

Inês Filipa Jorge Nogueira

**Funcionalização de cargas minerais
para a produção
de papéis de impressão e escrita**

Fevereiro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Inês Filipa Jorge Nogueira

Funcionalização de cargas minerais para a produção de papéis de impressão e escrita

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e pelo Doutor José António Ferreira Gamelas, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Imagem da capa: Floresta de *Eucalyptus*. Cristais de calcite e ilmenite. Partículas de carbonato de cálcio precipitado modificadas com dióxido de titânio. Folhas de papel de impressão e escrita.

This work was partially funded by FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, in the framework of the Project PTDC/EQU-EQU/120578/2010, and by FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, through the program COMPETE (Programa Operacional Factores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, no âmbito do Projeto PTDC/EQU-EQU/120578/2010, e pelo FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, através do COMPETE (Programa Operacional Factores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).



AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, queria agradecer aos meus orientadores Professor Doutor Paulo Ferreira e Doutor José Gamelas. Ao Professor Doutor Paulo Ferreira agradeço a sua orientação, disponibilidade, sugestões e por todos os conhecimentos transmitidos no decorrer deste trabalho. Ao Doutor José Gamelas agradeço também a sua orientação, o tempo despendido, incentivo e ensinamentos dados.

Agradeço também à Engenheira Ana Filipa Lourenço por todo o apoio, auxílio, conhecimentos partilhados e principalmente, pela boa disposição e motivação.

Agradeço à minha família por todo o amor, carinho, apoio, incentivo, disponibilidade e paciência. Sem vocês não teria sido possível iniciar a minha jornada académica, muito menos concluí-la.

Agradeço a todos os meus amigos pela amizade sempre demonstrada, apoio nos bons e maus momentos, alegria, incentivo, bons momentos passados e companheirismo. Foram fundamentais ao longo deste percurso académico e levo-vos a todos no coração.

Por último, agradeço ao Teddy Marques, que deu um significado muito especial a este meu percurso académico. Obrigado pelo carinho, apoio, incentivo, paciência e alegria com que me brindaste nestes anos.

Inês Nogueira

RESUMO

Esta tese de mestrado teve como principal objectivo modificar partículas de carbonato de cálcio precipitado (PCC) com dióxido de titânio (TiO_2) formado *in-situ*, de modo a que as partículas compósitas manifestassem propriedades características dos dois compostos. Ao se combinar o tamanho de partícula e os preços acessíveis de aquisição do carbonato de cálcio com as excelentes propriedades ópticas do dióxido de titânio, poderá ser obtido um *filler* com óptimas propriedades, principalmente a nível das propriedades ópticas. Este *filler* ao ser inserido na formulação de uma folha de papel de impressão e escrita pode contribuir para que esta apresente excelentes características e custos moderados.

Foram abordados dois métodos de síntese: sol-gel e hidrólise, tendo-se iniciado este trabalho com o método de sol-gel. Neste método, foi utilizado o precursor tetraetóxido de titânio (TEOT), etanol, solução aquosa de cloreto de potássio e PCC. As amostras resultantes passaram por várias técnicas de caracterização, a fim de serem avaliadas a nível de tamanho (espectroscopia de difracção laser - LDS), de morfologia (microscopia electrónica de varrimento - SEM), de composição (espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier - FTIR, e espectroscopia de energia dispersiva - EDS) e de cristalinidade (difracção de raios-X - XRD). Após análise às amostras resultantes, foi determinado que não ocorreu formação de partículas de dióxido de titânio por este método, não se tendo atingido o objectivo proposto.

Uma hidrólise de tetracloreto de titânio (TiCl_4) na presença de ureia, água e PCC também foi abordada. Para além de se avaliar a formação de TiO_2 na superfície do PCC, também foram estudadas outras variáveis: o efeito da ureia, uma hidrólise em meio básico, o melhor tempo de adição do PCC na reacção e a quantidade de PCC a adicionar.

A amostra que continha uma quantidade teórica de 20% (w/w) de dióxido de titânio, e cuja adição de PCC foi efectuada no final da reacção, foi a que apresentou melhores resultados. Através do SEM foi possível a visualização de um revestimento a cobrir a superfície do PCC e com recurso à técnica de FTIR foi identificada uma banda na frequência de 530 cm^{-1} , característica das ligações Ti-O da fase cristalina de rútilo. Por LDS efectou-se a distribuição do tamanho de partículas e o perfil obtido pelas partículas modificadas foi semelhante ao do PCC original, no entanto, o tamanho médio de partícula foi superior nas partículas modificadas. Na técnica de XRD foi apenas detectada a estrutura cristalina da calcite, o que indica que o dióxido de titânio obtido é amorfo. Para validar o resultado do FTIR respeitante à composição química da amostra, recorreu-se à EDS e foi novamente detectado o elemento titânio, assim como os elementos de carbono, oxigénio e cálcio.

Em relação às variáveis estudadas neste trabalho ficou patente, por análise de SEM, que a ureia influencia a morfologia das partículas e a hidrólise em meio básico não deu origem a um produto satisfatório. No que diz respeito à quantidade de PCC a inserir na

reação e qual o tempo de adição ideal, os resultados não são conclusivos. Tal afirmação é baseada no facto de se terem obtido partículas compósitas de dióxido de titânio e carbonato de cálcio, tanto nos ensaios em que o PCC foi adicionado no início, como nos ensaios em que a adição foi feita no final. No que diz respeito às quantidades mássicas de PCC a adicionar, pelos resultados obtidos, este não se pode considerar um factor muito relevante. No entanto, quando foram adicionados apenas 5% (w/w) de TiO_2 para 95% (w/w) de PCC, apenas partículas de carbonato de cálcio foram detectadas.

As partículas de carbonato de cálcio modificadas por dióxido de titânio obtidas neste trabalho poderão dar um contributo para a melhoria das propriedades ópticas dos papéis de impressão e escrita. Para se avaliar a possível influência nas propriedades ópticas seria necessário produzir folhas de papel com este *filler* modificado.

ABSTRACT

The main purpose of the present master thesis was the modification of precipitated calcium carbonate (PCC) particles with titanium dioxide (TiO_2) formed in situ. In the papermaking process, a filler with very good characteristics can be achieved if applying composite particles that combine the good properties of PCC (particle size and low price) with the great optical properties of TiO_2 .

The new materials were prepared by two synthesis methods: sol-gel and hydrolysis. The sol-gel method uses titanium tetraethoxide (TEOT) as a precursor, as well as ethanol and PCC. The resulting materials were characterized in terms of size (laser diffraction spectroscopy-LDS), morphology (scanning electron microscopy-SEM), chemical composition (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR and Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) and crystallinity (x-ray diffraction-XRD). The characterization of the obtained samples indicated that there was no formation of titanium dioxide particles and therefore, since the aim of the work was not accomplished, no further studies were conducted using this method.

The hydrolysis method was performed using titanium tetrachloride (TiCl_4) in the presence of urea and PCC. Besides the evaluation of the in situ formation of TiO_2 on PCC, other variables were assessed, such as the urea effect, the optimal addition time of PCC to the reaction medium, the influence of different amounts of PCC and a basic hydrolysis.

The best sample obtained was the one with a titanium dioxide theoretical amount of 20% (w/w) and with PCC added at the end of the reaction. From the images obtained by SEM it was possible to visualize a coating on the surface of PCC and the FTIR spectrum showed a band at 530 cm^{-1} , which can be attributed to the Ti-O vibrations in rutile phase (TiO_2). The particle size distributions as obtained by LDS showed a similarity between the curves of the new particles and the ones of the original PCC, despite a slighter shift to the higher values exhibited by the composite particles. From the XRD pattern of this sample only the CaCO_3 compound was identified, which states that the titanium dioxide obtained is in the amorphous state. Finally, an EDS analysis of this material revealed the presence of C, Ca, O and Ti, which validates the results previously obtained by FTIR.

Regarding the experimental variables studied in this work, it can be concluded that urea affects the particle morphology and a basic hydrolysis is not a suitable method to obtain the desired product. About the optimal addition time of PCC to the reaction medium and the influence of the amount of the added PCC, a conclusion could not be made since composite particles were obtained for both the addition times (beginning and end of the reaction) and different PCC amounts, with no influence in the final result, except for the case when only 5% of TiO_2 was added, which did not modify the original PCC.

KEYWORDS: calcium carbonate, composite, hydrolysis, paper filler, sol-gel, titanium dioxide.

ÍNDICE

Resumo	ii
Abstract	iv
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tabelas	viii
1. Objectivos	1
2.Introdução Geral.....	3
2.1 Papel.....	3
2.1.1 Fibras celulósicas	3
2.1.2 Processo de fabrico do papel	4
2.2 Constituintes da folha de papel	5
3. Cargas minerais.....	6
3.1 Carbonato de cálcio	8
3.1.2 Produção industrial de PCC	10
3.2 Dióxido de titânio.....	11
3.2.1 Produção industrial de TiO ₂	13
3.2.2 Produção laboratorial de TiO ₂	14
4. Revestimento de superfícies	16
5. Materiais e Métodos	18
5.1 Revestimento do PCC com TiO ₂	18
5.1.1 Método Sol - Gel.....	18
5.1.2 Hidrólise de TiCl ₄ in-situ	19
5.2 Caracterização das partículas	24
6. Resultados e Discussão.....	28
6.1 Resultados correspondentes ao método sol-gel	28
6.2 Resultados correspondentes ao método Hidrólise	34
7. Conclusões.....	48
8. Trabalho futuro.....	50
Bibliografia.....	51
ANEXOS.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Moléculas de celulose ligadas por ligações de hidrogénio.	3
Figura 2: Sequência de fabrico do papel.	5
Figura 3: Consumo de cargas minerais para indústria de papel no ano de 2004.	6
Figura 4: Partículas de carbonato de cálcio precipitado com estrutura cristalina de calcite escalenoédrica.	9
Figura 5: Principais aplicações do dióxido de titânio.	12
Figura 6: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: A- Rútilo, B- Anatase, C- <i>Brookite</i> (URL1).	12
Figura 7: Sequência da tecnologia sol-gel (URL2).	15
Figura 8: Fluxograma dos ensaios efectuados.	21
Figura 9: Espectro de FTIR da amostra do ensaio padrão do método de sol-gel.	28
Figura 10: Imagens de SEM para PCC original e PCC modificado pelo método sol-gel.	29
Figura 11: Distribuição em volume do tamanho de partícula do PCC original e do ensaio SG: Ti(0.18)- Et-KCl-PCC.	30
Figura 12: Distribuição em volume do tamanho de partícula do PCC original e do ensaio SG: Ti(0.26)- Et-KCl-PCC.	31
Figura 13: Espectros de FTIR para PCC original e PCC modificado obtido pelo método sol-gel.	31
Figura 14: Difractograma de raios-X da amostra SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC.	33
Figura 15: Imagem da amostra SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC (A) e a respectiva análise EDS (B).	33
Figura 16: Curva referente ao tamanho das partículas obtidas no ensaio padrão do método de hidrólise.	34
Figura 17: Imagens de SEM obtidas para o PCC original e para amostras 4, 5 e 3 com neutralização de agentes externos (método hidrólise).	35
Figura 18: Imagens de SEM obtidas para as amostras 7 e 8, com neutralização recorrendo a excesso de PCC.	37
Figura 19: Imagens de SEM de PCC original e das amostras 10, 11 e 12, resultantes do método de hidrólise.	38
Figura 20: Curvas de distribuição de tamanho das amostras 8, 10, 11 e 12, resultantes do método de hidrólise.	39

Figura 21: Curvas de distribuição de tamanho das amostras 8,10 e 12 lavadas, resultantes do método hidrólise.	41
Figura 22: Curvas de distribuições de tamanho (cumulativas) para as amostras seleccionadas do método hidrólise.	42
Figura 23: Espectros FTIR das amostras de PCC modificado pelo método de hidrólise.	43
Figura 24: Difractograma de raios-x das amostras 8,10 e 11.	44
Figura 25: Imagem da amostra de H: Ti(0.2)-U-PCCf (A) e a respectiva análise EDS (B).	45
Figura 26: Imagem da partícula avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).	46
Figura 27: Zona da amostra H: Ti(0.13)-U-PCCi avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).	46
Figura 28: Zona da amostra H: Ti(0.05)-U-PCCf avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).	47
Figura 29: Zona da amostra H: Ti(0.13)-P-PCCf avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas relativas ao carbonato de cálcio precipitado (Hagemeyer 1984).....	9
Tabela 2: Propriedades típicas das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rútilo e anatase (Bartlett <i>et al.</i> 1973; Holik 2006; Shahin <i>et al.</i> 2011).	13
Tabela 3: Ensaio realizado através do método sol-gel e as suas características.	19
Tabela 4: Ensaio realizado através da hidrólise de $TiCl_4$ e suas características.	24
Tabela 5: Técnicas e equipamentos utilizados para caracterizar as cargas minerais.	25
Tabela 6: Números de onda obtidos por FTIR, da amostra proveniente do ensaio padrão (método sol-gel).	28
Tabela 7: Tamanho médio das partículas obtidas pelo método sol-gel.	30
Tabela 8: Valores resultantes da técnica de FTIR para o PCC original e PCC modificado pelo método de sol-gel.....	32
Tabela 9: Valores do tamanho médio de partícula das amostras 8,10,11 e 12 obtidas pelo método de hidrólise.	39
Tabela 10: Valores dos tamanhos médios de partícula das amostras lavadas, do método hidrólise	40
Tabela 11: Valores resultantes da técnica FTIR para PCC original e PCC modificado pelo método de hidrólise.	42

1. OBJECTIVOS

Esta tese de mestrado tem como principal objectivo dar um contributo para satisfazer um dos desígnios da indústria papelreira: a melhoria das propriedades ópticas do papel de impressão e escrita.

Uma folha de papel de impressão e escrita é constituída por diferentes compostos, sendo o maioritário a fibra de celulose, seguindo-se as cargas minerais, os agentes de colagem, os agentes de retenção, entre outros. Para diminuir a percentagem de fibras celulósicas na folha e contribuir para a melhoria de determinadas propriedades do papel, como a opacidade, brancura, propriedades de impressão e estabilidade dimensional da folha, é vantajoso aumentar a quantidade de cargas minerais, também denominadas de *fillers*. Esse acréscimo de *fillers* apresenta como principal benefício a redução de custos, pois, em princípio, os *fillers* apresentam preços mais baixos e acessíveis em relação às fibras de celulose. Para além disso, há uma grande flutuação nos preços da pasta de madeira, enquanto que no caso dos *fillers*, tais como carbonato de cálcio e caulino, o preço apresenta um comportamento mais constante. Porém, nem tudo são vantagens, e com o aumento das cargas minerais na folha de papel ocorre um decréscimo das suas propriedades mecânicas, pois as cargas vão interferir com as ligações entre as fibras, diminuindo assim a coesão da folha.

Tendo em conta estes pressupostos, e visando encontrar um equilíbrio entre a quantidade de fibra e de *fillers* a utilizar na folha de papel, obtendo o máximo dos benefícios sem comprometer as propriedades mecânicas, têm sido seguidas estratégias de modificação da superfície das cargas minerais e selecção criteriosa dos agentes de retenção. Neste estudo pretende-se avaliar a viabilidade da modificação das cargas com o objectivo de melhorar as propriedades ópticas dos papéis de impressão e escrita. Para tal, vai-se tentar modificar a superfície de um mineral muito usado como *filler*, o carbonato de cálcio, com recurso a outra carga mineral, o dióxido de titânio. O carbonato de cálcio é um dos principais *fillers* empregues na indústria papelreira, sendo a sua utilização baseada no facto de este composto ser abundante, apresentar elevada brancura, possuir um tamanho de partícula moderadamente pequeno, o seu processo de fabrico ser relativamente simples e a possibilidade de se obter estruturas cristalinas distintas, que contribuem para a optimização de propriedades da folha de papel, principalmente as ópticas (Hill 2000; De Bussy, Vol.6 1973; Kroschwitz, Vol.18 1996). A escolha do dióxido de titânio para modificar a superfície do carbonato de cálcio é sustentada no facto de ele próprio ser também um *filler* utilizado na indústria do papel, e apresentar excelentes propriedades ópticas: elevado índice de refração e elevada brancura. Este composto é cada vez mais utilizado em papéis de impressão e escrita, pois a introdução de pequenas quantidades de dióxido de titânio levam a um aumento da opacidade da folha, que só seria igualada com a adição de grandes

quantidades de fibra, diminuindo, assim, o peso da folha. No entanto, o dióxido de titânio apresenta um elevado custo de obtenção, o que representa um entrave na sua utilização.

O trabalho desenvolvido pretende, então, combinar o melhor dos dois compostos em questão: combinar as boas características do carbonato de cálcio (o preço acessível, o tamanho de partícula e o efeito positivo na opacidade do papel) com as excelentes propriedades ópticas do dióxido de titânio. Esta combinação passa pela modificação da superfície de partículas de carbonato de cálcio precipitado com dióxido de titânio formado *in-situ*.

2. INTRODUÇÃO GERAL

O tema deste trabalho está focado nos *fillers* a incorporar no papel. Assim sendo, com o intuito de uma melhor compreensão deste trabalho, é necessário uma abordagem breve, mas geral, ao produto que se pretende melhorar: o papel.

2.1 PAPEL

O papel pode ser definido como um material composto maioritariamente por fibras de celulose, que se mantêm unidas por ligações de hidrogénio (Kroschwitz *et al.*, Vol.18, 1996). Devido a um conjunto de factores, tais como características físicas, preço e acessibilidade, o papel é, nos dias de hoje, um dos mais utilizados suporte de escrita e impressão a nível mundial.

2.1.1 FIBRAS CELULÓSICAS

As fibras que são empregues na indústria do papel são maioritariamente oriundas da madeira. A madeira utilizada poderá ser de resinosas ou de folhosas, em que as resinosas apresentam uma fibra celulósica longa (>2 mm), e as folhosas apresentam a fibra mais curta (<2 mm). Estas fibras celulósicas apresentam uma parede celular composta por celulose (40-50%), hemiceluloses (20-30%), lenhina (20-30%), extractáveis (1-10%) e matéria inorgânica residual (De Bussy 1973; Rice 2001).

Celulose

A celulose, o composto maioritário das fibras da madeira, é um polímero natural, mais concretamente um polissacarídeo, composto por monómeros de glucose. A enorme relevância que a celulose tem é devida à sua cadeia linear e cristalina, que fornece resistência física ao papel em que a sua fibra está inserida. Os grupos hidroxilo que contém na sua composição também são de destacar, pois estes participam nas ligações entre fibras, criando ligações de hidrogénio (Figura 1), e apresentam afinidade com as moléculas de água, ponto fundamental no processo de fabrico do papel (Hoogendam *et al.* 1998).

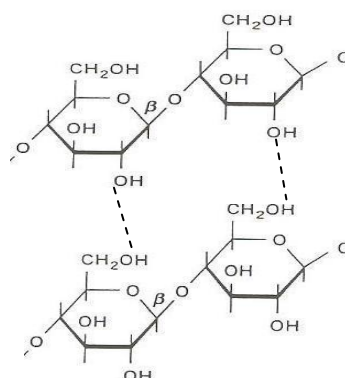


Figura 1: Moléculas de celulose ligadas por ligações de hidrogénio.

Hemiceluloses

Quimicamente as hemiceluloses também são polissacarídeos, porém apresentam vários tipos de monómeros, tais como glucose, galactose, manose, entre outros. É um composto de elevada importância no fabrico de papel, pois apresenta ainda maior afinidade com a água, comparativamente com a celulose, e também favorece a coesão entre as fibras celulósicas (Rice 2001).

Lenhina

As fibras, na árvore, encontram-se ligadas entre si através da lenhina, sendo esta uma substância macromolecular constituída por grupos fenólicos. No entanto, esta molécula no processo de papel não é pretendida, pois é hidrofóbica, levando a uma redução no *swelling*¹ das fibras em água e conduz também a uma rápida drenagem na teia de formação. Para além disso, escurece o produto final, o que não é desejado (Rice 2001).

Extractáveis

Os extractáveis são compostos orgânicos não poliméricos, podendo assumir a forma de ácidos gordos, ácidos resínicos, entre outros. São de extrema importância para o crescimento da árvore, mas são bastante prejudiciais ao processo de fabrico de papel. Tal afirmação é fundamentada pelo facto de eles produzirem espumas, criarem *pitch*² e levarem a um decréscimo na qualidade geral do produto final (Rice 2001).

2.1.2 PROCESSO DE FABRICO DO PAPEL

Para a obtenção do papel como produto final é necessário executar uma sequência complexa de etapas. Apesar de existirem muitas variáveis, que se alteram de processo para processo, está implementado um esquema geral da produção de papel (Figura 2).

¹ *Swelling*: Dilatação da fibra de celulose mediante a entrada de água para a sua estrutura.

² *Pitch*: Grupo de compostos presentes nos extractáveis que formam depósitos nos equipamentos ao longo do processo de fabrico de papel, diminuindo a produção e a qualidade do produto final.

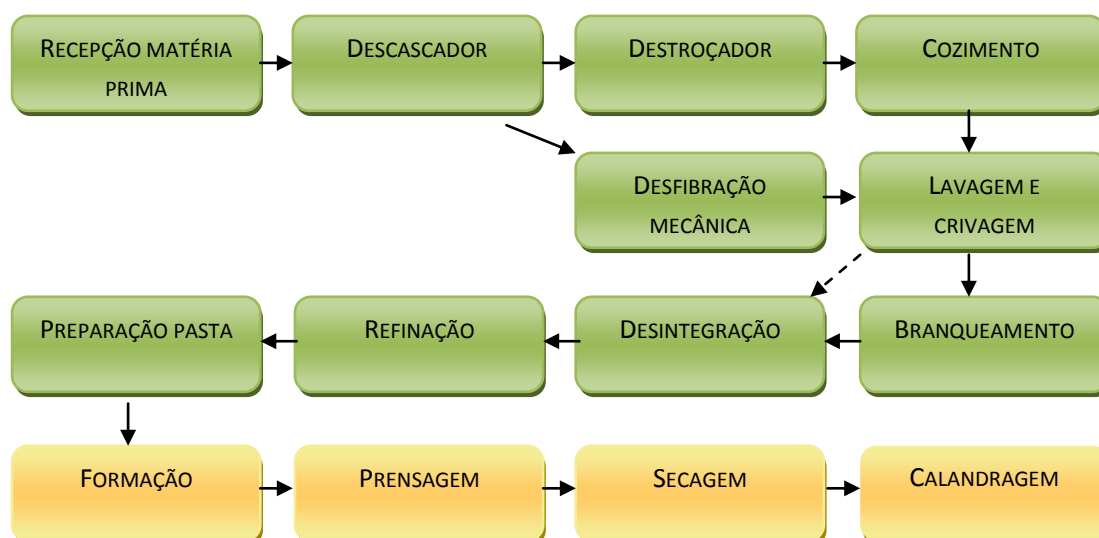


Figura 2: Sequência de fabrico do papel.

De um modo sucinto, a matéria-prima (maioritariamente madeira) que chega à unidade fabril é tratada e destrocada até atingir pequenas dimensões, passando ou por uma etapa de cozimento ou por uma etapa de desfibração mecânica, com o intuito de individualizar as fibras celulósicas. Após esta etapa, dependendo da finalidade das pastas, estas podem passar por uma etapa de branqueamento. De seguida, as pastas sofrem uma desintegração, etapa em que ocorre separação das fibras, e uma refinação, cuja acção aumenta a coesão entre as fibras. Antes de a pasta entrar na máquina de papel (zona amarela do esquema), é necessário prepará-la. Tal preparação consiste na adição de cargas minerais, que têm o intuito de transmitir determinadas qualidades ao papel, e de aditivos que permitem melhorar o processo de fabrico (retenção, controlo de *pitch*, entre outros), à solução aquosa de fibras celulósicas (Biermann 1996). É precisamente na área do melhoramento das qualidades do papel mediante o uso de cargas minerais que esta tese de mestrado está centrada.

2.2 CONSTITUINTES DA FOLHA DE PAPEL

Numa folha de papel é possível encontrar diversas substâncias, que têm diferentes funções. Apesar das fibras de celulose serem essenciais, para se obterem melhores propriedades são necessários também agentes de colagem, agentes de retenção, corantes, branqueadores e cargas minerais. Tendo em conta o objectivo desta tese, o capítulo seguinte deste trabalho será focado nas cargas minerais.

3. CARGAS MINERAIS

As cargas minerais foram inicialmente introduzidas no fabrico de papel, pois ofereciam maior brancura à folha e preenchiam os espaços vazios entre as fibras (daí o nome de *fillers*). Para facilitar ainda mais a sua entrada nesta área, elas eram de fácil acesso e apresentavam baixos preços. Porém, com o passar dos tempos, os *fillers* foram ganhando cada vez mais destaque e nos dias de hoje são o segundo material mais usado no fabrico de papel, representado cerca de 20-30% da folha. Eles são encaradas como substâncias essenciais na formulação da folha de papel, pois quando adicionados de um modo controlado melhoram as propriedades desta (Velho 2003; Song *et al.* 2009).

Os *fillers* utilizados no fabrico de papel dividem-se em duas categorias: os orgânicos e os inorgânicos. As cargas minerais orgânicas, como por exemplo os derivados de amido, apresentam principalmente a forma de micro-esferas ocas, e devido às boas propriedades que apresenta são indicados para papéis especiais (Mollaahmad 2008). No entanto, são pouco utilizados devido ao seu elevado preço, sendo que os *fillers* inorgânicos são os considerados dominantes nesta indústria (Shen *et al.* 2009). As cargas minerais inorgânicas mais utilizadas são o talco, o caulino, o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio. Na Figura 3, está representado o consumo de *fillers*, no ano de 2004, a nível mundial (Holik 2006).

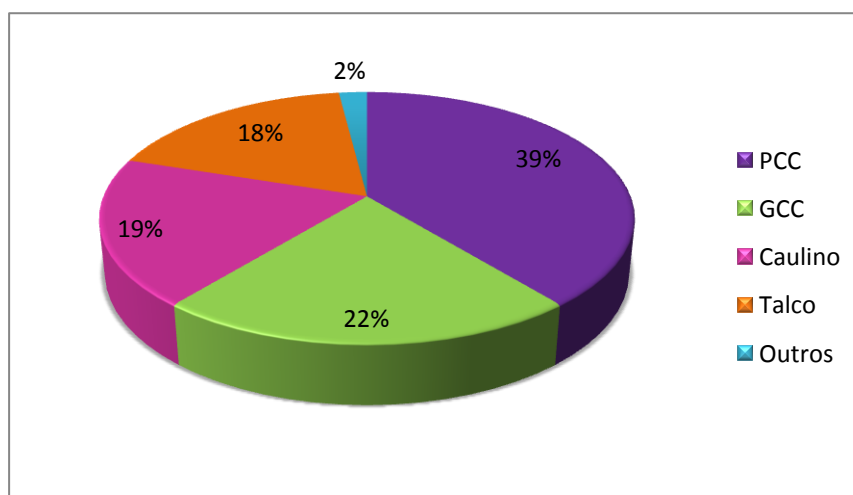


Figura 3: Consumo de cargas minerais para indústria de papel no ano de 2004.

As cargas minerais são empregues na indústria papelreira devido, principalmente, a três motivos (Shen *et al.* 2010; Song *et al.* 2009):

- ✓ Minimizar custos a nível da aquisição de matérias-primas;
- ✓ Modificar propriedades técnicas da folha;
- ✓ Melhorar drenagem e secagem no processo de produção de papel.

A diminuição dos custos a nível de matérias-primas baseia-se no facto de as cargas substituírem parte das fibras de celulose, que apresentam preços superiores de aquisição. Song *et al.* (2009) referiu que os preços da pasta no ano de 2009 variavam entre os 350 - 600 US dólares por tonelada (250 - 430 euros), enquanto que nas cargas minerais, nomeadamente o carbonato de cálcio precipitado, o preço rondava 140 US dólares por tonelada (100 euros).

A nível da modificação das propriedades técnicas da folha de papel, os *fillers* melhoram várias propriedades, pois como apresentam pequenos tamanhos, inserem-se nos espaços vazios entre as fibras, levando assim a um incremento de: i) propriedades ópticas, que se traduz numa maior opacidade e também numa maior brancura (*fillers* apresentam por si só uma elevada brancura, contribuindo assim para a brancura global da folha de papel); ii) lisura da folha; iii) estabilidade dimensional; e, iv) propriedades de impressão. Um exemplo que irá permitir obter uma ideia geral da vantagem dos *fillers* nas propriedades ópticas: para se obter o mesmo nível de opacidade de uma folha com a carga mineral, uma folha sem a carga necessitaria de apresentar na sua composição 80% a mais de fibras e ser 45% mais pesada (Velho 2003).

Os benefícios respeitantes ao processo de produção são obtidos devido ao facto de ao se substituir as fibras celulósicas, que contêm celulose e hemicelulose (ambos compostos hidrofílicos), vai-se diminuir a afinidade à água. Esta diminuição leva a uma mais rápida e eficaz drenagem (aumentando a retenção na teia de formação) e secagem, contribuindo assim no ganho de tempo bem como no ganho económico.

No entanto, nem tudo são benefícios no que toca às cargas minerais, já que estas também contribuem negativamente para certas propriedades do papel. Os seus impactos negativos têm duas origens: uma diminuição e destabilização nas ligações entre as fibras, devido à introdução dos *fillers*, e as propriedades intrínsecas dos próprios *fillers* (Velho 2003). Cada uma das cargas minerais apresenta determinadas características, o que vai resultar em diferentes propriedades do papel em que são inseridos. Em relação à destabilização das ligações das fibras, ela ocorre não obstante o tipo de carga, e vai resultar em piores propriedades mecânicas, incidindo principalmente na resistência, rigidez e índice de mão (*bulk*) da folha de papel. Isto é, a diminuição da resistência da folha de papel é justificada pelo facto de as propriedades mecânicas estarem relacionadas com o número de ligações entre fibras, e ao se substituir fibras por cargas, é natural que a resistência diminua, sendo esta diminuição ainda potenciada pelo facto de ocorrer também uma diminuição da área de contacto entre as restantes fibras (Vipul *et al.* 2011). De um modo geral, a rigidez e o volume específico da folha diminuem com o aumento de incorporação de fillers. No entanto, cada *filler* tem um impacto diferente, e por exemplo, no caso do PCC, como apresenta

partículas agregadas com elevada porosidade interna, dá maior *bulk* e rigidez à folha. Contudo, a limitação ao uso de cargas minerais não fica apenas pelas propriedades mecânicas, pois as cargas dão origem também a problemas de abrasão e poeiras na produção de papel, e uma elevada quantidade de cargas inseridas no processo leva a uma menor retenção dos próprios *fillers* na zona de formação, o que se traduz num maior teor de sólidos no sistema de águas (Vipul *et al.* 2011).

O estudo da modificação de cargas minerais tem em vista dois principais objectivos: i) melhoramento da ligação fibra-*filler*, que está a ser investigado mediante o uso de diversos compostos, como derivados de amido e outros polímeros orgânicos e também inorgânicos; ii) incremento das propriedades finais da folha de papel. Mais concretamente, as partículas compósitas de PCC-TiO₂ que se pretendem obter neste trabalho têm o propósito de melhorar as propriedades ópticas do papel de impressão e escrita.

3.1 CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio (CaCO₃) é encontrado na natureza como o principal constituinte de determinadas rochas que são formadas pela compactação de depósitos marinhos. Consoante o nível de dureza, essas rochas obtêm diferentes denominações: mármore, calcário e giz (Velho 2003). O carbonato de cálcio é o quarto composto mais abundante na crosta terrestre, ficando apenas atrás dos silicatos, quartzo e óxidos metálicos e apresenta inúmeras aplicações (Hagemeyer 1984; Hill 2000). Aliás, ele é uma das principais cargas minerais e é empregue na área de papel, tintas, plásticos, borrachas, pigmentos e têxtis (Kroschwitz *et al.*, Vol.4, 1996).

- Propriedades

O carbonato de cálcio ocorre na natureza, maioritariamente, na forma de três estruturas cristalinas: calcite, aragonite e vaterite. A estrutura mais comum é a calcite, que apresenta menor densidade e dureza do que a aragonite. Para além destas características, a calcite é estável termicamente, o que não se verifica para a aragonite, que quando aquecida até 400°C se transforma em calcite (Kroschwitz *et al.*, Vol.4,1996).

- Obtenção

O carbonato de cálcio pode ser definido de duas maneiras, consoante a sua produção e obtenção. Pode ser obtido naturalmente, através da extracção das rochas: carbonato de cálcio natural (*Ground Calcium Carbonate* - GCC); ou pode ser obtido através da precipitação resultante de reacções químicas de variadas matérias-primas: carbonato de cálcio precipitado (*Precipitated Calcium Carbonate* - PCC).

No estudo efectuado nesta tese de mestrado foi empregue o carbonato de cálcio precipitado, e por tal razão, as suas propriedades e características serão descritas detalhadamente.

Carbonato de cálcio precipitado

Como carga mineral do papel, as principais morfologias das partículas de carbonato de cálcio precipitado são a forma escalenoédrica e a romboédrica. As morfologias obtidas dependem de parâmetros específicos do processo de produção, o que será explicado no ponto 3.1.1. Estas partículas apresentam características algo distintas (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades típicas relativas ao carbonato de cálcio precipitado (Hagemeyer 1984).

	PCC CALCITE	
	ESCALENOÉDRICO	ROMBOÉDRICO
DENSIDADE (g/cm ³)	2.71	2.71
ÍNDICE DE REFRAÇÃO	1.58	1.58
BRANCURA ISO (%)	98	98
ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)	7-25	2-10
TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (µm)	0.5 - 2	1 - 3

Actualmente, as partículas de PCC mais utilizadas a nível mundial apresentam morfologia escalenoédrica (Figura 4), devido ao facto de darem ao papel maior espessura e maior índice de mão.

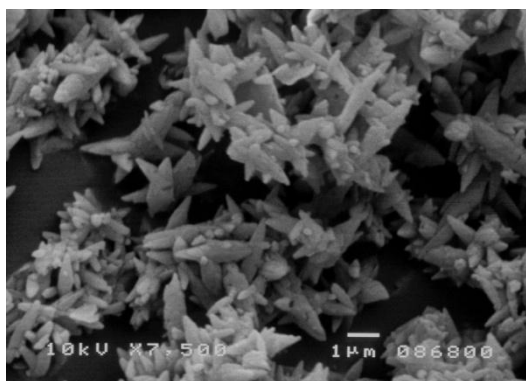


Figura 4: Partículas de carbonato de cálcio precipitado com estrutura cristalina de calcite escalenoédrica.

No entanto, ao contribuírem para um maior *bulk*, estão a contribuir para a redução da resistência da folha (Holik 2006). Deste modo, é recorrente fazer um balanceamento das duas morfologias de PCC, de modo a encontrar um equilíbrio nas propriedades.

De um modo geral, as partículas de PCC apresentam um tamanho moderadamente pequeno, o que leva a uma boa dispersão da luz, incutindo assim ao papel uma elevada opacidade e brancura (Gill 2005; Neimo 1999; Velho 2003). Para além de disso, as partículas tendem a aglomerar, formando a típica estrutura de roseta que apresenta vazios na estrutura (porosidade interna), o que vai melhorar ainda mais a dispersão da luz e contribuir para a opacidade (Velho 2003). Para além de dispersar mais a luz, essa porosidade também contribui para uma melhor recepção das tintas, obtendo-se melhores propriedades de impressão.

No entanto, o moderado tamanho de partícula do PCC torna-o mais difícil de reter na folha, na etapa de drenagem, em comparação com outros *fillers* de maior tamanho (Hill 2000).

Para além disso, como o PCC aumenta a porosidade interna, tem a desvantagem de prejudicar a resistência à tracção, rebentamento e dobras. O facto de piorar as propriedades mecânicas está relacionado com a existência de espaços vazios, o que limita as ligações entre fibras (Velho 2003).

Resumindo, apesar do carbonato de cálcio precipitado ainda apresentar desvantagens, é o *filler* mais utilizado na indústria do papel, devido a, principalmente, três factores:

- Apresentar um tamanho de partícula moderadamente pequeno e um estreito intervalo na distribuição de tamanhos;
- Possuir uma grande variedade na morfologia das estruturas cristalinas, podendo assim otimizar-se várias características que vão influenciar o produto final (resistência mecânica, propriedades ópticas, *bulk*);
- Poder ser produzido *on-site*, isto é, pode ser obtido nas unidades fabris do papel.

3.1.1 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE PCC

Com vista à produção final de PCC, é possível seguir variados métodos, de onde se destacam os três mais comuns: o processo de carbonatação (também denominado processo de John Sturge), o processo *Solvay*, onde se utiliza carbonato de sódio, e o processo Wyan Dott, que emprega o cloreto de amónio como principal reagente. Destes três processos, o mais recorrente é o processo de carbonatação, pois utiliza as matérias-primas mais baratas e com maior acessibilidade (Velho 2003).

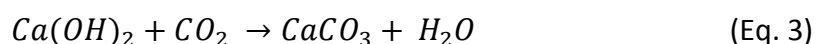
O processo de carbonatação inicia-se com a introdução do carbonato de cálcio, na forma de calcário, num forno, onde são atingidas temperaturas que rondam os 800-900°C. Durante esta calcinação, ocorre a transformação do carbonato de cálcio em dióxido de carbono e cal, como está patente na Eq. 1.



O passo seguinte consiste na hidratação da cal, isto é, depois de a cal ter sido moída e seleccionada é-lhe adicionada água de forma a obter cal hidratada (hidróxido de cálcio) (Eq. 2).



O passo que distingue este processo dos demais é a injeção de dióxido de carbono para dentro do reactor, onde ocorrerá a formação de carbonato de cálcio precipitado.



Por último, o produto pode passar por uma etapa de peneiração, de modo a aumentar a sua pureza, e por uma remoção da água, por filtração ou centrifugação (Velho 2003). O produto final apresenta um intervalo de granulometria entre os 0.5 e os 3 μm .

Através do controlo dos parâmetros da reacção, como a temperatura, agitação e concentração de dióxido de carbono na solução, podem-se alterar as características do fenómeno de precipitação. Ao se controlar este fenómeno, pode-se obter um produto final com diferentes características, isto é, com distribuição de tamanho de partícula e morfologias distintas (calcite romboédrica, calcite escalenoédrica ou aragonite ortorrômbica).

3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O composto que vai ser utilizado para modificar o carbonato de cálcio precipitado é o dióxido de titânio, que já é empregue na indústria papeleira devido às excelentes propriedades ópticas que fornece à folha em que é aplicado. Ele tanto pode ser utilizado como pigmento ou como carga mineral, e ao utilizá-lo para modificar as estruturas de PCC, pretende-se melhorar a brancura e opacidade da folha de papel, quando comparado com as folhas que contém *fillers* não modificados.

O titânio é o nono elemento mais abundante à superfície da crosta terrestre e apresenta forte tendência a ligar-se ao oxigénio (na forma de óxidos). Aliás, o titânio nunca se encontra naturalmente na forma pura e é necessário um processo de extração para o obter (Hill 2000).

As matérias-primas mais importantes para a obtenção de titânio são a ilmenite, FeTiO_3 , e o rútilo, TiO_2 . A ilmenite é o mineral de titânio mais abundante, e apresenta na sua composição 35 a 65% de dióxido de titânio, sendo a restante composição óxido de ferro. Por outro lado, o rútilo apresenta grandes quantidades de dióxido de titânio na sua composição, entre 90 a 98%, porém é um mineral escasso (Kroschwitz *et al.*, Vol.19, 1996).

O titânio mais comercializado é na forma de dióxido (TiO_2), representando uma fatia de 96% (Gonçalves 2007; Maia 2004). O dióxido de titânio é o pigmento inorgânico branco mais importante, devido ao seu elevado índice de refração, elevado grau de brancura e capacidade de dispersão, sendo esta superior em relação a todos os outros pigmentos brancos (Gonçalves 2007). As suas principais aplicações estão apresentadas na Figura 5 (Kroschwitz *et al.*, Vol.19, 1996).

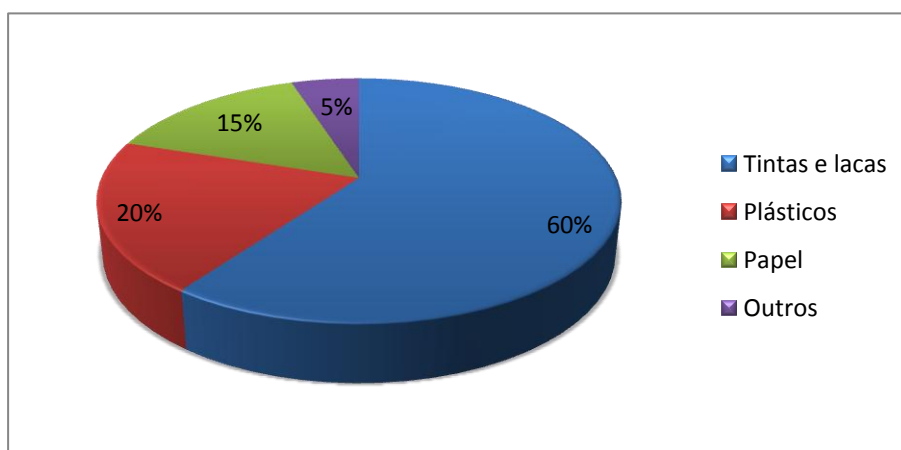


Figura 5: Principais aplicações do dióxido de titânio.

O dióxido de titânio pode apresentar três formas distintas de cristalização (denominados de polimorfos³): rútilo (sistema cristalino tetragonal), anatase (sistema tetragonal) e *brookite* (sistema ortorrômbico) (Maia 2004).

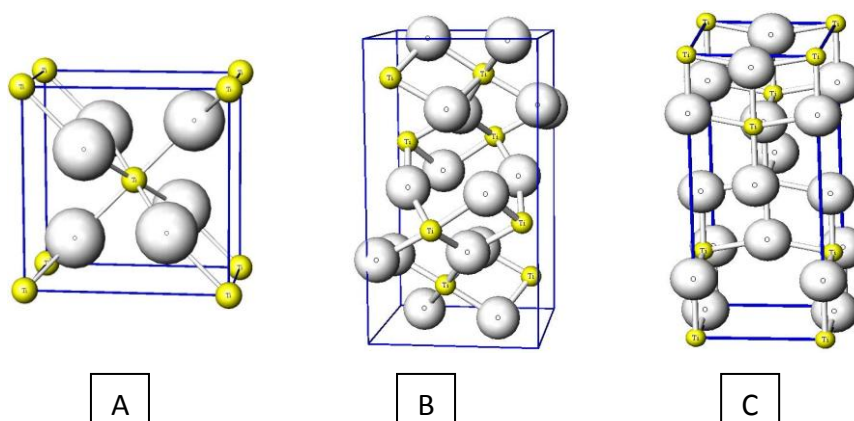


Figura 6: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: A- Rútilo, B- Anatase, C- Brookite (URL1).

Apesar de o dióxido de titânio apresentar estes três principais polimorfos, a *brookite* não é indicada para a indústria papelreira, pois não confere ao papel as propriedades ópticas pretendidas (Kroschwitz *et al.*, Vol.19, 1996). Desse modo, neste trabalho serão apenas referidas as propriedades do rútilo e da anatase.

³ Polimorfismo - Um mesmo composto dar origem a formas cristalinas distintas.

Devido às distintas estruturas de cristalização, a anatase e o rútilo apresentam diferentes propriedades físicas e químicas. As estruturas destes dois polimorfos podem ser descritas pela presença de um catião de titânio ligado a seis aniões de oxigénio, formando o octaedro de TiO_6 . Como principal diferença estrutural, entre a anatase e o rútilo, pode-se destacar que as distâncias entre os catiões de titânio são superiores na anatase. As principais propriedades das duas formas de dióxido de titânio encontram-se sumariadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades típicas das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rútilo e anatase (Bartlett *et al.* 1973; Holik 2006; Shahin *et al.* 2011).

	DIÓXIDO DE TITÂNIO	
	ANATASE	RÚTILO
DENSIDADE (g/cm^3)	3.8	4.2
ÍNDICE DE REFRAÇÃO	2.55	2.76
BRANCURA ISO (%)	97-99	97-99
ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m^2/g)	8-12	8-12
TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (μm)	0.2-0.25	0.2-0.25
DUREZA (ESCALA DE MOHS')	5.5-6.0	7.0-7.5

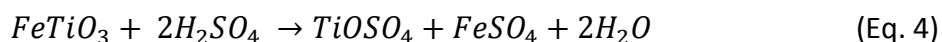
Uma das principais diferenças entre estes dois polimorfos é o índice de refração, que apresenta maior valor no caso do rútilo (Tabela 2). Como tem um elevado índice de refração, a capacidade de dispersão de luz é maior, sendo então o rútilo a espécie mais indicada quando se pretende um papel com maior opacidade. Quando a luz passa pela partícula de rútilo, uma pequena parte é absorvida, sendo a principal porção refratada ou dispersa, conferindo a propriedade de opacidade ao meio em que o pigmento está inserido. Para além desta vantagem, o rútilo também apresenta maior estabilidade térmica que a anatase (especialmente em elevadas temperaturas), pois a anatase quando é submetida a temperaturas superiores a $700^\circ C$ passa para a forma de rútilo.

Devido aos elevados índices de refração e de brancura, o dióxido de titânio é empregue como *filler* em papéis com folhas muito finas, como por exemplo, em bíblias. No entanto, o TiO_2 tem inconvenientes, que limitam a sua utilização, como o seu pequeno tamanho de partícula e o seu elevado custo de aquisição. O seu tamanho de partícula torna-se numa limitação pois como é tão pequeno, é difícil a sua retenção na zona de formação da folha (Holik 2006).

3.2.1 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE TiO_2

O dióxido de titânio pode ser obtido através de dois processos industriais: o processo sulfato e o processo cloreto. O processo sulfato foi o primeiro a ser desenvolvido, mas cada

vez mais tem entrado em desuso, sendo que apenas 35-40% do dióxido de titânio é obtido por este método (Kroschwitz *et al.*, Vol.19, 1996). Este processo consiste inicialmente na digestão da ilmenite com ácido sulfúrico, à temperatura de 150-200°C, sempre com agitação. Deste modo, a ilmenite começa a sofrer decomposição (Eq. 4), que pode durar até 12 horas.



Após a reacção, o ferro cristaliza e o dióxido de titânio hidratado precipita. Este é depois filtrado, lavado e calcinado a uma temperatura que pode atingir os 900 a 950°C, dependendo do poliformo que se pretender. Se o produto final desejado for a anatase, têm de existir sementes⁴ de anatase e a temperatura pode chegar aos 850°C. Se se pretender o rútilo, tem de se estar na presença de sementes de rútilo e a temperatura atinge os 950°C. O controlo da temperatura é essencial, pois se a temperatura superar os 950°C, as partículas de TiO₂ crescem muito e ficam com fracas propriedades (Bartlett 1973; Kroschwitz *et al.*, Vol.19, 1996).

A grande desvantagem deste processo é a obtenção de grandes quantidades de sub produtos, que não têm grande valor comercial (ácido sulfúrico diluído e sulfato de ferro heptahidratado).

Já o processo cloreto é um processo mais simples. Porém, exige maior investimento inicial de capital e necessita de matérias-primas mais caras. Este método utiliza como matéria-prima o minério do rútilo, sendo oxidado com oxigénio seco, a uma temperatura de 650 a 750°C. Depois da oxidação forma-se o tetracloreto de titânio (TiCl₄), que é calcinado (900-1400°C), obtendo-se então o poliformo rútilo (Bartlett *et al.* 1973; Kroschwitz *et al.*, Vol.19, 1996).

3.2.2 PRODUÇÃO LABORATORIAL DE TiO₂

No estudo efectuado no decorrer desta tese procedeu-se à formação de cristais de dióxido de titânio, e para tal recorreu-se a duas metodologias distintas: processo sol-gel e o processo de hidrólise.

A tecnologia sol-gel permite a criação de uma enorme diversidade de materiais, a baixas temperaturas e com poucas etapas experimentais. Nesta tecnologia são utilizados precursores, que consistem em metais ou metaloides rodeados por vários ligantes. Estes precursores sofrem reacções de hidrólise e condensação, sendo então convertidos num sol (dispersão de coloides num líquido). Posteriormente ocorre policondensação do sol, em que

⁴ Semente de cristalização - soluto sólido de pequenas dimensões adicionados à solução de modo a acelerar o processo de cristalização.

este é convertido num gel (material viscoelástico). Por fim, é necessário secar o gel e as características da secagem irão determinar algumas propriedades do produto final. O gel pode ser seco por secagem evaporativa, e neste processo a rede tridimensional do gel colapsa, criando um material com elevada densidade denominado de xerogel. Porém, se o objectivo for preservar a estrutura do gel, é utilizada a secagem supercrítica, em que não há colapso dos poros e o produto final, aerogel, apresenta baixas densidades ($<100 \text{ kg/m}^3$) (Diebold 2003).



Figura 7: Sequência da tecnologia sol-gel (URL2).

No caso deste trabalho, com a utilização de um precursor adequado, pretende-se que ocorra a hidrólise desse precursor e através de reacções de condensação se obtenha apenas o sol, não se pretendendo obter um gel.

Esta técnica é amplamente utilizada, pois apresenta inúmeras vantagens em relação ao método tradicional de processamento de cerâmicos e compósitos: as baixas temperaturas a que ocorrem as etapas químicas; e, a obtenção de um produto final com as mais variadas formas e tamanhos, tais como filmes, compósitos de materiais inorgânicos ou orgânico-inorgânico.

A hidrólise pode ser definida como uma reacção química, em que com a adição de água ocorre quebra de ligações de determinadas substâncias. Isto é, com a dissociação da molécula de água em iões H^+ e OH^- , estes vão perturbar a molécula presente na solução, ocorrendo a formação de uma nova espécie química. Porém, para esta reacção ocorrer é necessário temperatura e/ou pressão elevada, pois a reacção não é espontânea nas condições normais. Pode ser até necessário a adição de um agente catalisador, como ácidos, bases ou enzimas, para que a hidrólise se dê mais rapidamente (Brinker *et al.* 1990).

4. REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES

As cargas minerais têm sido estudadas intensivamente nos últimos anos e têm estado em destaque em artigos científicos, livros e conferências no *universo* do papel. Como já foi descrito nesta tese, as cargas minerais apresentam inúmeras vantagens nesta indústria, mas as suas desvantagens levam a uma limitação na sua utilização.

Com o objectivo de modificar a superfície das cargas minerais, são geralmente empregues os métodos de encapsulamento ou o revestimento das partículas, sendo que os compostos utilizados para tais modificações podem ser inorgânicos ou polímeros orgânicos (Vipul *et al.* 2011). Para além disso, estudos científicos têm sido efectuados utilizando os principais *fillers* (talco, caulino e carbonato de cálcio) a fim de contemplar todas as opções disponíveis.

A modificação da superfície dos minerais talco e caulino já foi estudada por diversos autores (Cao *et al.* 2011; Ibrahim *et al.* 2009; Ibrahim *et al.* 2012; Lasmarias *et al.* 2002; Shi *et al.* 2006; Song *et al.* 2009; Withiam *et al.* 2000; Yoon, *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2002), sendo que foram obtidos bons resultados a nível de revestimentos e modificações de superfície. Tais modificações levaram tanto a um melhoramento no processo de fabrico, como na retenção de cargas minerais, bem como nas propriedades da folha de papel, mais concretamente as ópticas e as mecânicas.

Com mais relevância para esta tese é a modificação do mineral carbonato de cálcio. A modificação deste composto tem sido investigada exaustivamente, não só com o intuito de melhorar as ligações fibra/*filler*, melhorar o processo de fabrico e as propriedades do produto final, mas também com o objectivo de se poder aplicar o mineral carbonato de cálcio a processos ácidos (Shen *et al.* 2009).

A suspensão de carbonato de cálcio apresenta um pH alcalino, a rondar o valor 9 (Neimo *et al.* 1999) e em meios ácidos dissocia-se (dando origem a água, dióxido de carbono e cálcio), o que levou a que durante muitos anos não pudesse ser empregue na indústria papelreira, pois o processo de fabrico era ácido (Hagemeyer 1984). Vários autores têm tentado modificar o carbonato de cálcio a fim de este ser aplicável em processos ácidos (Drummond 2001; Passaretti 1991; Snowden *et al.* 2000; Wu 1997) e concluíram que a resistência do *filler* modificado ao meio ácido é melhorada, levando a uma maior estabilidade que se traduz num menor grau de dissociação, podendo assim ser utilizado em processos ácidos.

No ano de 1995, o autor Kurrle modificou o carbonato de cálcio precipitado com amido, de batata ou milho, e sabão solúvel. O complexo amido-sabão foi precipitado à superfície do PCC e os resultados obtidos foram bastante positivos. Como a estrutura do

amido é muito semelhante à da celulose, aquando a sua precipitação no *filler*, formaram-se ligações de hidrogénio fortes entre o *filler* modificado e a fibra celulósica, aumentando assim a coesão interna e as propriedades mecânicas da folha (Kurrle 1995).

Zhao *et al.* (2005) utilizaram amido modificado (amido dilatado em forma de gel) e não modificado para cobrir toda a superfície do carbonato de cálcio precipitado. Tal modificação foi conseguida através da adição do amido em pó à suspensão de PCC, tendo sido posteriormente aquecida a 90°C, durante 3 horas. Com esta metodologia de encapsulamento do *filler*, houve um acentuado aumento nas resistências à tracção, rasgamento e dobras, em comparação com as metodologias de modificação de superfície mais tradicionais (adsorção do composto à superfície).

Fan *et al.* (2012) estudaram a modificação do mineral carbonato de cálcio precipitado através do uso de amido, estearato de sódio e um agente ligante (hexametáfosfato de sódio). O amido e o estearato de sódio formam um complexo, que encapsula o PCC, e com o auxílio do agente ligante o *filler* modificado torna-se pouco solúvel em água. No final do estudo, ficou provado que as propriedades mecânicas da folha de papel que continha o PCC modificado melhoraram significativamente em relação às folhas que continham PCC original. A nível das propriedades ópticas, o papel com a carga mineral modificada apresentava maiores brancuras, mas piores opacidades.

Shen *et al.* (2010) não utilizaram amido para modificar o PCC, mas sim o carboximetilcelulose (CMC). Como este composto também é um polímero carbohidratado, apresenta afinidade natural com as fibras de celulose. O CMC foi precipitado e criou uma cápsula em volta do PCC, tendo também dado origem a aglomerados de partículas encapsuladas. Foi possível concluir que através deste procedimento houve elevadas retenções de *filler* modificado (até 63%) e melhorias nas propriedades ópticas, quando comparado com folhas que continham PCC original.

Neste trabalho é usado o mineral carbonato de cálcio precipitado cuja superfície é modificada pelo mineral dióxido de titânio. O resultado esperado é que partículas nanométricas de TiO₂ se formem à superfície do *filler*, de modo a obter um compósito com melhores propriedades ópticas que o carbonato de cálcio. De realçar que nem na literatura disponível nem em patentes há referência a que tal modificação tenha sido efectuada, tendo apenas o dióxido de titânio sido empregue na modificação de fibras de celulose (Gonçalves 2007) e misturado, na forma de partículas já formadas (tamanho micrométrico), com o carbonato de cálcio (Tanabe *et al.* 2006).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

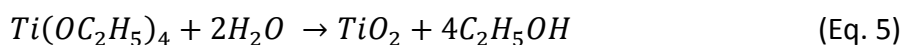
5.1 REVESTIMENTO DO PCC COM TiO₂

Numa primeira fase foi utilizado o método sol-gel, com recurso ao precursor tetraetóxido de titânio (Ti(OC₂H₅)₄, TEOT), e numa segunda fase utilizou-se o método de hidrólise, sendo o tetracloreto de titânio (TiCl₄) o reagente principal. Ambos os métodos foram adaptados da literatura (Gonçalves 2007).

5.1.1 MÉTODO SOL - GEL

Nos ensaios do método sol-gel foram utilizados os reagentes tetraetóxido de titânio (TEOT, 97%), etanol absoluto, solução aquosa de cloreto de potássio com concentração de 3 M e carbonato de cálcio precipitado, com morfologia escalenoédrica. Na secção A dos anexos encontram-se informações detalhadas sobre os reagentes utilizados.

Para a formação dos cristais de TiO₂ o método sol-gel foi iniciado com a hidrólise do precursor TEOT, na presença de etanol e de uma solução aquosa de cloreto de potássio. A suspensão esteve sempre sob agitação mecânica vigorosa (200 rpm). Logo após a adição do TEOT, foi adicionado o PCC com o intuito de formar os cristais de TiO₂ *in-situ*, na superfície do PCC. Segundo a literatura, a temperatura que mais beneficia a formação das partículas de dióxido de titânio por este método é de 20°C, e portanto, essa temperatura foi mantida ao longo das 24 horas que dura cada ensaio (Gonçalves 2007). No fim de cada ensaio, o produto foi lavado com etanol e com água, de modo a eliminar resíduos que não estivessem adsorvidos à superfície do produto final, e centrifugado (3000 rpm) durante 5 minutos. A reacção de formação das partículas de TiO₂ pode ser descrita de uma forma simplificada pela Eq.5.



Para além de se controlar a temperatura, também é necessário analisar o pH. O pH é um parâmetro muito importante quando se utiliza o carbonato de cálcio, pois este dissocia-se em meios muito ácidos, como se pode verificar pelo mecanismo apresentado nas equações 6 a 9.





No entanto, este método foi realizado com recurso ao solvente etanol, e o pH apenas pode ser determinado em soluções aquosas. Assim, avaliou-se a reacção da suspensão quando foi adicionado o PCC através da análise visual da formação, ou não, de dióxido de carbono. Como não ocorreu libertação de CO_2 , pode-se assumir que não houve dissociação total do PCC.

O primeiro ensaio efectuado foi o ensaio padrão (Sol-Gel:Ti-Etanol-KCl), que permitiu estudar o procedimento base de formação de partículas de TiO_2 . No seguimento do estudo, foi analisado o efeito da quantidade do precursor, usando duas quantidades distintas para a mesma quantidade de PCC (SG:Ti(0.26)-Et-KCl-PCC e SG:Ti(0.18)-Et-KCl-PCC) (Tabela 3).

Tabela 3: Ensaio realizados através do método sol-gel e as suas características.

	m TEOT (g)	m PCC (g)	PERCENTAGEM MÁXIMA TEÓRICA DE TiO_2 (w/w)
SG:Ti-Et-KCl	1.84	-	100%
SG:Ti(0.26)-Et-KCl-PCC	1.84	5	26 %
SG: Ti(0.18)- Et-KCl-PCC	1.088	5	18%

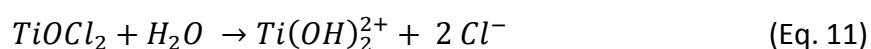
SG: Método de sol-gel.

Ti: Dióxido de titânio; Et: Etanol; KCl: Cloreto de potássio; PCC: carbonato de cálcio precipitado.

5.1.2 HIDRÓLISE DE $TiCl_4$ IN-SITU

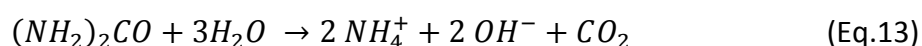
Para a formação e crescimento dos cristais de TiO_2 foi também utilizado o método de hidrólise, em que foi utilizado o reagente tetracloreto de titânio ($TiCl_4$, 98%), água destilada e ureia ($(NH_2)_2CO$, 99.5%). Ao procedimento foi adicionado o carbonato de cálcio precipitado, a fim de alterar a sua superfície com cristais de TiO_2 . As informações sobre estes reagentes são apresentadas na secção A dos anexos.

O $TiCl_4$ foi primeiramente adicionado a água destilada fria (c.a. $4^\circ C$) sob agitação. A suspensão resultante apresenta um grande nível de acidez, sendo este facto justificado pelos iões H^+ que se formam no seguimento da reacção que ocorre com o contacto de $TiCl_4$ e água (Eq.10-12).



Segundo vários autores, um pH ácido favorece o crescimento dos cristais de dióxido de titânio, pois diminui a velocidade da reacção de hidrólise e conseqüentemente a taxa de nucleação. O valor de pH também influencia a cristalinidade do dióxido de titânio, sendo que valores de pH muito baixos dão origem à fase rútilo. Porém, ao diminuir a velocidade da reacção, há menor formação de cristais de TiO_2 no final desta (Di Paola *et al.* 2007; Lee *et al.* 2004; Marques *et al.* 2005; Zhou *et al.* 2009).

Após a incorporação do $TiCl_4$ em água é adicionada ureia, que influencia a morfologia e a formação das partículas de dióxido de titânio. A ureia condiciona estes parâmetros pois actua ao nível do pH da suspensão através da formação de iões OH^- , estando a reacção apresentada na Eq. 13 (Cheng *et al.* 2008; Musić *et al.* 1996; Zhou *et al.* 2009).



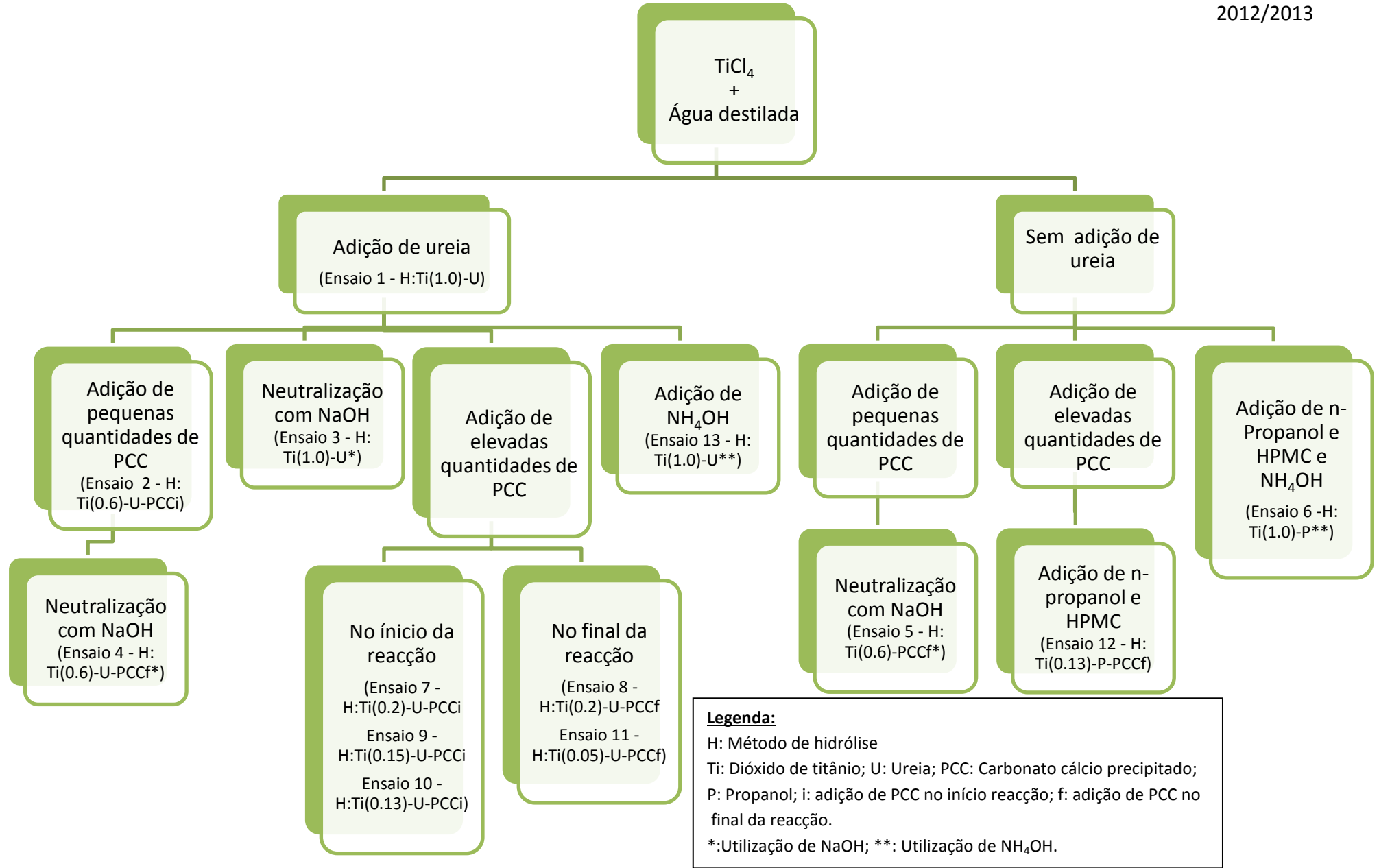
Ao aumentar o pH estará a contribuir para uma reacção mais rápida, e conseqüentemente, maior taxa de formação de TiO_2 . Por último, é adicionado o PCC à suspensão. A adição de carbonato de cálcio foi feita a dois tempos: ou no início da reacção ou no final. Tal variação pretende estudar o efeito no produto final, verificando se ocorre crescimento de TiO_2 na superfície do PCC nos dois procedimentos.

Após a adição de todos os reagentes, a suspensão foi colocada num banho à temperatura de 70°C, sob agitação, durante o tempo total da reacção (6 horas). No final da reacção, o produto resultante foi filtrado ou centrifugado e a secagem do mesmo foi realizada à temperatura ambiente, com recurso a um exsiccador.

Primeiramente, com o intuito de comprovar o procedimento retirado da literatura (hidrólise ácida), foi realizado o ensaio 1 (Hidrólise: Ti(1.0)-Ureia) (detalhes encontram-se na Tabela 4), sendo aqui denominado de ensaio-padrão.

No ensaio 2 (H: Ti(0.6)-U-PCCi) foram adicionadas pequenas quantidades de PCC à suspensão de $TiCl_4$, água e ureia. Apesar da adição da ureia contribuir para um ligeiro aumento do pH da suspensão, esta apresentava ainda um pH muito ácido (0.8). Tal nível de acidez dissociou o PCC (Eqs 6 a 9), levando a que no final da reacção as suas partículas não estejam presentes. Este facto representa um grande obstáculo para o objectivo deste trabalho, e teve de ser contornado.

Tendo em conta esta informação, foram tomadas variadas decisões de modo a alterar o procedimento. A Figura 8 explicita as várias etapas dos ensaios realizados neste estudo, bem como os compostos presentes em cada ensaio.



Legenda:
 H: Método de hidrólise
 Ti: Dióxido de titânio; U: Ureia; PCC: Carbonato cálcio precipitado;
 P: Propanol; i: adição de PCC no início reacção; f: adição de PCC no final da reacção.
 *:Utilização de NaOH; **: Utilização de NH₄OH.

Figura 8: Fluxograma dos ensaios efectuados.

Dentro das alterações efectuadas, destacam-se as seguintes:

➤ Como na primeira hidrólise em que foi utilizado o carbonato de cálcio (ensaio 2 - H:Ti(0.6)-U-PCCi), este se dissociou, procedeu-se à utilização de agentes neutralizadores de pH:

- Foi adicionado o agente neutralizador hidróxido de sódio, NaOH, nos ensaios 3, 4 e 5. A neutralização foi efectuada no final da reacção e só depois foi adicionado o PCC. O resultado obtido nestas neutralizações não foi o ideal, pois ocorreu rapidamente a formação de duas fases, um precipitado e um sobrenadante, o que indica uma degradação da suspensão coloidal de TiO₂.

- Para verificar se os resultados obtidos eram causados pelo agente neutralizador empregue, substituiu-se o NaOH por NH₄OH e procedeu-se ao ensaio 6, adaptado do artigo escrito por Fang *et al.* (2003). Neste ensaio, para além do TiCl₄ e água, foi utilizado também n-propanol e HPMC (Hidroxipropilmetilcelulose). A suspensão foi mantida à temperatura de 10°C durante 6h, sendo depois colocada num banho a 70°C, durante 0.5 h. Por fim, a solução foi neutralizada então com o NH₄OH. Também neste ensaio, ocorreu a formação de duas fases.

➤ Devido ao facto de as neutralizações com agentes externos não terem corrido da forma esperada, introduziu-se um excesso de carbonato de cálcio precipitado, pois este actua, por si só, como uma agente neutralizador. Como característica química, a suspensão aquosa de PCC apresenta pH a rondar o valor 9, o que vai contrariar a elevada acidez do meio. Quando o PCC é adicionado à solução, ocorre uma libertação de dióxido de carbono, água e iões cálcio (Eqs 6 a 9), sendo que posteriormente a solução encontra o equilíbrio, apresentando um pH de, aproximadamente, 7.

Esta correção de pH mediante o uso de PCC foi utilizada nos ensaios 7, 8, 9, 10 11 e 12. Para além de ter sido seguido o procedimento base, adaptado do autor Gonçalves (2007), também foi adaptado o procedimento desenvolvido por Fang *et al.* (2003), já descrito anteriormente. As alterações ao último procedimento referido incidem sobre a adição de excesso de PCC no final das 6.5h e de não ser adicionado o neutralizador NH₄OH.

Para além destas alterações fundamentais efectuadas no procedimento, a fim de se obterem resultados plausíveis, foram também estudadas as seguintes variáveis:

➤ O efeito da ureia na reacção, tendo-se procedido ao ensaio 5 (H:Ti(0.6)-PCCf*). Neste ensaio, foi efectuada a reacção com TiCl₄, água, PCC e NaOH, não tendo sido adicionado o composto ureia.

➤ A importância que a quantidade de carbonato de cálcio tem na formação de cristais TiO₂ *in-situ*, sendo que para tal estudo foram empregues várias quantidades de PCC.

Variando as quantidades do PCC pretende-se, teoricamente, obter diferentes percentagens de TiO_2 no produto final (referidas na Tabela 4 e explicadas no Anexo C: III). De referir que se tratam de percentagens teóricas, pois este estudo foi elaborado sem se saber quais seriam as quantidades reais no final da reacção. Tal é baseado no facto de ocorrer sempre dissociação de algum PCC nos ensaios em que há correção de pH mediante o uso do próprio PCC. Foi-se diminuindo a percentagem de TiO_2 no produto final, pois o objectivo é obter partículas de PCC com cristais nanométricos de TiO_2 na sua superfície, e não o contrário.

➤ A influência do tempo de adição do carbonato de cálcio precipitado na reacção. Foram efectuados os ensaios 7, 9 e 10 em que a adição do PCC ocorre no início da reacção, e os ensaios 8, 11 e 12 em que a carga foi adicionada no final da reacção (6 horas). Este estudo pretende analisar se existem diferenças no produto final, pois adicionar o PCC no início pode condicionar a formação de cristais de TiO_2 (pH elevado), e adicionar no final pode pôr em causa a formação do TiO_2 na superfície do PCC.

➤ Uma hidrólise em meio básico, de modo a contornar o problema da dissociação do carbonato de cálcio em meios ácidos (ensaio 13 (H:Ti(1.0)-U**)). Na literatura é referida que uma hidrólise em meio básico também dá origem a cristais de dióxido de titânio (Chen *et al.* 2009; Lee *et al.* 2004; Lim *et al.* 2010). Adaptou-se o procedimento efectuado por Zhang *et al.* (2000), e no início da reacção foram adicionados TiCl_4 , água destilada e ureia. Uma hora após o início da reacção, incorporou-se uma solução de NH_4OH , até a suspensão atingir $\text{pH}=7$. Nas restantes 5 horas da reacção, a solução continuou no banho de 70°C , sob agitação.

Na Tabela 4, encontram-se resumidos os ensaios efectuados e as suas características.

Tabela 4: Ensaios realizados através da hidrólise de $TiCl_4$ e suas características.

ENSAIO***		m $TiCl_4$ ADICIONADA (g)	m PCC ADICIONADA (g)	Percentagem máxima teórica de TiO_2 (w/w)	ADIÇÃO DE PCC (h)	pH (FINAL REACÇÃO)
1	H:Ti(1.0)-U	1.73	0	100%	-	-
2	H:Ti(0.6)-U-PCCi	1.73	0.5	60%	0	0.8
3	H:Ti(1.0)-U*	1.73	0	100%	-	7.22
4	H:Ti(0.6)-U-PCCf*	1.73	0.5	60%	6	8.40
5	H:Ti(0.6)-PCCf*	1.73	0.5	60%	6	9.25
6	H: Ti(1.0)-P**	0.87	0	100%	-	7.10
7	H:Ti(0.2)-U-PCCi	1.73	3	20%	0	6.78
8	H:Ti(0.2)-U-PCCf	1.73	3	20%	6	6.50
9	H:Ti(0.15)-U-PCCi	1.73	4	15%	0	7.35
10	H:Ti(0.13)-U-PCCi	1.73	5	13%	0	7.10
11	H:Ti(0.05)-U-PCCf	1.73	15	5%	6	7.30
12	H: Ti(0.13)-P-PCCf	0.87	2.5	13%	6	5.10
13	H: Ti(1.0)U**	1.73	0	100%	-	7.93

Ti: Dióxido de Titânio; U: Ureia; PCC: Carbonato cálcio precipitado; P: Propanol; i: adição de PCC no início reacção; f: adição de PCC no final da reacção.

*:Utilização de NaOH; **: Utilização de NH_4OH .

***: A ordem dos ensaios é aquela por que foram realizados.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

Pretendendo avaliar o carbonato de cálcio precipitado original e o modificado foram empregues várias técnicas de caracterização de partículas. Para cada propósito de avaliação das amostras, foram seleccionadas técnicas específicas (Tabela 5), como LDS (espectroscopia de difracção laser), SEM (microscopia electrónica de varrimento), EDS (Espectroscopia de energia dispersiva), FTIR (espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier) e XRD (Difracção de raios-X).

Tabela 5: Técnicas e equipamentos utilizados para caracterizar as cargas minerais.

AVALIAÇÃO	PRINCÍPIO	EQUIPAMENTO
TAMANHO	Espectroscopia de difracção laser, LDS	Mastersizer 2000, Malvern
MORFOLOGIA	Microscopia electrónica de varrimento, SEM	SEM ISM-5310, JOEL
COMPOSIÇÃO	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier, FTIR	FTIR 4200, Jasco
COMPOSIÇÃO	Espectroscopia de energia dispersiva, EDS	X-Max 60908-X020, Oxford
CRISTALINIDADE	Difracção de raios-X, XRD	X'Pert diffractometer, Philips

LDS

A espectroscopia de difracção laser permitiu quantificar o tamanho de partícula das amostras. Esta técnica baseia-se na emissão de um feixe de luz que incide na superfície das partículas, sendo que estas vão dispersar a luz num determinado ângulo, o que é directamente relacionado com o tamanho da partícula. Quanto maior for o tamanho da partícula, menor será o valor do ângulo (de Boer *et al.* 1987; URL3).

Para avaliar então o tamanho de partícula foi utilizado o equipamento Malvern Mastersizer 2000, que analisa tamanhos entre os 0.02-2000 μm . Para se poder analisar as amostras foi necessário adicionar um agente dispersante à amostra, neste caso o policarbonato de amónio.. Posteriormente, foi adicionada à amostra água destilada, de modo a obter uma suspensão com 1% (w/w), tendo esta sido submetida, de seguida, a uma agitação magnética durante 20 minutos e a ultrassons durante 15 minutos.

SEM

O microscópio electrónico de varrimento foi utilizado para visualizar a superfície e a morfologia das partículas do PCC original e modificado.

Este equipamento emite um feixe de electrões para a amostra, o qual sofre absorção, dispersão e emissão na forma de electrões secundários, raio-x e luz. Os electrões secundários são atraídos até um detector, onde a sua energia é utilizada para criar um sinal,

sendo este ampliado, dando origem a uma imagem virtual. À medida que o feixe de electrões vai varrendo a amostra, uma imagem virtual da sua superfície vai sendo construída (Oréfice *et al.* 2012; Pinto *et al.* 2004).

Para ocorrer retransmissão de electrões, a superfície da amostra precisa de ser electricamente condutora. Se tal não se verificar, é necessário um revestimento com um composto condutor.

As amostras obtidas neste trabalho foram analisadas no microscópio ISM-5310, da marca JOEL, e houve a necessidade de um revestimento de ouro sobre a superfície das amostras. A voltagem empregue variou de 10 a 15kV, e as ampliações das amostras foram entre 7500x a 20000x.

FTIR

A espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier foi empregue com o propósito de identificar os compostos químicos presentes na superfície das amostras obtidas na etapa experimental. Esta técnica é baseada no princípio de que as ligações químicas presentes nos compostos exibem determinada frequência de vibração, que é única em cada tipo de ligação química. Assim, é possível identificar as ligações químicas presentes, o que pode permitir a detecção de grupos funcionais e compostos químicos.

A técnica de FTIR consiste na emissão de uma radiação na banda infravermelha, que incide na amostra, sendo que uma parte é absorvida e outra parte é transmitida. Essa radiação transmitida é detectada, criando-se um perfil das ligações moleculares presentes (Thermo Nicolet Corporation 2001).

Na análise efectuada, o equipamento seleccionado foi o Jasco FTIR 4200, em que a emissão da radiação IV incidiu sobre uma pastilha, contendo brometo de potássio (KBr) e a amostra que se pretendeu analisar. As frequências utilizadas foram de 400 a 4000 cm^{-1} e o número de varrimentos efectuados em cada ensaio foi de 64, na presença da amostra, e de 32, no ensaio branco.

EDS

A espectroscopia de energia dispersiva permite uma identificação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras avaliadas.

Esta técnica está geralmente associada ao microscópio electrónico de varrimento, devido ao facto de ser o seu equipamento estar acoplado ao do SEM. No SEM, como já foi referido, há a emissão de um feixe de electrões, que ao interagir com a amostra dá origem a

electrões secundários, luz e a radiação raio-x. O equipamento do EDS é constituído por um detector dos raio-x, que ao captar a energia da radiação consegue efectuar uma análise a nível de elementos químicos (Oréface *et al.* 2012; Pinto *et al.* 2004).

O tratamento das amostras foi o mesmo que para a técnica de SEM, e o equipamento de SEM foi o ISM-5310, da marca JOEL, que também já foi referido. O aparelho de EDS, acoplado ao SEM, foi o X-Max 60908-X020 da marca Oxford.

XRD

A difracção de raios-X pretende determinar a existência de compostos cristalinos, e se tal for comprovado, pode fornecer informações sobre a composição química do composto.

Esta técnica consiste na produção de radiação e na sua emissão para a superfície da amostra a ser analisada. Se a amostra for cristalina, ela vai difractar esse feixe em determinados ângulos, sendo assim possível determinar a distância entre os átomos, através da lei de Bragg (Pinto *et al.* 2004). Como cada sólido cristalino possui um padrão único referente à distância entre átomos, é possível determinar a sua composição (Pinto *et al.* 2004; URL4; URL5).

As amostras foram analisadas na forma de pó, no equipamento X'Pert diffractometer da Philips.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo da tese serão analisadas as partículas compósitas resultantes dos ensaios de modificação, e também as partículas correspondentes ao carbonato de cálcio precipitado original. A análise foi efectuada recorrendo a várias técnicas de caracterização, sendo que para o PCC original foram feitas análises de tamanho e de morfologia (SEM e LDS) e de composição (FTIR). A nível dos compósitos obtidos, estes foram avaliados também a nível de tamanho e de morfologia (SEM e LDS) e de composição (FTIR e EDS), bem como de cristalinidade (XRD).

A fim de obter uma comparação mais adequada entre o PCC original e as várias formas de PCC modificado, serão apresentados os resultados de ambos os tipos de cargas simultaneamente.

6.1 RESULTADOS CORRESPONDENTES AO MÉTODO SOL-GEL

A análise às amostras resultantes do uso do método sol-gel iniciou-se com a avaliação do ensaio padrão, em que se pretendia apenas obter TiO_2 . A amostra obtida no ensaio padrão foi submetida a uma espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier e a uma análise de distribuição de tamanhos, pela técnica LDS. A análise de FTIR mostrou três bandas de absorção (Figura 9 e Tabela 6).

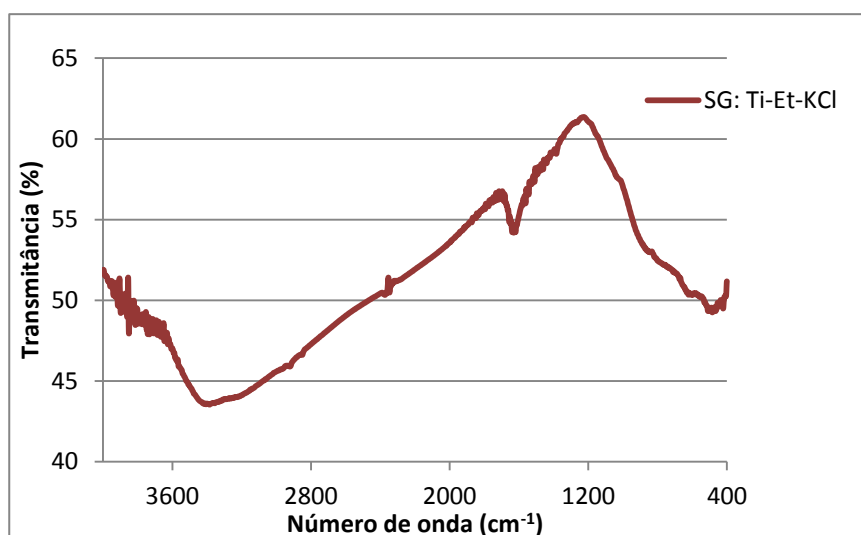


Figura 9: Espectro de FTIR da amostra do ensaio padrão do método de sol-gel.

Tabela 6: Números de onda obtidos por FTIR, da amostra proveniente do ensaio padrão (método sol-gel).

	PICOS (cm^{-1})		
SG:Ti-Et-KCl	500	1630	3390

Os picos de, aproximadamente, 3400 e 1630 cm^{-1} são devidos às ligações O-H, estando estas associadas às moléculas de água presentes na amostra (Coates 2000; Goswami *et al.* 2012). A banda a 500 cm^{-1} está relacionada com as vibrações da ligação Ti-O. Note-se que o composto TiO_2 apresenta picos de infravermelho no intervalo $400\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, sendo que a fase rútilo absorve a 530 cm^{-1} e a fase anatase a 830 cm^{-1} (Goswami *et al.* 2012).

Efectuou-se também uma análise DLS (Dispersão dinâmica de luz), recorrendo ao equipamento *Zetasizer* da Malvern, para esta amostra. Porém, devido a uma grande variabilidade dos tamanhos obtidos, não foi possível chegar a uma conclusão. Assim, não serão apresentados quaisquer conclusões desta técnica.

De seguida, foram avaliadas as partículas de PCC modificadas pelo método sol-gel. As amostras resultantes desses ensaios foram examinadas, tendo-se iniciado a sua análise através da microscopia electrónica de varrimento.

Através do SEM foi analisada a morfologia da superfície do carbonato de cálcio precipitado original e dos compósitos obtidos pelo método sol-gel. A forma mais característica das partículas de PCC é a escalenoédrica. Estas partículas tendem a aglomerar e apresentam a forma de uma estrela. Tais características estão bem patentes na Figura 10 (A e B).

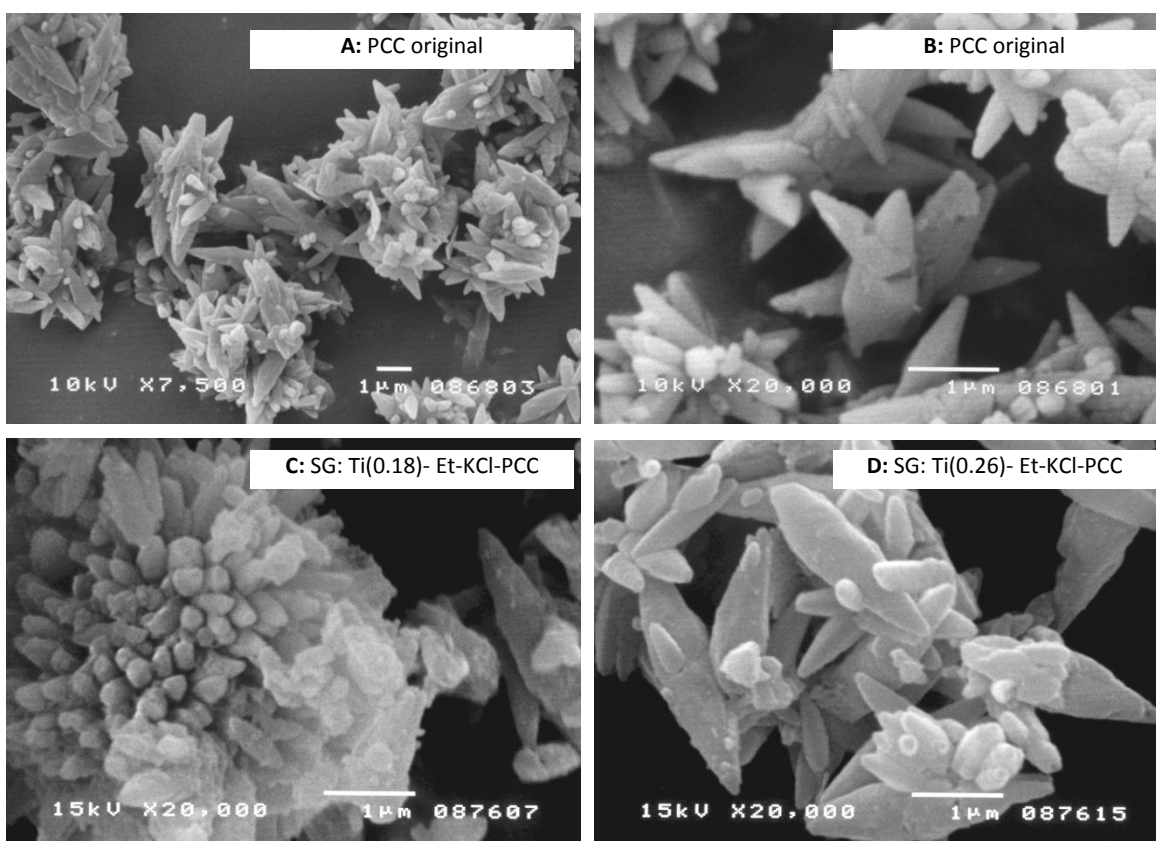


Figura 10: Imagens de SEM para PCC original e PCC modificado pelo método sol-gel.

Na Figura 10(D) é visível o aspecto pontiagudo das partículas e a criação de aglomerados. No entanto, a Figura 10(C) não é clara, pois é notório um grande aglomerado de partículas, sem se perceber nitidamente a sua forma. Ainda assim, pode-se ver na mesma imagem uma partícula com o aspecto pontiagudo, o que leva a acreditar que não houve deterioração total das partículas de PCC. Pode-se assim assumir que, numa primeira análise, o método de sol-gel não destruiu as partículas de PCC adicionadas. Porém, o principal objectivo é verificar a existência de algum tipo de revestimento ou modificação da superfície do carbonato de cálcio, sendo que tais ocorrências não são claramente visíveis.

Posteriormente procedeu-se à análise das amostras por LDS, a fim de se conhecer a distribuição de tamanhos e determinar o valor médio do tamanho de partícula (Tabela 7).

Tabela 7: Tamanho médio das partículas obtidas pelo método sol-gel.

	PCC ORIGINAL	SG: Ti(0.18)- Et-KCl-PCC	SG: Ti(0.26)- Et-KCl-PCC
TAMANHO MÉDIO (dp₅₀, μm)	4.6	4.4	3.2

O diâmetro médio das partículas (dp₅₀) de PCC original apresenta o valor de 4.6 μm. Como se pode verificar pela Tabela 7, o tamanho médio das partículas compósitas obtidas pelo método sol-gel é semelhante ao tamanho médio do PCC original, mais precisamente no ensaio SG: Ti(0.18)- Et-KCl-PCC. O mesmo se passa com as distribuições de tamanhos (Figura 11).

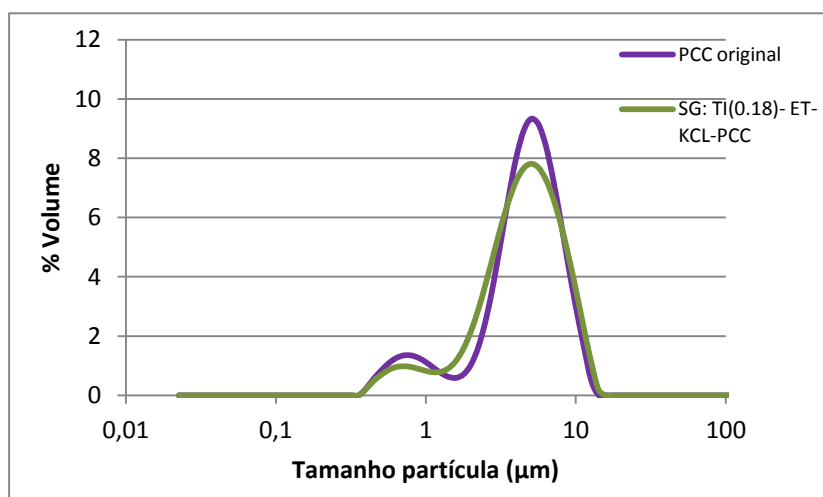


Figura 11: Distribuição em volume do tamanho de partícula do PCC original e do ensaio SG: Ti(0.18)- Et-KCl-PCC.

Já as partículas relativas ao ensaio SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC, apresentam menor tamanho médio e a distribuição está deslocada no sentido dos finos relativamente ao PCC original (Figura 12).

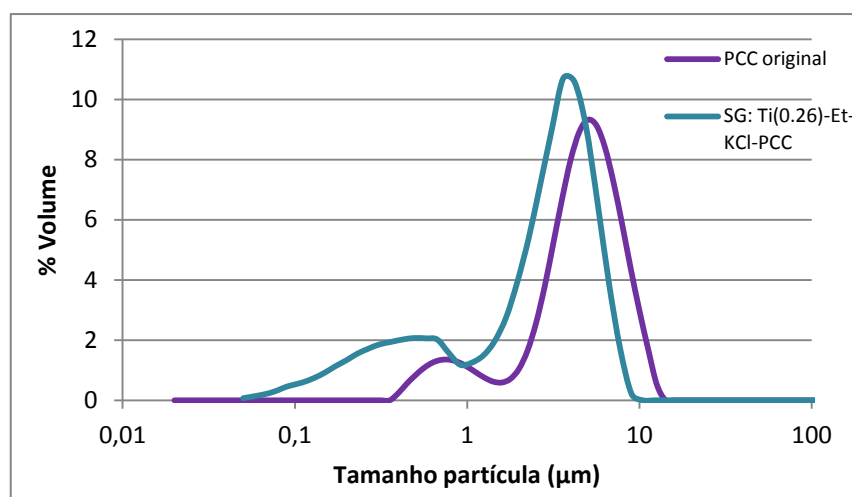


Figura 12: Distribuição em volume do tamanho de partícula do PCC original e do ensaio SG: Ti(0.26)- Et-KCl-PCC.

Através da análise da Figura 12 é possível verificar que os perfis dos dois materiais são semelhantes, mas é notória a curva mais alargada nas partículas modificadas na gama de menores tamanhos.

No geral, os resultados são inconclusivos, pois não indicam se há modificação das partículas com cristais nanométricos de TiO_2 . Deste modo, as amostras foram analisadas também por outras técnicas de caracterização.

Com o intuito de se tentar identificar todos os compostos presentes nas amostras provenientes do método sol-gel, recorreu-se à técnica de FTIR. Para se obterem resultados mais representativos foram realizadas repetições de análises de FTIR, para cada amostra. As repetições apresentaram sempre um espectro muito semelhante em relação ao primeiro ensaio e por isso, apenas um dos espectros será apresentado.

Os perfis resultantes da análise espectroscópica de infravermelho das amostras SG: Ti(0.18)-Et-KCl-PCC, SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC e PCC original estão patentes na Figura 13.

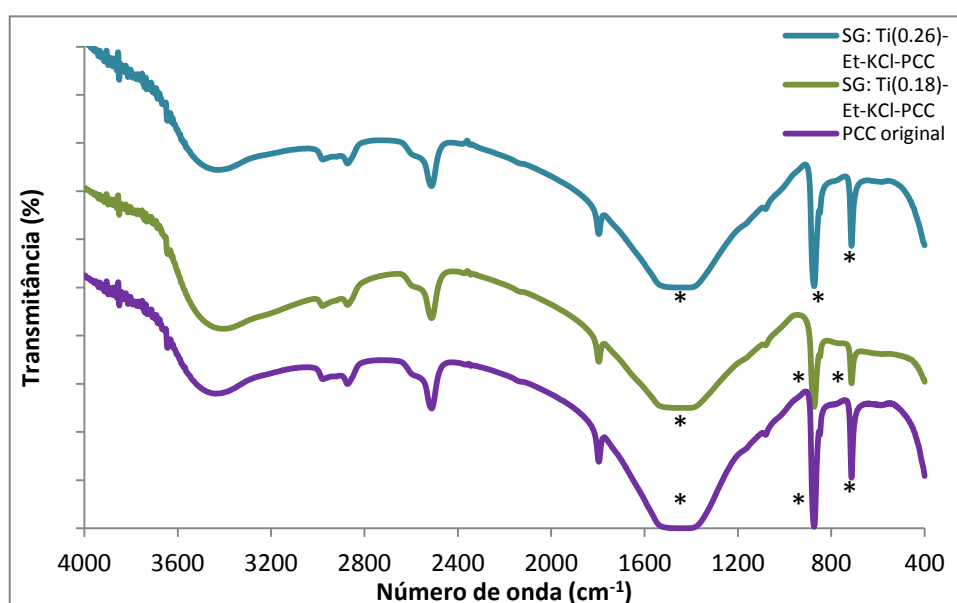


Figura 13: Espectros de FTIR para PCC original e PCC modificado obtido pelo método sol-gel.

Para simplificar a interpretação, foi construída a Tabela 8 com os principais números de onda apresentados pelas amostras.

Tabela 8: Valores resultantes da técnica de FTIR para o PCC original e PCC modificado pelo método de sol-gel.

AMOSTRA	PICOS (cm ⁻¹)						
PCC ORIGINAL	713	873	1458	1795	2512	2873	3440
SG: Ti(0.18)- ET-KCL-PCC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SG: Ti(0.26)- ET-KCL-PCC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Pela observação da Figura 13 (ou da Tabela 8), é visível a enorme semelhança entre as três amostras. Na literatura está citado que os principais picos de absorção no espectro de infravermelho do composto carbonato de cálcio são os que o carbonato de cálcio original avaliado neste estudo apresenta, nomeadamente, de 713, 873 e 1458 cm⁻¹ (identificados na Figura 13 por *) (Adler *et al.* 1962; Gamelas *et al.* 2011; Dumitru *et al.* 2010; Wu *et al.* 2006). Estes três picos são os que apresentam maior intensidade e estão relacionados com a vibração original do ião CO₃²⁻ (Adler *et al.* 1962, Andersen *et al.* 1991). Os outros números de onda com menor intensidade, 1795, 2512, 2873 e a de, aproximadamente, 3400 cm⁻¹, também merecem referência, sendo que os três primeiros são directamente relacionados com o carbonato de cálcio. O pico correspondente ao valor de 1795 cm⁻¹ resulta da combinação dos picos do carbonato de cálcio (Andersen *et al.* 1991), e os picos de 2512 e 2873 cm⁻¹ podem ser considerados impurezas associadas ao fabrico industrial de PCC (Gamelas *et al.* 2011). Por último, a banda com valor a rondar os 3400 cm⁻¹ está relacionada com a ligação O-H, como já foi referido. Novamente, não há indicação de mais nenhum composto presente nas amostras oriundas deste método, mais concretamente, não se detectou nenhum pico próximo de 530 cm⁻¹ nem de 830 cm⁻¹ o que indicaria a presença do dióxido de titânio.

Como ambas as amostras apresentam resultados semelhantes, seleccionou-se para as análises seguintes apenas a amostra SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC, que contém, teoricamente, maior quantidade de TiO₂ na sua composição. Pela análise de difracção de raio-x é possível uma identificação qualitativa dos compostos cristalinos presentes, e recorreu-se a ela para a análise da amostra anteriormente referida (Figura 14).

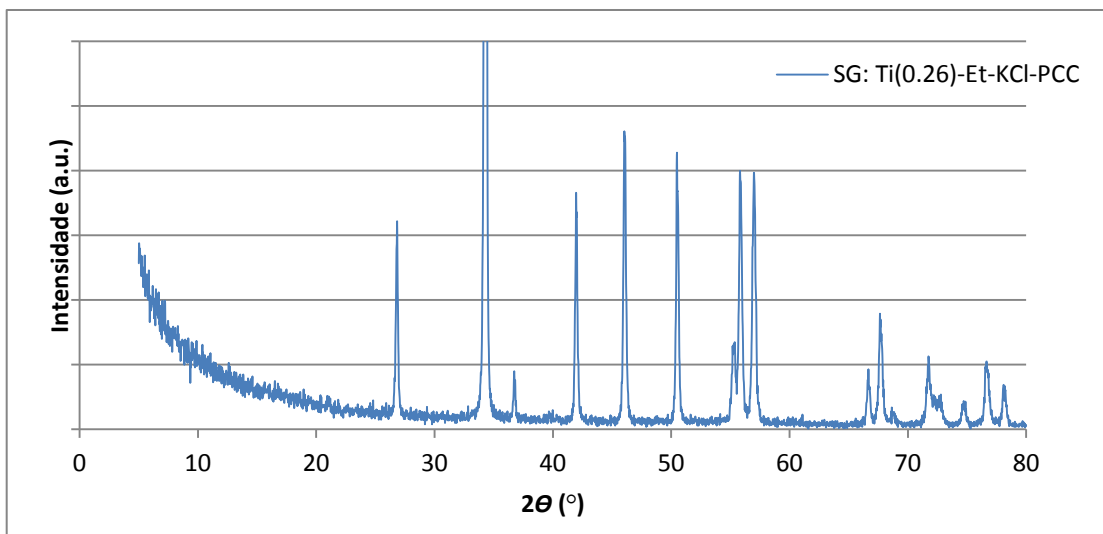


Figura 14: Difractograma de raios-X da amostra SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC.

Segundo a literatura, os principais picos para o carbonato de cálcio (calcite) apresentam valores de 2θ de: 27° , 34° , 37° , 42° , 46° , 51° , 55° , 56° , 66° , 67° , 72° , 74° , 76° e 78° (ICDD card nº 83-0577; Kim *et al.* 2002). Como se pode comprovar pela Figura 15, todos esses picos encontram-se no espectro da amostra, não havendo mais nenhum pico que indique qualquer outro composto.

Para finalizar e se poder concluir da formação, ou não, de cristais de dióxido de titânio à superfície do PCC, pelo método sol-gel, efectuou-se uma análise EDS. Nesta técnica, primeiro é visualizada a superfície da amostra, sendo de seguida seleccionada uma zona. Na Figura 15(B) está então patente a análise química da amostra SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC.

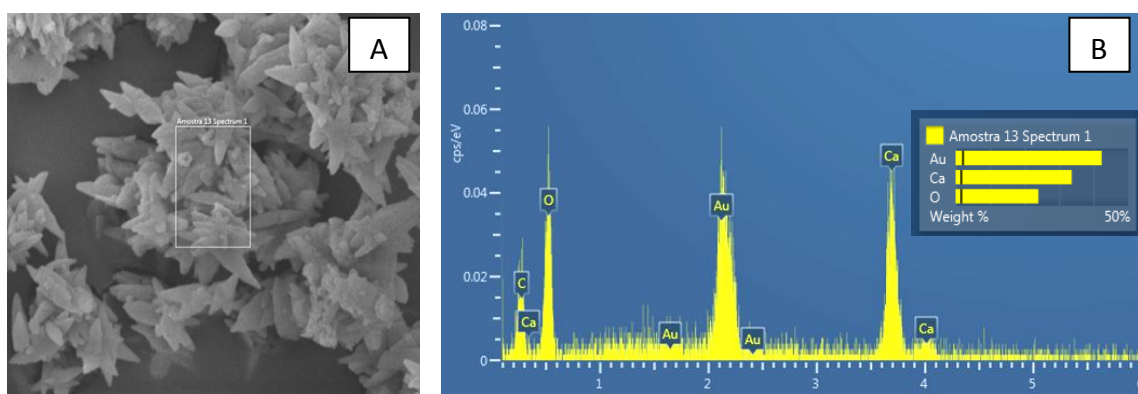


Figura 15: Imagem da amostra SG: Ti(0.26)-Et-KCl-PCC (A) e a respectiva análise EDS (B).

A Figura 15(B) indica os elementos presentes na amostra, não tendo sido detectado o elemento titânio. Os elementos detectados são o carbono, cálcio e oxigénio, pertencentes ao carbonato de cálcio, e o ouro, que foi utilizado como revestimento da amostra, com a finalidade de a tornar electricamente condutora.

Após estas análises às amostras provenientes do método sol-gel é possível concluir, com os resultados das técnicas disponíveis e utilizadas, que não terá ocorrido formação de partículas de dióxido de titânio, nem existe nenhum tipo de revestimento com dióxido de titânio da superfície do carbonato de cálcio precipitado.

6.2 RESULTADOS CORRESPONDENTES AO MÉTODO HIDRÓLISE

O procedimento baseado na hidrólise, como já foi referido, foi alterado consoante os resultados que se foram obtendo. Como tal, nem todas as amostras foram submetidas a todas as técnicas de análise. Porém, a fim de realçar a necessidade de alterar o procedimento, serão também ilustrados alguns resultados menos bons.

Primeiramente, usou-se a técnica LDS para a análise da amostra proveniente do ensaio padrão (H:Ti (1.0)-U), recorrendo novamente ao equipamento *Zetasizer*, devido às partículas serem nanométricas. Tal análise foi feita com o objectivo de verificar se o método de hidrólise seguido dava origem a partículas de dióxido de titânio nanométrico. Foram efectuadas três repetições nesta análise, e a Figura 16 apresenta a curva média das repetições.

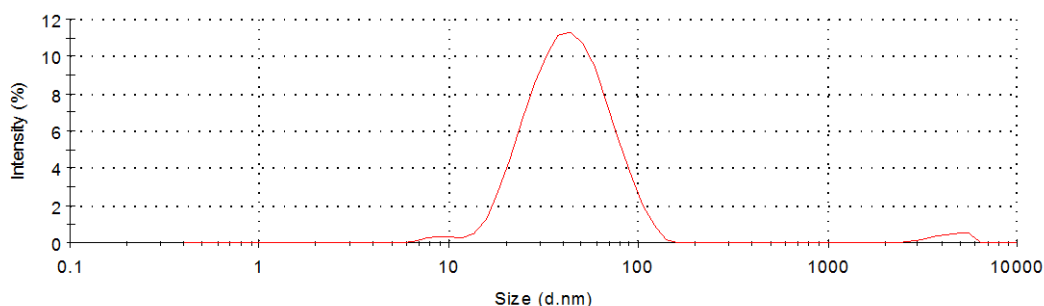


Figura 16: Curva referente ao tamanho das partículas obtidas no ensaio padrão do método de hidrólise.

O diâmetro médio obtido foi de 39 nm, sendo este um resultado esperado. Procedeu-se também a uma análise por FTIR, e foi identificada a banda, já referida, de 530 cm^{-1} , o que indica a formação de partículas de dióxido de titânio, como já foi referido neste trabalho.

Comprovado então o procedimento, procedeu-se à caracterização das amostras obtidas por hidrólise. De salientar que algumas amostras foram excluídas de qualquer análise, tais como as oriundas dos ensaios 6 e 13 (H: Ti(1.0)U** e H: Ti(1.0)-P**, respectivamente) que apresentaram separação de fases; e a amostra do ensaio 2 (H: Ti(0.6)-U-PCCi), em que a carga mineral foi completamente dissociada.

A primeira técnica de caracterização a que se recorreu foi o SEM. Para simplificar a compreensão e apresentação de resultados, as imagens de SEM resultantes da análise às amostras serão apresentadas por grupos, consoante as suas características.

Numa primeira fase será apresentado o resultado dos ensaios com adição de agentes neutralizadores externos, comparando com o PCC original. Os ensaios realizados com recurso ao agente neutralizador NaOH permitiram verificar a acção da ureia e analisar se a neutralização favorecia uma boa modificação da carga mineral. A Figura 17 apresenta imagens SEM dos ensaios 4, 5 e 3 (Tabela 4).

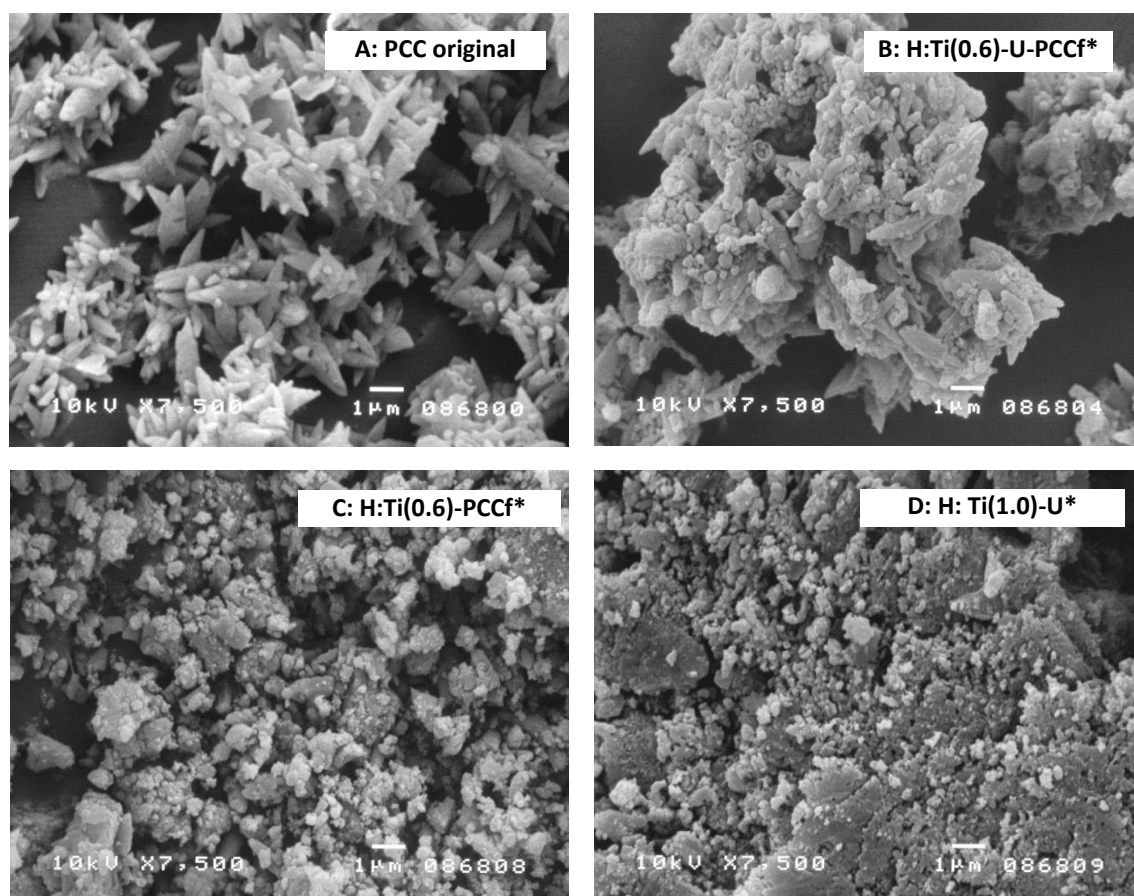


Figura 17: Imagens de SEM obtidas para o PCC original e para amostras 4, 5 e 3 com neutralização de agentes externos (método hidrólise).

Comparando as imagens da Figura 17(B e C), pode-se verificar que na presença da ureia (B) as partículas são maiores e mais definidas, sendo ainda visível a forma escalenoédrica das partículas de carbonato de cálcio precipitado. No ensaio 5 (C), sem recurso a ureia, não se conseguem identificar partículas com a forma do PCC, sendo que as partículas resultantes demonstram grande deterioração. Para além disso, o tamanho das partículas formadas é igualmente insatisfatório. De um modo geral, os dois ensaios deram origem a partículas muito agregadas, mas no ensaio 4 (B) essa agregação é ainda mais

notória. Este resultado obtido não é concordante com a literatura. Os autores Cheng *et al.* (2007) e Zhou *et al.* (2009) chegaram à conclusão que na presença de ureia, as partículas de TiO_2 apresentam menor grau de agregação. Porém, há que ter em conta que estes dois ensaios foram feitos na presença do NaOH, e este composto pode, eventualmente, actuar como floculante. Tendo em conta que na presença da ureia, as partículas são de maiores dimensões e mais definidas, a ureia continuou a ser adicionada nos ensaios de hidrólise.

Com o intuito de se avaliar a neutralização com NaOH, efectuou-se o ensaio H:Ti(1.0)-U*, em que não houve adição de PCC. O aspecto superficial das partículas está patente na Figura 17(D), sendo visível o elevado grau de aglomeração e compactação das partículas. Tal aglomeração, como já foi referido, também está patente, mas em menor escala, na Figura 17 (B e C), e no ensaio 4 ainda é possível concluir que as partículas presentes têm um aspecto muito danificado. Tais factos devem estar relacionados com a acção do NaOH, no entanto, não se sabe o que causa essa deterioração e aglomeração.

Na etapa de neutralização ocorreu a formação de um precipitado. Devido ao facto de não se saber exactamente qual a reacção que ocorreu para formar esse precipitado, e também não se saber o motivo pelo qual ocorre deterioração do PCC e aglomeração das suas partículas, foi eliminada a via de neutralização das suspensões com NaOH.

Eliminando a via de neutralização externa, passou-se a utilizar o carbonato de cálcio precipitado em excesso como agente neutralizador. Para estudar o melhor momento para adicionar o PCC, este foi introduzido no início (H:Ti(0.2)-U-PCCi) e no final da reacção (H:Ti(0.2)-U-PCCf). As imagens obtidas pela microscopia electrónica de varrimento para estas duas amostras estão patentes na Figura 18.

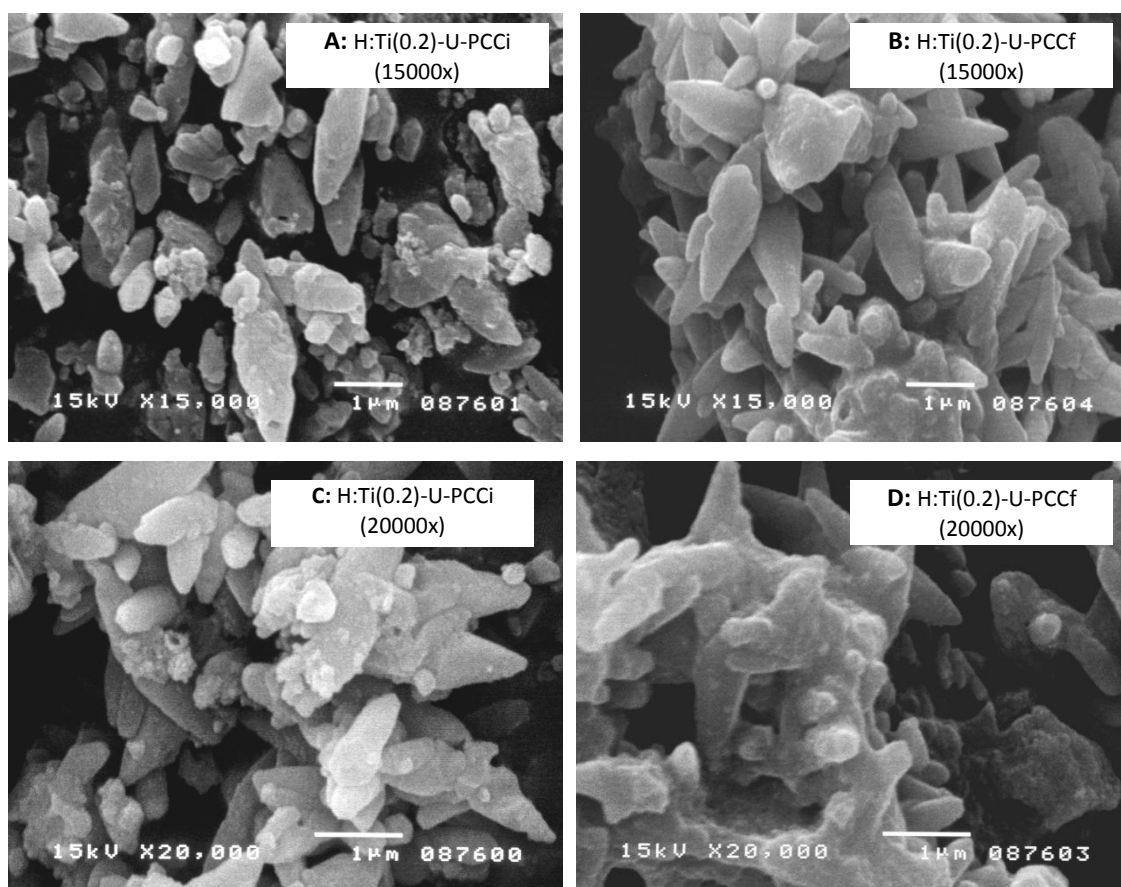


Figura 18: Imagens de SEM obtidas para as amostras 7 e 8, com neutralização recorrendo a excesso de PCC.

Ao se avaliar a Figura 18, podem-se retirar várias conclusões. No ensaio em que o carbonato de cálcio foi adicionado no início da reacção, Figura 18(A e C), as partículas do *filler* apresentam uma estrutura danificada e não se detecta por SEM nenhum tipo de revestimento nelas, talvez devido ao facto de os cristais de TiO_2 não se terem formado. Uma justificação para tal acontecimento é que o PCC neutralizou o meio logo no início, e como já foi referido, há autores que defendem que as partículas de dióxido de titânio apresentam maior crescimento em meio ácido. Aquando a adição do PCC no final da reacção é visível um revestimento à superfície do *filler*, sendo este um resultado pretendido.

Modificaram-se também as quantidades de PCC a adicionar na reacção, de modo a estudar a sua influência no resultado final. Para além das hidrólises dos ensaios 7 e 8, que contêm teoricamente 80% (w/w) de PCC, efectuaram-se também os ensaios 9, 10 e 11, em que as quantidades de PCC são, teoricamente, 85% (w/w), 87% (w/w) e 95% (w/w), respectivamente. Como já foi mencionado, também se efectuou o ensaio 12 (Ti(0.13)-P-PCCi), com quantidade teórica de PCC de 87% (w/w). Na Figura 19 estão representadas as imagens de SEM obtidas para o PCC original e para as amostras dos ensaios 10, 11 e 12. A amostra do ensaio 9 (H:Ti(0.15)-U-PCCi) não foi avaliada por SEM devido ao facto de ser muito semelhante à amostra 10 (H:Ti(0.13)-U-PCCi), tendo sido excluída das análises subsequentes.

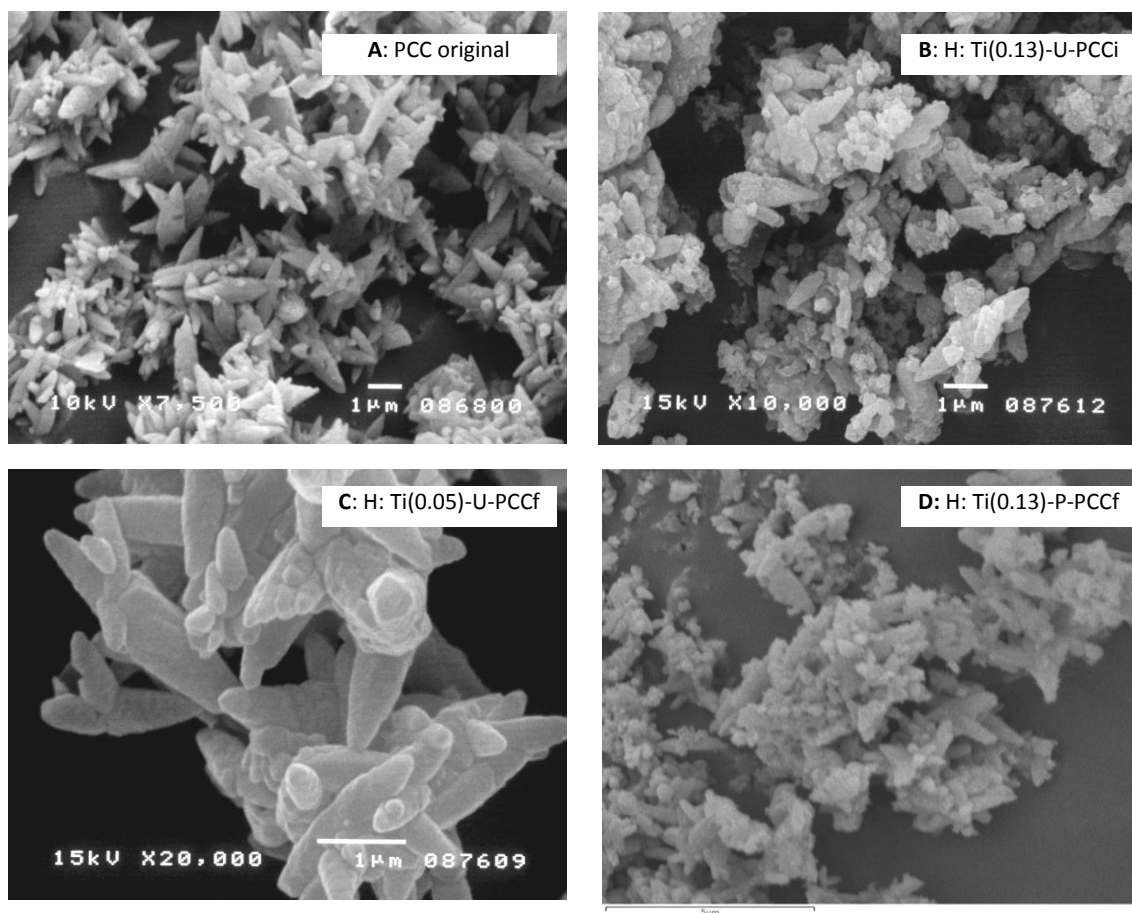


Figura 19: Imagens de SEM de PCC original e das amostras 10, 11 e 12, resultantes do método de hidrólise.

Em todas as imagens da Figura 19 é possível identificar partículas de PCC, mas no entanto o aspecto da superfície da amostra é diferente da do PCC original. As imagens da Figura 19(B e D) indicam que as partículas estão mais agregadas do que no PCC original, sendo ainda visível pequenas partículas indefinidas. Na Figura 19(C) são bem visíveis as partículas de PCC, mas como a imagem tem maior ampliação, não se consegue avaliar globalmente a sua superfície. Para se perceber se as partículas de menores dimensões estão associadas à síntese de TiO_2 ou são apenas partículas de PCC partidas, será necessário recorrer a outras técnicas de caracterização.

Após se utilizar a técnica de SEM, foram seleccionadas as amostras mais promissoras, sendo que estas serão analisadas por outras técnicas de caracterização. Estas amostras são as dos ensaios 8, 10, 11 e 12 (H:Ti(0.2)-U-PCCf, H:Ti(0.13)-U-PCCi, H:Ti(0.05)-U-PCCf e H:Ti(0.13)-P-PCCf, respectivamente).

Outra técnica de análise que se utilizou para estudar as amostras foi a LDS. Mais uma vez, foram efectuadas réplicas de análises para cada amostra, sendo neste trabalho apresentados os valores médios.

Os valores obtidos por LDS para o valor médio de tamanho de partícula encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Valores do tamanho médio de partícula das amostras 8,10,11 e 12 obtidas pelo método de hidrólise.

	PCC ORIGINAL	H:Ti(0.2)-U-PCCF	H:Ti(0.13)-U-PCCi	H:Ti(0.05)-U-PCCF	H: Ti(0.13)-P-PCCF
TAMANHO MÉDIO (dp ₅₀ , μm)	4.4	14.3	3.6	4.0	3.2

Os resultados obtidos para o dp₅₀ das amostras apresentam valores muito díspares: existem amostras com tamanho médio pequeno, a rondar os 3 μm, e amostras com dp₅₀ superior a 14 μm. Os perfis do tamanho de partícula encontram-se na Figura 20.

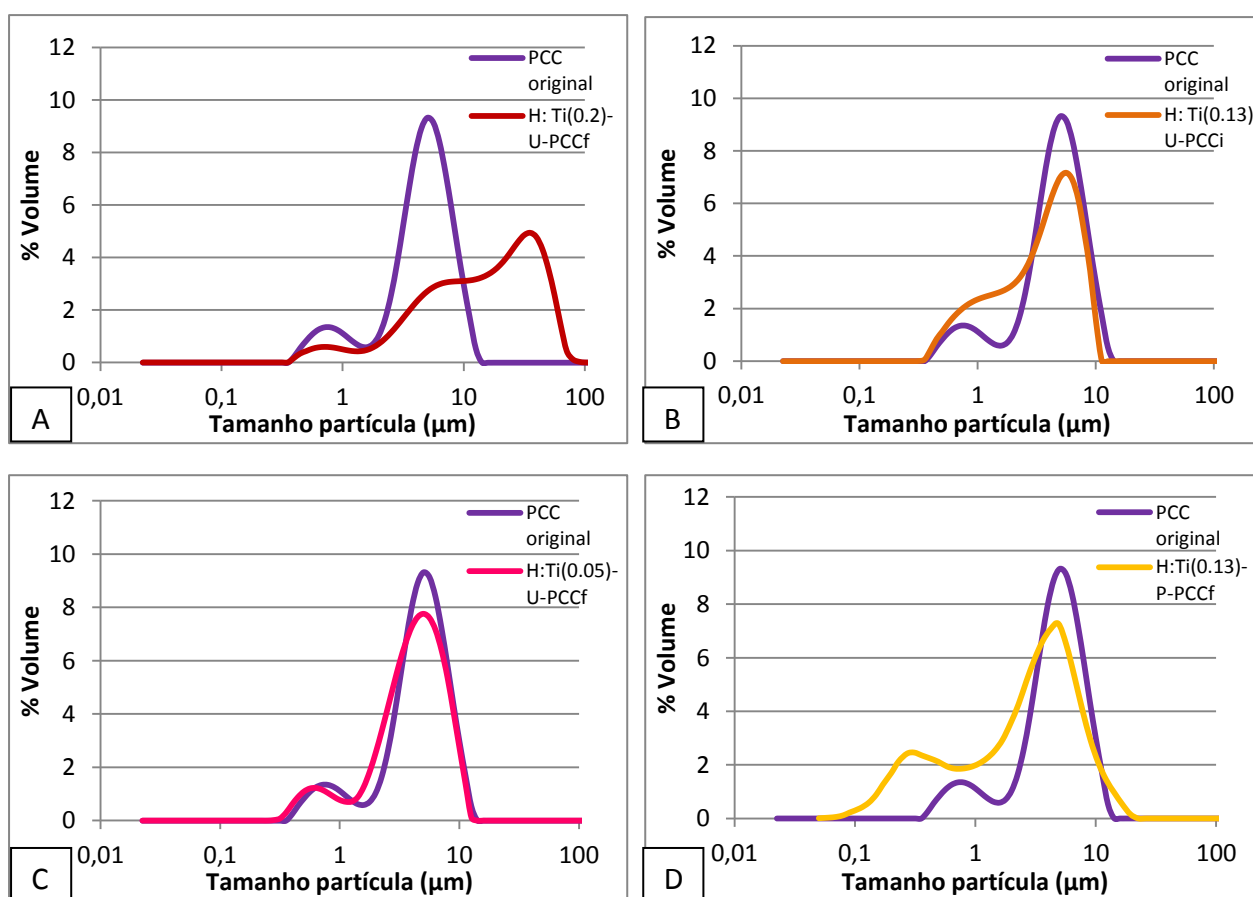


Figura 20: Curvas de distribuição de tamanho das amostras 8, 10, 11 e 12, resultantes do método de hidrólise.

Avaliando a Figura 20 chega-se à conclusão que os perfis são algo diferentes do perfil apresentado pelo PCC original, principalmente os perfis das amostras H: Ti(0.2)-U-PCCf e H: Ti(0.13)-P-PCCf ((A e D). Os seus perfis tanto mostram tamanhos de partículas com valores

muito grandes (A) como apresentam valores muito pequenos (D), e tais valores podem ser justificados pelo facto de nenhum produto do ensaio de hidrólise ter sido seguido de lavagem no final da reacção. Essa não lavagem pode fazer com que partículas pequenas e dispersas, resultantes da reacção, tenham ficado na amostra de forma livre ou tenham criado agregados. Para confirmar ou não tal facto, as amostras H: Ti(0.2)-U-PCCf, H: Ti(0.13)-U-PCCi e H: Ti(0.13)-P-PCCf foram novamente dispersas numa solução aquosa, lavadas duas vezes com água e filtradas. A amostra H: Ti(0.05)-U-PCCf (C) apresentou um tamanho de partícula médio e uma distribuição de tamanhos semelhantes ao PCC original.

Depois de lavadas, filtradas e secas, as amostras foram preparadas para nova análise LDS. Os tamanhos médios das partículas pertencentes às amostras lavadas estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores dos tamanhos médios de partícula das amostras lavadas, do método hidrólise

	PCC ORIGINAL	H:Ti(0.2)-U-PCCf	H:Ti(0.13)-U-PCCi	H: Ti(0.13)-P-PCCf
TAMANHO MÉDIO (µm)	4.4	6.6	4.6	5.2

Após comparação dos valores apresentados nas Tabelas 9 e 10, pode-se concluir que as lavagens tiveram efeito, tendo estas eliminado as partículas pequenas soltas, bem como os agregados que existiam. Desta forma, os tamanhos médios das partículas correspondentes às amostras seleccionadas são muito mais próximos do tamanho médio do PCC original.

Na Figura 21 apresentam-se as novas curvas de distribuição de tamanhos para se verificar de melhor modo as diferenças resultantes das lavagens.

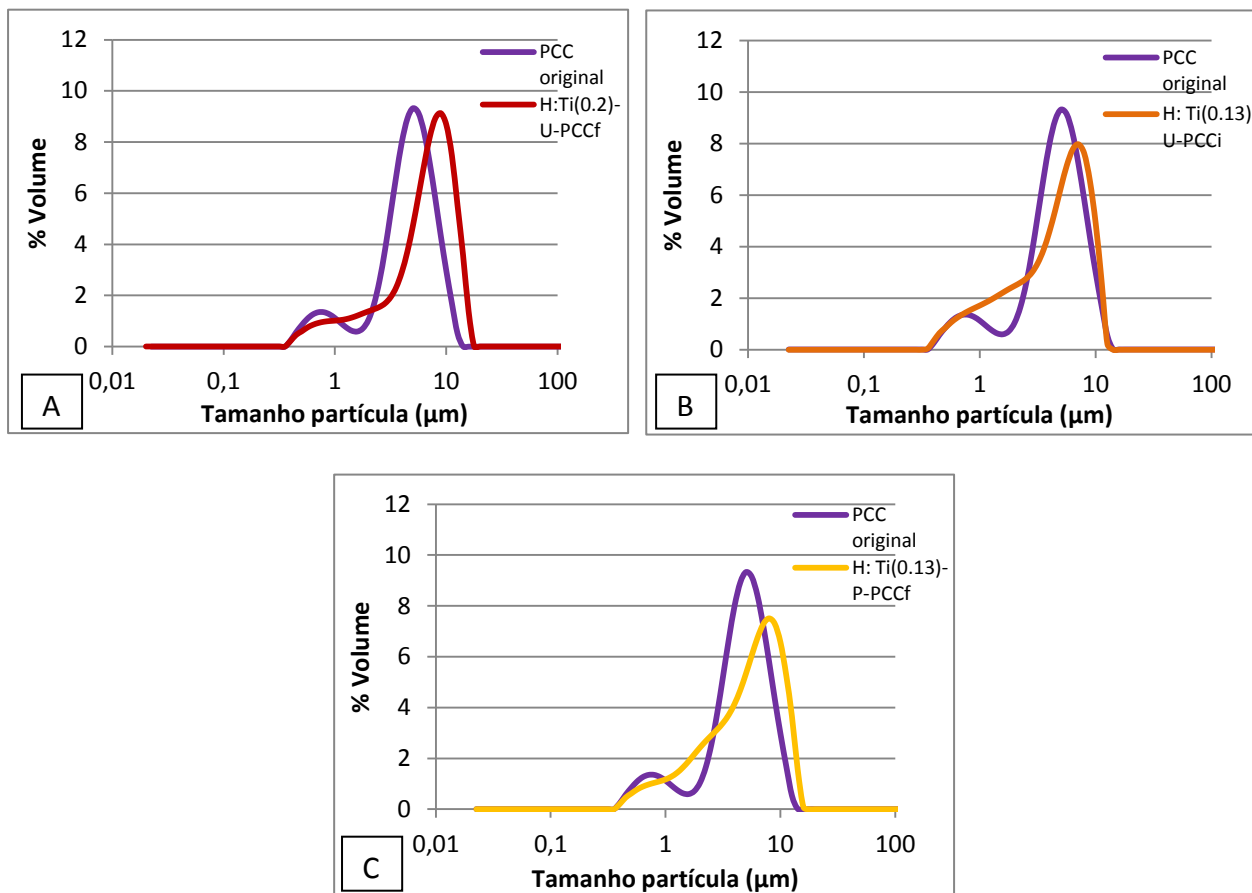


Figura 21: Curvas de distribuição de tamanho das amostras 8,10 e 12 lavadas, resultantes do método hidrólise.

As curvas de distribuição apresentadas na Figura 21 apresentam claras melhorias face às curvas apresentadas na Figura 20. Os gráficos A e D da Figura 20 eram os que apresentavam maiores diferenças em relação ao PCC original, apresentando agora curvas bem mais semelhantes.

Com o intuito de se comparar simultaneamente os perfis de todas as amostras com o perfil do PCC original, representaram-se na Figura 22 as respectivas curvas de distribuição de tamanho cumulativas.

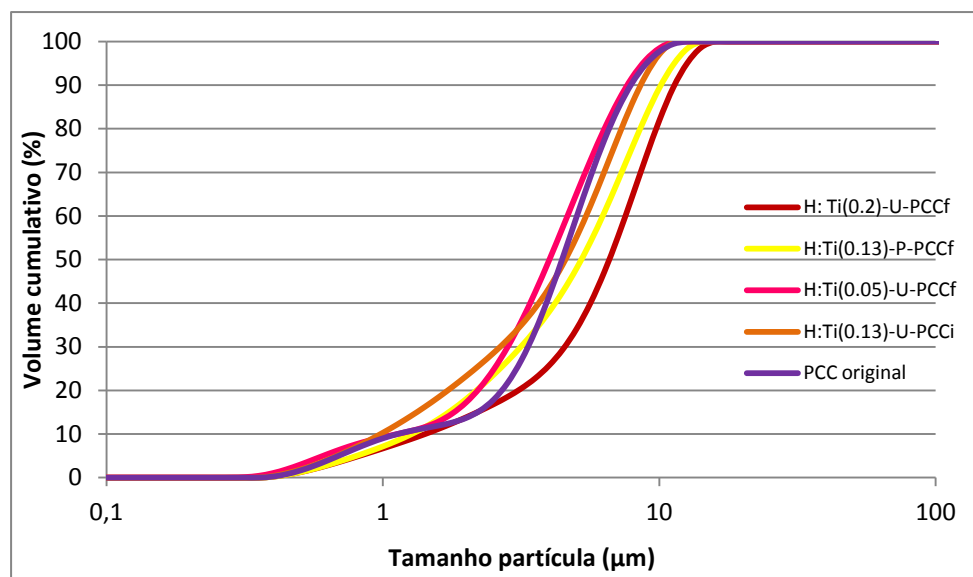


Figura 22: Curvas de distribuições de tamanho (cumulativas) para as amostras seleccionadas do método hidrólise.

Pela Figura 22 pode-se verificar que todas as amostras apresentam um comportamento idêntico entre elas, sendo também semelhante ao comportamento do PCC original. Tal facto é concordante com os valores de tamanho médio de partícula que as amostras exibem, não havendo grande desvio do valor do PCC original. Ainda assim, dentro das semelhanças há duas amostras que se destacam mais dos valores do PCC original, sendo elas a H: Ti(0.2)-U-PCCf e H: Ti(0.13)-P-PCCf.

Das análises de SEM e EDS não se pode ainda confirmar se existe algum tipo de alteração da superfície do PCC com partículas de TiO_2 . Deste modo, procedeu-se a uma análise FTIR, com o objectivo de tentar identificar os compostos presentes nas amostras.

Nestas análises de FTIR também foram efectuadas repetições, para se aumentar o grau de certeza dos resultados apresentados. Os principais números de onda identificados nos espectros das amostras encontram-se patentes na Tabela 11 e na Figura 23.

Tabela 11: Valores resultantes da técnica FTIR para PCC original e PCC modificado pelo método de hidrólise.

AMOSTRA		PICOS (cm^{-1})									
	PCC	-	713	873	-	1458	-	1795	2512	2873	3440
8	H:Ti(0.2)- U-PCCf	530	713	873	1160	1466	1626	1795	-	-	3430
10	H:Ti(0.13)- U-PCCi	532	713	873	1160	1457	-	1795	2512	-	3430
11	H:Ti(0.05)- U-PCCf	-	712	873	1160	1455	-	1796	2513	2874	3440
12	H: Ti(0.13)-P- PCCf	526	713	873	-	1460	1628	1795	2513	-	3430

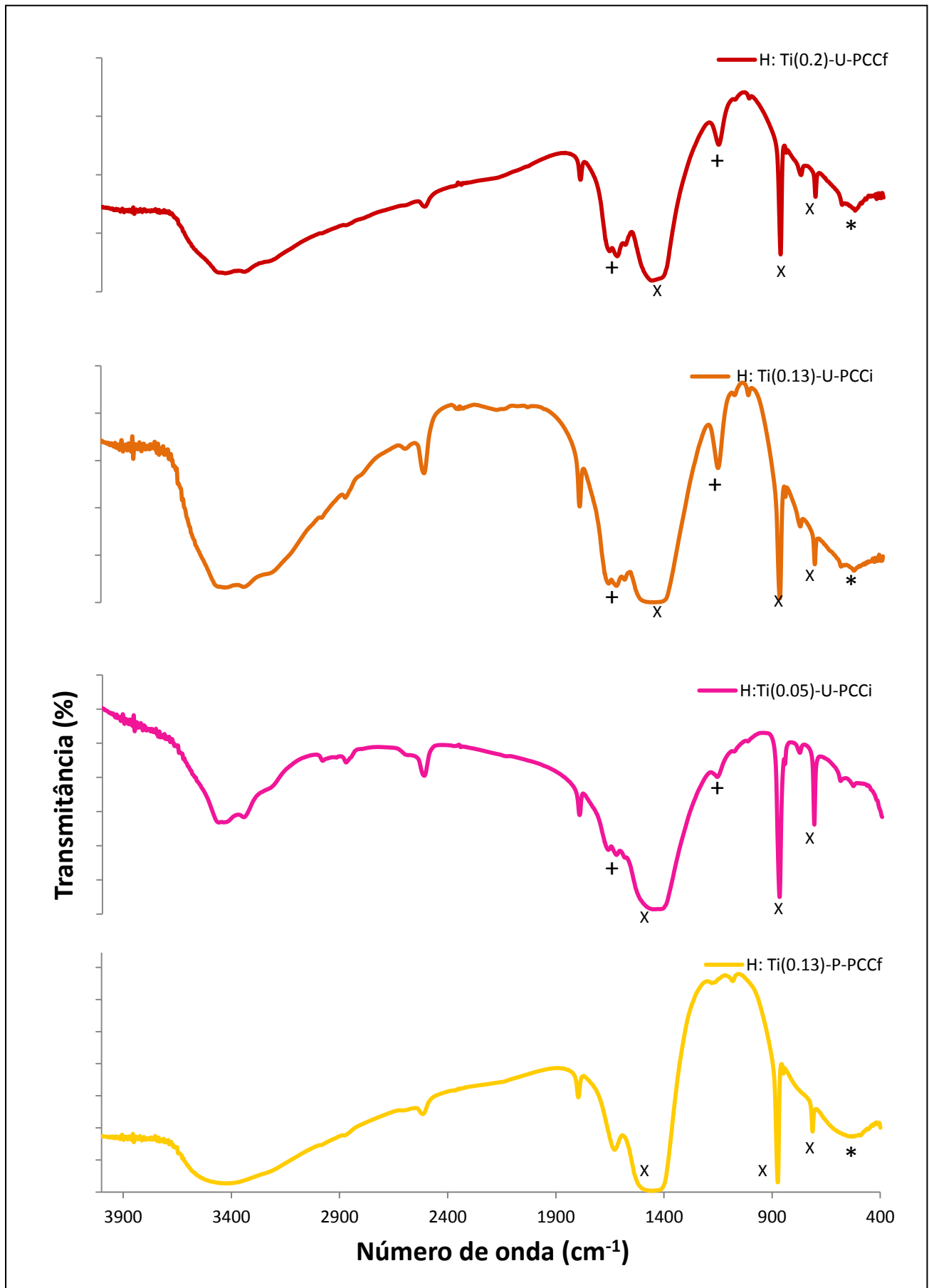


Figura 23: Espectros FTIR das amostras de PCC modificado pelo método de hidrólise.

Esta técnica de caracterização permitiu detectar a presença de dióxido de titânio, na forma de rútilo, nas amostras 8, 10 e 12, pois estas apresentam uma banda característica nos 530 cm^{-1} (marcada com * na Figura 23) (Goswami *et al.* 2012). Em todas as amostras são visíveis os picos principais do carbonato de cálcio, relacionados com a vibração do ião CO_3^{2-} (713 , 873 e 1460 cm^{-1} , marcados com X na Figura 23), tendo estes sido explicados no ponto 6.1 desta tese. Em relação aos picos secundários do PCC, o pico relacionado com a combinação de bandas (1795 cm^{-1}) está presente em todas as amostras, e os picos que se pensam estar relacionados com as impurezas do processo de obtenção de PCC estão presentes em algumas amostras (2512 e 2873 cm^{-1}). Há ainda o pico a 1160 cm^{-1} e vários picos na zona de 1600 - 1700 cm^{-1} nas amostras 8, 10 e 11, em que foi utilizada a ureia na reacção $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (marcado com + na Figura 23). Estas bandas poderão estar relacionadas com as vibrações de alongamento das ligações C-O e N-H (URL6, Yang *et al.* 2006). Por último, as bandas de, aproximadamente, 1630 e 3400 cm^{-1} estão relacionadas com a vibração das ligações O-H, presentes nas moléculas de água.

Com recurso à técnica de FTIR chega-se à conclusão, através do pico de 530 cm^{-1} , que três amostras apresentam dióxido de titânio na sua constituição. Para tentar confirmar este facto, recorreu-se também à técnica de difracção de raios-X.

Na técnica de difracção de raios-X foram analisadas as amostras H: Ti(0.2)-U-PCCf, H: Ti(0.13)-U-PCCi e H:Ti(0.05)-U-PCCi, com o intuito de identificar as fases cristalinas presentes.

Os difractogramas resultantes da análise XRD das três amostras estão apresentados na Figura 24.

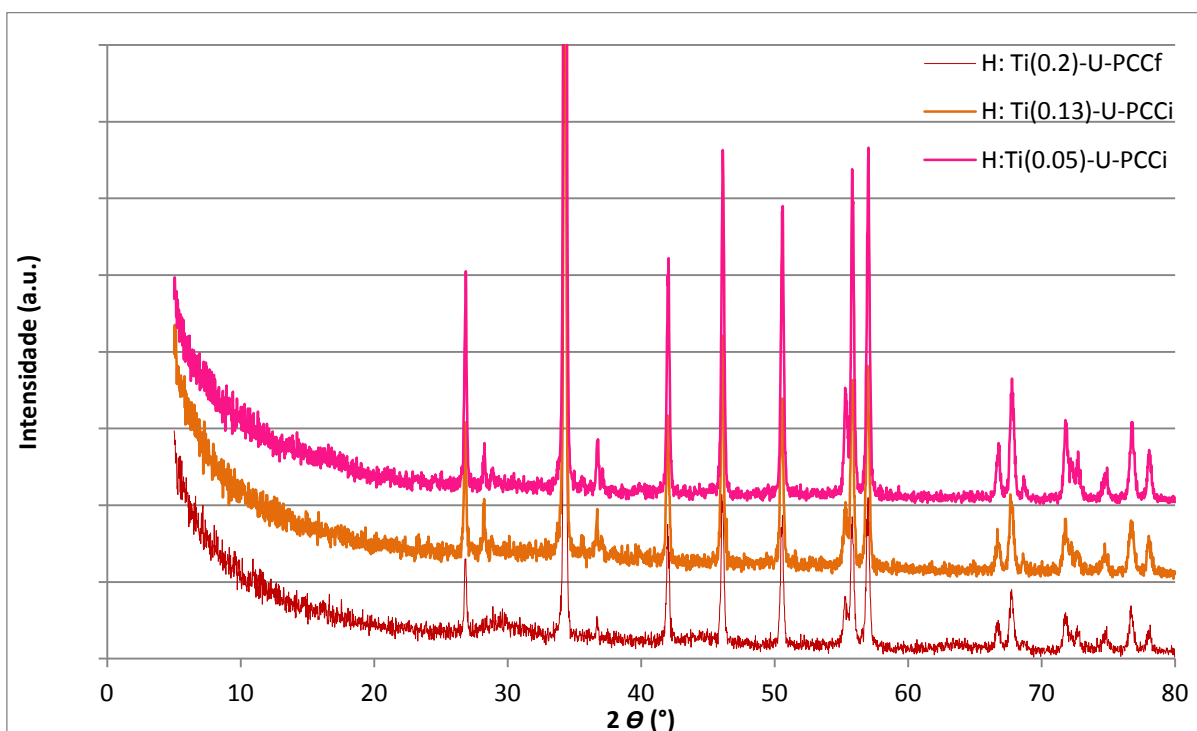


Figura 24: Difractograma de raios-x das amostras 8,10 e 11.

Verifica-se que as três amostras apresentam valores de 2θ semelhantes, formando um espectro semelhante, apesar de apresentarem intensidades relativas diferentes. Os principais picos do carbonato de cálcio a 2θ de 27° , 34° , 37° , 42° , 46° , 51° , 55° , 56° , 66° , 67° , 72° , 74° , 76° e 78° foram observados (ICDD card nº 83-0577; Gonçalves 2007; Gamelas *et al.* 2011). Por isso, conclui-se que o carbonato de cálcio está presente em todas as amostras.

Para além dos picos característicos do carbonato de cálcio, também é visível nos difractogramas das amostras 8 e 10 um pico a 2θ de 28° . Tal pico poderá ser atribuído ao composto óxido de cálcio que se tenha formado na reacção (ICDD card nº 28-0775).

No dióxido de titânio as principais fases cristalinas são a anatase e o rútilo, e pelas análises de FTIR conclui-se que a fase cristalina que se obtém pelo método de hidrólise é o rútilo. Os picos mais importantes para esta fase cristalina são a 27° , 36° , 41° , 54° (Gonçalves 2007). Tais picos não foram detectados, possivelmente pelo facto de só quando se ultrapassam temperaturas na ordem dos 400°C o dióxido de titânio passa para o estado cristalino (Gonçalves 2007). No entanto, foi visível uma fase amorfa na amostra H: Ti(0.2)-U-PCCf, em que o gráfico apresenta uma zona convexa no valor 2θ de 30° . Assim, esta técnica não permite concluir se as amostras contém, ou não, partículas de dióxido de titânio.

Por último e de novo com o objectivo de confirmar se existe ou não TiO_2 nas amostras, submetem-se as amostras a uma análise EDS. Iniciou-se a análise com a amostra mais promissora (devido aos resultados obtidos nas outras técnicas de caracterização): H: Ti(0.2)-U-PCCf. Foi seleccionada uma zona ampla e abrangente da superfície da amostra para se iniciar o estudo da composição (Figura 25(A)) estando os resultados apresentados na Figura 25(B).

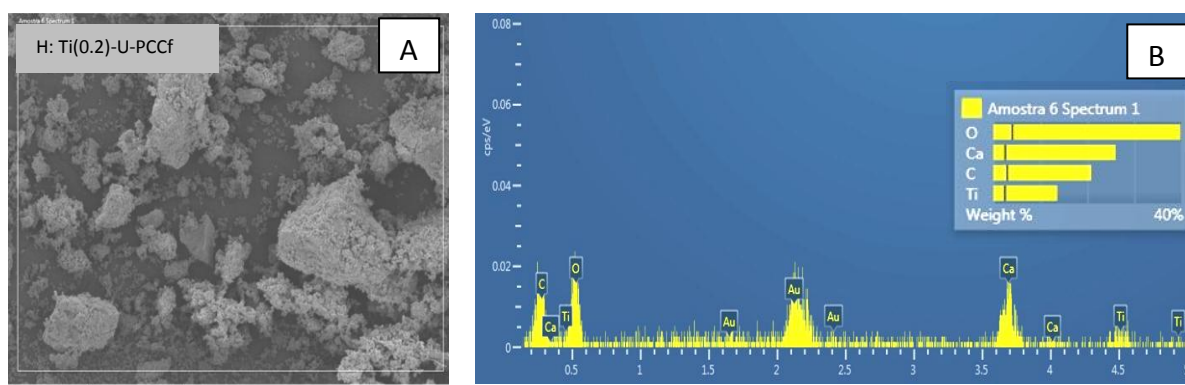


Figura 25: Imagem da amostra de H: Ti(0.2)-U-PCCf (A) e a respectiva análise EDS (B).

Os elementos químicos detectados foram o oxigénio, cálcio e carbono, que pertencem ao composto carbonato de cálcio, e o elemento titânio. Confirma-se assim a presença do titânio na amostra analisada, tal como demonstrado pela técnica de FTIR, o que é um indício que esta amostra é promissora para futuros estudos. Com o objectivo de se determinar a existência do elemento titânio numa partícula de PCC e assim concluir sobre a ocorrência de revestimento, efectuou-se uma nova análise, com maior ampliação, a esta amostra em que o objecto de análise é uma única partícula de PCC (Figura 26(B)).

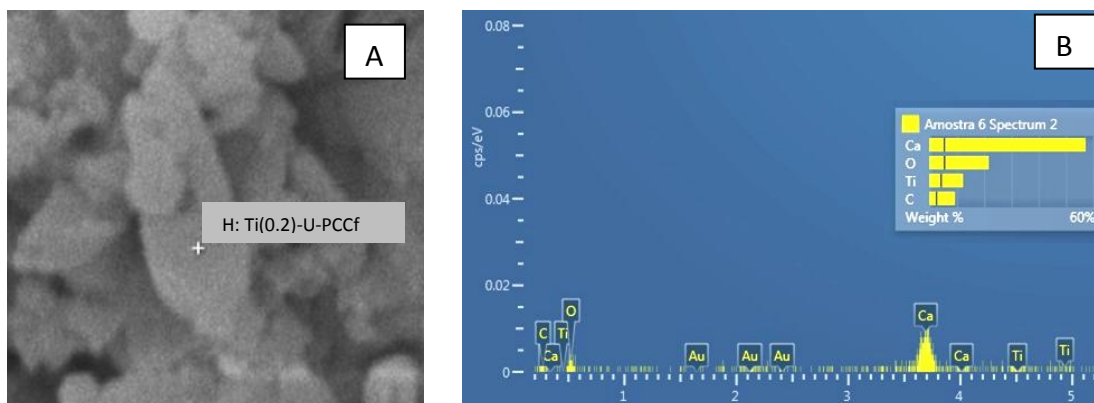


Figura 26: Imagem da partícula avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).

Novamente, foi detectado o elemento titânio, mas desta vez na superfície de uma partícula de carbonato de cálcio, o que indica que ocorreu revestimento da carga mineral. Tal resultado é muito bom, tendo em conta que vai de encontro ao principal objectivo desta dissertação.

Também a amostra H: Ti(0.13)-U-PCCi possui dióxido de titânio, segundo os resultados de FTIR e por isso submeteu-se esta amostra à técnica EDS para validar esse resultado. Para se efectuar a análise EDS seleccionou-se uma zona ampla da amostra 10 (área ilustrada na Figura 27(A)).

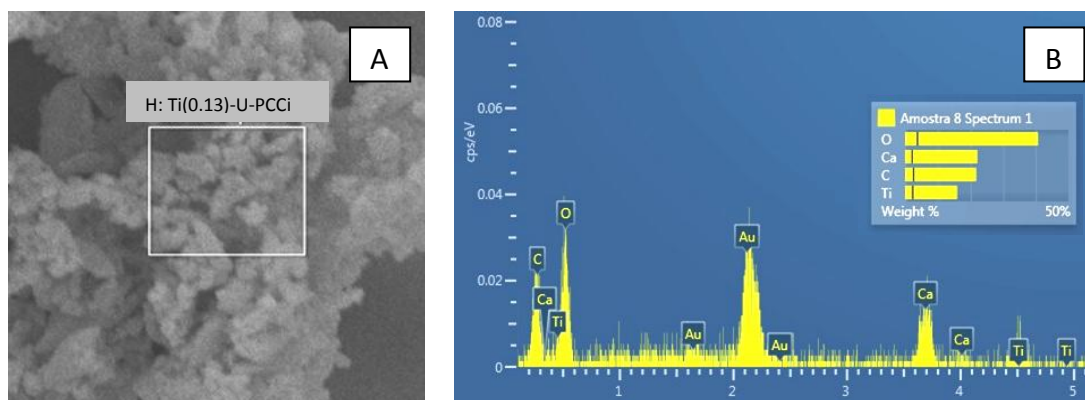


Figura 27: Zona da amostra H: Ti(0.13)-U-PCCi avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).

O resultado obtido (Figura 27(B)) indica a presença do elemento titânio, sendo este um resultado coerente com o obtido por FTIR. Devido a este resultado e ao facto de a zona ser constituída maioritariamente por partículas de PCC, é então muito provável que tais partículas contenham titânio na sua superfície. Porém, foi também analisada uma partícula isolada noutra zona da amostra, não se tendo detectado a presença de titânio. Assim, a haver revestimento, este não terá ocorrido em toda a extensão da amostra.

A amostra H: Ti(0.05)-U-PCCf também foi analisada por EDS, apesar de por FTIR não se ter identificado nenhum sinal de TiO_2 . A respectiva análise EDS encontra-se na Figura 28.

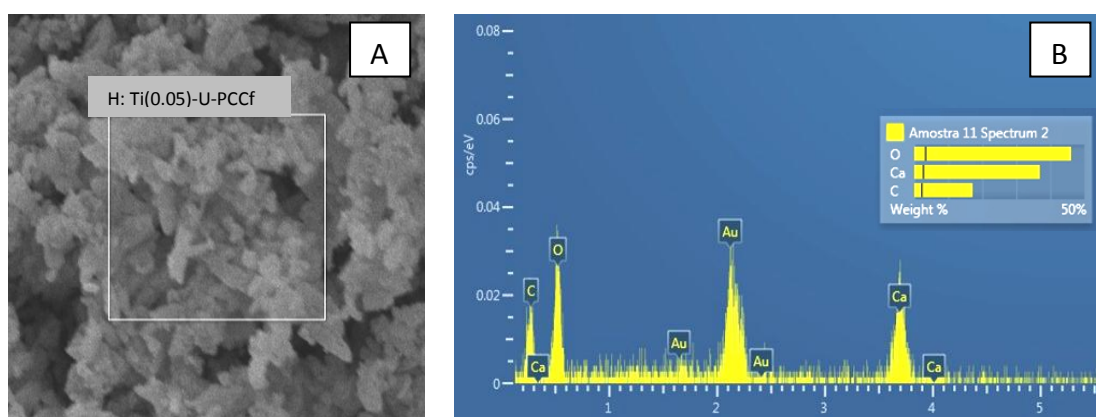


Figura 28: Zona da amostra H: Ti(0.05)-U-PCCf avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).

Pela técnica EDS comprova-se que a amostra do ensaio 11 não contém titânio (Figura 28(B)). Pelo facto de se ter formulado esta amostra com apenas 5% (teóricos) de TiO_2 , é provável que com as lavagens, os cristais formados se tenham desprendido da carga mineral e tenham sido eliminados.

A última amostra a ser analisada foi a H: Ti(0.13)-P-PCCf, em que a composição elemental está patente na Figura 29(B) e que por FTIR foi possível detectar TiO_2 .

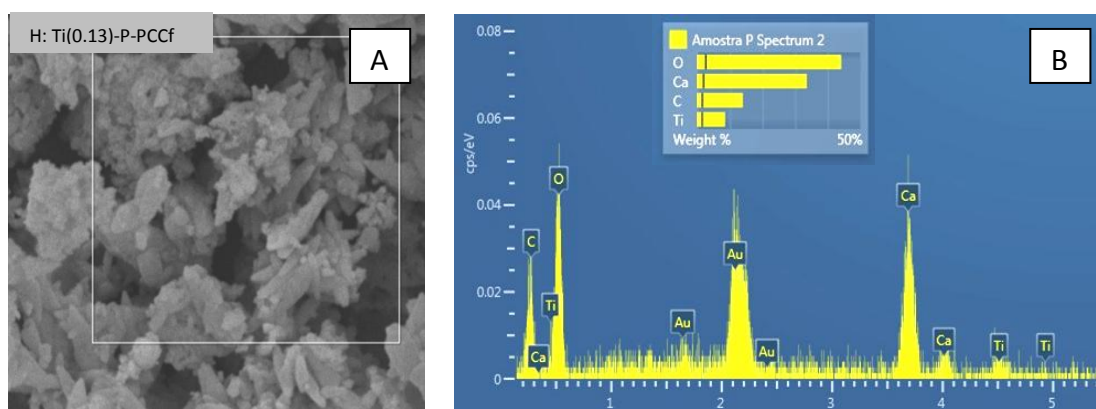


Figura 29: Zona da amostra H: Ti(0.13)-P-PCCf avaliada (A) e a respectiva análise EDS (B).

O resultado obtido pela técnica EDS vai de encontro aos resultados obtidos por outras técnicas de caracterização: ocorreu formação de TiO_2 no ensaio 12. No entanto, foi também avaliada uma partícula isoladamente, noutra zona da amostra, e não se detectou o titânio. Uma vez que se detectou este elemento químico numa zona mais abrangente da amostra e não se detectou na superfície de uma partícula, não se pode chegar a uma conclusão global sobre o revestimento uniforme de TiO_2 nestas partículas de PCC.

Pelo método de hidrólise foi possível atingir o objectivo proposto: modificar a superfície de partículas de PCC com TiO_2 formado *in-situ*. Tal facto está baseado nos resultados obtidos para as amostras H: Ti(0.2)-U-PCCf, H: Ti(0.13)-U-PCCi e H: Ti(0.13)-P-PCCf. Nestas três amostras, pela análise de FTIR foi detectada a presença de TiO_2 e pela técnica de EDS foi possível detectar o elemento titânio à superfície do PCC.

7. CONCLUSÕES

Este trabalho foi desenvolvido tendo como objectivo a modificação da superfície de partículas de carbonato de cálcio com cristais nanométricos de dióxido de titânio, através de dois métodos de síntese.

Iniciou-se o estudo pelo método de sol-gel, com recurso ao precursor tetraetóxido de titânio (TEOT). Mediante a utilização de várias técnicas de caracterização, chegou-se à conclusão que não houve qualquer modificação das partículas de PCC. Não foi detectada a presença de partículas de dióxido de titânio nas amostras, o que leva a concluir que este composto não chegou a ser sintetizado ou não se formou à superfície do PCC. Deste modo, pode-se assumir que este procedimento não é o indicado para o objectivo proposto.

O segundo método adoptado foi o de hidrólise, em que o reagente principal foi o tetracloreto de titânio (TiCl_4). Neste procedimento, foram também avaliadas algumas variáveis.

Analisou-se primeiramente o efeito da ureia na reacção, e através de uma análise por SEM chegou-se à conclusão que a ureia tem um papel importante na morfologia das partículas obtidas, dando origem a partículas de maiores dimensões.

A nível das neutralizações com recurso a agentes externos, para contornar o problema da elevada acidez do meio reacional, pode-se afirmar que estas não foram uma solução plausível. Tanto no uso de NH_4OH como no uso de NaOH , houve a formação de um precipitado e um sobrenadante. Tal resultado não é satisfatório, pois não se sabe qual a reacção que origina o precipitado, nem a sua composição. Mediante o uso do SEM, foi também possível observar o aspecto da superfície das partículas quando foi empregue o NaOH , e verifica-se que este indicava alto grau de agregação e deterioração das partículas.

Uma hidrólise em meio básico também foi efectuada, mediante o uso de NH_4OH . O resultado obtido não foi satisfatório, pois no final da reacção, a suspensão também apresentava uma separação de fases, excluindo-se assim este ensaio de futuras análises de caracterização.

Em relação à influência que a quantidade de PCC adicionado na reacção tem na formação de partículas de TiO_2 , pode-se concluir que esta não é relevante. Como ficou comprovado por análises de FTIR e EDS, foi detectado o elemento titânio e também o dióxido de titânio nas amostras dos ensaios 8, 10 e 12 (H:Ti(0.2)-U-PCCf, H:Ti(0.13)-U-PCCi e H:Ti(0.13)-P-PCCf respectivamente), em que a percentagem mássica teórica de PCC variou entre 80 a 87%. No entanto, quando a percentagem mássica teórica de PCC foi de 95%, não se detectou o composto pretendido. Deste modo, não existe uma relação directa entre a quantidade de PCC adicionada e a obtenção de TiO_2 , mas pode-se afirmar que para percentagens teóricas de TiO_2 muito baixas, este não é detectado.

A última variável que se propôs estudar neste trabalho foi a importância que o tempo de adição de PCC tinha no produto final. Numa comparação directa entre dois ensaios com o mesmo procedimento e quantidade teórica de PCC foi visível, através de SEM, que quando a carga foi adicionada no final da reacção, as partículas encontravam-se sem sinal de deterioração e com um revestimento na sua superfície. No entanto, no ensaio 10: H:Ti(0.13)-U-PCCi, em que a carga foi adicionada no início da reacção, as partículas resultantes já não estão danificadas e foi detectado dióxido de titânio. Deste modo, não se pode obter uma conclusão geral sobre a influência do tempo de adição de PCC, pois obteve-se o composto pretendido nas duas vias.

O principal objectivo deste trabalho era a modificação da superfície do carbonato de cálcio precipitado com dióxido de titânio, e considera-se que esse objectivo foi atingido mediante a utilização do método de hidrólise. Por este método obtiveram-se três amostras que apresentam TiO_2 na sua superfície, nomeadamente os provenientes dos ensaios 8, 10 e 12 (H:Ti(0.2)-U-PCCf, H:Ti(0.13)-U-PCCi e H: Ti(0.13)-P-PCCf respectivamente).

A amostra do ensaio 8 (H:Ti(0.2)-U-PCCf) é considerada a mais promissora para trabalhos futuros. Tal afirmação é baseada no facto de em todas as técnicas de caracterização de partículas, ter sido aquela em que se obteve os melhores resultados, detectando-se a presença de TiO_2 . Pela microscopia electrónica de varrimento foram detectadas partículas de PCC e era visível um revestimento a cobrir a sua superfície. Recorrendo à técnica de LDS, observou-se que o seu diâmetro médio de partículas ($6.5 \mu\text{m}$) era o maior de todas as amostras, sendo também superior ao do PCC original. Tal resultado pode ser encarado como expectável, pois apesar de o objectivo passar pela obtenção de cristais nanométricos de TiO_2 à superfície das partículas de PCC, tal não foi verificado por SEM, sendo apenas visível o revestimento completo da partícula. Por último, pelas técnicas de FTIR (banda nos 530 cm^{-1}) e EDS é possível afirmar que esta amostra tem na sua composição partículas de TiO_2 , mais concretamente, rútilo.

Nas outras duas amostras com bons resultados, H:Ti(0.13)-U-PCCi e H: Ti(0.13)-P-PCCf, foi possível detectar o TiO_2 na superfície das amostras, por FTIR e EDS, e os seus tamanhos de partícula médios também foram superiores ao do PCC original. Por último, através do SEM não foi visível um revestimento das suas partículas, mas era notória a presença de pequenas partículas agregadas, que poderiam apresentar na sua composição dióxido de titânio.

De um modo geral, este trabalho deu origem a resultados positivos, tendo sido obtidas partículas de carbonato de cálcio com partículas de dióxido de titânio na sua superfície.

8. TRABALHO FUTURO

Primeiramente, com o intuito de dar continuidade a este trabalho seria interessante efectuar análises de espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente (ICP), para determinação dos elementos químicos presentes nas amostras. A espectroscopia de Raman também poderia ser feita para confirmar a presença de TiO_2 em algumas amostras.

Para a continuação do trabalho também seria fundamental a incorporação das partículas compósitas obtidas na formulação de folhas de papel. As folhas de papel resultantes teriam de ser alvo de testes papeleiros, a nível das propriedades estruturais e mecânicas, mas sobretudo a nível das propriedades ópticas, pois seria aqui que estas partículas modificadas poderiam introduzir melhorias.

Se os resultados obtidos nos testes papeleiros fossem positivos, seria importante efectuar uma retrospecção ao procedimento de hidrólise adoptado, a fim de o otimizar. Nomeadamente, compreender na totalidade a utilização de todos os intervenientes, e avaliar novas formas de contrariar o baixo pH da solução, de modo a não ocorrer nenhuma deterioração do carbonato de cálcio.

Por último, seria igualmente apelativo testar novas formulações no método de sol-gel, nomeadamente, utilizar um novo precursor. Uma opção seria o precursor tetra-isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), que também é muito usado nesta metodologia.

BIBLIOGRAFIA

- Adler, H., Kerr, P. (1962). "Infrared study of aragonite and calcite." The American Mineralogist **47**: 700-717.
- Andersen, F., Brecevic, L. (1991). "Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate." Acta Chem. Scand **45**: 1018-1024.
- Bailar, J., Emeléus, H., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. (1973). *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, New York.
- Biermann, C. J. (1996). Handbook of pulping and papermaking, Academic press.
- Brinker, C., Scherer, G. (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Pr.
- Cao, S., Song, D. (2011). "Preparation of Starch– Fatty Acid Modified Clay and Its Application in Packaging Papers." Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(9): 5628-5633.
- Chen, Z., Zhao, G., Li, H., Han, G. (2009). "Effects of Water Amount and pH on the Crystal Behavior of a TiO₂ Nanocrystalline Derived from a Sol–Gel Process at a Low Temperature." Journal of the American Ceramic Society **92**(5): 1024-1029.
- Cheng, P., Deng, C., Gu, M., Dai, X. (2008). "Effect of urea on the photoactivity of titania powder prepared by sol–gel method." Materials chemistry and physics **107**(1): 77-81.
- Coates, J. (2000). "Interpretation of infrared spectra, a practical approach." Encyclopedia of analytical chemistry.
- de Boer, G, de Weerd, C. (1987). "Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus Mie scattering." Particle & Particle Systems Characterization **4**(1-4): 14-19.
- de Bussy, J. (1971). *Materials and technology, non-metallic minerals and rocks*, Vol. 2, Longman.
- de Bussy, J. (1973). *Materials and technology, Wood, Paper, Textiles, Plastics, Photographic Materials*, Vol.6, Longman.
- Diebold, U. (2003). "The surface science of titanium dioxide." Surface science reports **48**(5): 53-229.
- Di Paola, A., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M, Ceccato, R., Palmisano, L. (2007). "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and

brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl_4 in aqueous chloride solutions." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **317**(1): 366-376.

Drummond, D. K. (2001). Use of calcium carbonate in an acidic aqueous media, Google Patents.

Dumitru, M., Miljkovic, D., Scorei, R., Rotaru, P. (2010). "FT-IR and Raman spectroscopic analysis of a calcium fructoborate sample." Physics AUC **20**: 113-119.

Fan, H., Wang, D., Bai, W., Liu, J. (2012). "STARCH-SODIUM STEARATE COMPLEX MODIFIED PCC FILLER AND ITS APPLICATION IN PAPERMAKING." BioResources **7**(3): 3317-3326.

Fang, C., Chen, Y. (2003). "Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl_4 in n-propanol solution." Materials chemistry and physics **78**(3): 739-745.

Gamelas, J., Lourenço, A., Ferreira, P. (2011). "New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonate." Journal of sol-gel science and technology **59**(1): 25-31.

Gill, R. (2005). "Fillers for Papermaking." Retrieved Oct 17: 2009.

Gonçalves, G. (2007). "Synthesis and characterization of TiO_2 /cellulose nanocomposites."

Goswami, P., Ganguli, J. (2012). "Synthesis, characterization and photocatalytic reactions of phosphated mesoporous titania." Bulletin of Materials Science **35**(5): 889.

Hagemeyer, R. (1984). Calcium carbonate. Pigments for Paper. **55**: 53-94.

Hill, R. (2000). "The white stuff: Fillers and coating pigments for the paper industry." Asia Pulp & Paper: 5-6.

Holik, H. (2006). Handbook of paper and board, Wiley-vch.

Hoogendam, C., Derks, I., Keizer, A., Stuart, M., Bijsterbosch, B. (1998). "Adsorption of cellulose derivatives on inorganic oxides." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **144**(1): 245-258.

Ibrahim, M., Mobarak, F., El-Din, E., Ebaid, A., Youssef, M. (2009). "Modified Egyptian talc as internal sizing agent for papermaking." Carbohydrate Polymers **75**(1): 130-134.

Ibrahim, M., El-Zawawy, W., Nawwar, G. (2012). "Modified kaolin and polyacrylic acid-g-cellulosic fiber and microfiber as additives for paper properties improvements." Carbohydrate Polymers.

Kim, D, Lee, C (2002). "Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid." Applied surface science **202**(1): 15-23.

Kroschwitz, J., Howe-Grant, M. (1996). Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, "Bearing Materials to Carbon", Vol.4, Interscience Publishers.

Kroschwitz, J., Howe-Grant, M. (1996). Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, "Paper to Pigments Dispersions", Vol.18, Interscience Publishers.

Kroschwitz, J., Howe-Grant, M. (1996). Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, "Pigments to Powders", Vol.19, Interscience Publishers.

Kurrle, F. (1995). Process for enhancing sizing efficiency in filled papers, Google Patents.

Lasmarias, V., S. Sharma (2002). Surface modification of talc to improve wettability and increased affinity to cellulosic fibers, Google Patents.

Lee, Y., Jung, Y., Park, P., Ko, K. (2004). "Preparation of TiO₂ Powder by Modified Two-Stage Hydrolysis." Journal of sol-gel science and technology **30**(1): 21-28.

Lim, C., Ryu, J., Kim, D., Cho, S., Oh, W. (2010). "Reaction morphology and the effect of pH on the preparation of TiO₂ nanoparticles by a sol-gel method." Journal of Ceramic Processing Research **11**(6): 736-741.

Maia, A. (2004). "Titânio." Sumário Mineral Brasileiro, DNPM: 123-124.

Marques, P., Trindade, T., Neto, C. (2006). "Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method." Composites science and technology **66**(7): 1038-1044.

Mollaahmad, M. (2008). Sustainable fillers for paper, Master Thesis of Luleå University of Technology, Luleå, Sweden.

Musić, S., Maljković M., Czakó-Nagy, I. (1997). "Effect of urea on the hydrolysis of Fe³⁺ ions in aqueous solutions at elevated temperature." Materials Letters **31**(1): 43-48.

Neimo, L. (1999). Papermaking chemistry, Fapet Oy Helsinki.

Nicomp 380 Zeta Potential: User Manual PSS-ZLSM-042106.

Oréfice, R., Pereira, M., Mansur, H. (2012). Biomateriais: fundamentos e aplicações, Cultura Médica.

Passaretti, J. (1991). Acid-stabilized calcium carbonate, process for its production and method for its use in the manufacture of acidic paper, Google Patents.

Pauler, N. (1998). Paper optics, Lorentzen & Wettre.

Pinto, T. (2004). Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino. Universidade do Minho.

Rice, M. (2001). New Techniques for Continuous Chemical Analysis in the Pulp&Paper Industry, KTH.

Shahini, S., Askari, M., Sadrnezhaad, S. (2011). "Gel-sol synthesis and aging effect on highly crystalline anatase nanopowder." Bulletin of Materials Science **34**(6): 1189-1195.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009). "Modification of papermaking grade *fillers*: A brief review." BioResources **4**(3): 1190-1209.

Shen, J., Z. Song, Qian, X., Yang, F. (2010). "Carboxymethyl cellulose/alum modified precipitated calcium carbonate *fillers*: Preparation and their use in papermaking." Carbohydrate Polymers **81**(3): 545-553.

Shi, X., Gu, D. (2004). Preparation method of modified extrafine talc powder used as paper making *filler* and paint. CN Patent 1718924.

Snowden, K., Wu, K., Rodriguez, M. (2000). Stabilized calcium carbonate composition using sodium silicate and one or more weak acids or alum and uses therefor, Google Patents.

Song, D., Dong, C., Ragauskas, A., Deng, Y. (2009). Filler modification engineering for improved paper properties and papermaking process. TAPPI 2nd Annual PaperCon'09 Conference-Solutions for a Changing World.

Tanabe, K., Mitsuhashi, K., Yoshida, T. (2006). Titanium dioxide-calcium carbonate composite particles, Google Patents.

Thermo Nicolet Corporation (2001): Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry.

Thorp, B. (2005). "ENGINEERED *FILLERS*: AN AGENDA 2020 GOAL-To improve forest products industry economics, we must learn to leverage resources. One of those resources is engineered *fillers*." Solutions-for People Processes and Paper **88**(5): 45-48.

Velho, J. (2003). Mineral *fillers* for paper: Why, what, how, Tecnicelpa.

Vipul, C., Nishi, B., Swapan, C. (2011). "Inorganic *Filler* - Modification And Retention During Papermaking: A Review", Vol.23, IPPTA.

Weiner, B. , Tscharnuter, W., Fairhurst, D. (1993). Zeta potential: A new approach. Canadian Mineral Analysts Meeting, Winnipeg Manitoba, Canada.

Wu, K. T. (1997). Acid resistant calcium carbonate composition and uses therefor, Google Patents.

Wu, W., He, T., Chen, J., Zhang, X., Chen, Y. (2006). "Study on in situ preparation of nano calcium carbonate/PMMA composite particles." Materials Letters **60**(19): 2410-2415.

Yang, Q., Wang, Y., Yang, A., Yang, D. (2006). "An Analysis of Sweet Pepper Seeds with Space Flight Mutagenesis by FTIR." SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS **26**(3): 438.

Yoon, S., Deng Y. (2006). "Starch-fatty complex modified *filler* for papermaking." Tappi journal **5**(9): 3-9.

Zhang, H., Zhang, Y., Yang, R. (2002). "The Influence of Modified Talc on the Retention of *Filler* in Papermaking." Guangdong **5**: 006.

Zhang, Q., Gao, L., Guo, J. (2000). "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis." Applied Catalysis B: Environmental **26**(3): 207-215.

Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A., Deng, Y. (2005). "Improvement of paper properties using Starch-modified precipitated calcium carbonate *filler*", TAPPI Journal, **4**(2): 3-7,

Zhou, M., Yu, J., Yu, H. (2009). "Effects of urea on the microstructure and photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania microspheres." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **313**(1): 107-113.

URL1: www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html, consultado em Outubro.2012.

URL2: www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html, consultado em Setembro.2012.

URL3: www.malvern.com, consultado em Dezembro.2012.

URL4: faculty.gvsu.edu/majumdak/public_html/OnlineMaterials/XRay.pdf, consultado em Janeiro.2012.

URL5: research.pbsci.ucsc.edu/chemistry/li/teaching/chem268/Crystallography%20and%20if%20fraction%20Techniques.pdf, consultado em Janeiro.2012.

URL6: www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm, consultado em Dezembro.2012.

ANEXOS

ANEXO A: Reagentes utilizados

Carbonato de cálcio precipitado

A carga mineral utilizada foi o carbonato de cálcio na forma precipitada, com estrutura cristalina escalenóédrica. Tal PCC foi obtido na forma de suspensão aquosa, tendo sido posteriormente agitado, filtrado com funil de Büchner (poros de papel de filtro com diâmetro 110mm) e seco na estufa durante 24 horas, à temperatura de 105°C.

Tetracloroeto de Titânio

O tetracloroeto de titânio, $TiCl_4$, é empregue no procedimento da hidrólise, e contém pureza superior a 98%. É um líquido de densidade 1.73 g/mL e peso molecular de 189.68 g/mol (*Sigma-Aldrich*). É corrosivo, não tóxico mas é sensível à humidade e reage violentamente com a água.

Ureia

A ureia, $(NH_2)_2CO$, é um sólido incolor que foi adicionado ao método de hidrólise e apresenta grau de pureza na ordem dos 99,5%, Este composto apresenta densidade de 1.33 g/mL e peso molecular de 60.07 g/mol. A nível de perigos para a saúde humana, é irritante quando há contacto com a pele e olhos.

Etóxido de Titânio

O tetra etóxido de titânio, $Ti(OCH_2CH_3)_4$, foi utilizado na forma de líquido no método de sol-gel e apresenta pureza superior a 97%. A sua densidade é de 1.088 g/mL e o peso molecular é de 228.11 g/mol (*Sigma-Aldrich*). Em relação aos cuidados a ter, é sensível à humidade, inflamável, irritante mas não é corrosivo nem tóxico.

Cloreto de Potássio

O cloreto de potássio, KCl, foi empregue na tecnologia sol-gel na forma de solução aquosa com concentração 3 M. Na forma sólida apresenta densidade de 1.98 g/mL e peso molecular de 74.55 g/mol. Este composto não apresenta perigos para a saúde humana, sendo inerte.

ANEXO B: Procedimentos**Parte I: Método sol-gel**

1. Adicionar 0.7 mL de KCl (3M) a 100 mL de etanol puro, sob agitação mecânica (200 rpm);
2. Adicionar 1.7 mL de $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (TEOT) e a quantidade desejada de PCC à suspensão;
3. Manter a suspensão sempre sob agitação e à temperatura de 20°C, durante 24 h.
4. Lavar a suspensão final com etanol e água, mediante centrifugação (3000 rpm) durante 5 min, em cada lavagem.
5. Secar o produto final com recurso a um exsiccador.

Parte II: Método hidrólise

1. Arrefecer 50 mL de água destilada, com recurso a gelo. $T_{\text{final água}} \approx 3^\circ\text{C}$;
2. Colocar a água destilada sob agitação magnética (500 rpm);
3. Adicionar 1 mL de TiCl_4 à água destilada;
4. Agitar a suspensão durante 15 min, até ficar incolor;
5. Adicionar 2.74 g de ureia à solução;
6. Colocar a solução num banho, mantido à temperatura de 70°C, sempre sob agitação, durante 6h.
7. Final da reacção. Medição do pH.
8. Centrifugar a suspensão final (3000 rpm) durante 10 min.
9. Secar o produto final com recurso a um exsiccador.

A adição do carbonato de cálcio precipitado ora foi efectuada a seguir ao ponto 5 ou ao ponto 6.

ANEXO C: Cálculos

Parte I: Determinação da massa de ureia a utilizar.

No procedimento retirado da literatura indicam que o rácio molar de ureia/Ti(IV) = 5.

Ao se utilizar uma quantidade de 1mL de TiCl_4 :

$$\rho(\text{TiCl}_4) = 1.73 \text{ g/mL}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$1.73 = \frac{m_{\text{TiCl}_4}}{1}$$

$$m_{\text{TiCl}_4} = 1.73 \text{ g}$$

$$M(\text{TiCl}_4) = 189.68 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{TiCl}_4} = \frac{1.73}{189.68}$$

$$n_{\text{TiCl}_4} = 0.00912 \text{ mol}$$

Determinado o número de moles adicionados na reacção, determina-se o número de moles da ureia, e consequentemente a sua massa.

$$n_{\text{ureia}} = 5 \times 0.00912$$

$$n_{\text{ureia}} = 0.0456 \text{ mol}$$

$$M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 60.06 \text{ g/mol}$$

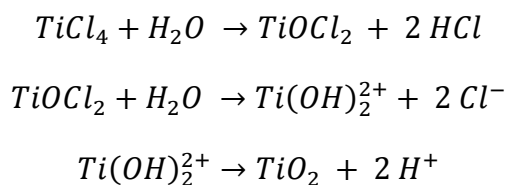
$$m_{\text{ureia}} = n \times M$$

$$m_{\text{ureia}} = 0.0456 \times 60.06$$

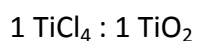
$$m_{\text{ureia}} = 2.74 \text{ g}$$

Parte II: Determinação da massa máxima de dióxido de titânio possível de obter.

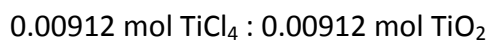
As reacções que dão origem a TiO_2 a partir da hidrólise do $TiCl_4$ são:



Assim a relação estequiométrica é:



Como 1 mL de $TiCl_4$ tem 0.00912 mol (Anexo C: Parte I):



$M (TiO_2) = 79.87 \text{ g/mol}$

$$m = n \times M$$

$$m_{TiO_2} = 0.00912 \times 79.87$$

$$m_{TiO_2} = 0.73 \text{ g}$$

Parte III: Determinação de percentagens teóricas de TiO_2 .

Tomando de exemplo o ensaio 7: H:Ti(0.2)-U-PCCi.

Como já se explicitou, ao se adicionar 1mL de $TiCl_4$ pode-se obter no máximo 0.73 g de TiO_2 . Neste ensaio foram adicionadas também 3 g de PCC.

Assim,

$$\% \text{ máx. } TiO_2 = \frac{0.73}{0.73 + 3} \times 100$$

$$\% \text{ máx. } TiO_2 \cong 20$$