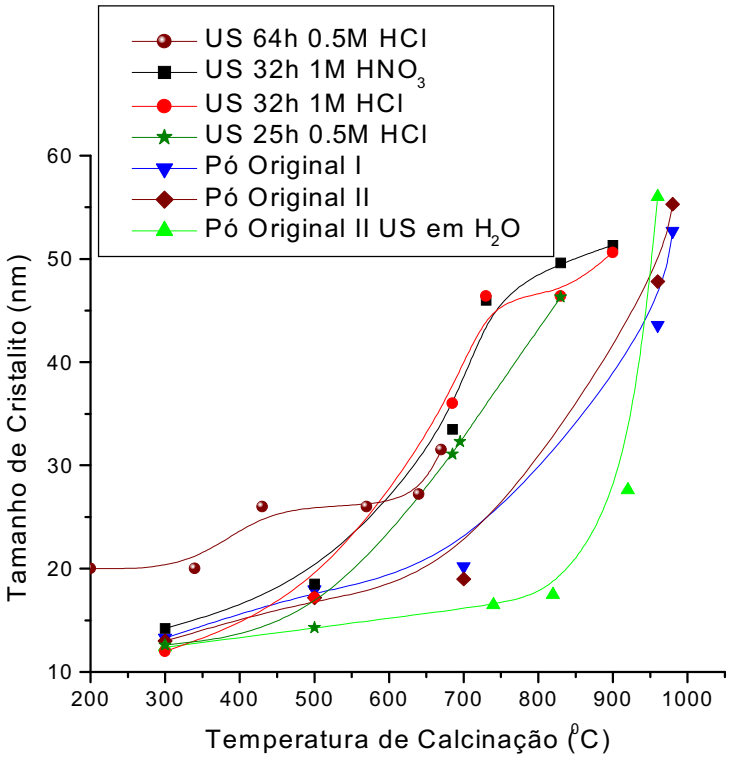

Figura 54 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para diferentes tipos de tratamento de sonificação.

A figura 54 mostra o comportamento do cristalito com a variação da temperatura de calcinação para os outros pós utilizados neste estudo, inclusive o tratados com ultra-som. Pode-se verificar que o comportamento é análogo a todos os pós ou seja, quanto maior a temperatura de calcinação, tanto maior é o crescimento da partícula primária. Da figura 54 pode-se ainda inferir que as amostras que foram sonificadas 32 horas e calcinadas a 730 ^{o}C, foram convertidas a 100% de rutilo mantendo um tamanho de cristalito de 45 nm, que é um valor 30% inferior ao tamanho de cristalito obtido das amostras calcinadas para a conversão de100% de rutilo em temperaturas mais elevadas. Quando o material foi sonificado 64 horas e convertido a 100% de rutilo a 430 ^{o}C, o tamanho de grão era 26 nm (50% menor).

4.7 - ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE NITROGÊNIO

As isotermas de sorção de nitrogênio dos pós foram determinadas para avaliar a estrutura de poros e tamanho médio de poros usando o método de Barret, Joyner e Halender (BJH) assumindo que os poros tenham a forma cilíndrica. Análises das isotermas em casos favoráveis, fornecem razoáveis informações da estrutura de poros de sólidos porosos[127]. Portanto, o primeiro estágio na interpretação de uma isoterma de fisissorção é identificar o tipo de isoterma e desta forma a natureza do processo de adsorção. Para isso é interessante entrar em contato com algumas isotermas bem conhecida.

Todos os pós analisados a exceção do calcinado a 980 ^{o}C (área superficial menor que 1m^2/g) revelaram isotermas do tipo IV (frequentemente encontradas com sólidos porosos e géis seco de óxidos (xerogéis)), com clara indicação de laço de histerese do tipo B [128], o que é uma típica indicação de rede de mesoporos. Mesoporos segundo a classificação oficialmente adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) corresponde a diâmetro de poros com largura média de 2 até 50 nm.

A figura 55 mostra as isotermas de fisissorção de nitrogênio para pós de titânia com e sem tratamento de sonificação. Os resultados revelam que todos os pós apresentaram isotermas com laço de histerese (condensação capilar), confirmando a estrutura de mesoporos das amostras ensaiadas.

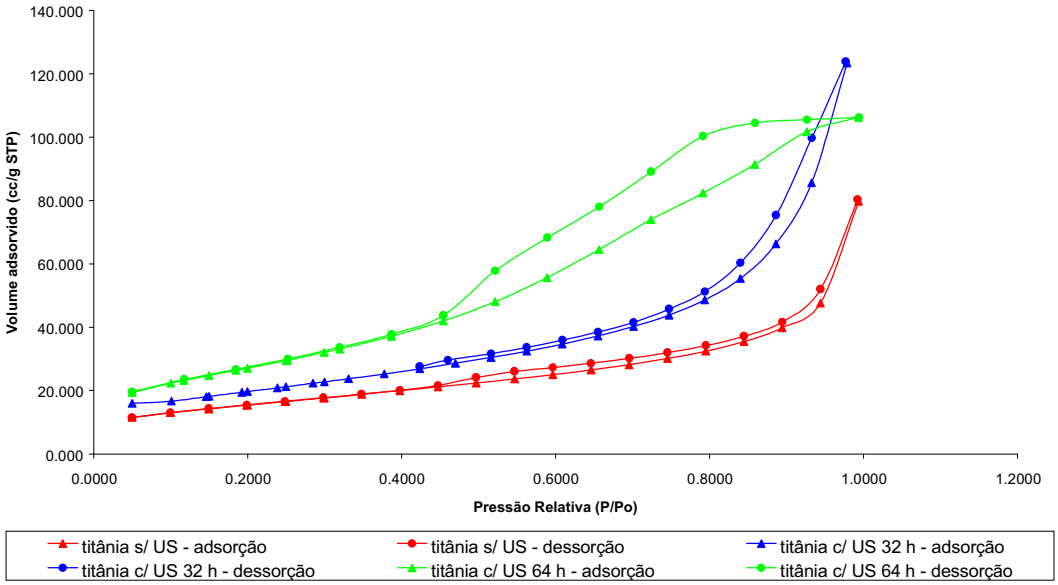

Figura 55 – Isotermas de adsorção da titânia com e sem tratamento de sonificação.

A figura 56 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio da titânia sonificada 64 horas e calcinada a 670, 640 e 430 ^{o}C e convertida totalmente a rutilo. Os resultados das isotermas dos pós de titânia na fase rutilo são extraordinários, revelando que a fase metaestável anatásio foi superada sem colapso da estrutura de mesoporos.

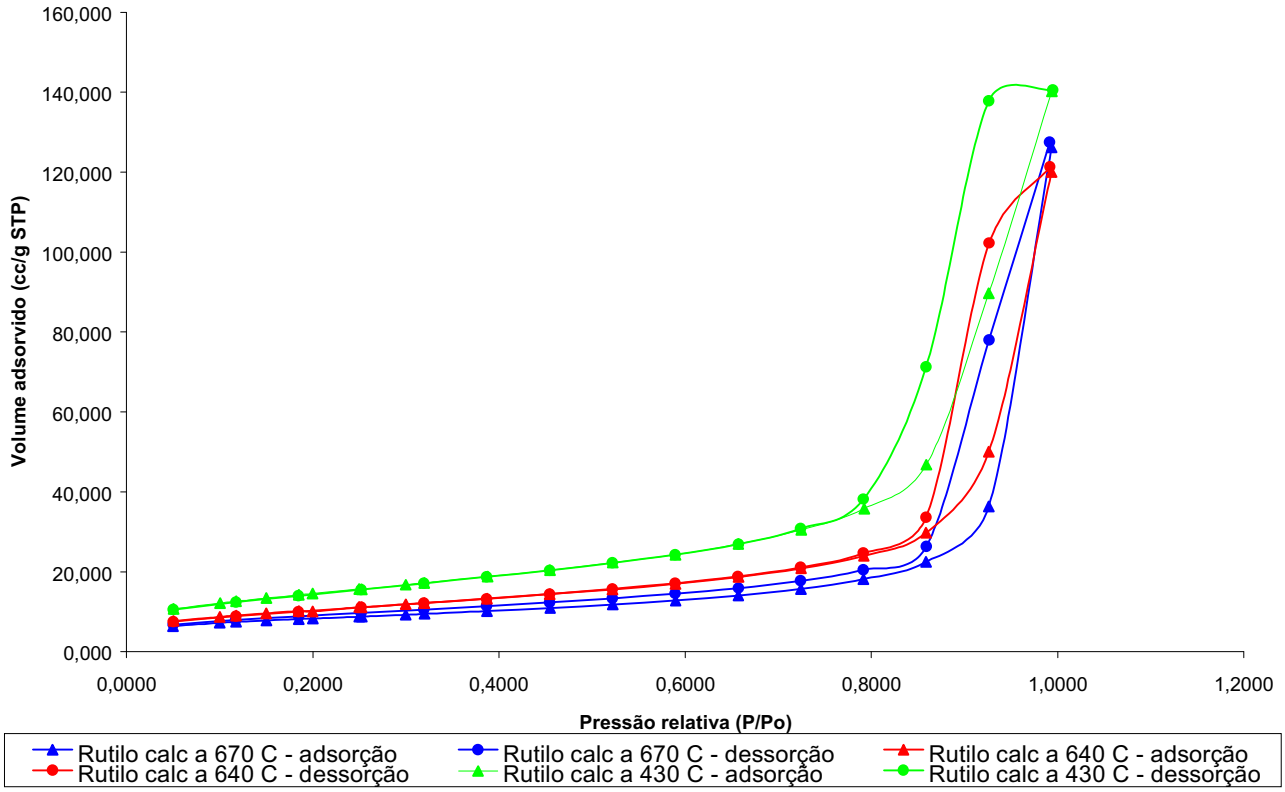

Figura 56 - Isotermas de adsorção da titânia (rutilo) sonificada 64horas e calcinadas a 670 e 640 e 430 ^{o}C.

O rutilo obtido da calcinação 980 ^{o}C não apresentou isoterma com laço de histerese na desorção, o que indica que não há volume de mesoporo presente no material.

Análise de BJH para distribuição de tamanho de poros revelaram um pico principal centrado no valor de 3,7 nm sendo este considerado o valor médio de diâmetro de poro.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO TiO_2 ANTES E APÓS A SONIFICAÇÃO.

A figura 57 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo. Aglomerados ligeiramente menores que 1 μm predominam em grupos formados por aglomerados maiores.

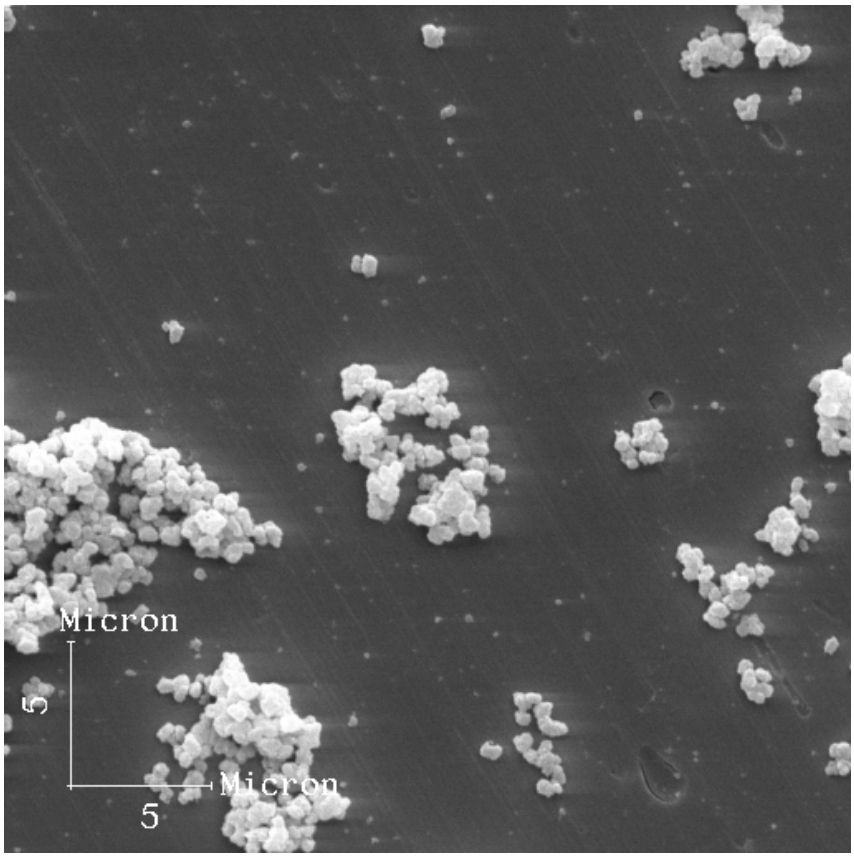

Figura 57 – Microscopia eletrônica de varredura do pó original (x3000).

A figura 58 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo calcinado a 300 ^{o}C. Mesmo uma baixa temperatura de calcinação já é suficiente para conduzir à acentuada aglomeração.

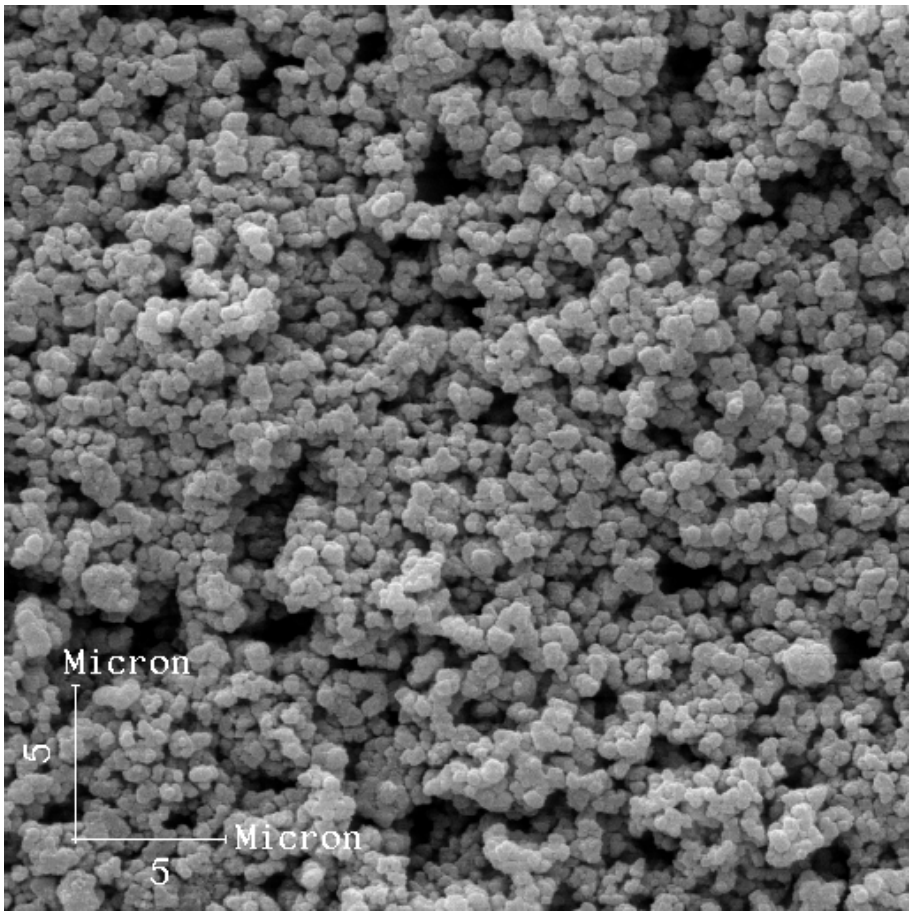

Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura do pó calcinada a 300 ^{o}C (x3000).

A figura 59 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo calcinado a 500 ^{o}C. A calcinação a esta temperatura acentua ainda mais a aglomeração dos pós e converge com as informações de que a nucleação do rutilo inicia-se na interface entre duas partículas de anatásio em contato.

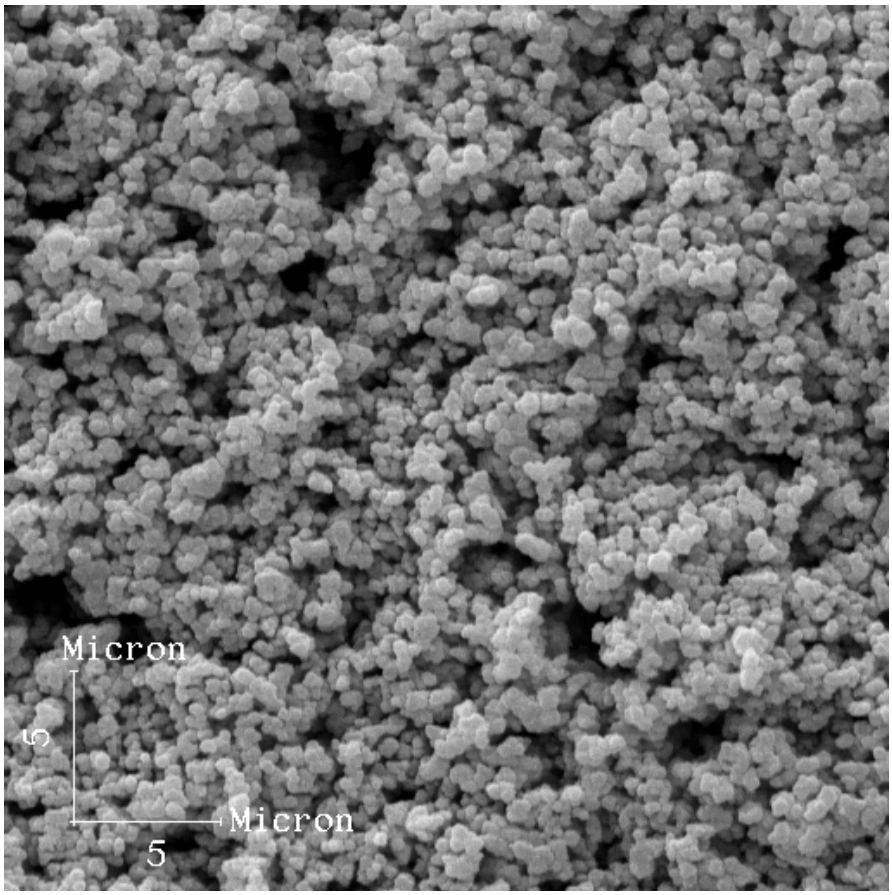

Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura do pó calcinada a 500 ^{o}C (x3000).

A Figura 60 mostra a micrografia da titânia calcinada a 960 ^{o}C. O nível de aglomeração é mais intenso mas, a estrutura ainda mantém-se na fase anatásio.

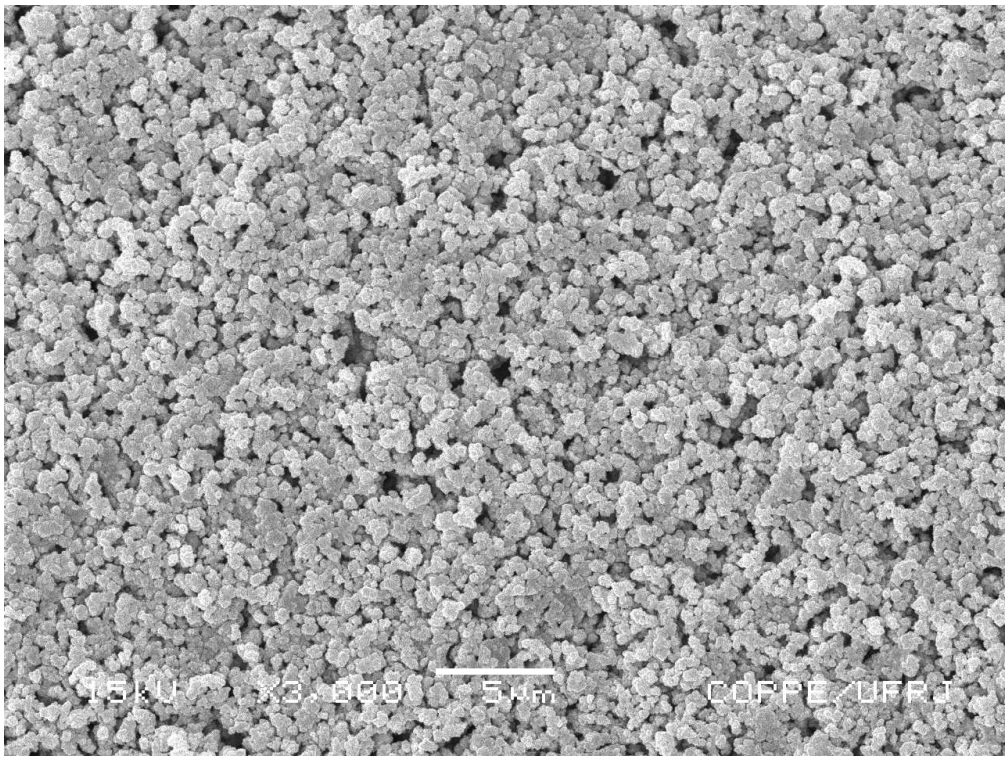

Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura da titânia calcinada a 960 ^{o}C (anatásio).

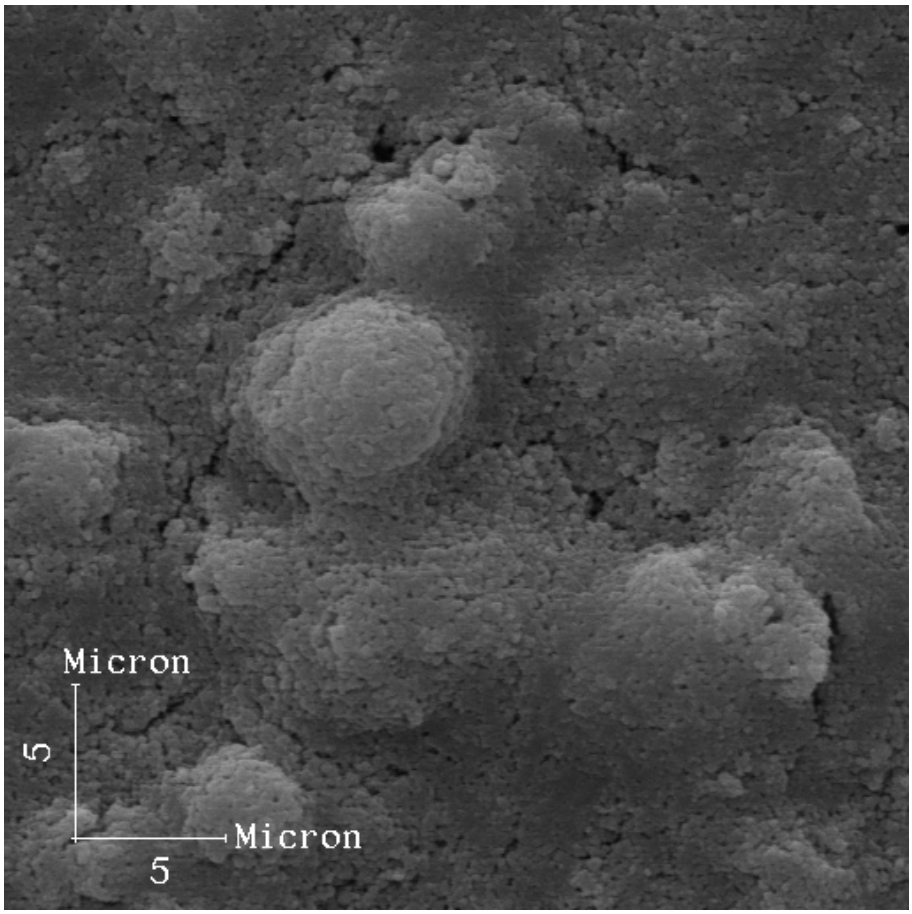

Figura 61 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HCl 1M (x3000).

A figura 61 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 32 horas em solução de ácido clorídrico de 1M. A figura revela a completa alteração na textura dos pós, formando-se uma verdadeira "esponja de TiO_2" como consequência do tratamento químico-mecânico. Esses pós foram convertidos completamente a rutilo a temperatura de 730 ^{o}C e representa uma das principais contribuições desta Tese.

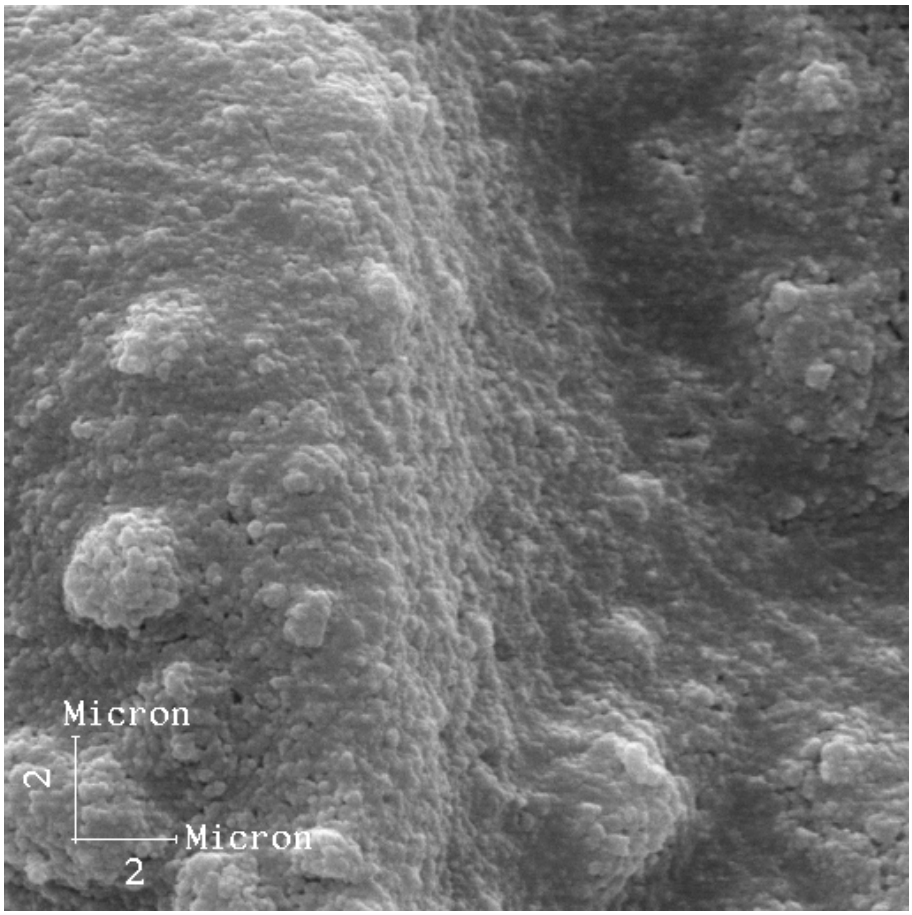

Figura 62 **-** Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HNO_3 1M (x5000).

A figura 62 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 32 horas em solução de ácido nítrico de 1M. Similarmente aos pós tratados em ácido clorídrico, os materiais revelam uma textura porosa e rica em defeitos que servem de sítios de nucleação para a formação de rutilo durante a calcinação. Em consequência disto a amostra foi também convertida a rutilo a 730 ^{o}C e representa a extensão da contribuição da Tese usando outro agente químico.

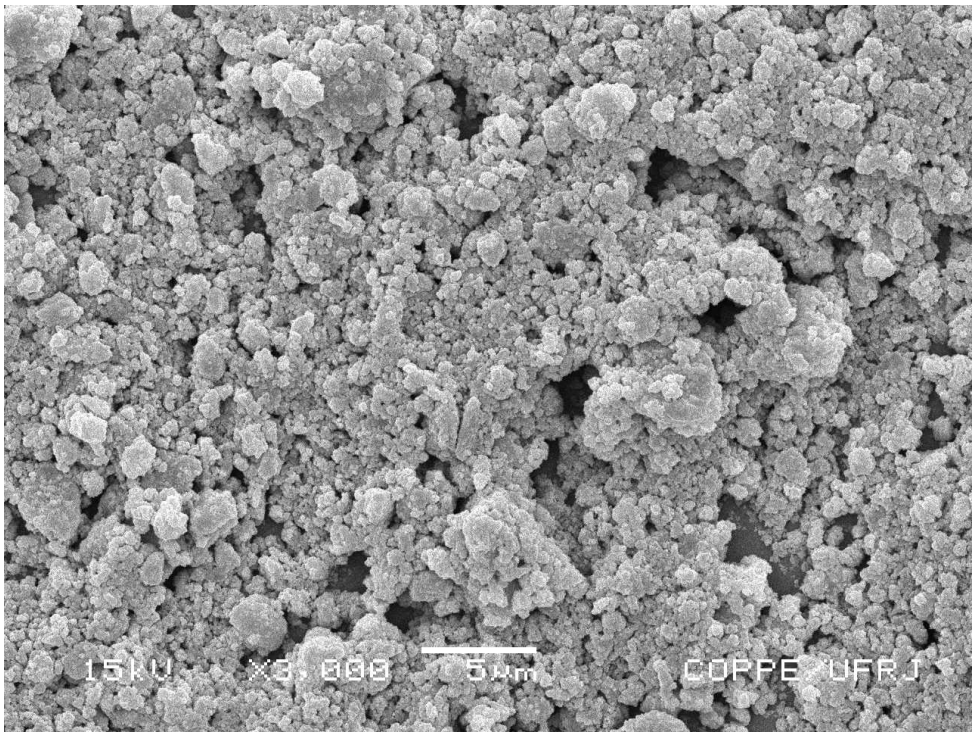

Figura 63 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 64 horas HCl 0,5M.

A figura 63 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 64 horas em solução de ácido clorídrico de 0,5M. Similarmente aos pós tratados em tempos menores, os materiais revelam uma textura porosa e rica em defeitos que servem de sítios de nucleação para a formação de rutilo durante a calcinação. Em consequência disto a amostra foi convertida completamente em rutilo a 430 ^{o}C e representa a principal contribuição desta Tese.

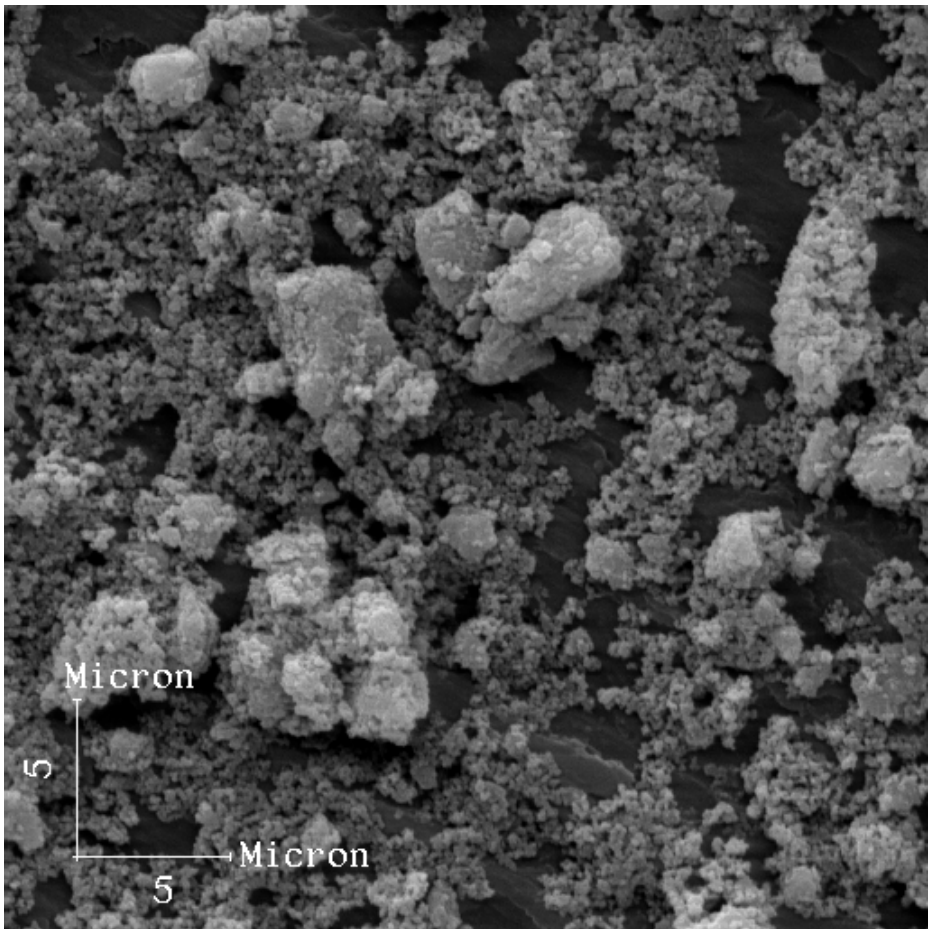

Figura 64 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HCl 1M calcinada 730 ^{o}C (x3000).

A figura 64 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 32 horas em solução de ácido clorídrico de 1M e calcinada a 730 ^{o}C. A estrutura cristalina do material é 100% rutílica, porém, a textura se mantém porosa como confirmado pelo valor da área de superfície específica de 28m^{2}/g. Esta representa outra contribuição importante da Tese.

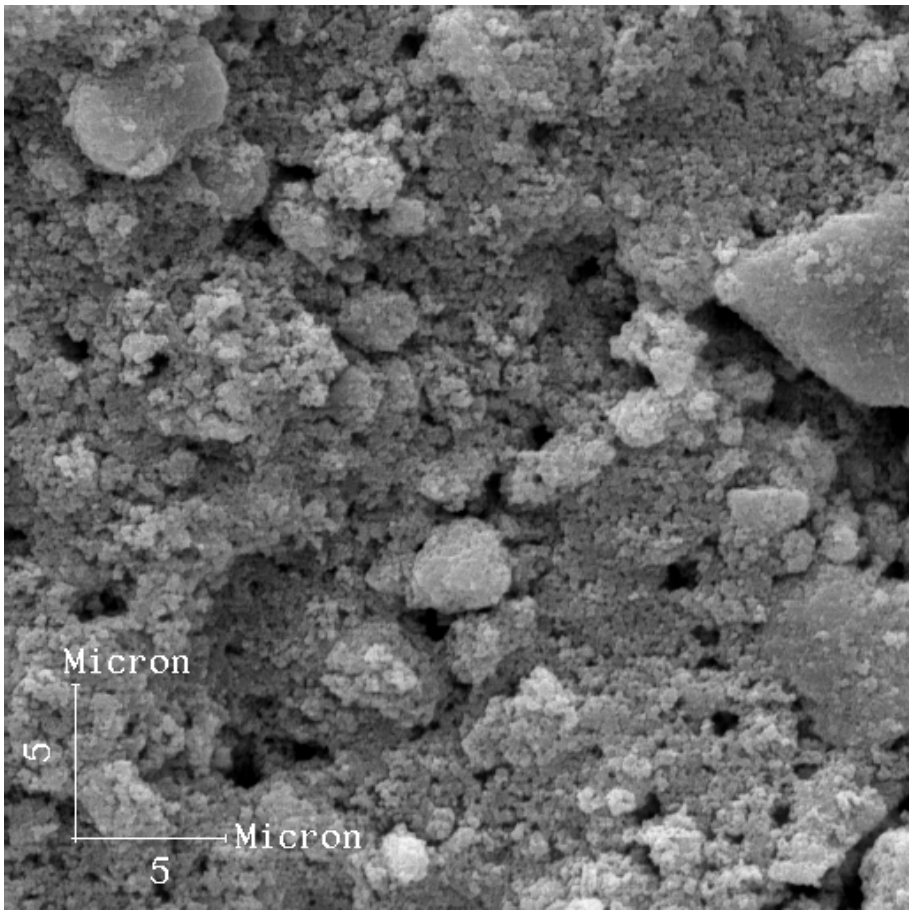

Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 32 horas HNO_3 1M calcinada 730 ^oC (x3000).

A figura 65 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 32 horas em solução de ácido nítrico de 1M e calcinada a 730 ^oC. Analogamente ao material sonificado 32 horas em ácido clorídrico 1M a fase cristalina é 100% rutilo, e nitidamente se percebe a estrutura porosa do rutilo, o que significa que a estrutura porosa foi estabilizada nesta. representando uma importante contribuição da Tese e inovação tecnológica.

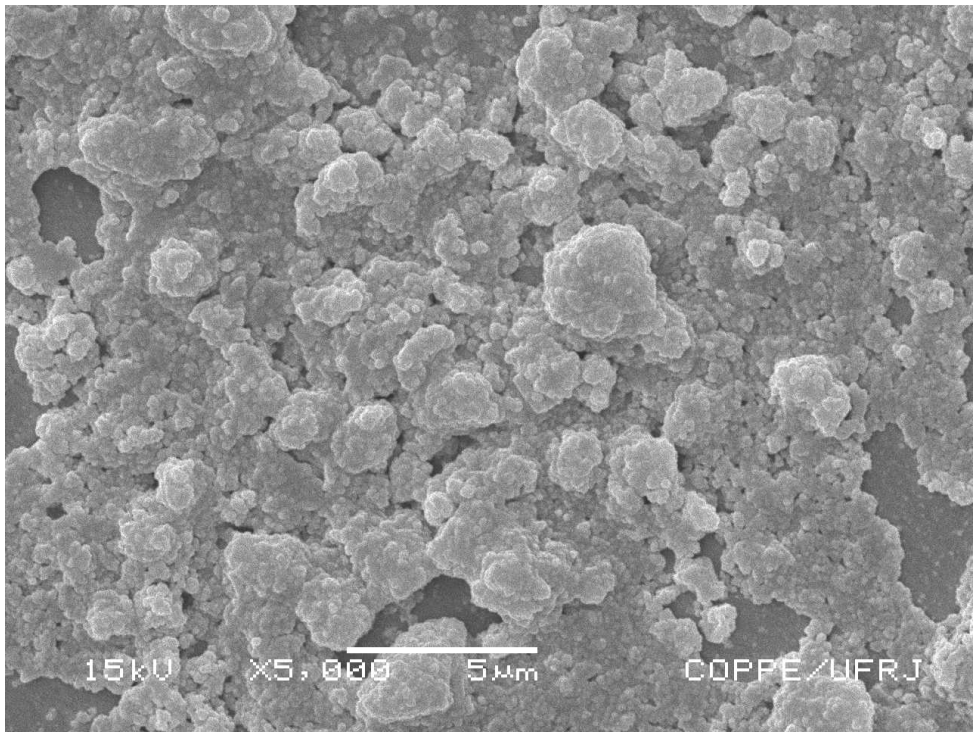

Figura 66 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sonificado durante 64 horas HCl 1M calcinada 640 ^{o}C.

A figura 66 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 64 horas em solução de ácido clorídrico de 0,5M e calcinada a 640 ^{o}C. Analogamente ao material sonificado 32 horas em ácido clorídrico 1M a fase cristalina é 100% rutilo, porém já ligeiramente consolidada, no entanto mantém-se a estrutura porosa, o que significa que a estrutura porosa foi estabilizada nesta fase (38m^2/g).

A figura 67 mostra a microscopia eletrônica de varredura do dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 32 horas em solução de ácido nítrico de 1M e calcinada a 900 ^{o}C. O produto naturalmente é a fase estável rutilo, porém com a estrutura menos porosa como atestado pelo menor valor da área de superfície específica que caiu para 8m^2/g

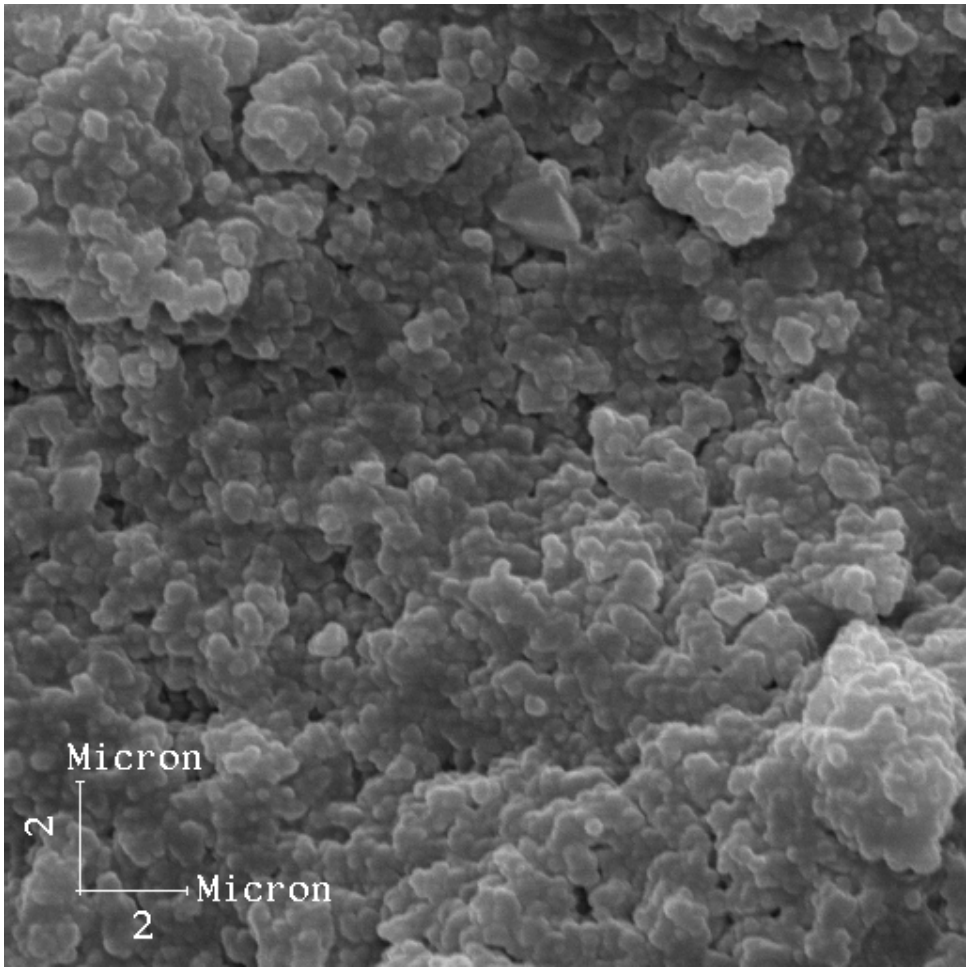

Figura 67 - Sonificada durante 32 horas HNO_3 1M calcinada 900^{o}C (x 5000).

A figura 68 mostra o conjunto de difratogramas de raios-X da titânia sonificada 64 horas em soluçao ácida de HCl 0,5M e calcinada em três temperaturas diferente até 510 ^{o}C. Um difratograma da titânia sem tratamento e calcinada a 530 ^{o}C (anatásio) foi incluído a título de comparação.

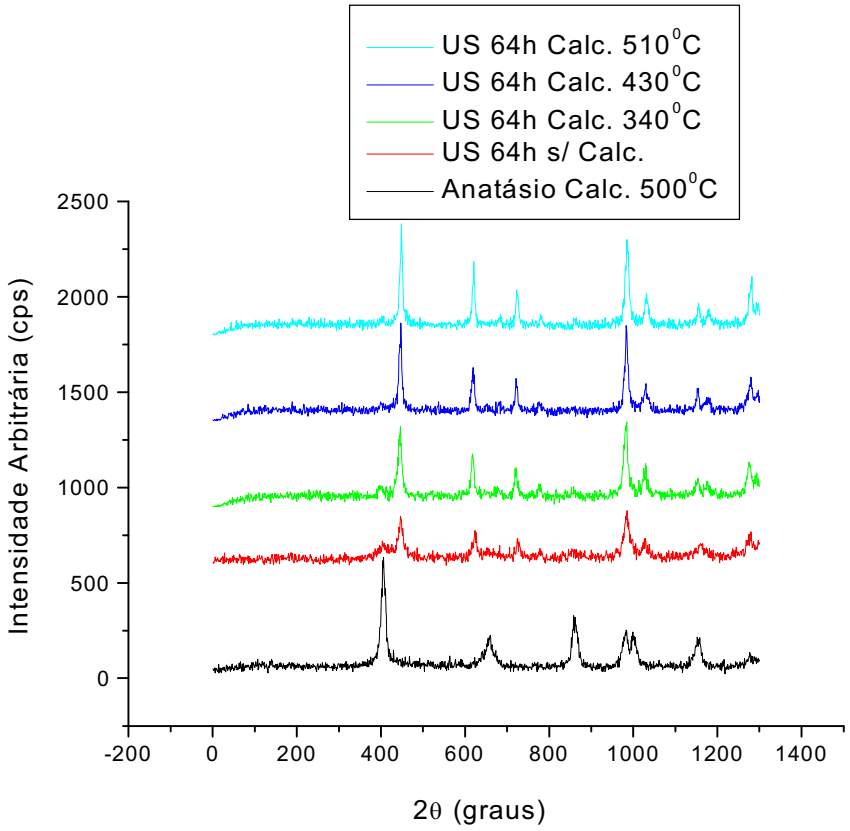

Figura 68 - Difratograma de Raios-X da titânia sonificada 64 horas em 0,5M HCl e calcinadas em diferentes temperaturas.

Os resultados são reveladores e surpreendentes. Nesta condição obtivemos a quase completa cristalização a rutilo na temperatura ambiente o que praticamente elimina a necessidade de calcinação.

5 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 TÉCNICA HIDROTÉRMICA CONVENCIONAL

A titânia na forma de rutilo oferece uma atrativa combinação de propriedades físicas que faz dela o mais largamente usado pigmento branco do mercado mundial. O objetivo fundamental tanto de consumidores quanto produtores do pigmento de rutilo é maximizar a eficiência no espalhamento da luz pelo pigmento em uso. O alcance desse objetivo requer a identificação quantitativa e subsequente controle de fatores que impactam a eficiência do espalhamento da luz por pós de rutilo. Esta eficiência no espalhamento da luz é controlada por um número de fatores, incluindo a distribuição do tamanho de partículas, o grau de aglomeração das partículas e o grau de interação ótica entre partículas vizinhas dentro de uma microestrutura pigmentada. Com o objetivo de controlar estas variáveis, a técnica hidrotérmica foi avaliada, porque a nucleação e o crescimento controlam tamanho de partícula e sua distribuição nos pós precipitados.

Diagrama de estabilidade para o sistema hidrotérmico ilustrados nas figuras 31 a 34 explicam o resultado empírico dos diversos autores no sentido de que a fase termodinamicamente estável do dióxido de titânio é o rutilo, nas condições consideradas, em temperaturas de 25, 100, 200 e 300 ^{o}C. Acima da linha limite de domínio metaestável do anatásio é o lugar onde só rutilo poderá se formar. Dentro deste referido domínio de metaestabilidade do anatásio, também, o rutilo é a fase termodinamicamente mais estável; porém, é citado na literatura [50] que cineticamente o anatásio é muito mais favorecido do que o rutilo, garantindo ao anatásio uma duradoura existência metaestável, de modo que nos usuais tempos industrialmente válidos (horas de processamento), o anatásio é o dióxido de titânio cristalizado que se gera habitualmente.

Portanto, em se querendo obter rutilo sem anatásio, ter-se-á que operar o sistema de cristalização dentro do domínio de exclusividade termodinâmica-cinética do rutilo, isto é na faixa de estabilidade do rutilo acima do domínio metaestável do anatásio. Certamente, isto é e continuará sendo um grande desafio, em função do grau de diluição

da solução (e potencialmente baixa taxa de nucleação e crescimento das partículas de rutilo).

As figuras 31 a 34 mostram ainda, o que seria o domínio de metaestabilidade do dióxido de titânio amorfo (se cineticamente, fosse difícil a nucleação e crescimento de partículas de anatásio e de rutilo), isto é, o domínio pTi-pH contido abaixo da linha mais inferior desses diagramas. O referido domínio de virtual metaestabilidade do dióxido de titânio amorfo é o domínio no qual o dióxido de titânio amorfo vai permanecer durante um limitado lapso de tempo antes de se dissolver e dar início ao processo de nucleação e crescimento de anatásio e rutilo.

Muito desejável seria, naturalmente, a obtenção direta do rutilo a partir do dióxido de titânio amorfo sem passar pelo anatásio. Todavia, conforme observações experimentais [50], razões cinéticas impedem o alcance deste desejo. Portanto, a questão é chegar o mais rapidamente possível ao rutilo passando intermediariamente pelo anatásio. Entretanto, a temperatura é um fator cinético fundamental em todos os processos químicos termicamente ativados. A preconização do uso de autoclaves para conduzir o processo de rutilização de dióxido de titânio amorfo teve por base o conhecido fato de que a síntese hidrotérmica de cerâmicas consiste na produção de pós extremamente finos, anidros e cristalizados em tempos muito menores que os requeridos à temperatura ambiente (por precipitação/envelhecimento).

A técnica hidrotérmica convencional foi explorada na investigação para cristalização direta de rutilo neste estudo, porém os resultados não foram satisfatórios. Dificuldades técnicas com peças de reposição para a autoclave e problemas de contaminação da solução no uso de concentração acima de 1M de ácido clorídrico, interfiriram nos resultados preliminares. Foram realizados uma série de ensaios na autoclave da Parr Instrument Company, com ensaios de até 30 horas de duração e 180 ^{o}C apresentando como resultados sempre anatásio, apesar do tempo razoável de síntese, além do que havia contaminação da solução pelo desgaste de peças (zircônio e zircaloy) da autoclave.

Ensaios de longa duração e em condições ácidas são sugeridos por diversos pesquisadores para síntese hidrotérmica convencional. Portanto, um aspecto importante é o da influência do valor de pH sobre a cinética da cristalização do rutilo, uma vez que em condições neutras e alcalinas, existe a tendência de adsorção de hidroxilas à superfície das partículas de dióxido de titânio, tendendo a retardar a continuação da

cristalização. Em condições ácidas, as hidroxilas adsorvidas às partículas dos núcleos de rutilo combinar-se-íam com prótons da solução e liberariam a superfície dos referidos núcleos para adesão de "moléculas" de dióxido de titânio a partir da solução. Desta forma, deve-se esperar que condições ácidas permitam uma mais fácil rutilização de dióxido de titânio amorfo. Isto está consoante com observações experimentais [17,50].

Yanagida et al.[129] reportaram que o tratamento hidrotérmico de uma suspensão amorfa de TiO_2, preparada de antemão pela neutralização do $TiCl_4$ com carbonato de sódio (Na_2CO_3) 3M levava à formação de pequena quantidade de rutilo. Eles encontraram que HNO_3 e HCl agiam como ácido catalisadores. Mesmo assim a cristalização dessas pequenas frações de rutilo só foi possível à temperatura de 220 ^oC e tempo acima de dez horas. Esses fatos eram consistentes com os observados por Yanagisawa e Ovenstone [50], que realizaram síntese hidrotérmica do TiO_2 amorfo a 220 ^oC e durante cinco horas na presença de 0,5M de HCl que resultaram numa mistura de anatásio e rutilo.

Aruna et al.[18] também reportaram a síntese hidrotérmica de rutilo de 20 nm proveniente do isopropóxido na presença de ácido nítrico (pH=0,5) sob vigorosa agitação durante o tratamento hidrotérmico. Ademais, a patente Japonesa [130] reinvindica a obtenção de rutilo de forma cúbica com tamanho de partícula médio de 18 nm preparada hidrotermicamente de uma suspensão de $TiCl_4$ neutralizado, suspenso na presença de ácido cítrico. Esses trabalhos recentes apontam para a possibilidade de síntese de anatásio e rutilo nanocristalino pelo método hidrotérmico usando TiO_2 amorfo como material de partida e vários ácidos como catalisadores. Por limitação técnica da autoclave, nossos testes foram realizados em condições inferiores de temperatura e pressão às sugeridas por pesquisadores anteriores e isto justifica em parte, a não cristalização direta de pelo menos pequenas frações de rutilo. Outro aspecto seria a não dissolução completa do anatásio, fazendo com que o anatásio remanescente servisse de semente para nucleação de novos cristais de anatásio.

5.2 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA, TERMO-DIFERENCIAL E ENSAIOS PRELIMINARES DE CALCINAÇÃO

Análise da distribuição de tamanho de partículas de pigmentos de TiO_2 comerciais, mostram um controle rígido no tamanho médio destas partículas entre 0,25–

0,30 micra, condição ótima de tamanho de partícula para pigmentos de TiO_2 aplicáveis em tintas (figura 10 e tabela VI). Análise da distribuição de tamanho de partícula da titânia tratada com ultra-som mostrou alguma coerência em relação ao pó não tratado, porém o analisador de partículas utilizado (Malvern) não retrata o real alcance do tratamento, visto que as análises refletem a distribuição de tamanho de aglomerados e neste caso em que os pós foram tratados com ultra-som o nível de aglomerados é muito elevado como ficou comprovado na microscopia de varredura. Durante um processo em que partículas são irradiadas em um campo sonoro de alta intensidade, aglomeração e dispersão de partículas podem estar presentes. Se os agregados de partículas são maiores que as bolhas, então colapso assimétrico acontecem e os agregados são dispersados pelos microjatos, ondas de choque e forças cisalhantes. No caso em que os agregados de partículas são menores que as bolhas, eles são acelerados pelas ondas de choque e se aglomeram [103]. Isto poderia justificar o enorme nível de aglomeração, além do que estes pós não receberam tratamento superficial.

Análise termodiferencial do TiO_2 hidratado sem tratamento de sonificação, foi realizada (figura 35) e revelou que o dióxido de titânio hidratado cristaliza-se em anatásio a partir de 260 ^oC, porém, a titânia tratada com ultra-som não apresentou indícios de transformação de fase de amorfo para anatásio nesta mesma temperatura, o que comprova que a transformação já ocorrera pelo efeito da cavitação acústica, consolidando esta técnica como um novo processo de cristalização. Já a transformação polimórfica do anatásio a rutilo é de difícil investigação por análise térmica, devido ao efeito exotérmico ser imensuravelmente pequeno [131].

Tratamento de calcinação do dióxido de titânio hidratado obtido pela rota de extração por solvente foi estudado para definir a melhor condição de obtenção da fase rutilo usando a rota tradicional de calcinação como a adotada no processo sulfato. Os resultados da difração de raios-X revelaram que somente a partir de 980 ^oC a cinética da reação de transformação anatásio-rutilo é significativa, sendo que a completa conversão ocorreu após 4 horas de tratamento como mostra a figura 37. A 1020 ^oC praticamente 30 minutos de tempo de residência seriam suficientes para conversão completa para a fase rutilo (figura 38). A tentativa de minimizar a temperatura de rutilização é importante, porque o pigmento branco de TiO_2 tratado em temperaturas muito elevadas de calcinação gera um crescimento excessivo das particulas primárias, ligeiro amarelamento do pigmento branco, além da formação de duros aglomerados

originados pela sinterização incipiente, criando dificuldades adicionais ao processo posterior de micronização requerido para adequar as partículas às dimensões desejáveis para o melhor desempenho como pigmento. Isso ficou evidenciado na micrografia da figura 39 em que verificou-se que partículas primárias prismáticas de rutilo tiveram crescimento excessivo.

5.3 TÉCNICA HIDROTÉRMICA EM CAMPO DE MICROONDAS

Os estudos de síntese hidrotérmica em campo de microondas foram realizados em sistema digestor de amostras em microondas. O objetivo foi explorar o benefício dessa técnica uma vez que a cinética das reações são aceleradas. Por medida de segurança (o digestor usado não possui registro de pressão e/ou temperatura), limitou-se o tempo sempre em 20 minutos e potência de 200W por julgar suficiente para avaliar os primeiros resultados. Em nenhuma condição a fase rutilo foi encontrada, e anatásio era a única fase presente, seja a solução usada consistindo de TiO_2 hidratado e água como solvente, ácido clorídrico 1M ou solução de fluoreto de titanila com excesso de uréia para a precipitação homogênea.

Komarneni et al.[20] cristalizaram rutilo de uma solução de $TiOCl_2$ de forma extremamente rápida em microondas e em condições ácidas. Para um tratamento de duas horas em sistema digestor de microondas tipo MDS 2000 da CEM Corporation, pressão máxima de 200 psi e concentração de 1 a 3 molar de $TiOCl_2$, 100% de rutilo era alcançado, enquanto que para 4 minutos de tratamento uma mistura dessas fases era encontrado.

Similarmente ao ocorrido na síntese hidrotérmica convencional (só a fase anatásio esteve presente) os resultados desta Tese revelaram o grande desafio que é a cristalização direta de rutilo partindo de hidróxido amorfo ao invés de oxicloreto de titânio ($TiOCl_2$) como obtido por Komarneni. Novamente restrições no uso do digestor em condições mais severas de pressão e temperatura, provavelmente limitaram o alcance dos resultados.

Entretanto, resultados de análise de superfície específica para o hidróxido de titânio submetido à síntese hidrotérmica em campo de microondas revelaram um

aumento da superfície específica dos pós e isto está de acordo os resultados obtidos recentemente por D'Arrigo que sintetizou nanofase de ferritas com alta área de superfície específica em poucos minutos [132].

Como mesmo para tempos muito pequenos de síntese hidrotérmica em microondas a fase anatásio estava presente e cristalizada, os resultados claramente indicam que o uso do campo de microondas catalisa a cristalização de fases inorgânicas sob condições hidrotémicas.

Ficou evidente também a desvantagem do processo hidrotérmico que envolve relativo alto custo industrial dos equipamentos, a segurança relacionada ao processamento em alta pressão e potenciais problemas de corrosão a altas temperaturas vindos da presença de mineralizadores ácidos, problemas em que se esteve envolvido nestes estudos o autor da presente tese.

Existia a espectativa dos produtos derivados da síntese hidrotérmica serem transformados em rutilo em temperaturas inferiores às aplicadas industrialmente ou tempo significantemente menores, o que já seria um avanço sobre o estado da técnica. Todavia, apesar do aumento razoável no valor da área de superfície específica do material, isso não foi suficiente para que aumentasse a taxa de reação da transformação de fase anatásio-rutilo que permitisse a conversão de fase em temperaturas menores. Quando o solvente para o hidróxido de titânio era água, mesmo o material tendo um ganho de superfície específica de 50% o material calcinado a 960 ^{o}C era completamente fase anatásio, mostrando que isoladamente o aumento da superfície específica não governa a cinética de transformação de fase e sim a densidade de sítios de nucleação como sugerido por Gribb e Banfield [74]. Isto está coerente com os resultados de calcinação obtidos com os dois pós de hidróxido de titânio originais usados neste estudo designados de original 1 e original 2. O pó original 2 tinha uma área de superfície 60% maior que a do original 1 decorrente das condições precipitação, no entanto, os dois materiais só convertem totalmente a rutilo após calcinação a 980 ^{o}C (figura 52).

Quando o solvente era uma solução ácida de 1M de ácido clorídrico, o comportamento do produto foi praticamente o mesmo ou seja, aumento da superfície específica após a síntese hidrotérmica, porém, sem aumento significativo na cinética de transformação que justificasse um tratamento deste tipo. O produto quando calcinado a 960 ^{o}C teve 90% de conversão a rutilo. Como para aplicações de pigmento é requerido

que a fase seja completamente convertida, a técnica continua exigir temperatura máxima de 980 ^{o}C para a completa conversão (figura 48).

Dentre os diversos agentes precipitantes mencionados na literatura, a uréia tem se destacado por possibilitar a precipitação homogênea [133]. Em vista disso, a possibilidade de aplicação da síntese hidrotérmica em campo de microondas utilizando a rota de precipitação homogênea com os produtos da decomposição da uréia foi explorada. Nesta situação o agente precipitante é distribuído uniformemente em todo o sistema de reação. Foi demonstrado em trabalhos anteriores que estes tipos de precipitação homogênea propiciam a formação de pequenos aglomerados esféricos. A expectativa era a obtenção de agregados porosos e homogêneos que eventualmente poderia influenciar a transição anatásio-rutilo [134].

Os resultados dos pós obtidos da precipitação homogênea obtidos a partir da hidrólise da uréia eram amorfos contrariando inicialmente a idéia de que a síntese hidrotérmica sempre resulta em produtos anidros e bem cristalizados. Todavia a calcinação deste material apresentou um ligeiro aumento na taxa de transformação anatásio-rutilo. Os dióxido de titânio obtido por esta rota transforma-se para rutilo em altas temperaturas (acima de 900 ^{o}C), porém inferiores àquelas adotando-se a síntese hidrotérmica do dióxido de titânio hidratado em campo de microondas usando-se água ou HCl como solvente (figura 50).

As micrografias obtidas da precipitação homogênea confirmam resultados de outros pesquisadores na formação de partículas esféricas com distribuição homogênea e pequenos aglomerados.

5.4 TÉCNICA SONOQUÍMICA

O tratamento químico-mecânico a que foram submetidas as partículas de dióxido de titânio hidratado para alcançar maiores taxas de reação e menores tempo de indução durante o tratamento de calcinação foi a principal novidade e contribuição desta Tese. O tratamento da solução com campo sonoro de alta energia alterou completamente a textura das partículas, a morgologia superficial, porosidade, além de criar uma alta concentração de defeitos na superfície das

partículas, favorecendo o processo de difusão no estado sólido que é o mecanismo principal envolvido nas transformações de fase no estado sólido.

O maior alvo para preparação por exemplo, de óxidos catalisadores, é produzir um material metaestável e altamente defeituoso. A superfície da maioria dos sólidos catalíticos tem regiões microscópica e mesmo macroscópicas com uma variedade de imperfeições. A técnica da sonificação revelada nesta Tese oferece um rota alternativa a produção de cristais a baixas temperaturas (sem calcinação) e com alta atividade catalítica, uma vez que favorece a formação de defeitos e de sítios preferenciais, tornando as espécies mais ativas. **As figuras 35 e 40 comprovam esta potencialidade mostrando que foi possível a cristalização (sem calcinação) do dióxido de titânio hidratado amorfo após tratamento químico-mecânico de sonificação de 14 horas em meio ácido representando outra importante contribuição desta Tese.**

Realmente, uma variedade de modificações nas propriedades dos materiais tem sido atribuída pelo uso do ultra-som durante as sínteses. Materiais produzidos na presença do ultra-som têm exibido maior área de superfície específica comparado com materiais sintetizados de maneira convencional como reportado por Emerson et al.[120]

Até onde é do conhecimento do autor da presente Tese, a totalidade dos trabalhos envolvendo a aplicação da síntese com ultra-som, relatam a precipitação de uma solução contendo sais metálicos ocorrendo dentro de uma região irradiada com uma sonda de alta intensidade ultra-sônica simultânea a adição do agente precipitante. Já o processo descrito nesta Tese, utiliza o dióxido de titânio hidratado após ter sido precipitado. Este precipitado é então suspenso em solução, preferencialmente ácida, e submetido a irradiação ultra-sônica, representando desta forma um tratamento totalmente inovador para obtenção de óxidos catalisadores. No caso do dióxido de titânio, estes óxidos tiveram a sua cinética de transformação de fase acelerada. Isto tem uma consequência prática enorme, uma vez que permite controlar a transformação anatásio-rutilo variando a intensidade do tratamento químico-mecânico e abre um leque de aplicações tais como: membranas para processos de separação de líquidos e gases a altas temperaturas, fotocatalisador para degradação de compostos orgânicos no que se convencinou chamar de processo oxidativo avançado [135] e como barreira para rejeito nuclear de alta atividade (“waste form”). Adelhelm et al. reportaram que o dióxido de titânio tem um grande potencial como material avançado para estas aplicações. Ele

considerou que o processo crítico para a formação do "waste form" é a sinterização, a qual é fortemente melhorada pela transformação de fase e pelo pequeno tamanho dos cristalitos, e desta forma os estudos sobre cinética de transformação e estabilidade de fase são extremamente relevantes [136].

Resultados obtidos também com a técnica de sonificação mostraram uma elevação da superfície específica como verificado na figura 45. Sabe-se que diminuindo-se o tamanho de partícula primária ou aumentando-se a área superficial das partículas de TiO_2 pode-se melhorar o seu desempenho na maioria das aplicações. A atividade catalítica, por exemplo, em grande extensão, é determinada pelas propriedades físicas como tamanho de partícula, área superficial e cristalinidade. Desde que, na produção de TiO_2 nanocristalino, uma fração maior de átomos estão na superfície dos nanocristais, essas espécies apresentam aumento da área interfacial disponível para contato, propiciando melhor reatividade.

Os resultados da figura 52 mostram claramente o impacto do tratamento de sonificação na cinética de transformação anatásio-rutilo. Os materiais submetidos ao tratamento de 32 horas e 64 horas foram convertidos 100% para a fase rutilo quando calcinados a 730 ^{o}C e 430 ^{o}C respectivamente, enquanto materiais que não foram tratados só alcançavam a completa conversão para rutilo próximo de 1000 ^{o}C. A titânia oriunda de uma solução de sulfato de titanila também foi tratada com ultra-som em solução ácida de 0,5M HCl por 25 horas. Esta titânia teve sua completa conversão a rutilo a temperatura de 830 ^{o}C (figura 54), validando a técnica para qualquer titânia proveniente de diferentes precursores, inclusive o TiO_2 obtido pelo processo industrial comercial (processo sulfato). Materiais que foram submetidos a tratamento de sonificação de 14 horas, tiveram também sua taxa de transformação alterada e sua completa conversão para rutilo próximo de 900 ^{o}C.

As micrografias reveladas neste estudo foram marcantes e mostraram-se coerentes com os fenômenos cinéticos obtidos. A figura 61 mostrou que o dióxido de titânio hidratado amorfo sonificado 32 horas em solução de ácido clorídrico de 1M teve uma completa alteração na textura de seus pós, formando-se uma verdadeira "esponja de TiO_2" como consequência do tratamento químico-mecânico. Estes pós foram convertidos completamente para rutilo a temperatura de 730 ^{o}C**.** Este tratamento ainda permitiu a estabilização da estrutura porosa na fase estável rutilo como confirmado pelo valor da área de superfície específica de 28m^2/g (figuras 43 e figura 64).

Quando os pós foram sonificados por 64 horas os resultados cinéticos foram mais extraordinários. Nesta condição, a fase rutilo foi obtida completamente em temperaturas tão baixas quanto 430 ^{o}C e ainda mantinha uma área de superfície específica tão alta quanto 52m^2/g. Esta representa a principal contribuição desta Tese, e revela que o tratamento químico-mecânico ao qual as partículas foram submetidas alteraram completamente a textura e a cinética da reação alcançando resultados nunca reportados nem na literatura de patentes nem na literatura científica.

Na verdade, a sonificação da titânia 64 horas praticamente cristaliza TiO_2 a rutilo na temperatura ambiente (figura 68), porém, a cristalização é incipiente e acredito que seja provavelmente devido a rápida taxa de aquecimento/resfriamento envolvida durante o colapso das bolhas, havendo pouco tempo para um ordenanamento cristalográfico mais definido da fase rutilo.

Em consequência desta rutilização em tão baixas temperaturas, a utilização desta técnica representa na verdade a eliminação da etapa de calcinação, necessitando apenas da etapa de secagem à temperatura intermediária de 500 ^{o}C, necessária para decomposição e recuperação do ácido sulfúrico (controle ambiental).

Análise das isotermas de fisissorção dos pós de titânia sonificados 64 horas e convertido a rutilo em baixas temperaturas deram isotermas do tipo IV com laço de histerese tipo B, encontradas frequentemente em sólidos porosos com estrutura de mesoporos tais como óxidos inorgânicos e xerogéis. O volume de poros do TiO_2 sonificado e do rutilo obtido em baixas temperaturas foram sempre superiores aos pós originais (amorfo ou anatásio), mostrando de maneira inequívoca ser possível um processo de transformação de fase metaestável para estável sem colapso da estrutura de poros (figuras 55 e 56). Por outro lado, o TiO_2 na fase rutilo obtido (sem tratamento com ultra-som) da calcinação a elevadas temperaturas não apresentou isotermas com laço de histerese claramente desenvolvido, o que sugere que o sistema macroporoso pode ser predominante e nenhum volume de mesoporo pode ser calculado [127-128].

Em trabalho recente (1998), Kumar et al.[137] tentaram estabilizar a estrutura porosa da titânia promovendo a transformação anatásio-rutilo pela introdução de partículas de óxido de estanho na matriz da titânia pura. É verdade que o óxido de estanho acelera a transformação anatásio-rutilo por oferecer uma superfície

cristalográfica similar (a estrutura cristalina do SnO_2 é tetragonal tipo rutilo) que reduz a energia superficial requerida para transformação, porém, o melhor resultado que conseguiram foi estabilizar uma estrutura porosa com $16m^2/g$ de superfície específica, para uma conversão de 70% de rutilo à temperatura de 750 ^oC. A conversão a 100% de rutilo só foi alcançada na temperatura de 800 ^oC e a superfície específica nesta condição era de $8m^2/g$, o que representou o colapso quase total da estrutura porosa. Kumar et. al relataram esses resultados como um grande sucesso na estabilização da estrutura de poro da titânia e frequentemente tem seu trabalho citado como referência. Nesta presente Tese de doutorado, o maior valor de estabilização da estrutura porosa da titânia na fase 100% rutilo foi alcançado após tratamento de sonificação de 64 horas em solução de 0,5M de HCl e calcinação a 430 ^oC. Nesta situação o rutilo reteve a área de superfície específica tão alta quanto $52m^2/g$, **o que atesta a importância deste resultado obtido como uma grande novidade científica e tecnológica**, uma vez que membranas cerâmicas estáveis na fase rutilo poderão ser usadas sem o colapso da estrutura de poro que acontece com as membranas de anatásio quando utilizadas em altas temperaturas próxima àquela da transição anatásio-rutilo.

Sabe-se que industrialmente é de grande interesse reduzir a temperatura máxima de transformação anatásio-rutilo. Alguns estudos sobre a transformação anatásio-rutilo com ênfase sobre a temperatura de transformação têm sido discutidos porém, é na literatura de patentes (U.S. Patentes 1,348,129, 2,253,551, 2,389,026, 2,406,465, 846,085, 3,068,068, 3,337,300) onde reside as maiores informações sobre uso de sementes e agentes condicionantes ou promotores da rutilização usados para controlar a calcinação e/ou reduzir essa temperatura de transformação anatásio-rutilo, mas, nenhum processo revelou resultados tão expressivos como o alcançado nesta Tese de doutorado.

O ciclo de calcinação no processo industrial de obtenção do pigmento de TiO_2 (processo sulfato) varia geralmente de 8 a 20 horas. Por causa deste longo ciclo de calcinação, a distribuição do tamanho de partículas do pigmento de TiO_2 obtido no processo sulfato é tipicamente maior que a do TiO_2 obtido no processo cloreto. Com a implementação da técnica revelada nesta invenção, a duração do ciclo de calcinação será menor, favorecendo a obtenção de produto de melhor qualidade e mais competitivo com o rutilo obtido pelo processo cloreto.

Ainda com relação a transformação anatásio-rutilo a temperaturas inferiores às industriais, podemos dizer que o efeito do tamanho de partícula são claramente

importantes para a cinética de transformação e estabilidade da fase para materiais nanocristalinos, como é o caso do TiO_2 obtido pela rota sol-gel que possui a sua transformação para rutilo próximo de 600 ^oC. Vale informar que os materiais obtidos por esta técnica, possuem os menores tamanho de partícula primária, quase sempre inferiores a 10 nm. Muito provavelmente tamanhos de partículas desta ordem, favorecem a formação de núcleos estáveis de rutilo devido a alta energia interfacial. Entretanto, dados experimentais revelam uma extensiva correlação entre o crescimento dos grãos e a transformação de fase anatásio-rutilo nanocristalino. Análises dessas relações sugerem o número potencial de sítios de nucleação como o fator limitante na taxa de transformação anatásio-rutilo em baixas temperaturas. Nos estudos de sonificação realizados nesta Tese, o tamanho das partículas primárias tinham valores entre 13 e 18 nm, portanto, superiores aos obtidos pela rota sol-gel. Todavia, a densidade de sítios ativos gerados pelo tratamento químico-mecânico foi determinante para o aumento na cinética e redução da temperatura de transição. Isto está plenamente em consonância com os estudos experimentais efetuados por Gribb e Banfield [74]. Eles reportaram também, que o tamanho crítico para estabilização do núcleo de rutilo é da ordem de 10 nm. Flutuações de um núcleo de rutilo na ordem de 10 nm entre as partículas de anatásio ou ao redor deste tamanho, resultaria na rápida transformação das partículas. Estes valores estão coerentes com os medidos nas amostras tratadas com ultra-som e calcinadas próximo a temperatura de conversão a 100% de rutilo que possuiam pequena fração de rutilo com tamanho de cristalito de 14 nm.

A transformação completa a rutilo ocorre quase simultaneamente com um rápido crescimento dos grãos e eliminação da porosidade. As figuras 42 e 43 confirmam isto. Próximo a transformação de fase, principalmente para os materiais que se transformam em elevadas temperaturas, as partículas já alcançaram um crescimento acentuado e a redução da superfície específica também é considerável. A principal razão para essa drástica redução da porosidade e área superficial é que as partículas primárias dentro de um sistema metaestável poroso crescem e/ou densificam ou fazem ambos para reduzir a energia superficial exigida para formação de uma nova fase. Durante a transformação de fase os átomos são muito móveis por causa da quebra das ligações e um aumento na sinterização é esperado próximo dessa temperatura.

Nos materias sonificados e que tiveram a conversão a rutilo antecipada para 730 ^oC ou 640 ^oC, o crescimento do cristalito já foi intenso, mesmo assim possibilitou a

obtenção da fase rutilo com menores tamanho de cristalito (30%) que aqueles obtidos da calcinação em altas temperaturas. A titânia sonificada 64 horas e convertida a rutilo 430 ^{o}C tinha um tamanho de cristalito de 26 nm, valor 50% menor que aqueles obtidos pelo tratamento convencional de calcinação (figura 54) e comparáveis aos obtidos por cristalização hidrotérmica na patente japonesa citada [130].

Cabe resaltar que o crescimento dos cristalitos que ocorrem nas altas temperaturas necessárias para induzir a tranformação de anatásio para rutilo é um efeito indesejável para o processo de transformação.

A calcinação muito acima da temperatura necessária para transformação de fase, servem somente para crescimento excessivo dos grãos. Acreditamos que nestes casos a taxa de reação é tão alta que a tranformação acontece em um período de tempo muito pequeno e o restante do tempo serviu apenas para o crescimento dos grãos (figuras 54 e 67).

Com relação as aplicações do dióxido de titânio para pigmentos, reiteramos que as reações no estado sólido, tipicas da calcinação a elevadas temperaturas, resultam na formação de agregados (aglomerados duros) que requerem um processo de cominuição para reduzir o tamanho de partícula até dimensões micrométricas. Porém, a moagem para tamanho de partícula abaixo de 1μm é tecnicamente difícil, contamina o produto, e é intensiva em demanda de energia.

Nos últimos anos, o desenvolvimento dos pigmentos de dióxido de titânio destinados a revestimentos tem focado duas principais características; melhorar a dispersabilidade e as propriedades óticas, como o brilho e a opacidade, pelo melhor controle do tamanho de partícula. Desta forma, o tamanho de partícula e a sua distribuição deve ser otimizada para contribuir com seu alto índice de refração, um alto espalhamento da luz e desta forma oferecer uma alta reflectância e opacidade.

Através deste novo procedimento introduzido (sonificação), além de reduzir o tamanho das partículas originárias pelo efeito da cavitação acústica, a calcinação em temperaturas mais baixas gera menor nível de aglomerados duro (difíceis de redispersar) e consequentemente menores necessidades para adequação do pigmento ao alcance do tamanho de partícula primária desejável para o melhor desempenho como pigmento, minimizando-se a etapa onerosa de moagem. Como o controle do processo de calcinação é crítico para obtenção do pigmento de rutilo, a otimização desta técnica pode levar a uma temperatura de calcinação que seja baixa o suficiente e o tempo de

permanência nessa mesma temperatura suficientemente pequeno para limitar o excessivo crescimento de cristais, possibilitando a obtenção de rutilo nanocristino com tamanho de grãos ainda menores.

Com relação ao tratamento ultra-sônico desenvolvido nesta Tese cabe ressaltar que todos esses resultados foram obtidos com um banho ultra-sônico de laboratório e não tivemos a preocupação com as variáveis ultra-sônicas envolvidas nesta técnica. Naturalmente resultados ainda mais efetivos podem ser alcançado com a otimização destes parâmetros (frequência e potência ultra-sônica).

Portanto, é importante otimizar a energia de cavitação para o colapso das bolhas. A combinação de baixa frequência e ótima energia de entrada leva a um tratamento químico mecânico mais eficiente.

6 – CONCLUSÕES RELATIVAS À PRIMEIRA PARTE DA TESE

a) Os diagramas Eh-pH desenvolvidos no presente trabalho, mostram claramente as condições para redissolução do dióxido de titânio amorfo e para nucleação e crescimento de rutilo em cada uma das temperaturas examinadas.

b) Apesar do dióxido de titânio se converter a rutilo somente ao redor de 1000 ^{o}C, os gráficos termodinâmicos mostram que o rutilo é a fase estável termodinamicamente mesmo à temperatura ambiente;

c) Em condições de autoclave, a rutilização do anatásio em solução ácida deverá ser mais rápida, merecendo ser melhor investigada, porém em condições mais severas.

d) Não foi possível a detecção da transição anatásio-rutilo por análise termodiferencial devido à baixa entalpia de transformação.

e) A transformação anatásio-rutilo efetivamente acontece a partir de 980 ^{o}C e 4 horas de tratamento nesta temperatura são necessárias para completa conversão a rutilo ou meia hora a 1020 ^{o}C.

f) O efeito de um tratamento hidrotérmico do TiO_2 amorfo sobre a sua subsequente rutilização por calcinação não foi significativo para aumentar a cinética da reação e reduzir a temperatura de transformação anatásio-rutilo, apesar do tratamento conduzir a um aumento razoável na superfície específica dos pós.

CONCLUSÕES RELATIVAS À SONIFICAÇÃO

Reações químicas cineticamente limitadas e com difusão limitada podem ser aceleradas pela ação mecano-química dos microjatos e ondas de choque em um campo sonoro de alta intensidade. Sendo assim, uma nova técnica foi concebida envolvendo um pré-tratamento de sonificação anterior a etapa de calcinação para acelerar a cinética de transformação de fase anatásio-rutilo. As conclusões e contribuições desta inovação para a Tese foram:

g) Redução da temperatura para completa transformação anatásio-rutilo para 430 ^{o}C ou até a eliminação desta etapa.

h) Estabilização de estrutura porosa na fase estável rutilo.

i) Processo serve como método para obtenção de sólidos com estrutura porosa.

j) O método em si é um processo de cristalização da fase amorfa do dióxido de titânio.

l) Método pode servir para reduzir a temperatura de transição de fase de um sistema metaestável para estável uma vez que aumenta a taxa de difusão, provavelmente devido a criação de defeitos e aumento da densidade de sítios ativos, alem da porosidade e superfície específica.

m) O rutilo obtido tem um tamanho de cristalito até 50% menor que o não tratado e calcinado a elevadas temperaturas.

n) Controle da razão anatásio-rutilo com isso podendo-se adequar o catalisador para cada circunstância e competir com o catalisador padrão degussa P-25 usado como referência nos trabalhos científicos.

O controle da transformação anatásio-rutilo pode abrir caminho para a seguintes aplicações:

o) Membranas cerâmicas na fase rutilo

p) Aplicação na área nuclear como barreira para rejeito nuclear de alta atividade.

q) Aplicação como fotocatalisador sem requerer a processos mais elaborados, aproveitando o processo industrial de produção.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Braun J. H., "Titanium Dioxide – A Review" J. Coating Technology, Vol. 69 n. 868, may (1997).

[2] Zhang, Q. H., Gao, L., Guo, J. K., "Preparation and Characterization of Nanosized TiO_2 Powders from Aqueous $TiCl_4$ Solution", Nanostrutured Materials Vol.11 N°8 pp 1293-1300 (1999).

[3] Zhang, Y. H. and Reller, A. "Investigation of mesoporous and microporous nanocrystalline silicon doped titania" Materials Letters 57 (4108-4113) (2003).

[4] Kumar, K. N. P "Porous nanocomposites as catalyst supports part I. "Second phase stabilization", thermal stability and anatase-to-rutile transformation in titania-alumina composite" Appl. Cat. A General 119 163 (1994).

[4] Porter, J. F., Guang, Y. and. Chan, C. K "The Effect of Calcination on Microstructural Characteristics and Photoreactivity of Degussa P-25 TiO_2, Journal of Materials Science, 34 1523-1531 (1999).

[5] Suslick, K. S. Choe, S. B et al. "Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron" Nature, v.353, pp. 414 (1991)

[6] Okitsu, K. , Mizukoshi, Y., Bandaw, H. et al. Formation of Noble Metal Particles by Ultrasonic Irradiation"Ultrasonic Sonochem. 3, S249-S251, (1996).

[7] Suslick, K., S., Fang, M., and Hyeon, T., "Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis" in Sonochemistry and Sonoluminescence, eds. Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands, pp. 291-320 (1999).

[8] Cao, X., Koltypin, Y. et al. "Synthesis of Pure Amorphous Fe_2O_3" Journal Mat. Research., 12, 405, (1997).

[9] Gedanken, A., Yin, L., Wang, Y., Pang, G. e Koltypin, Y. "Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles – Effect of Additives and Quantum Size Effect"J. of Coll. Int. Sci., 246, 78-84 (2002).

[10] Suslick, K. S and Price, G.S. ; "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry", Annu. Rev. Mat. Sci. 29, 295-236, 1999.

[11] Contamine, F., Faid, A. M., Wilhalm, J. B. e Delmas, H. "Chem. Reactions Under Ultrasound: Descrimination of Chemical and Physical Effect."Chem. Eng. Sci. Vol. 49 N. 24B pp 5865-5873 (1994).

[12] Santos, J. G, Melo, E. E. O., Cunha, J. W. D.e Ogasawara, T. “aspectos e características da transição anatásio-rutilo”Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 novembro- Natal-RN(2002).

[13] Vilmin, G., Komarneni, S., e Roy, R. “Lowering crystallization temperatures of zircon by non heterogeneous sol-gel processing”Journal Mat. Sci., 22 3556-35-60 (1987).

[14] Buissan, X., e Arnaud, R., “Hydrothermall Grouwth of Quartz Crystals in Industry, Present Status e Evolution”. J. de Phesique IV, 4 [C2]: 25-32 (1994).

[15] Bacsa, R. R., and Gratzel, M., “Rutile formation in Hydrothermally crystallized nanosized titania”, *J. Am. Ceram. Soc.,* **79** [8] 2185-2188 (1996).

[16] Byrappa, K., e Yoshimura, M., “Handbook of Hydrothermal Technology”Garie E. McGuire, Series Editor, (1999).

[17] Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., e Qi, L. “Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particle“ Chem. Materials, 7, 663, (1995).

[18] Aruna, S. T. e Zarban, A., “Nanosize Rutile Titania Particle Synthesis via Hydrothermal Method without Mineralizers“ J. Materials Chemical, 10, 2388-2391 (2000).

[19] Kim, S., Park, S.and Jeong, Y. H. “Homogeneous Precipitation of TiO_2 Ultrafine Pownder from Aqueous $TiOCl_2$ Solution” J. Am. Ceram. Soc. 82, 4, 927-932 (1999).

[20] Komarneni, S., Rajha, R. K. e Katsuki, H., “Microwave-Hydrothermal Processing of Titanium Dioxide” Mat. Chem. Phys. 61 50-54 (1999).

[21] Hu, Y., Tsai, H.L. e Huang, C. L. ”Phase Transformation of Precipited TiO_2 Nanoparticles” Materials Science and Engineering A344, pp.209-214, (2003).

[22] Gennar, F. G. and. Pasquevich, D. M. “Kinetics of the Anatase-rutile Transformation in TiO_2 in Presence of Fe_2O_3, Journal of Materials Science 33, 1571-1578 (1998).

[23] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A. “Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition” J. Am. Cer. Soc. 84 (7) p. 1591-1596 (2001).

[24] Kumar, K. N. P, Keizer, K. and Burggraaf, A. J. “Stalilization of the porous texture of nonostructured titania by avoiding a phase transformation”Journal Materials Science Letters, 13, 59-61, (1994).

[25] Zhao, J., Wang, Z., Wang, L., Yang, H. e Zhao, M. “Effect of Nuclei on the Formation of Rutile Titania” Journal of Materials Science Letters 17, 1867-1869 (1998).

[26] Kolsmulski, M. “The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase”. Advances in Colloid and Interface Science, 99, 255-264, (2002).

[27] Zhang, H. e Banfield, J.F. “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2” J. Phys. Chem. B 104 3481-3487 (2000).

[28] Gouma, P. I., Dutta, P.K. e Mills, M. J. “Structural Stability of Titania Thin Films” Nanoestructured materials Vol.11 N.8 1231-1237 (1999).

[29] Zhang, Y. H. and Reller, A. “Phase transformation and grain growth of doped nanosized titania”. Materials Science and Engineering c 19, 323-326, (2002).

[30] Kumar, K. N. P., Keizer, K. Burgraaf, A. J. e Okubo, T. “Densification of nanostructured titânia assisted by a phase transformation” Nature, v. 358, pp. 48-51 (1992).

[31] Novarro, O. e Moralis, B.M. ‘Effect of Hydrolysis Catalyst on the Ti Deficiency and Crystallite Size of Sol-gel- TiO_2 Crystalline Phases”J. Mat. Research 10, 2788 (1995).

[32]. Ye, X., Sha, J., Jiao, Z. and Zhang, L. “Thermoanalytical characteristic of Nanocrystalline brookite-based titanium dioxide” Nanostructured materials, , 8, 919 (1997).

[33] Yoldas, B. E., J. Am. Ceram. Soc. Bull. 54 pp. 286, (1975).

[34] Zhang, Y. H. e Reller, A. “Mesoporous Structure and Phase Transition of Nanocrystalline TiO_2” Materials Letters 54 pp.375-381 (2002).

[35] Patente US 2001/0051120A1

[36] www.millnnium.al.com.br/mill/index_mill.htm

[37] Marino, C, “Duelo de Ttãs” Revista Paint & Show – Edição de abril n. 34 – 2000.

[38] Boletim da Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI) – Millenium do Brasil – Informativo n. 37 maio /1999 em www.abrafati.com.br

[39] Boletim da Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI) – DuPont: alternativas de manuseio para o TiO_2 - Informativo junho /2000 em www.abrafati.com.br

[40] Bruce Zwicker, vice president of Millennium Inorganic's Global Coatings Business- Balancing act - suppliers look to incremental expansions to keep pace with rising global TiO_2 demand, Paint Coating Industry, http://www.pcimag.com/CDA/Articleinformation (2001).

[41] A Indústria de Tintas em Consonância com a Modernidade no Brasil - Ano VII - nº 26 - Junho / 1996 Boletim da Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI).

[42] J.E.Hall, "Millenium Dioxide in the Next Millenium na Industry in Transition", 6º Congresso Internacional de Tintas, 28–30 de Setembro de 1999 - São Paulo-SP.

[43] Tintas & Vernizes – Ciência e Tecnologia -Vários autores – 2º edição ABRAFATI – SP. 1995.

[44] Zeno W. Wicks Jr, Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Organic Coating Science and Technology Second Edition, (1999).

[45] Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., Materials Science Treatment Volume 11, Structure and Properties of Ceramics, Edited by CAHN, R.W., Editor: Michael V. Swain, (1994).

[46] KRONOS Titanium Dioxide Pigments in Industrial Coatings Publisher: KRONOS INTERNATIONAL, INC., Tecnical Manual, June 1996.

[47] Ivo César e Silva e Carlo Pablo Ramirez, "Seleção do Grau de Dioxido de Titânio", 6º Congresso Internacional de Tintas, 28–30 de Setembro de 1999 - São Paulo-SP.

[48] Federation of Societies for Paint Technology White Hiding and Extender Pigments, Federation Series on Coatings Technology, 1967.

[49] Zhang, Q. H., Gao, L., Guo, J. K., Effect of Hydrolisis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO_2 Powder" Journal of European Ceramic Society 20, 2153-2158, (2000).

[50] Yanagisawa, K. and Ovenstone, J. , "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature", J. Phys. B (103) 7781-7787 (1999).

[51] LeDue, C. A., Campbell, J. M. and Rossin, J. M. "Effect of Lanthana as a Stabilizing Agent in Titanium Dioxide Support "Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2473-2476 (1996).

[52] Há, P. S., Youn, H. J. et.al. “Anatase-Rutile Transition of Precipitated Titanium Oxide With Alcohol Rinsing” Journal of Colloid and Interface Science 223, 16-20 (2000).

[53] Zhang, Q. H., Gao, L., Guo, J. K., “Preparation and characterization of nanosized TiO_2 powders from aqueous $TiCl_4$ solution” Nanostrutured Materials Vol.11 N°8 pp 1293-1300 (1999).

[54] Yoganarasimhan, S. R. and. Rao, C. N. R. “Mechanism of Crystal Structure Transformation” Trans. Faraday Soc., 58 1579 (1962).

[55] Blechta, V., Lavicka, M. and Blechta, Z. “The Influence of Additives and Calcination on the Pigment Properties of Titanium Dioxide” J. Oil. Col. Chem. Assoc., 50, 495-507 (1967).

[56] Patente US 2,433,597

[57] Patente US 2,365,135

[58] Patente US 2,406,465

[59] Navrotsky, A. and Kleppa, O. J., “ Enthalpy of anatase-rutile transformation” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, 626, (1967).

[60] JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 1, 1985.

[61] Shannon, R. D. and Pask, J. A., "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48, N 8, pp. 391- 398, (1965).

[62] MacKenzie, K. J. D "The Calcination of Titania: IV. The effect of Additives on the Anatase-Rutile Transformation", Trans. J. Br. Ceram. Soc., Vol. 74, N 2, pp. 29-34, (1975).

[63] Rao, C., Turner, A. and Honing, J. "Some Observations Concerning the Effect of Impurities on the Anatase-Rutile Transition", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 11, N 1/2, pp 173-175, (1959).

[64] Kumar, K. N .P., Keizer, K. Burgraaf, A. J. ”Stabilization of the Porous Texture of Nanostructured Titania by Avoiding a Phase Transformation”, Journal Materials Science Letters 13, 59-61 (1994).

[65] Czanderna, A. W., Rao, C. R. N. and Honing, J. M., “The Anatase-Rutile Transition: Parte 1 Kinects of Transformations of Pure Anatase”.Transations Faraday Society., 54, 1069-1063, (1958).

[66] J. A. Gamboa and D. M. Pasquevich, "Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase-Rutile Transformation" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, N 11, 2934- 2938, (1992).

[67] Wilska, S. “X- ray Difraction Study to Determine the Effect of the Method of Preparation Upon the Crystla Structure of TiO_2” Acta Chemica Scandinavica, 8, (1954).

[68] Thang, Z., Zhang, J., Cheng, Z., and Zhang, Z. “Synthesis of Nanosized Rutile TiO_2 Pownder at low Temperature” Mat. Chem. and Physics, 77, 314-317, (2002).

[69] Liu, X. H. and Ding, X. Z. “Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania pownders” Journal Materials Science Letters, 15, 1789-1791 (1996).

[70] So, W. W. Park, S. B., Kim, K. J.,Shin,C. H. and Moon, S. J. “The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by sol-gel method” Journal Materials Science, 36, 4299-4305 (2001).

[71] Chen, C. F., Lee, C. Y., Yeng, M. Y., and Chiu, H. T. “Preparing titanium oxide with various morphologies ” Mat. Chem. and Physics, 81, 39-44, (2003).

[72]Yoldas, B. E., “Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters” J. Mat. Sci., 21, pp. 1087-1092, (1986).

[73] Bokhimi, X., Moralis, B.M, Aguilar, M. J. A. and Pedraza, F. “Local order in titania polymorphs”International Journal of Hydrogen Energy 26, 1279-1287, (2001).

[74] Gribb, A. A. and Banfield, J. F., “Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2”American Mineralogist, 82, 717-728 (1997).

[75] Garvie, R. C. “Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystlas” The Journal of Physical Chemical, 82, (1978).

[76] Kumar, K. N., “Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites” Scripta Metallurgica et Materialia 32 (1995).

[77] Ding, X., Qi, Z., e He, Y.“Effect of hydrolysis water on the preparation of nano-crystalline titania pownders via a sol-gel process” Journal Mat. Sci. Letters, 14, 21-22, (1995).

[78] Kaempf et al "Degradation Processes in TiO_2 Pigmented Paint Films on Exposure to Weathering", Kaempf, G. et al., *J. Paint Technol.*, 46, 56 (1974).

[79] Diebold, P.M., “Unconventional Effects of TiO_2 on Paint Durability” 5th Nuremberg Congress, European coating Show from 12-14 april 1999 Nuremberg/Germany

[80] Hixon, L. M, “Select na Effective Size-reduction system” Chem. Eng. Prog. 5, p.23-35 (1991).

[81] Kukula, R. J., "Undertand your Size-reduction system" Chem. Eng. Prog. May 1991 p. 36-44

[82] Dawson, W. J., "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", Am. Ceram. Soc. Bull., 67 [10] 1673-78 (1988).

[83] Cousin, P., and Ross, R. A., "Preparation of Mixed Oxide: A Review", Mater. Sci. & Eng., A130, 119-125 (1990).

[84] Laudise, R. A., "Hydrothermal Synthesis of Crystals", J. Chem. Eng. News, 9**,** 30-43 (1987).

[85] Riman, R. E., "The Chemical Synthesis of Ceramic Powders"; pp. 29-62 in Surface and Colloidal Chemistry in Advanced Ceramic Processing, Ed. by R. J. Pugh and L. Bergstrom, Marcel Dekker, Inc., (1995).

[86] Nishizawa, H., Yamasaki, N., Matsuoka, K., and Mitsushio, H., "Crystallisation and Transformation of Zirconia Under Hydrothermal Conditions", *J. Am. Ceram. Soc.,* **65** [7] 343-346 (1982).

[87] Komarneni, S., Roy, R. and HI, Q. H, "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramics Powders" Materials Research Bull. 27,1393-1405, (1992).

[88] Poniatawski, H. E., Rodriguez-Talavera, R., Herewdia, R. et. al. "Cristallization of Nanosized Titania Particles Prepared By the Sol-gel Process", Journal Materials Research, 9 2101-2108, (1994).

[89] Quian, Y., Chen, Q., Chen, Z., Fan, C. and Zhou, G. "Preparation of TiO_2 Powders by hydrothermal H_2O_2 oxidation starting from metalic Ti", Journal Materials Chemical, 32(2) 203-205 (1993).

[90] Mason, T. J.; and Lorimer, J. P.; "Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in chemistry", Ellis Horwood: Chichester, 1988, P.4

[91] Korn, M., Andrade, M. V. A; Borgees, S. S. ; Sousa, C. S.; and Oliveira, F. S. "Reagent Generation Assisted by Ultrasonic Irradiation", J. Braz. Chem. Soc. Vol. 14 No.2, 254-258, 2003.

[92] Borgees, S. S.; and Korn, M., "Geração Sonoquímica de Oxidantes em Solução aquosa Saturada de Tetracloreto de Carbono"; Química Nova Vol. 25 No.4, 558-562, 2002

[93] http://www.sonicsandmaterials.com/Accessories/accessories_8/technical/technical.html

[94] http://www.bandelin.info/english/index.htm

[95] Soudagar, S. R. and Samant, S. D. “Semiquantitative Characterization of Ultrasonic Cleaner Using a Novel Piezoelectric Pressure Intensity Measurement Probe”; Ultrasonic Sonochemistry, Vol.2 No.1 S49-S53 1995.

[96] Pandit, A. B.; Kumar, P. S. and Majundar, S.; “Effect of Liquid-phase on Ultrasound Intensity and Cavitacional Activity”; Ultrasonic Sonochemistry, Vol.5 113-118 1998

[97] Hunicke, R. J., “Industrial Applications of High Power Ultrasound for Chemical Reactions”. 1990 Ultrasonic, 28, 291-294, (1990).

[98] Mason, T. J.; Cordemans, E.D.; “Ultrasonic Intensification of Chemical Processing and Related Operations”: A Review; Chem. Eng. Res. Des.. 74, 511 (1996).

[99] Richars, W. T.; Loomis, A .L.; ‘The chemical effects of high frequency sound waves I- A preliminary survey” J. Am. Chem. Soc., 49, p.3086 (1927).

[100] Sulman, M. G.; “Effects of Ultrasound on Catalitic Process”; Russian Chemical Reviews 69 (2) 165-177, (2000).

[101] Grieser, F. “Sonochemical preparation of colloid”, Encyclopedia of Surface and Colloid Science by Marcel Dekker, Inc. p 4760-4774, (2002).

[102] Hardcastle, J. L., Ball, J. C., Hong Q., et al., “Sonoelectrochemical and sonochemical effects of cavitation: correlation with interfacial cavitation induced by 20 kHz ultrasound”, Ultrason. Sonochem., 7, 7-14 (2000).

[103] Suslick, K.S. “Interparticle Collisions Driven by Ultrasound”, Science, vol.247, pp.1067-1069 (1990).

[104] Margulis, M. A., “Sonoluminescence and Sonochemical Reactions in Cavitation Fields”. A Review. Ultrasonics, 23, 157-169, (1985).

[105] Sulisck K.S, Hammerton, D.A. and Cline R.E., "The Sonochemical Hot Spot," Journal American Chemical society, 108, 5641-5642, (1986}.

[106] Yong, R. F., “Cavitation” Mc Graw-Hill, New York, (1989).

[107] Blackstone~NEY Ultrasonics, Inc., A cleaning technologies group in: “Magnetostrictive versus piezoeletric transducer for power ultranonic applications” web site: www.blackstone~ney.com (2004).

[108] Awad, S. “Ultrasonic Cavitation and Precision Cleaning” Reprint from “Precision Cleaning Magazine” november, Witter Publishing Co., Inc.(1996). Em http://www.crest-ultrasonic.com/clean.pdf

[109] Martin, P. et *al.,* "Power Ultrasound - A New Tool for Controlling Crystallization," Proceedings of the IChemE Research Event, 6-7 January, Birmingham University, Birmingham, UK (1993) em www.aeat.com/sono.

[110] Gedanken, A. “Sonochemistry and its Application in Materials Science, Department of Chemistry, Bar-llan University, Ramat-gan. Em http://www.weizmann.ac.il/ICS/booklet

[111] Suslick, K. S.; Dokytcz, S. J.; Flint, E. B. "On The Origins of Sonochemistry and Sonoluminescence," *Ultrasonics* 1990, *28*, 280-290.

[112] Margulis,M.A., Sonochemistry and Cavitation, Gordon and Breach Publishers. 1995.

[113] Suslick, K. S., Mdleleni, M. M., and Ries, T. J., Chemistry Induced by Hydrodynamic Cavitation, Journal American Chemical Society, 119, 93303-9304, (1997).

[114] Riesz, P.; Mossoba, M.M; and Makino, K.; Chemical Effects of Ultrasound on Aquous Solutions. Formation of Hydroxyl Radicals and Hydrogen Atoms; J. Phys. Chem., 87 1369-1377, (1983).

[115] Christianau, C. L., Carmichael, A. J. ‘Evidence for free radicals produced in aqueous solutions by diagnostic ultrasound” Ultrasonic, vol. 25, 1, p. 31-34 (1987).

[116] Ficher, S. H.; Art, E. J. and Henglein, A.; “Hydrogen/deuterium isotope exchange in the molecular deuterium-water system under the influence of ultrasound”J. Phys. Chem., 90 222 (1986).

[117] Leigton, T.G. ; “The acoustic Buble” Academiic Press, London, 531-551 (1994).

[118] Birkin, P. R., “Electrochemical measurement of erosion from individual cavitation events generated from continuous ultrasound”., J. Chem. Soc. Faraday T rans., 94, (1998).

[119] Lu, Y.; Riyanto, N. and Weavers, L. K.; “Sonolysis of Synthetic Sediment Particles: Particles Characteristics Affecting Particle Dissolution and Size Reduction”; Ultrasonic Sonochemistry, Vol.9 p. 181-188, (2002).

[120] Emerson, S. C. et al, “ the ultrasonic synthesis of nanostructured metal oxide catalysts” Stud. Surf. Sci. Catal.; Vol. 118, 773 (1998).

[121] Johnson, D. W., Gallagher, P.K. – "Reactive Powders from solutions". in: Onoda, G.Y., Hench, L.L (Ed.) Ceramic Processing Before Firing. Wiley, N.Y, (1978).

[122] Spurr, R. A. and Myers, H "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile mixtures with an X-ray Diffractometer", Anal. Chem., Vol. 29, N 5, pp. 760-762, (1957).

[123] Warren, B. E. X ray diffraction, reading: Addison- Wesley p. 253 (1969).

[124] Brunauer, S., Emmerr, P.H. e Teller, E., "Adsortion of gases in multimolecular Layers" Journal Am. Chem. Soc., v. 60, pp 309-317(1938).

[125] Harkins, W.D. e Jura, G., " An adsorption method for determination of area of a solid without the assumption of a molecular area and the area occupied by N_2 molecules on the interface of solids" Journal of physical chemistry, v.11, pp 431-435 (1973).

[126] Barret, E. P., Joyner, L. S. e Hallend, P.P.,"The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms" Journal Am. Chem. Soc., v. 73, pp 373-380 (1951).

[127] Greg, S. J. and Sing, K. S. W. " Adsorption, Surface and Porosity" Second Edition, Academic Press, (1982).

[128] Sing, K. S. W. et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to Determination of Surface Area and Porosity" Pure Applied Chemistry, 57, 603-619 (1985).

[129] Yanagida et al. "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO_2 using amorphous phase TiO_2" " Journal Materials Chemical, 11, 1694-1703 (2001).

[130] JP 06-293519 (1994).

[131] A. Dabler, A. Feltz, J. Jung, W. Ludwig and E. Kaisersberger "Characterization of Rutile and Anatase Powders by Thermal Analysis" Journal of Thermal Analysis Vol. 33(1988) 803-809.

[132] D'Arrigo, M. C., Leonelli, C., and Pellacani, G. C., "Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites, J. Am. Ceram. Soc. 81, 3041-3043 (1998).

[133] Matijevick, E. "Colloid Science of Ceramic Pownders", Pure & Appl. Chem., 60, 10, 1479-1471, (1988).

[134] Sarikaya, Y., Ada, K. et al. "The effect of Al^{+}Concentration on Properties of Alumina Powders Obtained by Reaction Between Aluminium Sulphate and Urea in Boiling Aqueous Solutions" J. Eur. Ceram. Soc., 22, 1905-1910 (2002).

[135] Hancock, F. E., "Catalytic Strategies for Industrial Water Re-use" Catalysis Today, 53, 3-9, (1999).

[136] Adelhelm, C. et al. "TiO_2 –A ceramic matrix. In W. Lutze and R. C. Ewing, Eds., From Radioactive Waste form for the Future, p. 393-426. Elsevier, New York.

[137] Kumar, P. N. et al., "Pore-Structure Stability of Nanostructured Rutile Titania Containing a Structure Directing Second Phase Stabilizer", Materials Research Bulletin, Vol. 33 N/10 pp.1495-1502 (1998).

[138] (U.S. 1,348,129)

[139] (U.S. 2,253,551)

[140] (U.S. 2,389,026)

[141] (U.S. 2,406,465)

[142] (U.S. 846,085)

[143] (U.S. 3,068,068)

[144] (U.S. 3,337,300)