

ESTUDO DE SÍNTESE DE PÓS DE TITANATOS COM MORFOLOGIA DE PLACAS UTILIZANDO MgO E Mg(OH)₂

R. Farina⁽¹⁾, C. Fredericci⁽²⁾, H.N. Yoshimura⁽³⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP – Campus Diadema
Rua Professor Arthur Riedel, 275 – 09972-270 – Diadema – SP,
ricardofarina@gmail.com

⁽²⁾Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

⁽³⁾Universidade Federal do ABC – UFABC

RESUMO

O aumento drástico do número de casos de doenças pleuropulmonares estimulou o estudo de materiais para a substituição de fibras de asbestos. Placas de titanatos, de fórmula $A_yTi_{2-x}M_xO_4$, onde $A=K, Rb, Cs$ e $M= Li, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn(III), Fe(III)$, começaram a ser estudadas como uma alternativa ao uso das fibras. Neste trabalho analisou-se a variação da composição das matérias-primas para os sistemas $K_2CO_3-TiO_2-MgO$ e $K_2CO_3-TiO_2-Mg(OH)_2$, com intuito de obter placas de titanato de potássio. Para a obtenção destas placas, as matérias-primas em forma de pós foram moídas em moinho planetário e calcinadas a 1050°C por 3 h. Os pós obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Observaram-se formação da fase de titanato de potássio e magnésio ($K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$) e partículas como forma predominante de placas, mas também foi observada presença de algumas fibras em ambos os sistemas investigados.

Palavras-chave: Síntese, titanato, placa, composição, calcinação

INTRODUÇÃO

Os materiais a base de titanatos, de fórmula $A_nTi_nO_{2n+1}$ A= Li, Na e K, começaram a ser estudados como uma alternativa ao uso de amianto e asbesto (nomes comerciais de um grupo heterogêneo de minerais facilmente separáveis em fibras). Pela facilidade desse mineral ser separado em fibras, por apresentar boas propriedades de resistência ao calor, à torção e ao ataque ácido, tem sido utilizado para a produção de peças de “fricção”⁽¹⁻⁵⁾, como disco de frenagem^(1,2), reforço de materiais estruturais, caixas de água e telhas. O uso excessivo destes materiais à base de asbesto ocasionou um aumento drástico no número de caso de doenças pleuropulmonares⁽⁶⁻¹⁴⁾. Este aumento está relacionado com as partículas expelidas por estes materiais no ar devido, por exemplo, ao desgaste das peças de freios automotivos, lixiviação de telhas e manuseio de resíduos de materiais estruturais com asbesto, associadas à poluição das cidades. Os problemas ambientais e de saúde estimularam estudos de novos materiais para a substituição da utilização do asbesto.

Os titanatos estão dentre estes novos materiais estudados. Inicialmente as pesquisas resultaram nas fibras curtas, denominadas de *whiskers*, de titanatos de potássio ($K_2O.nTiO_2$), com obtenção das fases di ($K_2O.2TiO_2$), tetra ($K_2O.4TiO_2$), hexa ($K_2O.6TiO_2$) e octa ($K_2O.8TiO_2$) titanatos de potássio^(2-4,15-19). Atualmente as fibras de titanato de potássio têm sido utilizadas como isolantes térmicos, fotocatalizadores, reforço para plásticos e materiais cerâmicos, filtros, trocadores iônicos, dentre outras aplicações. Estas aplicações são devidas às boas propriedades físico-químicas, como resistência térmica, resistência ao desgaste, condutividade iônica e eletrônica e propriedades ópticas. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases parcial do sistema K_2O-TiO_2 ⁽²⁰⁾ mostrando alguns compostos de titanato de potássio.

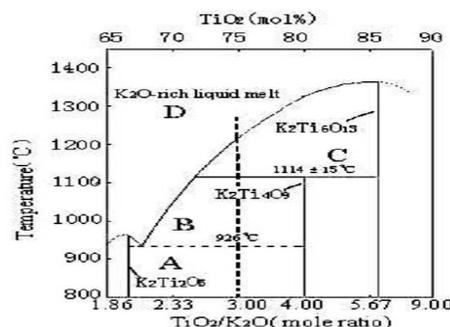


Figura 1 Diagrama de fases parcial do sistema K_2O-TiO_2 ⁽²⁰⁾

Existem vários métodos de síntese de fibras de titanato de potássio, entre eles o método da calcinação ⁽⁵⁾, método hidrotérmico ⁽¹⁷⁾, calcinação com resfriamento lento ⁽²¹⁾, crescimento em fluxo ⁽²²⁾, método da fusão ⁽²³⁾ e método da fusão em fluxo ^(22,31,32). O método hidrotérmico envolve alta pressão e temperatura e, em geral, é utilizado quando se pretende obter nano-fitas (*nanobelts*) e nano-fios (*nanowires*). Os métodos mais utilizados para a produção industrial de fibras ou *whiskers* de titanatos de potássio são o da calcinação e o do crescimento em fluxo. Neste último método, a fibra cresce em um banho de halogeneto (KCl, KF) ou de molibdato de potássio ou tungstato de potássio (K_2MoO_4 , K_2WO_4), que resulta em produto com alta qualidade (elevada razão de aspecto e estreita distribuição de tamanhos) ⁽¹⁸⁾. O método do crescimento em fluxo, entretanto, necessita de separação e reutilização do fluxo e controle da emissão de gás poluente (F_2 , Cl_2), o que torna o processo caro ^(20,24,25). O método da calcinação tem a vantagem de ser simples e não utilizar fluxo, podendo produzir fibras de baixo custo em processo contínuo, mas tem a tendência de resultar em fibras com larga distribuição de tamanhos ^(18,20,24,25).

Estudos de toxicidade, entretanto, indicam que estas fibras também apresentam potencial carcinogênico, o que coloca em dúvida a sua aplicabilidade ⁽¹²⁻¹⁴⁾. Em decorrência deste agravante, Konnai et al. ⁽²⁷⁾ propuseram um método de calcinação para produção de hexatitanato de potássio não-fibroso, na forma de partículas isométricas. Estas partículas, entretanto, têm baixa capacidade de reforço estrutural. Ogawa et al. ⁽³⁾, com o intuito de melhorar a característica de escoabilidade das fibras de titanatos de potássio durante os processos de mistura, propuseram um método para produção destes materiais com morfologia de placa ^(3-4,28,32), que possuem a fórmula $A_yTi_{2-x}M_xO_4$, onde $A=K, Rb, Cs$ e $M=Li, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn(III), Fe(III)$. Estas placas possuem estruturas lamelares ou bidimensionais e são compostos onde os átomos estão ligados por forças covalentes e arranjados de tal modo a formar lamelas. Em alguns compostos estas lamelas são eletricamente neutras e estão atraídas por forças do tipo van der Waals. A Figura 2 representa um modelo de um composto lamelar. Com isto mantêm-se as lamelas unidas (força interlamelar), entretanto são forças mais fracas que as que compõem as lamelas (força intralamelar) ⁽²⁸⁾.

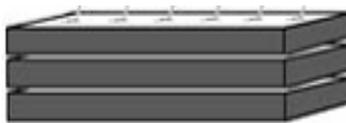


Figura 2. Modelo de um composto lamelar⁽²⁹⁾.

O método proposto para produção de placas é o método da fusão em fluxo^(31, 32), neste método misturam-se as matérias primas fontes de Ti, K e Mg e um fluxante para auxiliar o a fusão das matérias primas para a formação das partículas na forma de placa. A mistura proposta apresenta relação molar de Ti:K:Mg de 4:2:1, contendo fluxo (KCl) com relação molar em relação à matéria-prima de 1 a 4, e a calcinação é realizada em torno de 1050°C. O pó calcinado apresenta como produto intermediário placas de titanato de potássio e magnésio ($K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$). Ogawa et al.⁽³⁾ indicam que, no caso do intervalo de variação da relação molar ser muito grande em torno da relação indicada, ocorre a formação da fase $K_2MgTi_7O_{16}$, denominada como não formadora de placas. Em seguida, o pó calcinado é submetido a dois processos de troca iônica. Inicialmente o pó calcinado é lavado em água para separar as placas e, em seguida, em meio ácido para remoção total de íons K^+ e Mg^{2+} , resultando em placas de $H_2Ti_2O_5$, que em seguida são imersas em meio de solução de KOH para introdução controlada de K^+ , ajustando-se o pH, até se obter as composições das fases tetra, hexa ou octatitanato de potássio. O processo termina com o tratamento térmico de cristalização das fases, entre 400 e 800°C, onde são produzidas plaquetas com diâmetro de 3 a 30 μm e razão de aspecto de 5 a 20⁽³⁾.

As placas de titanatos de potássio têm grande potencial de substituir as fibras destes materiais que apresentam potencial carcinogênico. Neste trabalho, são investigados alguns parâmetros de processo com o intuito de compreender e otimizar o processo de síntese das placas de titanatos, em particular a fonte de magnésio e a composição das matérias-primas.

MATERIAIS E MÉTODOS

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

A partir da composição indicada por Ogawa et al.⁽³⁾, na forma $K_2O.MgO.4TiO_2$ (relação molar Ti:K:Mg = 4:2:1), foi utilizado como fonte de magnésio o MgO e $Mg(OH)_2$ para efeito de comparação.

A Tabela 1 apresenta a composição básica das matérias primas, sem fluxo, considerando que o carbonato de potássio e o hidróxido de magnésio serão decompostos nos respectivos óxidos durante a calcinação.

Tabela 1. Composição básica das matérias primas, sem fluxo (% em mol).

TiO₂	K₂CO₃	Mg(OH)₂ ou MgO
66,7%	16,7%	16,7%

A Tabela 2 apresenta as composições estudadas. As amostras A e B apresentam composição similar à da Tabela 1 (sem considerar o fluxo), enquanto as amostras C e D apresentam menor teor de TiO₂ e maiores teores de K₂CO₃ e MgO ou Mg(OH)₂. Todas as amostras foram preparadas com relação molar de teor de fluxo (KCl) sobre o total das demais matérias-primas em 1:3.

Os pós foram misturados em um moinho planetário (Fritsch, Planetary Mill Puvrisette 5) por um período de 4 horas. Para se evitar o super-aquecimento do recipiente de moagem, utilizaram-se ciclos de 1 hora de moagem por 30 minutos de descanso. Para cada 30 g de matéria-prima, utilizaram-se 100 mL de álcool isopropílico e 20 esferas de alumina de 2,6 g cada durante a moagem. Posteriormente o pó resultante da moagem foi seco em estufa durante 12 horas a 105°C, para total evaporação de álcool e umidade. O pó seco foi vertido em um cadinho de alumina e foi levado ao forno para a calcinação em forno elétrico (Yamato FP-32) a 1050°C por 3 horas com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento natural do forno, após patamar. Os produtos da calcinação foram moídos com auxílio de um almofariz.

Tabela 2. Composições das amostras (% em mol).

Amostra	TiO₂	K₂CO₃	Mg(OH)₂	MgO	KCl
A	44,4	11,1	-	11,1	33,3
B	44,4	11,1	11,1	-	33,3
C	41,1	12,8	-	12,8	33,3

D	41,1	12,8	12,8		33,3
----------	------	------	------	--	------

Os produtos resultantes na forma de pó de cada amostra em cada etapa foram analisados por difração de raios X (DRX, Shimadzu, Labx), utilizando radiação Cr-K α com passo de 0,5°/min no intervalo de 15° a 90° (2 θ), para identificação das fases cristalinas. A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips, XL30) para análise da morfologia das partículas e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, EDAX, Genesis 4000) para análise química qualitativa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras após a calcinação a 1050°C por 3 horas dos pós.

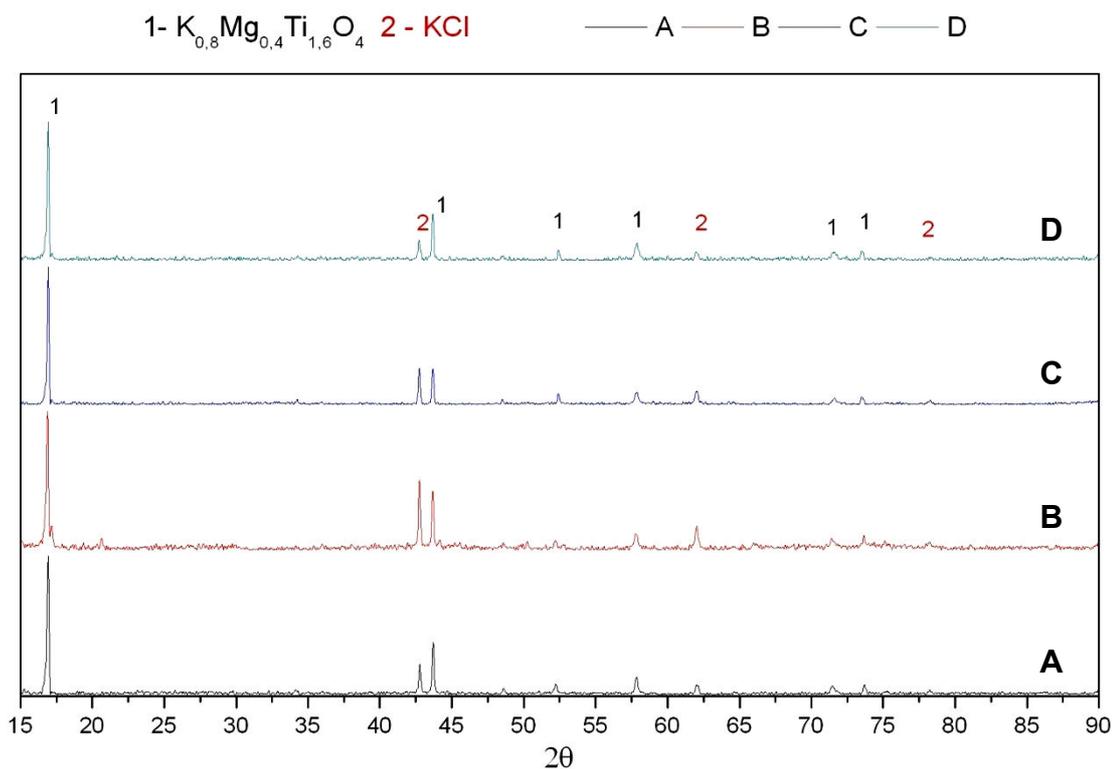


Figura 3. Difratograma de raios X das Amostras A a D calcinadas.

No resultado da difração de raios X das amostras A a D calcinadas, podem ser observadas duas fases cristalinas: $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$ (indicada com 1) e KCl (indicado

com 2). A fase KCl pode ser retirada com lavagem em água. A partir da análise dos difratogramas (Figura 3), constatou-se que:

- i. as amostras A, B e C (Tabela 2) possuem maiores quantidades de KCl que não reagiu do que a amostra D;
- ii. comparando as amostras C e D (Tabela 2), observa-se que a substituição de MgO por Mg(OH)₂ favorece a formação da fase K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O₄ e diminui a quantidade de KCl não reagido, mas o oposto é observado quando se comparam as amostras A e B;
- iii. comparando as amostras B e D (ambas com Mg(OH)₂, Tabela 2), observa-se que a redução no teor de TiO₂ favorece a formação da fase K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O₄ e diminui a quantidade de KCl não reagido, mas quando se comparam as amostras A e C (ambas com MgO, Tabela 2), observa-se o oposto.

Estes resultados mostram que não há uma tendência clara sobre o efeito da composição das matérias-primas na formação da fase K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O₄.

As Figuras 4 a 7 apresentam imagens de elétrons secundários (MEV) dos pós sintetizados.

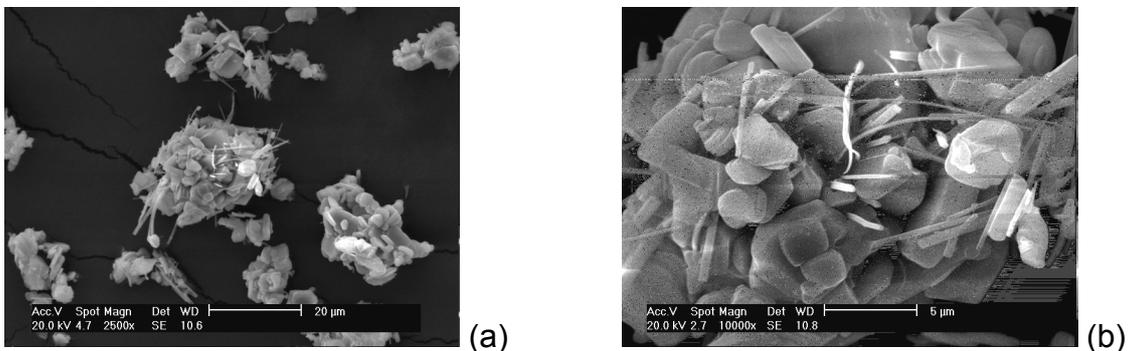


Figura 4. Imagens de MEV da amostra A em (a) pequeno e (b) grande aumento.

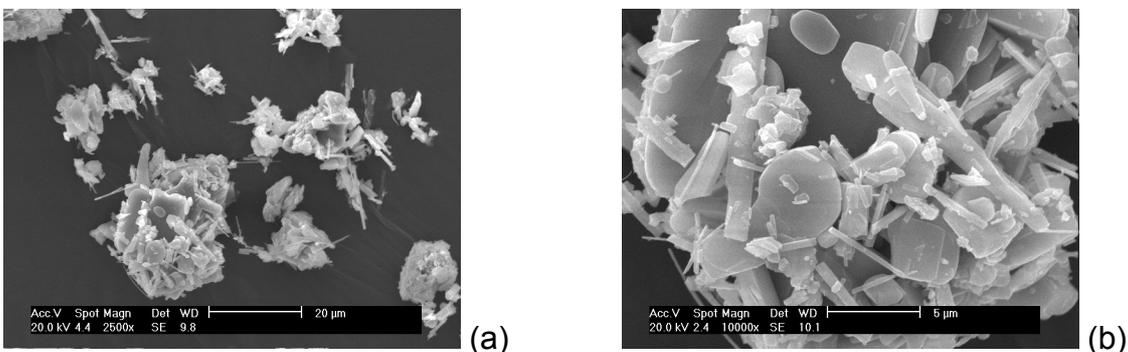


Figura 5. Imagens de MEV da amostra B em (a) pequeno e (b) grande aumento.

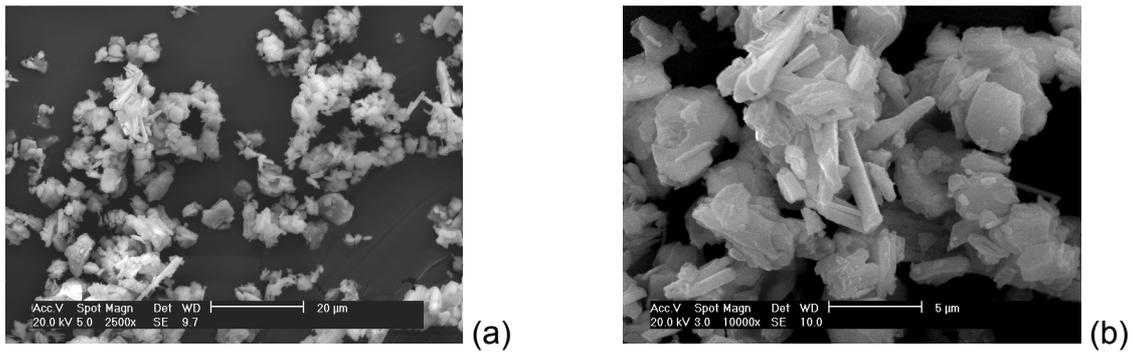


Figura 6. Imagens de MEV da amostra C em (a) pequeno e (b) grande aumento.

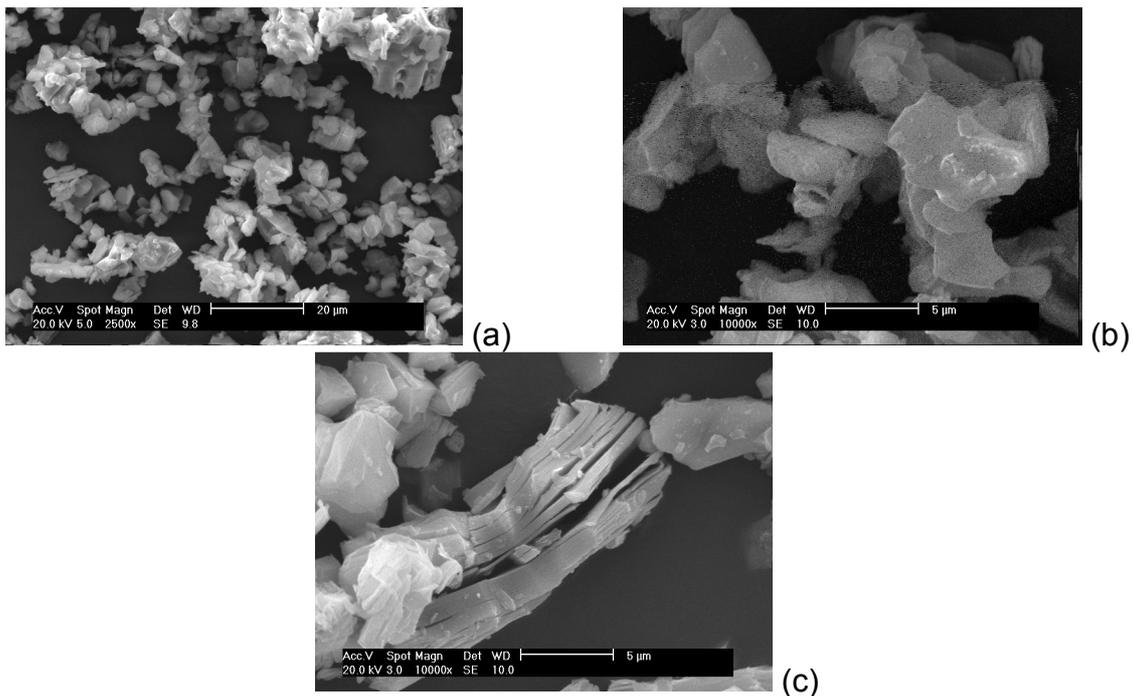


Figura 7. Imagens de MEV da amostra D em (a) pequeno aumento, (b) grande aumento e (c) mostrando placa constituída de lamelas.

A partir da análise das imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV, Figuras 4 a 7) constatou-se que:

- nas amostras A e B (Figuras 4 e 5, respectivamente), que possuem teor maior de TiO_2 e teor menor de fonte de Mg, observa-se a formação de fibras e placas;
- comparando as amostras A e B (Figuras 4b e 5b, respectivamente), observa-se que a utilização de MgO resulta em placas mais simétricas, mas a utilização de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ resulta em quantidade menor de fibras;
- na amostra C observa-se a formação de placas e algumas partículas com morfologia entre placa e fibra;

d) comparando as amostras C e D (Tabela 2) observa-se que a substituição de MgO por Mg(OH)₂ favorece a formação de placas;

e) na imagem da Figura 7c observam-se placas em forma de lamelas.

De acordo com Ogawa et al. ⁽³⁾, a fase K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O₄ é formadora de placas. Como observado nos difratogramas de raios X (Figura 3), as amostras A e B apresentaram esta fase e, também, partículas com morfologia de placas (Figuras 4 e 5). Entretanto, também apresentaram formação de fibras, o que coloca em dúvida se a fase relacionada com estas fibras não foram detectadas na análise de DRX pela pequena quantidade ou se a fase K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O₄ não necessariamente resulta na formação de placas.

AGRADECIMENTOS

CF e HNY agradecem ao CNPq pelas bolsas de Produtividade e RBF agradece à FIPT pela bolsa do Programa de Iniciação Tecnológica.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que partículas de titanato de potássio e magnésio com forma de placa podem ser produzidas utilizando-se tanto MgO ou Mg(OH)₂ como matéria-prima. Não se observou tendência clara sobre o efeito da composição das matérias-primas na formação da fase K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O₄. Algumas fibras também foram observadas nas amostras sintetizadas.

REFERÊNCIAS

1. Halberstadt, M L; Rhee, S K. Effects of potassium titanate fiber on the wear of automotive brake linings. **Wear**, v. 46, 109-126, 1978.
2. Cho, K H; Cho, M H; Kim, S J; Jang, H. Tribological properties of potassium titanate in the brake friction material; Morphological effects. **Tribology Letters**, v. 32, 59-66, 2008.
3. Ogawa, H; Takahashi, S; Itoi, N; Inada, K. **Platy potassium titanate, process for producing the same, and friction material**. USP 6,667,041 B1, 2000.
4. Ogawa, H; Itoi, N; Inada, K. **Lepidocrocite type lithium potassium titanate, method for preparation thereof, and friction material**. USP 7,078,009 B2, 2006.

5. Yoshimura, H N; Molisani, A L; Fredericci, C; Oliveira, K S; Weber, A C L; Martins, A L M. Synthesis of potassium titanate fibers for friction materials. **Material Science Forum**, v. 591-591, 755-759, 2008.
6. Mendes, R. Asbestos and disease: review of the scientific knowledge and a rationale for urgent change in the current Brazilian policy about this question. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, 7-29, 2002.
7. Orpella, X; Ramírez, L; Schlaghecke, J. Asbestos related diseases. **Formacion Medica Continuada en Atencion Primaria**, v. 14, 610-616, 2007.
8. Capelozzi, V L, Saldiva P H N. Histopathological diagnosis of pneumoconiosis. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 32 (SUPPL. 2), p. 99-112, 2006.
9. Terra Filho, M; Freitas, J B P de; Nery, L E. Doenças asbesto-relacionadas. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 32, 48-53, 2006.
10. Ferrer, J, Martinez, C. Diagnosis of respiratory diseases caused by asbestos. **Archivos de Bronconeumologia**, v. 44, 177-179, 2008.
11. Terra-Filho, M; Kavakama, J; Bagatin, E; Capelozzi, V L; Nery, L E; Tavares, R. Identification of rounded atelectasis in workers exposed to asbestos by contrast helical computed tomography. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 36, 1341-1347, 2003.
12. Ishihara, Y; Kyono, H; Kohyama, N; Otaki, N; Serita, F; Toya, T. Effects of surface characteristics of potassium titanate whisker samples on acute lung injury induced by a single intratracheal administration in rats. **Inhalation Toxicology**, v. 14, 503-509, 2002.
13. Watanabe, M; Shibata, K; Okada, M; Kudo, Y; Niitsuya, M; Satoh, T; Kotani, M; Aizawa, Y. Magnetometric evaluation for cytotoxicity of potassium octatitanate whisker on alveolar macrophages of fischer 344 rats. **Journal of Occupation Health**, v. 44, 321-328, 2002.
14. Yamato, H; Oyabu, T; Ogami, A; Morimoto, Y; Higashi, T; Tanaka, I; Ishimatsu, S; Hori, H; Kasai, T. Pulmonary effects and clearance after long-term inhalation of potassium octatitanate whiskers in rats. **Inhalation Toxicology**, v. 15, 1421-1434, 2003.
15. Watanabe, A; Takeuchi, Y; Saeki, G. Growth of potassium titanate fibers in flowing N₂ gas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, C-308, 1985.
16. Liu, Y; Qi, T; Zhang, Y. A novel way to synthesize potassium titanates. **Materials Letters**, v. 60, 203-205, 2006.
17. Masaki, N; Uchida, S; Yamane, H; Sato, T. Characterization of a new potassium titanate, KTiO₂(OH) synthesized via hydrothermal method. **Chemistry of Materials**, v. 14, 419-424, 2002.

18. Liu, Y; Qi, T; Zhang, Y. Synthesis of hexatitanate and titanium dioxide fibers by ion-exchange approach. **Materials Research Bulletin**, *in press*.
19. Du, G H; Chen, Q; Han, P D; Yu, Y; Peng, L-M. Potassium titanate nanowires: structure, growth, and optical properties. **Physical Review B**, v. 67, 35323 1-6, 2003.
20. Bao, N; Feng, X; Lu, X; Yang, Z. Study on the formation and growth of potassium titanate whiskers. **Journal of Materials Science**, v. 37, 3035-3043, 2002.
21. Fujiki, Y. **Process for manufacturing fibrous potassium titanate**. USP 4.390.513, 1983.
22. Berry, K L. **Process for preparing fibrous and water in soluble alkali metal titanates and new fibrous crystalline alkali metal tetratitanates obtained thereby**. USP 2.841.470, 1958.
23. Kobayashi, I; Aramaki, Y. **Composite fibers of potassium hexatitanate e titanium dioxide**. USP 5.383.963, 1995.
24. Komatsu, Y; Fujiki, Y; Sasaki, T. **Method for separating sodium and potassium by ion exchang**. USP 5.066.404, 1991.
25. Harada, H; Inoue, Y. **Potassium hexatitanate fibers having tunnel structure, process for producing the same, and composite material containing said fibers**. USP 5.340.645, 1994.
26. Nishiuchi, K; Suzue, M; Sakane, K. **Process for preparing fibrous alkali metal titanate**. USP 4.652.439, 1987.
27. Konnai, H; Suzuki, Y; Aso, Y. **Non-fibrous potassium titanate and method for producing the same**. USP 6.251.361. B1, 2001.
28. El-Toni, A M; Yin, S; Sato, T. Particle size control of plate-like lepidocrocite-related potassium lithium titanate through optimization of synthesis parameters. **Materials Letters**, v. 60, 185-189, 2006.
29. Yoshimura, H N ; Molisani, A L ; Fredericci, C. **Desenvolvimento de rota de síntese de fibras de titanato de potássio**. Relatório Técnico IPT N° 93 002 - 205, 2007.
30. Winter, G; Fuhr, W; Rademachers, J. **Composite pigment of isometric rutile and acicular modified potassim hexatitanate**. USP 3.956.006, 1976.
31. Arendt, R. H; Rosolowsk, J. H; Szymaszek J. W. Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders. **Materials Research Bulletin** v.14, 703-709, 1979.
32. Liu X.; Devaraju M. K; Shu Y; Sumiyoshi A; Kumei T; Nishimoto K; Sato T. The preparation and characterization of tabular, pearlescent Fe-doped potassium lithium titanate. **Dyes and Pigments**, v. 84, 237-241, 2010.

SYNTHESIS STUDY OF TITANATE POWDERS WITH PLATE MORPHOLOGY USING MgO AND Mg(OH)₂

The drastic increase in the number of cases of pleuropulmonary diseases has stimulated the study of materials for the replacement of asbestos fibers. Titanate plates of formula $A_yTi_{2-x}M_xO_4$, where A=K, Rb, Cs and M= Li, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn(III), Fe(III) have been studied as an alternative for the use of fibers. This study analyzes the change of composition of raw materials for the systems K_2CO_3 - TiO_2 -MgO and K_2CO_3 - TiO_2 -Mg(OH)₂ in order to obtain plates of potassium titanate. To obtain these plates raw materials in the form of powders were milled in planetary mill and calcined at 1050°C for 3 h. The powders were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Formation of magnesium and potassium titanate ($K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$) and particles with predominantly plate shape were observed, but some fibers were also observed in both systems investigated.

Key-words: Synthesis, titanate, plate, composition, calcination