

Mestrado Integrado de Engenharia Química

Produção de Nanopartículas de TiO_2 para Tratamento de Água Residuais e Aplicação em Células Fotovoltaicas

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Instituição Estrangeira

Sandra Dias Coelho



FEUP
Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Departamento de Engenharia Química

Coordenador: **Prof. Luís Miguel Madeira**

Orientador: **Prof. Ângelo Chianese**

Co-Orientador: **Eng. Luci Miranda**

Avaliador na FEUP: **Prof. Joaquim Luís Faria**

Julho 2008

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram e ajudaram na realização e conclusão deste projecto.

Ao Professor Ângelo Chianese pela orientação durante todo o projecto.

À Eng. Luci Miranda pela simpatia e disponibilidade, bem como na ajuda durante todo o projecto.

Ao Engenheiro Doutor Marco Stoller pela ajuda na operação do reactor de disco rotativo.

Ao Professor Doutor Miguel Madeira pelo interesse pelo projecto e a sua visita à Universidade “La Sapienza”

Ao Professor Doutor Joaquim Luís Faria pela disponibilidade e critica do meu projecto.

Agradeço aos meus pais, a oportunidade de realizar o projecto de desenvolvimento numa instituição estrangeira.

Finalmente, um agradecimento a todos os meus amigos e colegas de laboratório por todo o seu apoio demonstrado e amizade.

RESUMO

O presente trabalho visa a optimização da produção experimental de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) por hidrólise de tetraisopropóxido de titânio utilizando diferentes tecnologias (reactor perfeitamente agitado e reactor de disco rotativo).

As nanopartículas de TiO₂ foram preparadas pelo o método sol-gel. Com o objectivo de optimizar o processo, foi realizada uma análise da dispersão das nanopartículas. As nanopartículas foram caracterizadas (tamanho, morfologia e forma cristalina) por diferentes técnicas, tais como, a dispersão de luz, a microscopia electrónica e difracção de raios-x.

No tratamento de águas residuais provenientes da produção de azeite, foram usados os pós produzidos e o pó comercial para decompor a matéria orgânica por meio de um processo fotoquímico. O processo foi realizado sob a irradiação de uma luz ultravioleta. Os pós produzidos em reactor de disco rotativo foram os mais eficazes, com uma conversão de 86%.

Para aplicação em células solares, foram produzidos suspensões de TiO₂, posteriormente aplicadas sobre um vidro condutor, com o objectivo de construir um prótipo das células de Graezel, tendo-se obtido uma eficiência de 1,7%.

Keywords: TiO₂; Sol-gel; Células Solares; Águas Residuais.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2. Organização da Tese	1
2. ESTADO DA ARTE	2
2.1. Dióxido Titânio um Material Versátil	2
2.2. Caracterização e Produção	3
2.2.1. Método Sol-Gel com Tratamento Hidrotérmico	3
2.3. Aplicações Seleccionadas	5
2.3.1. Tratamento de Águas Residuais	5
2.3.2. Células Fotovoltaicas	6
3. PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1. Métodos e Material	12
3.1.1. Produção de Nanopartículas de Dióxido de Titânio	12
3.1.2. Tratamento de Água Residuais	13
3.1.3. Aplicação em Células Fotovoltaicas	14
3.2. Métodos de Análise	16
3.2.1. Dispersão Dinâmica da luz	16
3.2.2. Difracção de Raios-X	22
3.2.3. Microscopia Electrónica de Varrimento	23
3.2.4. Espectrofotometria	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Produção de Nanopartículas de Dióxido Titânio	25
4.2. Tratamento de Águas Residuais	35
4.3. Aplicação em Células Fotovoltaicas	39
5. CONCLUSÃO	44

6. AVALIAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO	45
6.1. Objectivos Realizados.....	45
6.2. Limitações e Trabalho Futuro	45
6.3. Apreciação Final	45
REFERÊNCIAS	46
ANEXO A – Espectros de Difraccção Raios-X	49
ANEXO B – Tabela de resultados	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figure 2.1.1. Diferentes formas cristalinas do TiO ₂	2
Figure 2.3.1.1. Representação esquemática Célula Solar de corante sensibilizado	7
Figure 2.3.1.2. Princípios de operação de uma Célula Solar de corante sensibilizado	8
Figure 2.3.1.3. Distribuição do tamanho das partículas (SOLARONIX®).....	10
Figure 2.3.1.4. Vista ampliada dos nanocristalites de TiO ₂ (SOLARONIX®)	11
Figura 3.1.1.1. Esquema do Reactor de Disco Rotativo	13
Figura 3.1.2.1. Esquema da instalação experimental	13
Figure 3.1.3.1. Técnica da aplicação do filme de nanopartículas de TiO ₂	14
Figure 3.2.1.2. Diagrama da variação da energia livre em função da distância entre as partículas, segundo a teoria DVLO	18
Figure 3.2.1.3. Os dois mecanismos fundamentais que afectam a estabilidade coloidal: a repulsão estérica (esquerda) e electrostática (direita)	19
Figure 3.2.1.4. Esquema da origem da carga na superfície devido á ionização dos grupos ácidos.....	19
Figura 3.2.1.6. Variação de potencial ζ com pH	21
Figura 4.1.1 Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com HNO ₃	25
Figura 4.1.2. Representação gráfica do potencial ζ obtido com HNO ₃	25
Figura 4.1.3. Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com HCl.....	26
Figura 4.1.4. Representação gráfica do potencial ζ obtido com HCl.....	26
Figura 4.1.5. Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com CH ₃ COOH	27
Figure 4.1.6. Representação gráfica do potencial ζ obtido com CH ₃ COOH	27
Figure 4.1.7. Mudança da distribuição das dimensões das partículas com o tempo de redispersão	29
Figura 4.1.8. Representação gráfica da distribuição da dimensões das partículas.....	30
Figura 4.1.9. Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com AEROXIDE® TiO ₂ P25 na presença de uma solução 0.1M HNO ₃	30
Figura 4.1.10. Representação gráfica do potencial ζ obtido com AEROXIDE® TiO ₂ P25 na presença de uma solução 0.1M HNO ₃	31

Figura 4.1.11. Imagens obtidas por SEM dos pós de TiO ₂ produzidos por STR e SDR e comercial AEROXIDE®	32
Figura 4.1.12. Distribuição das dimensões dos pós produzidos em STR e SDR.....	33
Figura 4.2.1. Resultados antes e depois do tratamento fotoquímico com os diferentes pós.	36
Figura 4.2.2. Resultados antes e depois do tratamento fotoquímico com o pó SDR e o recuperado	38
Figure 4.3.1. Imagem SEM do coloide de dióxido titânio– método 1.....	39
Figure 4.3.2. . Análise realizada em SEM para colóide de dióxido de titânio – método 2.....	41
Figura 4.3.3. Representação gráfica do diâmetro efectivo de várias suspensões de TiO ₂	42
Figura 4.3.4. Representação gráfica do potencial ζ de várias suspensões TiO ₂	42
Figure A.1. Espectro de difracção Raios-X dos diferentes pós	50
Figure A.2. Espectro de difracção Raios-X dos pós a diferentes temperaturas	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1.1. Diâmetro efectivo e potencial ζ da suspensão depois da precipitação	28
Tabela 4.1.2. Diâmetro efectivo e potencial ζ das suspensões depois 2h de agitação	28
Tabela 4.1.3. Diâmetro efectivo e potencial zeta das suspensões depois 24h de agitação.....	28
Tabela 4.1.4. Resultados obtidos com o TiO ₂ em pó	31
Tabela 4.1.5. Resultados dos raios-X da fase cristalina a diferentes temperaturas	33
Tabela 4.1.6. Fase cristalina dos pós TiO ₂ produzidos em STR e SDR.....	34
Tabela.4.2.1. Obtenção da redução de COD	35
Tabela.4.2.2. Potencial ζ (mV) antes e depois do tratamento da água residual	35
Tabela 4.2.3. Potencial ζ (mV) antes e depois do tratamento da água residual	37
Tabela 4.3.1. Resultados obtidos com o colóide de TiO ₂	39
Tabela 4.3.2. Resultados obtidos antes e depois da fase hidrotérmica para suspensões efectuadas a um pH=4 e 10 %w/w	40
Tabela 4.3.3. Diâmetro efectivo (nm) e potencial ζ (mV) de a suspensão com 17% w/w.....	43
Tabela D.1. Diâmetro efectivo obtido com HNO ₃	51
Tabela D.2. Potencial ζ obtido com HNO ₃	51
Tabela D.3. Diâmetro efectivo obtido com HCl.....	51
Tabela D.4. Potencial ζ obtido com HCl.....	51
Tabela D.5. Diâmetro efectivo obtido com CH ₃ COOH.....	52
Tabela D.6. Potencial ζ obtido com CH ₃ COOH	52
Tabela D.7. Diâmetro efectivo e Potencial ζ obtido com AEROXIDE® TiO ₂ P25	52
Tabela D.8. Diâmetro efectivo e potencial ζ com pH=0.3 e 50°C	52
Tabela D.9. Diâmetro efectivo e potencial ζ obtido com pH=0,3 and 80°C.....	53
Tabela D.10. Diâmetro efectivo e potencial ζ obtido com pH=0,5 and 50°C.....	53
Tabela D.11. Diâmetro efectivo e potencial ζ obtido com pH=0,3 and 80°C.....	53

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Enquadramento e Apresentação do Projecto*

Ao longo das últimas décadas, o Dióxido de Titânio (TiO₂) tem estado presente na nossa vida quotidiana. Sendo o dióxido titânio estável e quimicamente inerte na maioria dos ambientes químicos, não muito caro, não tóxico e de fácil fabrico representa uma substância promissora.

A presente tese visa expressar as potencialidades das nanopartículas de dióxido de titânio, incidindo no estudo da produção e da aplicação de nanopartículas de dióxido de titânio para tratamento de águas residuais e em células fotovoltaicas.

As águas residuais são uma preocupação nos dias de hoje devido ao seu potencial risco para a saúde pública. No tratamento de águas residuais, o objectivo é a redução dos contaminantes orgânicos por tratamento fotoquímico. As águas residuais tratadas neste projecto são provenientes da produção de azeite.

Na busca de uma solução para as energias renováveis, estudam-se diferentes materiais com altas potencialidades para essa aplicação. Na aplicação em células fotovoltaicas o objectivo é o fabrico de um protótipo de células de Graetz, com uma boa eficiência podendo ser um concorrente às células de Silício.

Devido a limitações de tempo e dificuldades experimentais alguns objectivos iniciais não foram finalizados.

1.2. *Organização da Tese*

A tese encontra-se dividida em 6 capítulos.

No primeiro capítulo é apresentado o tema desta tese e a relevância do seu estudo.

O capítulo 2 visa particularmente o enquadramento teórico onde se revê o “Estado da Arte” dos temas envolvidos e em particular das características das nanopartículas de dióxido de titânio, dos métodos de produção e das diferentes aplicações.

O capítulo 3 é referente à descrição técnica descrevendo a caracterização dos materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos e procedimentos adoptados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados face aos objectivos definidos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

No capítulo 6 é avaliado todo o trabalho realizado e são enunciados alguns aspectos a aprofundar em possíveis investigações futuras.

Em anexo encontram-se os resultados experimentais e os Diagramas de Raios-X

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Dióxido Titânio um Material Versátil

O Dióxido de Titânio, TiO₂, é utilizado em diversas aplicações industriais, tais como electrónica, aplicações fotoquímicas, tintas, alimentação e cosméticos. O TiO₂ pode encontrar-se em três diferentes formas cristalinas: anátase, rútilo e broquite. As duas primeiras são as mais interessantes a nível industrial devido à sua estabilidade química e actividade fotoquímica. A fase cristalina rútilo é a mais fácil de se obter e termodinamicamente a mais estável. O rútilo é amplamente utilizada na indústria das tintas devido à sua estabilidade química e capacidade de difracção da luz. Anátase é a fase cristalina mais difícil de se obter, mas é a mais fotoactiva (Li et al., 2005), sendo assim a fase preferida para aplicação em células fotovoltaicas (Park et al., 2000). A broquite, a fase menos estudada, pode dar origem à fase rútilo a baixas temperaturas (Diebold, 2002).

Na natureza, podemos encontrar as três formas cristalinas, que apenas diferem entre si no arranjo das partículas, tal como se pode observar na figura seguinte:

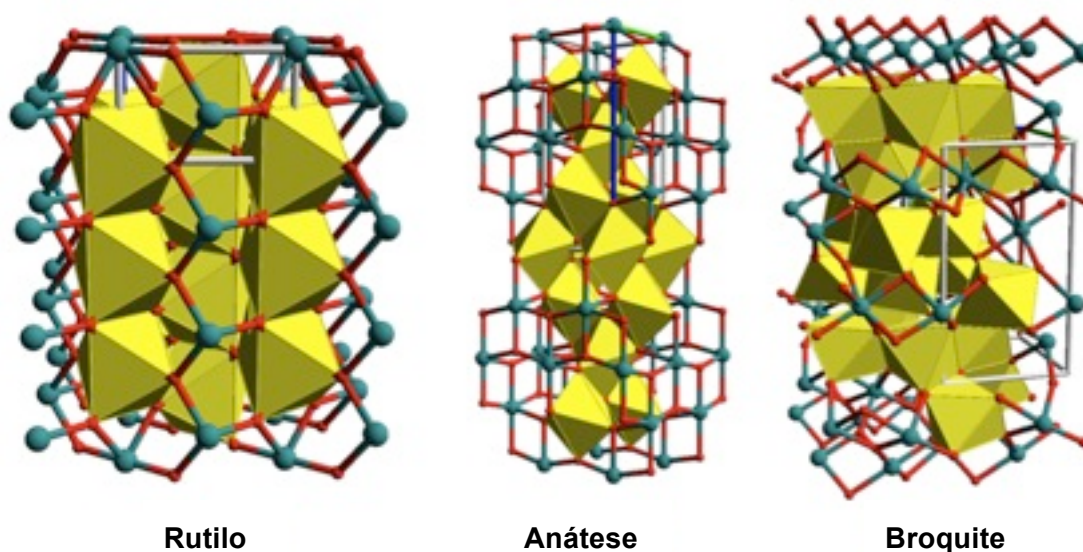


Figure 2.1.1. Diferentes formas cristalinas do TiO₂

O TiO₂ está presente na natureza na forma de limonite ou leuxocene, em minérios que terão de ser refinados ou na forma pura na areia da praia, como o rútilo, sendo facilmente extraído. Alternativamente às extracções naturais é possível obter dióxido titânio por meio de síntese química.

No mercado existe um pó comercial de nanopartículas de dióxido de titânio, AEROXIDE® TiO₂ P25. A sua forma cristalina foi analisada (Apêndice – A), sendo composto por 20% de rútilo e 80% de anátase.

2.2. Caracterização e Produção

Para a produção de nanopartículas de TiO₂ existem vários métodos, tais como, deposição química de vapores (Agllon et al., 1999), oxidação do teracloro de titânio (Akhtar et al., 1991; Jang, 1995) e síntese da chama (Wooldridge, 1998; Pratsinis, 1998). Actualmente, o método industrial mais utilizado é baseado na síntese por plasma. Este método permite uma grande produtividade, mas com impurezas, diminuindo assim a qualidade do produto. Além disso, a fase cristalina, a forma e a distribuição do tamanho das nanopartículas são parâmetros que não podem ser controlados dependendo da pulverização dos reagentes (Zhanga et al., 2006). O melhor método de produção, que leva à obtenção de um elevado grau de pureza do produto final é a precipitação química. A precipitação pode dar origem a materiais sol-gel utilizados em diferentes aplicações, em revestimentos, na produção de catalisador, na limpeza automática do vidro. Entre outros métodos, um dos mais utilizado é o método sol-gel. O método sol-gel é uma transformação química onde se dá a síntese de dispersões coloidais de materiais inorgânicos e híbridos orgânico-inorgânicos, nomeadamente óxidos e óxidos híbridos. Dispersões coloidais são sistemas onde pelo menos um dos componentes apresentam dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1µm. A partir das tais dispersões coloidais podem-se preparar facilmente pós, fibras, filmes finos e monólitos. Este método oferece muitas vantagens, tais como a baixa temperatura de execução e a homogeneização molecular. O processo é usado para tornar o complexo de óxido metálico, num material híbrido orgânico-inorgânico sensível à temperatura e termodinamicamente instável.

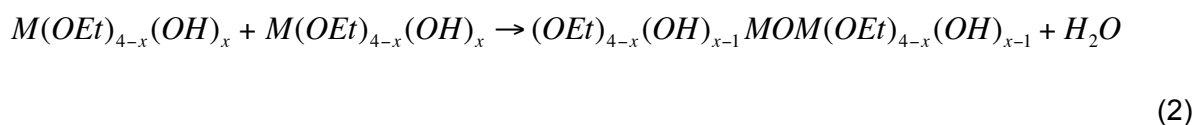
2.2.1. Método Sol-Gel com Tratamento Hidrotérmico

No método de sol-gel ocorrem as reacções de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). O precursor pode ser um sal metálico, orgânico ou inorgânico. Os solventes orgânicos ou aquosos são utilizados para dissolver os precursores, sendo muitas vezes necessário adicionar catalisadores para promover as reacções de hidrólise e a condensação.

Hidrólise:



Condensação:



Este método sol-gel é baseado em duas reacções paralelas: a hidrólise e a condensação. Da condensação resulta a formação de pequenos agregados de óxidos metálicos ou hidróxidos, muitas vezes com grupos orgânicos incorporados ou a elas associados. Esses grupos orgânicos podem formar-se devido à hidrólise ser incompleta ou à introdução de ligantes orgânicos não hidrolisáveis. A dimensão dos agregados, tal como a morfologia e a estrutura do produto final, pode ser controlada pela hidrólise e pela condensação.

Na produção de nanopartículas de dióxido titânio, o mecanismo de ambas as reacções é uma substituição nucleófila de segunda ordem. As nanopartículas foram produzidas pela hidrólise de tetraisopropóxido de titânio [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] (TTIP). O TTIP utilizado apresenta uma pureza de 97% e é distribuído pela Sigma-Adrich. Na hidrólise dá-se a reacção entre TTIP e a água onde o oxigénio sofre um ataque nucleófilo, dando origem a um precipitado de partículas de titânio. Na condensação é produzida uma estrutura gel; a reacção entre o TTIP e as moléculas de oxigénio atacados formam novas moléculas de água capaz de continuar a reacção de hidrólise (Hintz et al., 2004). Este processo é caracterizado pela rápida precipitação de grandes agregados, seguindo de uma lenta redispersão induzida pela presença de diferentes ácidos (ácido nítrico, ácido clorídico e ácido acético).

Hidrólise:



Condensação:



O tratamento hidrotérmico é uma técnica de cristalização, onde soluções são submetidas a altas temperaturas e alta pressão de vapor. Este tratamento depende da solubilidade dos sais minerais em água quente sob alta pressão e provoca o crescimento dos cristais. O crescimento dos cristais dá-se num auto-clave. As principais vantagens do método hidrotérmico, além do crescimento dos cristais, é a capacidade de obter as fases cristalinas pretendidas, que não são estáveis com o ponto de fusão, obtendo assim cristais grandes, de boa qualidade mantendo a sua composição. As desvantagens acentuam na necessidade do uso do auto-clave, visto que é um aparelho caro, e a impossibilidade de observar o crescimento dos cristais.

2.3. Aplicações Selecionadas

2.3.1. Tratamento de Águas Residuais

As águas residuais resultantes da produção de azeite são altamente poluídas. Alguns milhões de metros cúbicos desta água resultam da produção azeite por toda a Europa, sendo um grande risco ambiental (Gernjak et al., 2004). A legislação Italiana, permite depositar as águas residuais em terrenos agrícolas, respeitando algumas limitações, tais como a quantidade, a distribuição e o controlo de qualidade. Na literatura, as vantagens e desvantagens desta prática foram amplamente discutidos. Por um lado, defende-se que a deposição de águas residuais sobre os terrenos permite a reciclagem destes, fornecendo desta forma nutrientes sendo possível melhorar as colheitas (Massari S. e Russo G., 1999). Outros pontos de vistas visam a obtenção da morfologia heterogénea dos solos, a formação de diferentes camadas de argilas, as concentrações altamente tóxicas nas camadas superiores sendo a infiltração destes poluentes uma possível fonte de poluição das águas subterrâneas (Jones et al., 1998).

É importante salientar que a relação entre a água residual e o azeite é cerca de 5 em massa e desta forma, o custo do tratamento pode ter um importante efeito sobre o custo final do azeite. Assim, nos dias de hoje, há uma grande preocupação no desenvolvimento de tratamentos viáveis e baratos para as águas residuais.

No passado, diferentes métodos para o tratamento das águas residuais resultantes da produção do azeite foram verificados, tais como, bioremediação, incineração, pirólise, gasificação, evaporação, processos de membranas, electrólise, ozonização, digestão, coagulação/ floculação/precipitação, e destilação (Arvanitoyannis et al, 2007). Todos estes métodos apresentam vantagens e desvantagens, no que se refere a custos, desempenho e questões ambientais.

Recentemente, a oxidação da matéria orgânica com dióxido de titânio por tratamento fotoquímico tem sido investigado. O dióxido de titânio é capaz de decompor uma grande quantidade de contaminantes orgânicos (Basca R.R. e Kiwi J., 1998). Além disso, o TiO₂ é estável na maioria dos ambientes químicos, barato e não é tóxico. Para activar o processo fotoquímica é necessária radiação ultravioleta, através de lâmpadas ultravioletas (Canevali et al., 2006).

2.3.2. Células Fotovoltaicas

As células fotovoltaicas foram desenvolvidas para reproduzir o processo de fotossíntese. A conversão da luz (ou fótons) em electricidade é designada por efeito fotovoltaico.

Nos dias de hoje, devido à grande questão mundial da energia, é necessário determinar fontes de energias renováveis economicamente eficientes e confiáveis. A tecnologia das células solares tem-se mostrado muito promissora ao longo dos anos na substituir do uso de combustíveis fósseis. No entanto, com a actual tecnologia, o custo por watt é bastante elevado devido ao alto custo de produção à base de células solares de silício. O custo por watt pode ser reduzido, se o custo de fabrico for menor, ou se se aumentar a potência. A potência está relacionada com a eficácia do dispositivo, isto é, a quantidade de energia de saída pela quantidade de energia vinda de dentro.

Actualmente, a melhor célula tem uma eficiência de cerca de trinta e seis por cento. Certamente a forma mais eficiente de conversão de luz solar em energia tem que ser investigada, a fim de tornar a tecnologia de células solares economicamente viável. A maior parte das células solares tradicionais tem como constituinte um semicondutor (geralmente o silício), que absorve a luz e transporta a energia. Um novo método separa estas funções. Corantes orgânicos (corantes sensibilizadores), que são sensíveis à luz, podem absorver numa gama mais alargada do espectro solar. Quando um fóton atinge o corante, o electrão no corante torna-se animado e é injectado na banda de condução de semicondutores nanocristalinos. Electrões perdidos no corante são regenerados com um electrólito redox, geralmente um solvente inorgânico. Estes componentes são dispostos em camada entre os substratos de óxidos de condução transparentes. Esta configuração têm-se mostrado promissoras em laboratório (Grätzel, M. , 2004). A grande área por unidade de volume de nanopartículas pode aumentar o número de fótons. No futuro, os estudos estão centrados em controlar a ordem e a forma das partículas de forma a aumentar ainda mais o número de fótons. Embora os mecanismos e processos do corante sensibilizador, electrólito, bem como da realização substrato mereçam um estudo mais aprofundado, o foco deste trabalho será o de rever as propriedades das nanopartículas TiO₂, e explorar os mecanismos que tornam as células solares de corante sensibilizado mais eficientes.

A célula solar apresentada na figura 2.3.1.1, representa o processo semelhante à fotossíntese. Na fotossíntese, a luz é convertida em energia química.

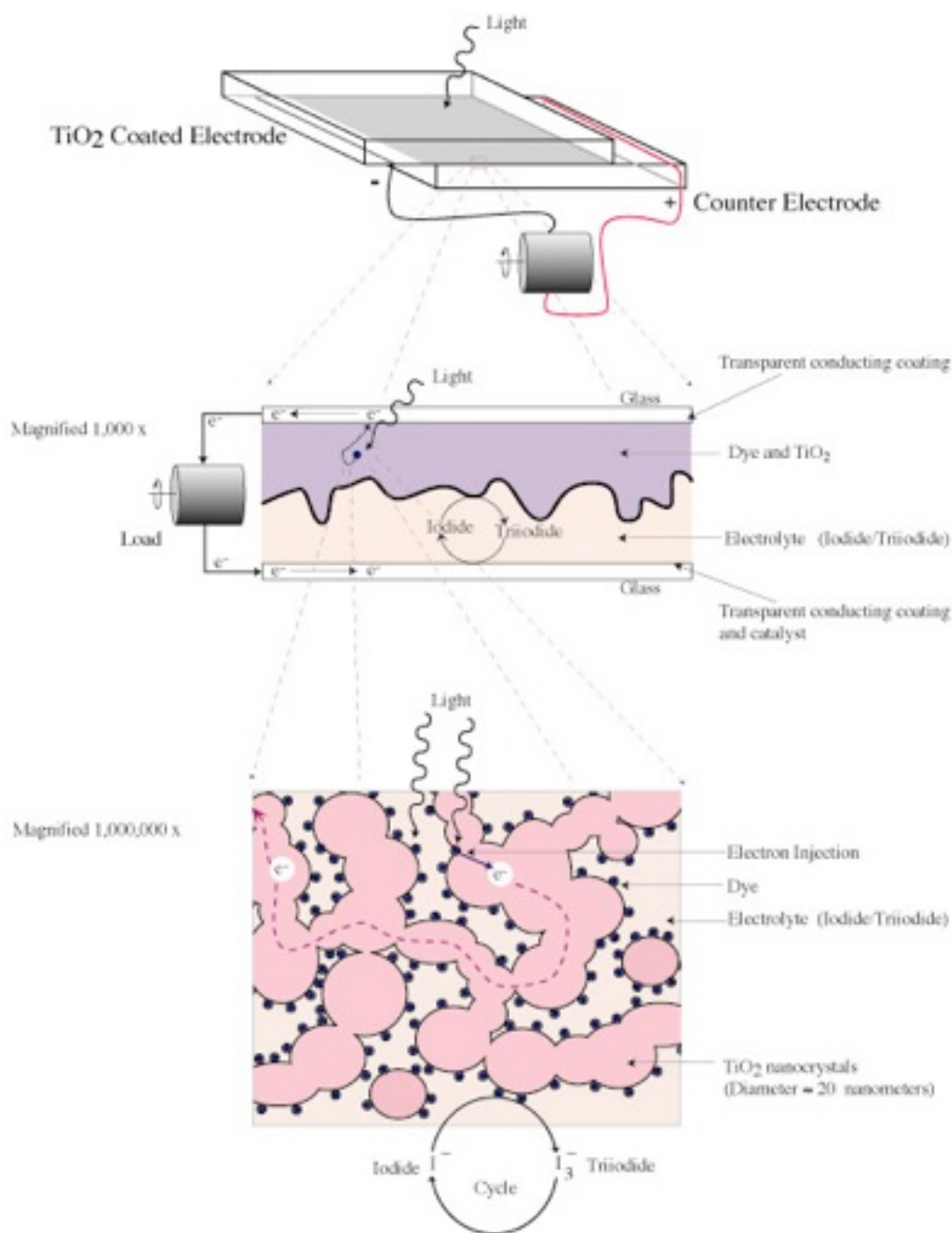


Figure 2.3.1.1. Representação esquemática Célula Solar de corante sensibilizado

A célula solar é constituída por diferentes camadas: dois vidros condutores, um corante sensibilizante, uma solução electrolítica, um filme de nanopartículas em fase cristalina de um semicondutor e um catalisador (geralmente platina). O filme de nanopartículas é depositado no vidro condutor tendo um aspecto transparente (Sommeling et al.,1998). O catalisador é depositados no outro vidro.

A luz absorvida pelo corante ou semicondutor produz uma corrente através da célula, que posteriormente resulta na produção de electricidade. Os princípios de funcionamento e as reacções principais envolvidas na operação destas células são ilustradas na figura 2.3.1.2..As

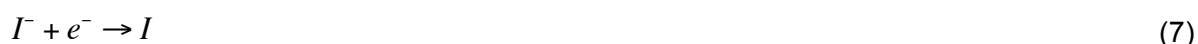
moléculas do corante são primeiramente excitados pela luz visível (R) para um estado excitado (R⁺).



Isto leva a que os electrões instáveis das moléculas do corante (R⁺) sejam injectados na banda de condução (CB) da camada dos semi-condutores, deixando uma molécula do corante excitada (R⁺). O Electrão doador presente no electrólito (I⁻) reduz o corante oxidado (R⁺) à sua forma habitual (R).



Enquanto isto, na banda de condução os electrões estão a recolher na parte de trás do semi-condutor eléctrodo (Zaban et al., 1997). Passam então através do circuito externo para chegar ao eléctrodo convencional onde se dá o efeito inverso da reacção redox.



Este processo leva à conversão da luz solar em energia eléctrica.

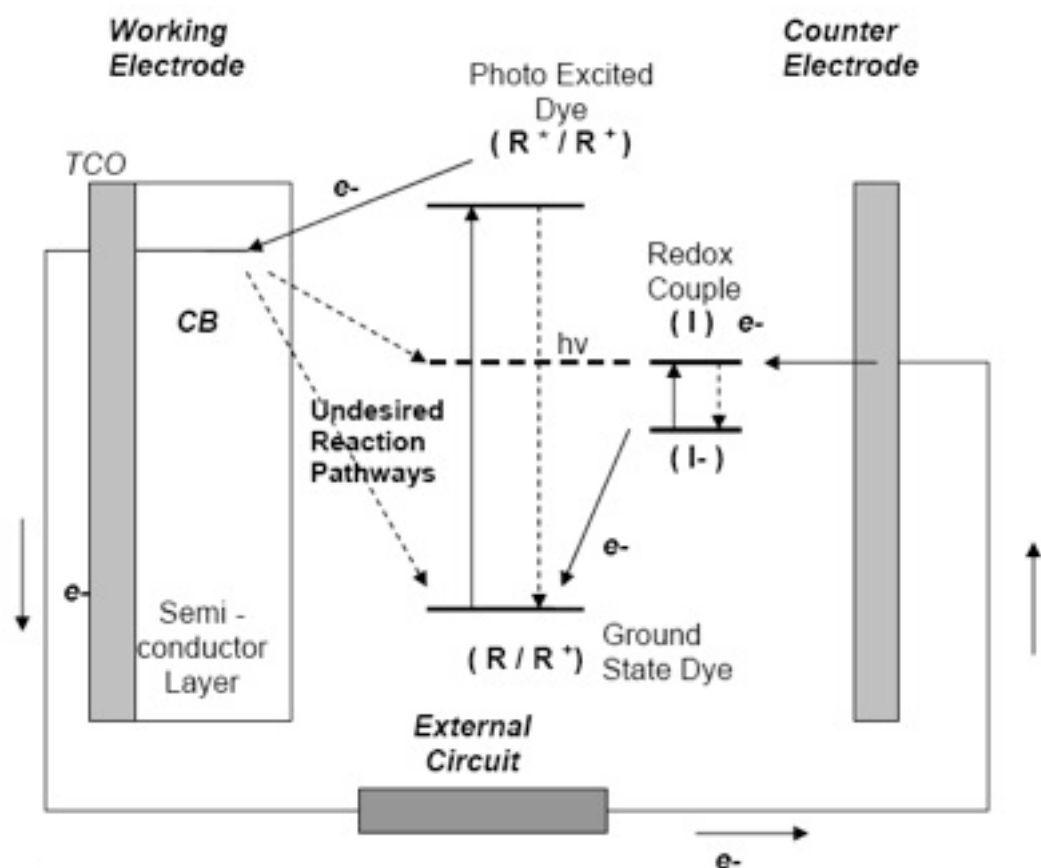


Figure 2.3.1.2. Princípios de operação de uma Célula Solar de corante sensibilizado (Kalyanasundaram e Grätzel, 1998)

Existe uma série de percursos indesejáveis neste processo. Os electrões da banda de condução podem reduzir o corante oxidado (R⁺) ou regenerar o par redox.



Estas reacções indesejáveis competem com as reacções principais e, deste modo o desempenho das células depende da cinética das reacções e da transferência electrónica (Kalyanasundaram e Graetzel, 1998; Kartini, 2004). Um dos principais factores que limitam as células é a transferência de electrões provenientes das reacções indesejáveis devido à camada formada com a solução de electrólito e o TiO₂ (Zaban et al., 1997).

O dióxido de titânio é geralmente usado no semi-condutor das DSSC devido à sua banda larga. A camada de nanoporos de TiO₂ possui uma grande superfície específica; aumentando a área de contacto do corante com a luz e, conseqüentemente aumentando a eficiência da célula. A banda larga do TiO₂ é de aproximadamente 3.2 eV (Skryabin et al., 1997). Como este é inerte, barato e não tóxico é um bom candidato a este processo. Como já foi referido no ponto 2.1. há três principais fases cristalinas do TiO₂: anatase, rutilo e brookite. Anatase, sendo a mais fotoactiva é a fase desejada (Park et al., 2000). O desempenho das células solares de corante sensibilizado está directamente relacionado com as características da camada do semiconductor. A distribuição do tamanho dos poros, a porosidade e a estrutura são propriedades importantes que podem ser controladas através de avanços na química coloidal. A preparação dos filmes de semicondutores consiste em duas etapas: a preparação da solução de TiO₂. e a aplicação desta solução no eléctrodo. Geralmente é preparada usando colóide químico e precipitação. Estas técnicas podem ser modificadas através de diferentes solventes, concentrações, temperaturas e tratamento hidrotérmico (Kartini, 2004). Existem dois métodos para preparar o revestimento do eléctrodo de modo a obter uma elevada eficiência. O primeiro (método 2), envolve a precipitação TiO₂ em conjunto com o tratamento hidrotérmico e o segundo (método 1), que é mais fácil, utiliza a precipitação, a solução de nanopartículas de TiO₂ (Ito et al., 2003). Existem numerosos métodos que podem ser utilizados na aplicação do TiO₂ sobre o vidro condutor, tais como técnica da fita cola, filme de spray, deposição de vapor e tela de impressão. A técnica da fita cola é a mais utilizada em procedimentos experimentais, devido à sua simplicidade. Dois pedaços de fita cola são postos no vidro e depois adiciona-se a solução, de forma a alcançar uma espessura constante. Após aplicação dos filmes, estes são secos e calcinados aproximadamente 450°C durante cerca de 30 min. (Kartini, 2004). Depois dos filmes serem secos e calcinados a sua espessura é de aproximada 5-10 µm (Xagas et al., 1999). Os avanços dos precursores químicos, o crescimento por tratamento hidrotérmico e as condições de precipitação contribuem para a optimização de determinadas propriedades dos filmes. A natureza transparente dos filmes de dióxido de titânio ajuda absorção da luz solar. A

espessura é um factor importante pois afecta o desempenho das células devido ao facto de os electrões serem injectados e transportados através do filme. Apesar de não existirem na literatura muitos estudos, pode-se afirmar que com o aumento da espessura do filme a recombinação das partículas aumenta, atingindo-se assim uma espessura óptima (Kalynasundaram e Gratzel, 1998). Um estudo realizado por S. Ito et al. mostrou que a eficiência das células aumenta de acordo com a espessura da camada TiO₂ até uma espessura óptima (Ito et al., 2003).

Existe uma pasta de dióxido de titânio comercial para estas aplicações, Solaronix®. Esta é o primeiro exemplo de uma pasta comercial que permite a eficiência de 10%. Esta pasta permite a formação de uma camada altamente porosa constituída por uma rede interligada de nanopartículas cujo tamanho varia entre 10 e 40 nm, dependendo do método de preparação. Comparando a superfície plana com a área total pode-se afirmar que a primeira é 100 vezes maior. Assim a distribuição do tamanho das partículas é bimodal.

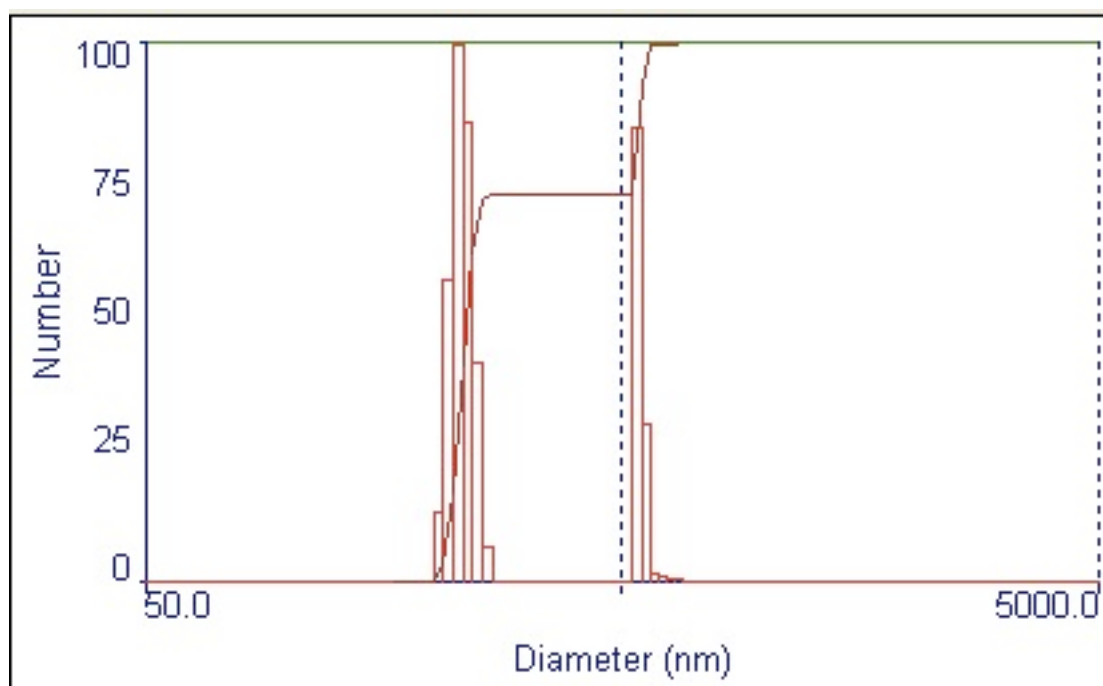


Figure 2.3.1.3. Distribuição do tamanho das partículas (SOLARONIX®)

A análise do colóide de TiO₂, Solaronix®, é efectuada através da técnica de espalhamento dinâmico da luz que permite verificar que a distribuição do tamanho das partículas é bimodal e que existem partículas com diâmetro entre 10 e 49 nm.

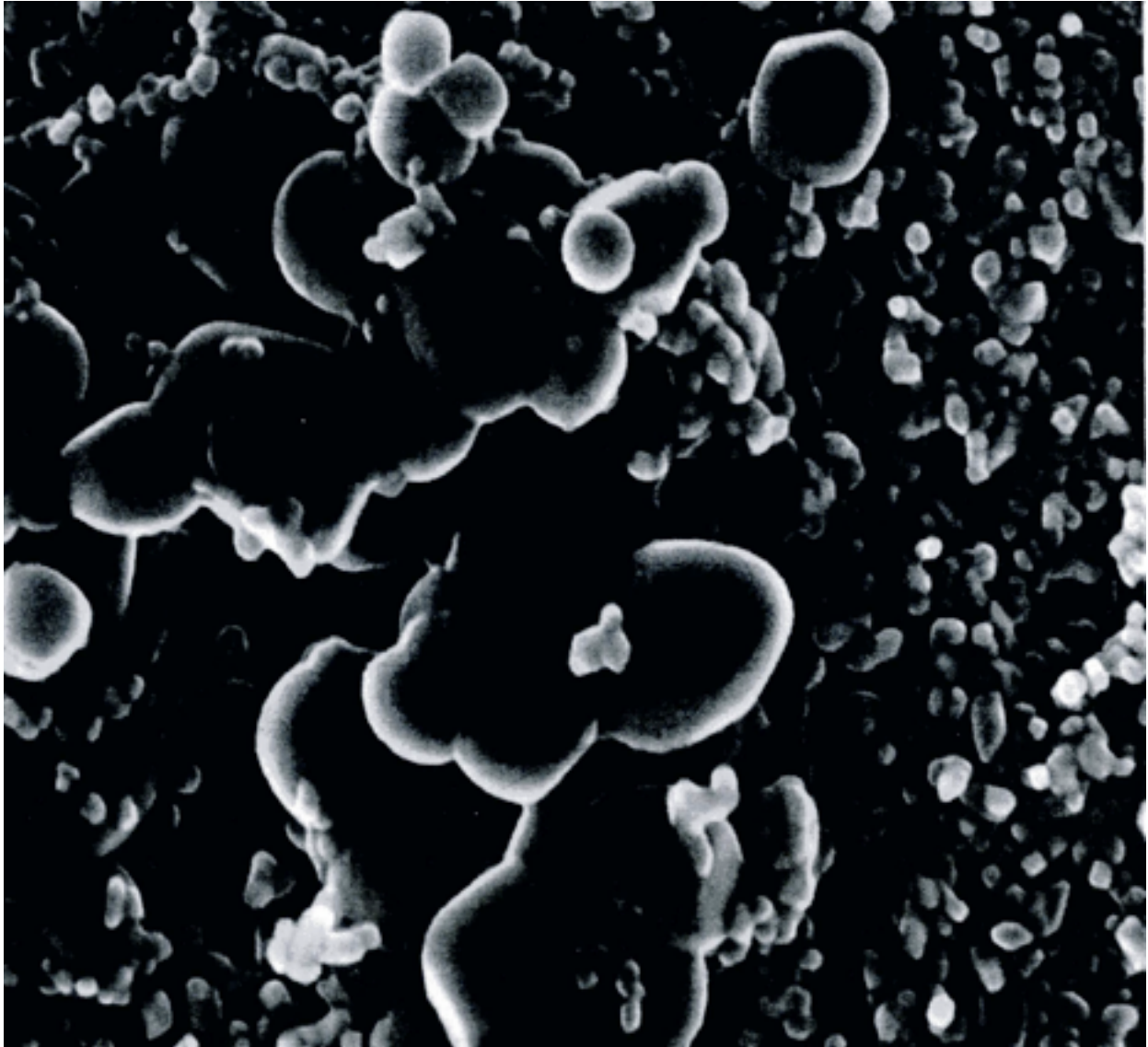


Figure 2.3.1.4. Vista ampliada dos nanocristalites de TiO_2 (SOLARONIX®)

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. *Métodos e Material*

3.1.1. Produção de Nanopartículas de Dióxido de Titânio

As nanopartículas de dióxido de titânio foram produzidas em laboratório através da hidrólise de TTIP. O TTIP utilizado apresenta uma pureza de 97% da Sigm-Adrich. Adicionou-se 9.8ml de TTIP a 141ml de diferentes soluções. Soluções ácidas com diferentes concentrações (0.1, 0.2 e 0.5 M). Os ácidos utilizados foram o ácido nítrico, ácido clorídrico e o ácido acético. Este processo é caracterizado pela precipitação rápida de grandes agregados, seguida de uma lenta redispersão provocada pela presença ácida. O precipitado é mantido em agitação durante 24 horas, num agitador magnético, um tradicional reactor perfeitamente agitado (Stirring Tank Reactor, STR). Durante a precipitação retiram-se amostras no início aos 0.5, 2 e 24 horas com o objectivo de verificar qual o ácido que melhor controla a redispersão das moléculas.

Observando os resultados obtidos seleccionou-se um ácido e uma concentração e utilizou-se outro método de produção. O outro método de produção é a utilização de um reactor de um disco rotativo (Spinning Disc Reactor, SDR) desenvolvido pela Universidade de Roma “La Sapienza”, esquematizado na figura 3.1.1.1. Este aparelho é constituído por um disco rotativo de bronze (300 mm de diâmetro) que opera a uma velocidade de 1500 rpm. São adicionados os reagentes na superfície do disco com dois injectores. O aparelho possui uma camisa externa que assegura o funcionamento do processo a uma temperatura constante. Os pontos de injeção são localizados á mesma distância radial, 10 cm, e a 180° um do outro. A temperatura de funcionamento é 25°C. Com a utilização SDR, com a velocidade do disco de 800-1000 rpm, prevê-se a produção uniforme de pequenas nanopartículas (Baffi et al., 2002; Stoller a Chianese, 2005)

As soluções obtidas no final da precipitação são designadas por soluções “Blue Astra”. Por fim para se obter o pó, a solução é seca e calcinada a 400°C.

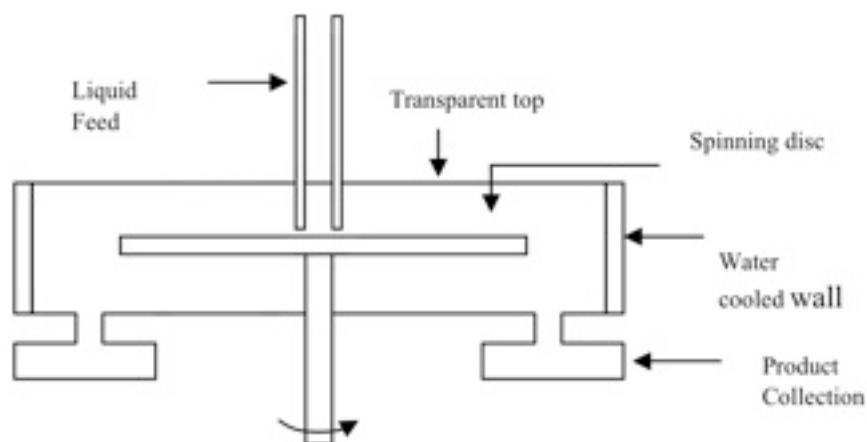


Figura 3.1.1.1. Esquema do Reactor de Disco Rotativo (Stoller e Chianese, 2005)

3.1.2. Tratamento de Água Residuais

As águas residuais resultantes da produção de azeite foram estudadas nesta parte do trabalho.

Tabela 3.1.2.1. Características de água residual utilizada

DQO [mg/l]	29000
pH	4.2
Fenóis totais [mg/l]	220
Eletrocondutividade [mS/cm]	6.37

A instalação experimental na escala laboratorial apresenta-se na figura seguinte:

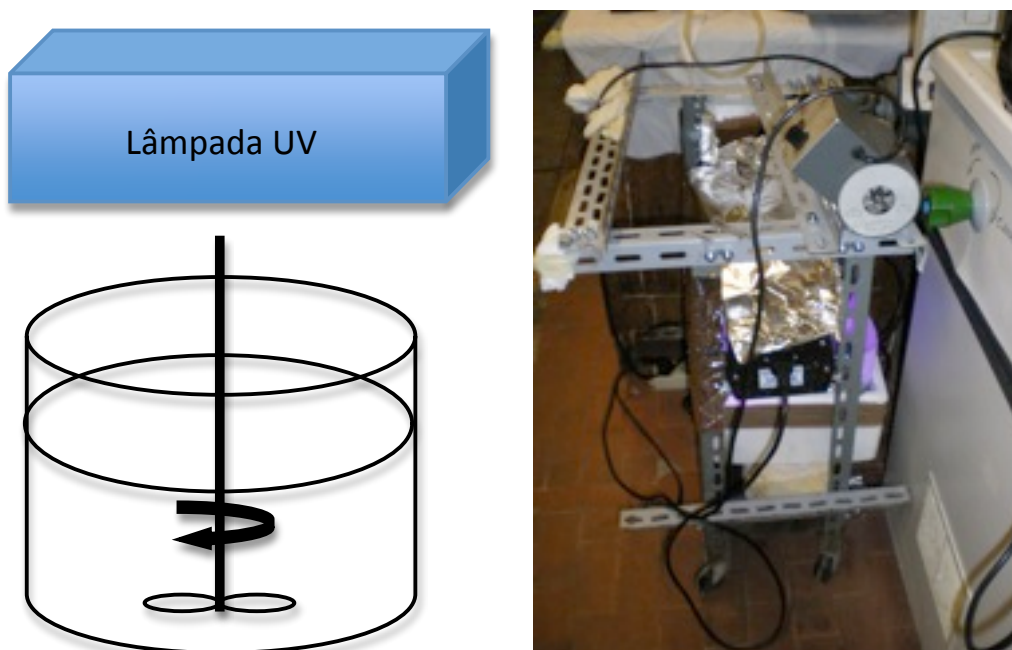


Figura 3.1.2.1. Esquema da instalação experimental

A instalação experimental é constituída por um recipiente de 3L, onde cerca de 0.038m² do líquido é irradiado por luz ultravioleta. A luz utilizada tem potência de 45 W e comprimento de onda de 365 nm. Para cada ensaio utiliza-se 2L de água residual, diluída na proporção de 1:4. Esta suspensão é mantida em repouso durante 4 horas, para ocorrer a sedimentação. Após a sedimentação estar concluída, retira-se uma amostra e inicia-se a purificação, com adição de uma solução de 282 ml, constituída pela redispersão prévia de 24h dos pós produzidos em 0.1M de HNO₃. Esta suspensão é mantida em agitação durante 20h e, por fim deixa-se em repouso 4h e retira-se uma nova amostra.

3.1.3. Aplicação em Células Fotovoltaicas

A produção das nanosuspensões de TiO₂, tem como finalidade a aplicação de uma camada fina, um filme, no vidro condutor. A preparação em laboratório, tem como objectivo a produção de nanopartículas de TiO₂ com 10-30 nm de diâmetro, com um potencial ζ elevado e uma boa aderência ao vidro. A técnica utilizada para a produção do filme/camada das nanopartículas é a técnica da fita cola.



Figure 3.1.3.1. Técnica da aplicação do filme de nanopartículas de TiO₂

No vidro condutor, SnO₂:F (TEC PIKINGTON 15) os bordos foram coberto com duas fitas adesivas de fita cola 3M de modo a controlar a espessura do filme de TiO₂. O colóide foi aplicado nas bordas do vidro entre as fitas colas, e com ajuda de outro vidro fez a distribuição da nanosuspensão. Depois de secar com um secador, retira-se a fita cola. O eléctrodo é aquecido no forno a 450°C durante 30 min. Assim o filme resultante, possui uma espessura da ordem de 6-7 μm .

Produção de suspensões de nanopartículas de TiO₂

- **Método 1**

O colóide de TiO₂ é preparado a partir de uma nanosuspensão de TiO₂, designada “Blue Astra”. Adiciona-se de seguida 10ml de “Blue Astra”, 10ml de 2-propanol, 10ml de 5% hidróxido de celulosa e diferente quantidade de acetilacetona (0, 0.2 e 2 gotas), tendo o cuidado de manter agitação de forma a obter uma suspensão homogénea e viscosa.

- **Método 2**

Numa primeira fase, as soluções de TiO₂ são preparadas por hidrólise de TTIP, dos quais 100 ml são adicionados e com agitação, gota a gota a 600 ml de solução ácida de HNO₃ com um pH de 4. A precipitação é realizada a 80°C, e deixa-se concentrar a solução até 200 ml que corresponde a uma concentração de 151 g/l (10%w/w). Uma parte da suspensão, sofre um tratamento hidrotérmico, 220°C durante 12h num autoclave. De seguida são adicionados 3g de Carbowax 1540 à suspensão e mantida em agitação durante 8h.

Numa segunda fase, as suspensões de TiO₂ são preparadas por hidrólise de TTIP dos quais 150ml foram adicionados gota a gota a 900 ml de soluções ácidas de HNO₃ com diferentes pH (0.02, 0.2, 0.3 e 0.5) sob agitação. As precipitações foram realizadas a 50°C e 80°C, deixou-se concentrar a solução a 500ml, 250ml, 175ml e 87.5 ml que corresponde a 75g/l, 151g/l, 216g/l, 432g/l (6, 10, 12, 17% w/w, respectivamente). Parte das suspensões sofrem um tratamento hidrotérmico a 220°C durante 12h num autoclave. De seguida são adicionados 3g de Carbowax 1540 às suspensões, mantidas em agitação 8h.

3.2. Métodos de Análise

3.2.1. Dispersão Dinâmica da luz

O tamanho das partículas e o potencial ζ das partículas são determinados através de uma técnica designada de dispersão (Dynamic Light Scattering, DLS). Esta é também conhecida também por Espectroscopia de correlação de fótons ou dispersão quase elástica da luz e é uma técnica em física que permite a determinação da distribuição do tamanho das pequenas partículas em solução e a previsão da estabilidade do colóide, com o potencial ζ .



Figura 3.2.1.1. Analisador de distribuição de tamanhos de partículas e potencial ζ (Brookhaven – 90 Plus)

Distribuição das dimensões da Partículas

A distribuição dos tamanhos das partículas de um pó, granulado ou material, ou partículas dispersas no líquido, é dada por tabela de valores ou uma função matemática que define as quantidades de partículas presentes, e as respectivas dimensões.

Potencial ζ

Potencial ζ é uma propriedade física, usada para prever a estabilidade de suspensões e emulsões. O estado físico da matéria é fundamental, pois se um está disperso em outro, temos um sistema coloidal. Existem vários exemplos de sistemas coloidais, tais como aerossóis, emulsões, suspensões coloidais.

Em certas circunstâncias, as partículas sofrem dispersão adquirindo outra forma e outras dimensões, provocados pela aglomeração. Um agregado de partículas é designado por floco e

o seu processo de formação flocculação. O floco pode ser sedimentos ou fases distintas. Se o agregado se tornar muito denso, sofre um processo de coagulação. A coagulação é um processo irreversível, ao contrário da flocculação. A figura 3.2.1.1 representa alguns destes processos.

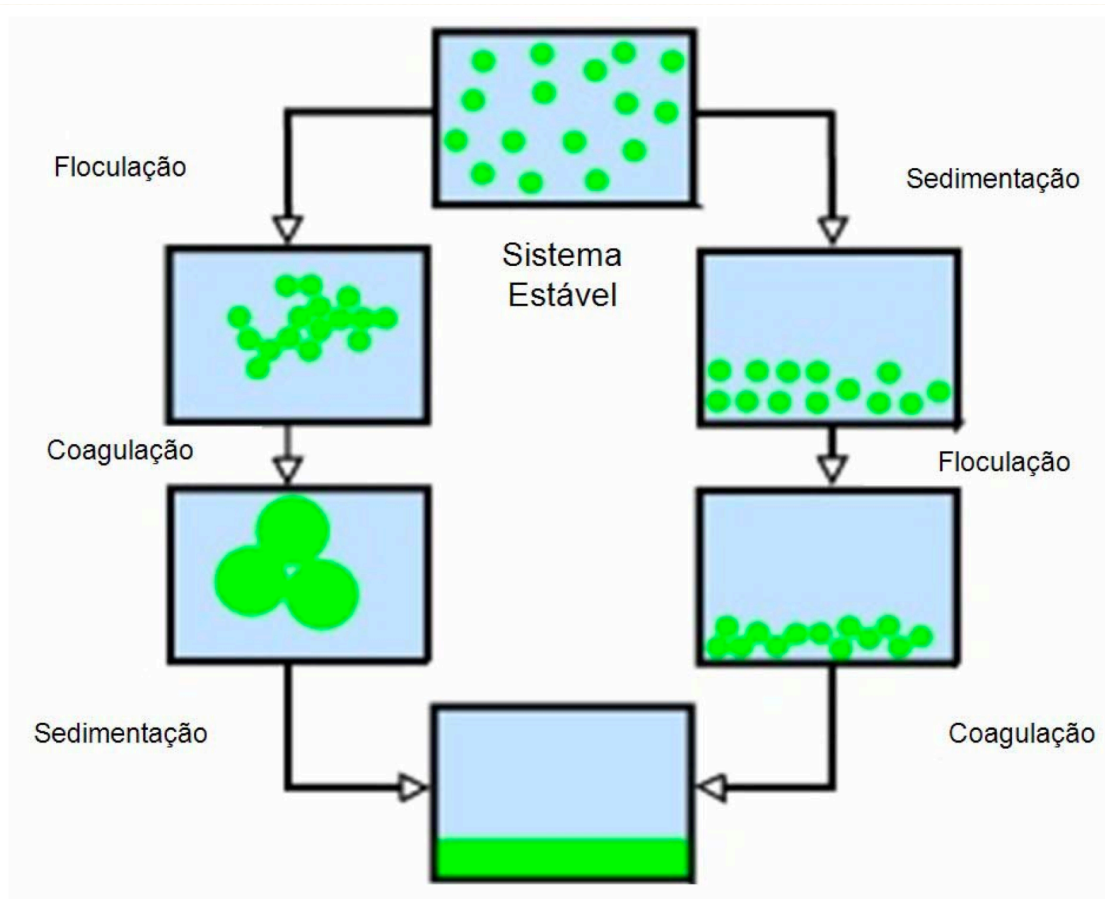


Figura 3.2.1.1. Esquema de processos flocculação, coagulação e sedimentação que podem ocorrer com sistemas coloidais [Fonte:Brookhaven Inst. Corp.].

Os cientistas Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek desenvolveram uma teoria na década de 1940, sobre a estabilidade de sistemas coloidais. A teoria DVLO sugere que a estabilidade de uma partícula em solução depende do potencial energético total, V_T . V_T é o balanço das várias contribuições:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (10)$$

V_S é a energia potencial relativamente ao solvente. As contribuições mais importantes no balanço são o equilíbrio entre V_A e V_R , as contribuições atractivas e repulsivas.

$$V_A = -\frac{A}{(12\pi D^2)} \quad (11)$$

onde, A é a constante de Hamaker e D é a distância entre as partículas. O potencial de repulsão, V_R , é a função mais complexa.

$$V_R = -2\pi\epsilon a \zeta^2 \exp(-kD) \quad (12)$$

em que a é o raio da partícula, π a permeabilidade do solvente, k função da composição iónica e ζ o potencial zeta.

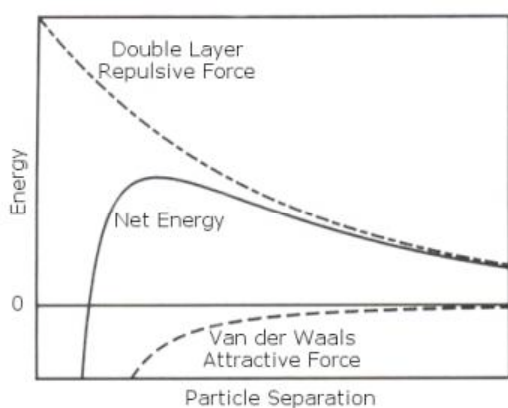


Figure 3.2.1.2. Diagrama da variação da energia livre em função da distância entre as partículas, segundo a teoria DVLO [Fonte: Bookhaven Inst. Corp.].

A teoria DVLO está baseada no equilíbrio entre as forças opostas de repulsão electrostáticas e as forças de atracção do tipo de Van Der Waals e explica o porquê da aglomeração de alguns colóides, e a não aglomeração de outros. A teoria é determinada pela soma das forças de atracção do tipo Van der Waals (VA) e as forças de repulsão da camada dupla eléctrica (V_R), forças que existem entre as partículas ao aproximarem-se umas das outras, devido ao movimento Browniano. Esta teoria pressupõe que uma barreira energética resultante da repulsão impede que duas partículas se aproximem entre si (figura 3.2.1.2.).

Quando pequenas partículas colidem, estas podem agregar-se, afectando a estabilidade coloidal. Estas colisões podem ser minimizadas com dois mecanismos (figura 3.2.1.3.):

- repulsão estereoquímica – adição de um polímero na superfície das partículas de forma a impedir o contacto com as outras partículas.
- repulsão electrostáticas - este é o efeito sobre a interacção da partícula controlando a distribuição das espécies carregadas no sistema.

Cada mecanismo tem suas vantagens para os sistemas específicos. A estabilização estereoquímica é simples, exigindo apenas a adição de um polímero adequado. No entanto o polímero pode ser caro e, em alguns casos, indesejável provocando erosão e defeitos.

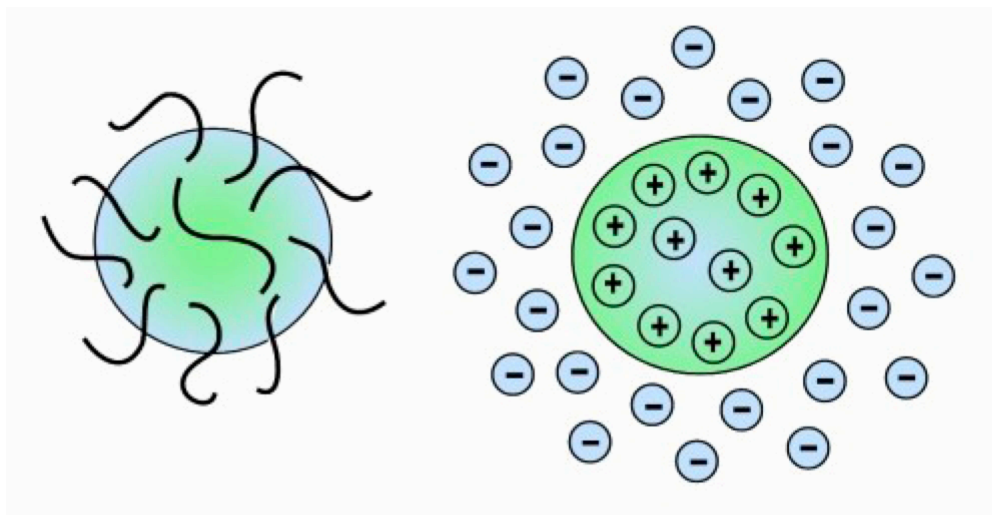


Figure 3.2.1.3. Os dois mecanismos fundamentais que afectam a estabilidade coloidal: a repulsão estérica (esquerda) e electrostática (direita) [Fonte: Brookhaven Inst. Corp.].

O mecanismo de repulsão electrostática tem os benefícios da estabilização, que altera a concentração dos iões no sistema. Este é um processo reversível e barato.

Durante muito tempo, o potencial ζ foi reconhecido como um bom índice de interacção entre partículas coloidais, avaliando a sua estabilidade. A maior parte das dispersões coloidais em meio aquoso são responsáveis pela carga eléctrica. A origem das cargas superficiais dependem da natureza das partículas e o meio circundante, mas considera-se um mecanismo mais importante. A dissociação de grupos ácidos na superfície de uma partícula irá dar origem a uma superfície carregada negativamente. Uma base irá ter uma carga positiva (figura 3.2.1.4.). Em ambos os casos a carga superficial depende do tipo de ácido ou base e do pH da solução. A carga superficial pode ser reduzida a zero, com o controle das cargas dos iões, diminuindo o pH quando partículas forem carregadas negativamente (figura 3.2.1.4.), aumentando o pH quando carregadas positivamente (figura 3.2.1.4).

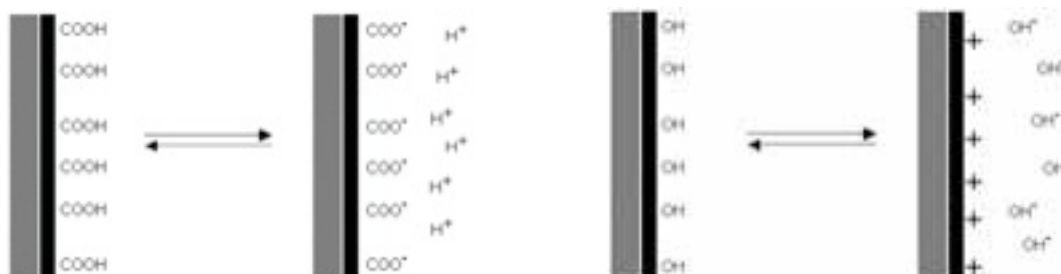


Figure 3.2.1.4. Esquema da origem da carga na superfície devido á ionização dos grupos ácidos [Fonte: Brookhaven Inst. Corp.].

A carga da superfície líquida da partícula afecta a distribuição dos iões na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íões junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada eléctrica na interface da partícula com o líquido.

A camada de líquido em torno da partícula divide-se em duas camadas: uma região interior (camada de Stern), onde os iões estão fortemente ligados à superfície e uma exterior (difusa) região onde a distribuição dos iões é determinada pelo equilíbrio entre as forças electrostáticas e movimento térmico. Assim, o potencial nessa zona diminui com o aumento da distância da superfície á distancia onde se atinge o potencial da solução (potencial convencionalizado como potencial zero).

Dentro da camada difusa há uma fronteira fictícia onde os iões e as partículas formam uma entidade estável. Quando uma partícula se movimenta (por exemplo, devido à gravidade), os iões dentro da fronteira também movem. O potencial dessa fronteira (superfície de cisalhamento hidrodinâmico) é o potencial ζ (figura 3.2.1.5.). A magnitude do potencial ζ dá indicação acerca estabilidade do sistema coloidal. Se todas as partículas em suspensão têm um grande potencial ζ negativo ou positivo, então estas tendem a repelir-se mutuamente e não haverá tendência para as partículas se unam. No entanto, se as partículas possuem baixos valores de potencial ζ , então não haverá nenhuma força para impedir as partículas de se unir e ocorrer a floculação. A linha divisória entre suspensões estáveis e instáveis é geralmente tomada em ambos +30 ou -30 mV. Partículas com potencial ζ mais positivos do que +30 mV ou mais negativas do que -30 mV normalmente são considerados estáveis. No entanto, se as partículas têm uma densidade dispersante diferente, eles acabarão por formar sedimentos (ou seja, um bolo duro).

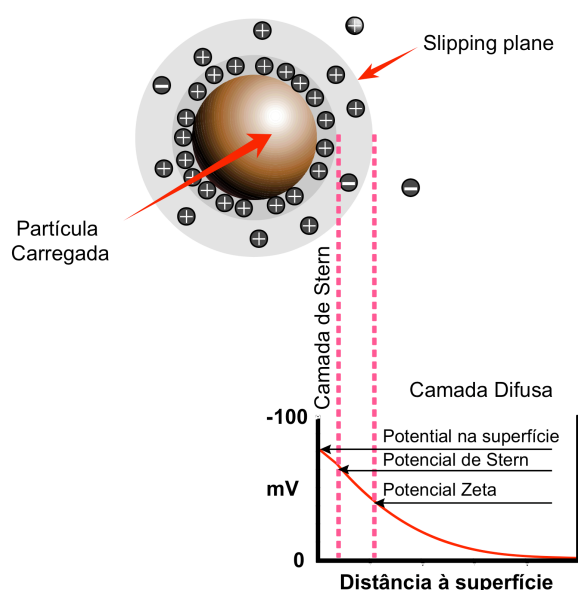


Figure 3.2.1.5. Variação do potencial com a distância à superfície de uma partícula carregada [Fonte: Brookhaven Inst. Corp.].

Factores que influenciam o Potencial ζ

Em meio aquoso, o pH é um dos factores mais importantes que afectam potencial ζ . O potencial ζ de uma solução é um valor sem sentido. Se for acrescentada uma base às partículas em suspensão com um potencial ζ negativo, as partículas irão manter a carga negativa. Se for acrescentado ácido a esta suspensão as cargas serão neutralizadas com adição de mais ácido, haverá acumulação de cargas positivas. Assim a representação gráfica do potencial ζ em função do pH, será um curva positiva em baixos valores de pH e negativo para valores elevados (figura 3.2.1.6). O ponto onde o potencial atinge um valor nulo é chamado de ponto isoeléctrico. O ponto isoeléctrico é o ponto onde o sistema coloidal é menos estável.

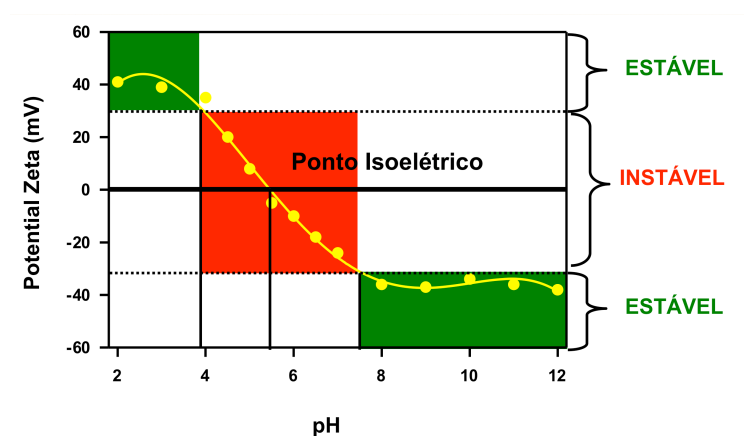


Figura 3.2.1.6. Variação de potencial ζ com pH [Fonte: Brookhaven Inst. Corp.].

3.2.2. Difracção de Raios-X

A fase cristalina das nanopartículas é analisada através de uma técnica de Difracção de raios-x. A técnica de difracção por raios-X permite o estudo das estruturas dos cristais e das moléculas. Hoje em dia, os comprimentos de onda raios-x são usados em análise de cristais. Quando o feixe definido difracta em um cristal desconhecido, a medida dos ângulos de difracção dos raios emergente podem dar uma ideia da distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, estrutura cristalina.

Estas informações são obtidas através de fenómenos físicos de difracção e também de interferência, isto é, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difracções e interferências construtivas e destrutivas. Os raios-X interagirão com os electrões da rede cristalina e serão difractados.

Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difractados e traçar o desenho da rede cristalina, ou seja, a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que reflectiu e difractou os raios-X, é possível analisar o diagrama de raio-X e conseqüentemente, a fase cristalina.

3.2.3. Microscopia Electrónica de Varrimento

A morfologia e as dimensões das nanopartículas são analisadas por microscopia electrónica de varrimento (Scanning Electron Microscopy, SEM). O microscópio electrónico de varredura é um tipo de microscópio electrónico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à forma como as imagens são criadas, as imagens de SEM têm uma característica tridimensional e são úteis na avaliação da estrutura superficial de uma dada amostra. Os electrões são emitidos através do efeito termiônico a partir de um cátodo (filamento) de tungstênio ou lantânio-hexaboride (LaB₆) e acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter electrões por efeito de emissão de campo. Quando o feixe de electrões interage com a amostra, os electrões perdem energia por dispersão e absorção num volume de interacção entre 100 nm até cerca de 5 µm, para dentro da superfície da amostra. O tamanho do volume de interacção depende da energia dos electrões, do número atómico da amostra e da densidade da amostra. A troca de energia entre o feixe de electrões e a amostra resulta na emissão de electrões e de radiação electromagnética, a qual pode ser detectada e produzindo uma imagem.



Figura 3.2.3.1. Câmara de amostras de um SEM aberto

3.2.4. Espectrofotometria

Carência Química de Oxigênio

No tratamento das águas residuais, é necessário medir a quantidade de matéria orgânica presente nas águas, isto é, a carência química de oxigênio (Chemical Oxygen Demand, COD). A COD é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica susceptível de ser oxidada por meios químicos existentes em amostras líquidas. A unidade de medição, o grau de contaminação é expresso em mg(O₂)/litro. A COD é medida num espectrofotómetro. O espectrofotómetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto, e uma quantidade conhecida da mesma substância.



Figura 3.2.4.1. Espectrofotómetro (LASA 100 Hach-Lange)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Produção de Nanopartículas de Dióxido Titânio

Com o objectivo de otimizar a produção das nanopartículas de dióxido de titânio pelo método sol-gel, estudou-se qual o melhor ácido a melhor concentração para a redispersão das partículas que precede a precipitação rápida de grandes agregados. Os ácidos estudados foram o ácido nítrico, ácido clorídrico e o ácido acético a diferentes concentrações. O fenómeno de dispersão foi estudado com a técnica de DLS. O método de Sol-Gel é caracterizado pela rápida precipitação dos grandes agregados, seguida da lenta redispersão induzida pela presença de ácido.

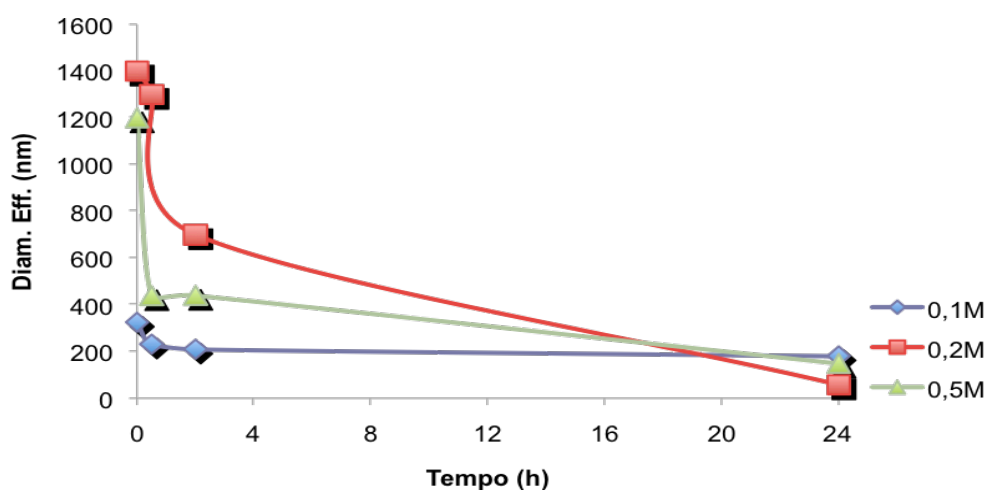


Figura 4.1.1 Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com HNO₃

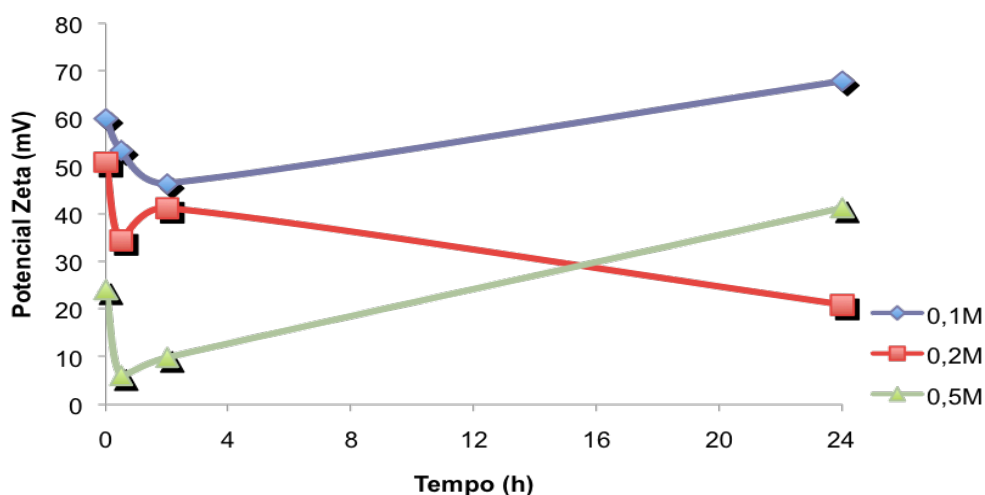


Figura 4.1.2. Representação gráfica do potencial ζ obtido com HNO₃

Observando os gráficos anteriores pode verificar-se que o diâmetro efectivo das partículas varia com o tempo, pois está a ocorrer dispersão das partículas ao longo do tempo. Com o gráfico do potencial ζ verifica-se que para baixas concentrações o potencial ζ é mais baixo, isso deve-se ao equilíbrio das cargas da solução com as cargas partículas. Sendo o ácido nítrico um ácido forte, haverá uma acumulação de carga positiva.

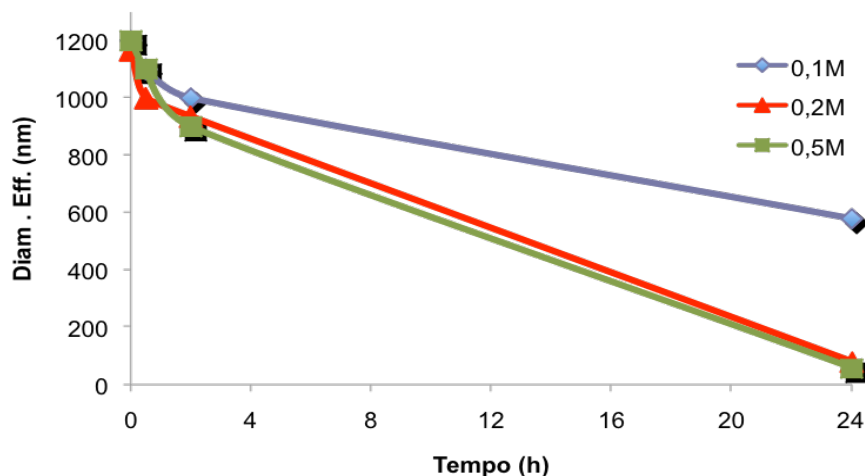


Figura 4.1.3. Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com HCl

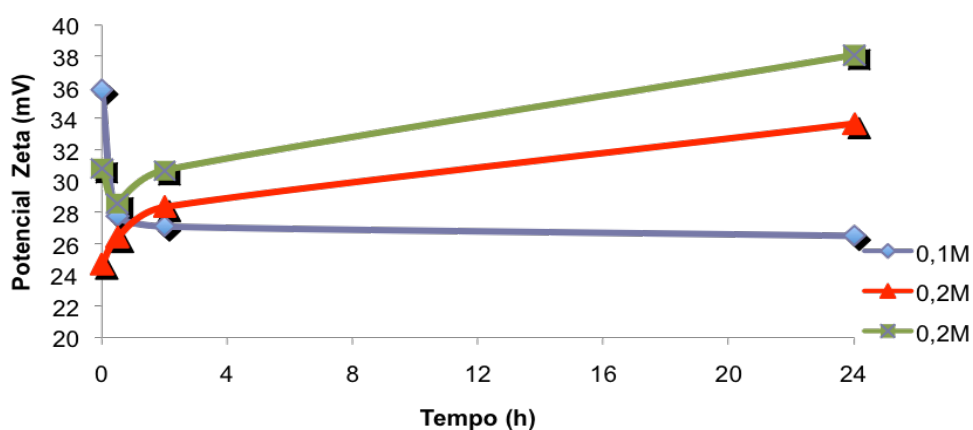


Figura 4.1.4. Representação gráfica do potencial ζ obtido com HCl

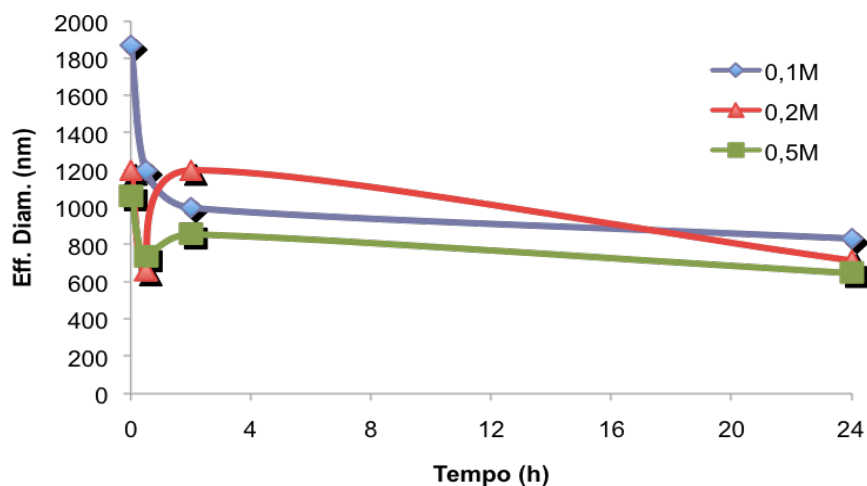


Figura 4.1.5. Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com CH₃COOH

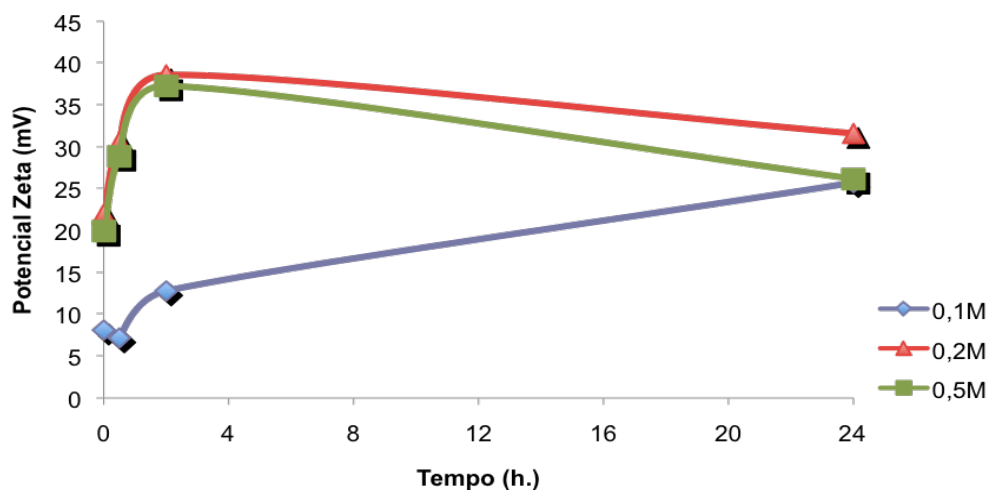


Figure 4.1.6. Representação gráfica do potencial ζ obtido com CH₃COOH

Observou-se que com o ácido nítrico a uma concentração de 0.1 M obtivemos partículas mais pequenas e com um potencial ζ mais alto.

Visto isto todos os ensaios foram realizados com ácido nítrico, com o objectivo de promover uma melhor dispersão.

Na produção de nanopartículas de dióxido de titânio foram utilizadas duas tecnologias diferentes, reactor perfeitamente agitado (Stirred tank reactor, STR) e reactor de disco rotativo (SDR). Para avaliar as diferenças entre as duas tecnologias é necessário analisar o diâmetro efectivo e o potencial ζ .

Tabela 4.1.1. Diâmetro efectivo e potencial ζ da suspensão depois da precipitação

Suspensão depois da precipitação	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
SDR	>1 μ m	12.45
STR	>1 μ m	20.10

Logo após a precipitação, as partículas produzidas são altamente aglomeradas, possuem dimensões superiores a 1 μ m e o potencial ζ apresenta valores baixos, inferiores a 30 mV.

Tabela 4.1.2. Diâmetro efectivo e potencial ζ das suspensões depois 2h de agitação

Suspensão depois 2h de agitação	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
SDR	19,99	30,45
STR	69,38	40,59

Após 2 horas de agitação é possível observar-se que as partículas produzidas em SDR são as partículas mais pequenas e as que possuem um potencial ζ mais elevado.

Tabela 4.1.3. Diâmetro efectivo e potencial ζ das suspensões depois 24h de agitação

Suspensão depois 24 h de agitação	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
SDR	8,17	61,59
STR	26,60	45,28

Depois de 24 horas de agitação as nanopartículas sofrem uma desaglomeração máxima. A desaglomeração ocorre nas primeiras horas.

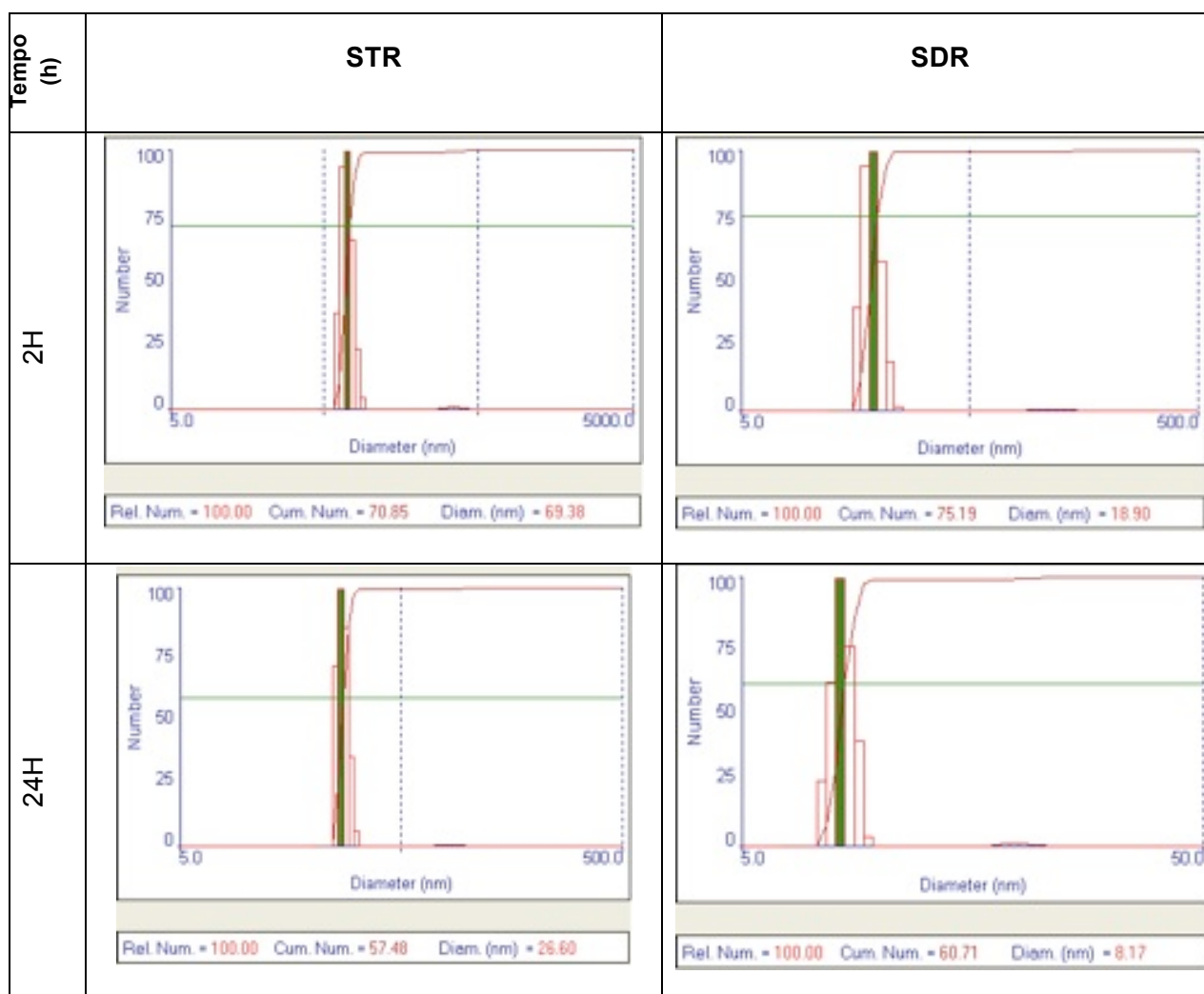


Figure 4.1.7. Mudança da distribuição das dimensões das partículas com o tempo de redispersão

Quando as partículas são mantidas em agitação durante 24h, dá-se a dispersão das partículas devido à presença do ácido. Além dos diferentes tamanhos de partículas obtidos, verifica-se que com um SDR, a distribuição é mais regular, quando comparada com o STR. Observa-se que o tamanho inicial da maior concentração de nanopartículas SDR é 18.90 nm, e das nanopartículas STR é 69.38 nm, isto verifica-se devido ao fenómeno de micromixing relativamente ao SDR. Este fenómeno leva à formação de nanopartículas de menores dimensões. Em ambos os casos, verifica-se que após agitação de 24h, as partículas sofrem uma diminuição de tamanho pois sofrem uma redispersão das partículas. É também possível observar que a velocidade de desaglomeração em relação á diminuição do tamanho percentual é quase a mesma em ambos os casos. As partículas produzidas pelo SDR diminuam 57% e as partículas produzidas pelo STR 62%.

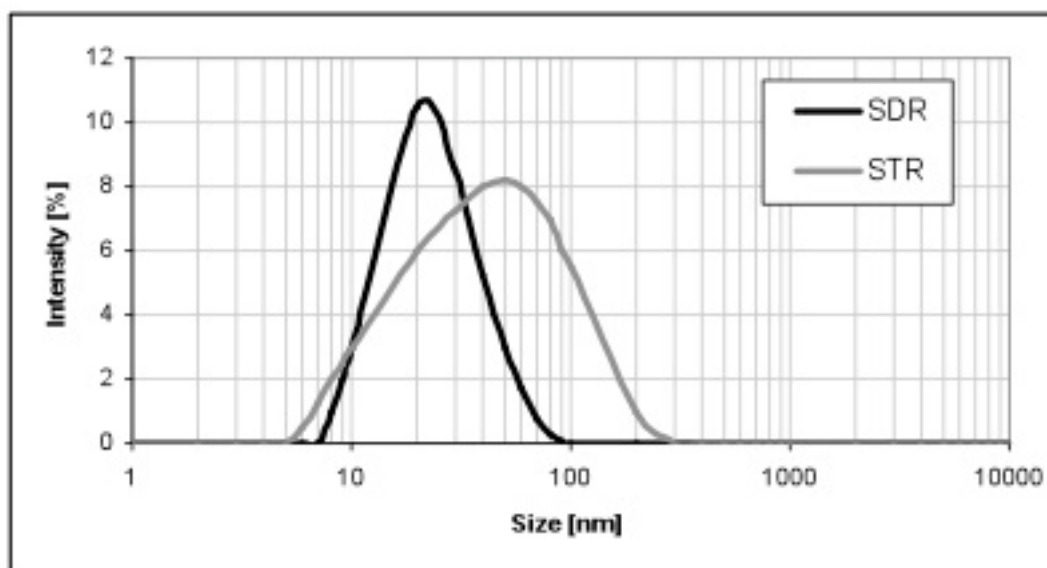


Figura 4.1.8. Representação gráfica da distribuição da dimensões das partículas

O SDR é o método mais vantajoso, visto que é fornecida mais energia para a dispersão das partículas, e provoca um micromixing, obtendo assim partículas mais homogêneas. Verifica-se um diminuição do tamanho das partículas ao longo da 24h, devido à redispersão das partículas.

Também se realizou o estudo da redispersão do pó comercial numa solução ácida (0.1M HNO₃), de modo a verificar o comportamento da desagregação dos agregados comerciais.

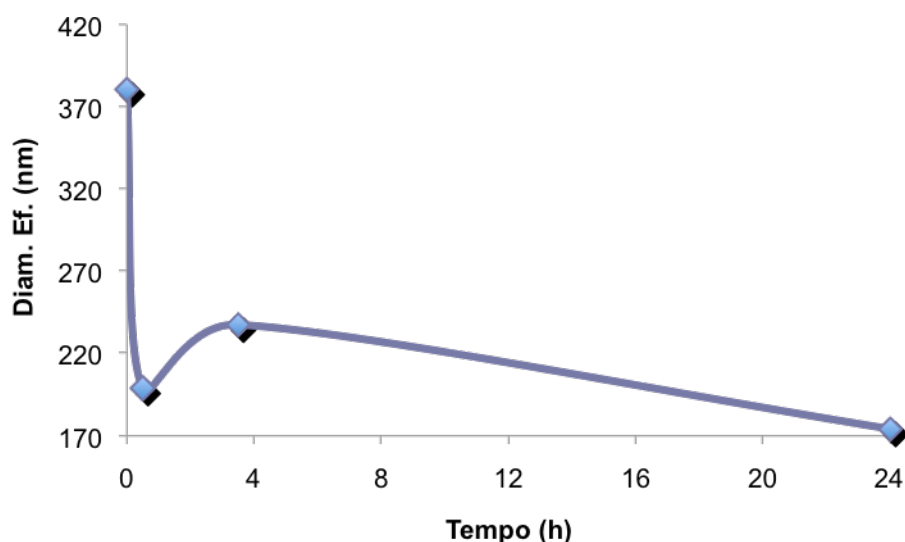


Figura 4.1.9. Representação gráfica do diâmetro efectivo obtido com AEROXIDE® TiO₂ P25 na presença de uma solução 0.1M HNO₃

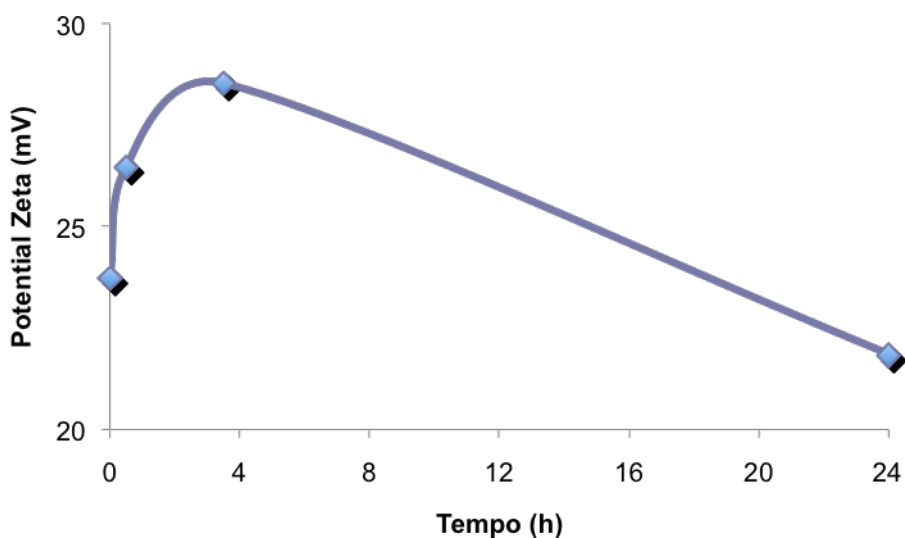


Figura 4.1.10. Representação gráfica do potencial ζ obtido com AEROXIDE® TiO₂ P25 na presença de uma solução 0.1M HNO₃

O dióxido de titânio em pó foi analisado por difracção raio-X, microscopia de varrimento electrónico e dispersão dinâmica da luz a fim de determinar a fase cristalina, o tamanho, a morfologia e o potencial ζ das partículas.

Finalmente foram analisados os pós obtidos

Tabela 4.1.4. Resultados obtidos com o TiO₂ em pó

Pós	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
STR	237.61	22.13
SDR	82.37	22.38

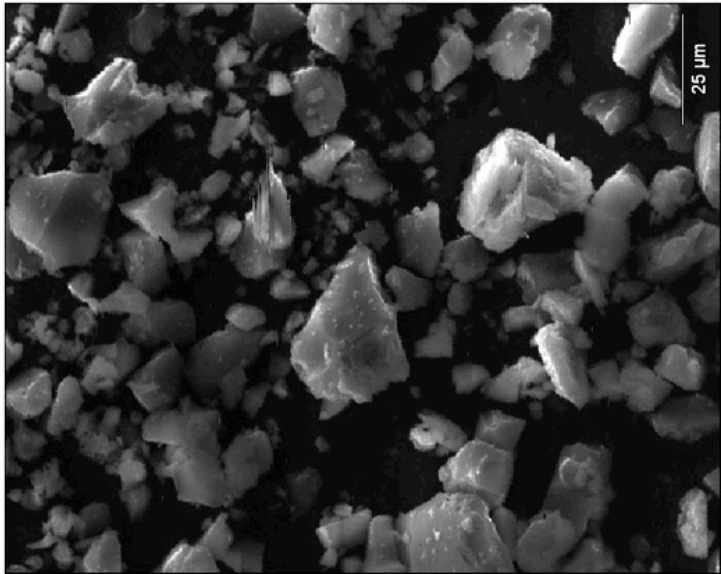
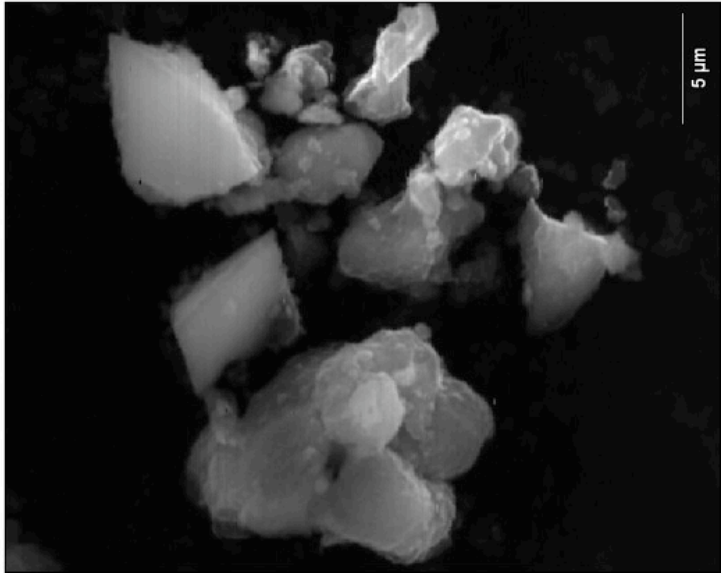
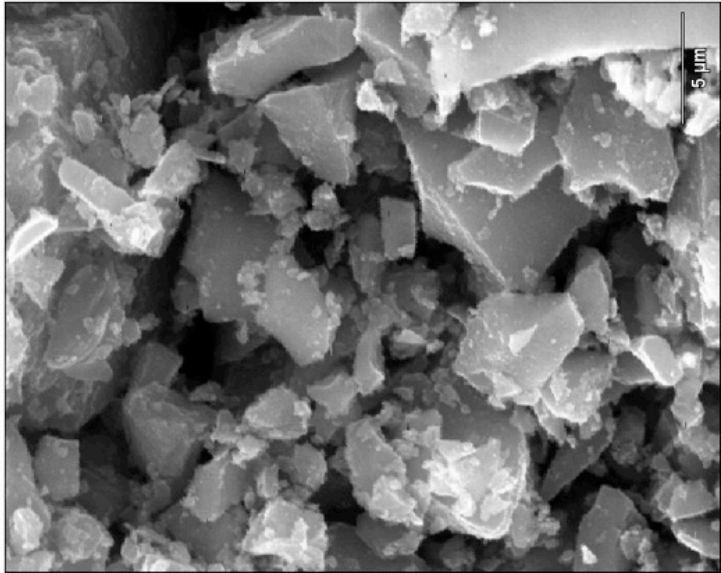
	SEM		STR	SDR	AEROXIDE® TiO ₂ P25
					

Figura 4.1.11. Imagens obtidas por SEM dos pós de TiO₂ produzidos por STR e SDR e comercial AEROXIDE®

Analisando os resultados obtidos em SEM pode-se constatar que as partículas produzidas em SDR são partículas muito semelhantes às partículas AEROXIDE® TiO₂ P25. O tamanho das partículas produzidas em STR são maiores em comparação com as anteriores.

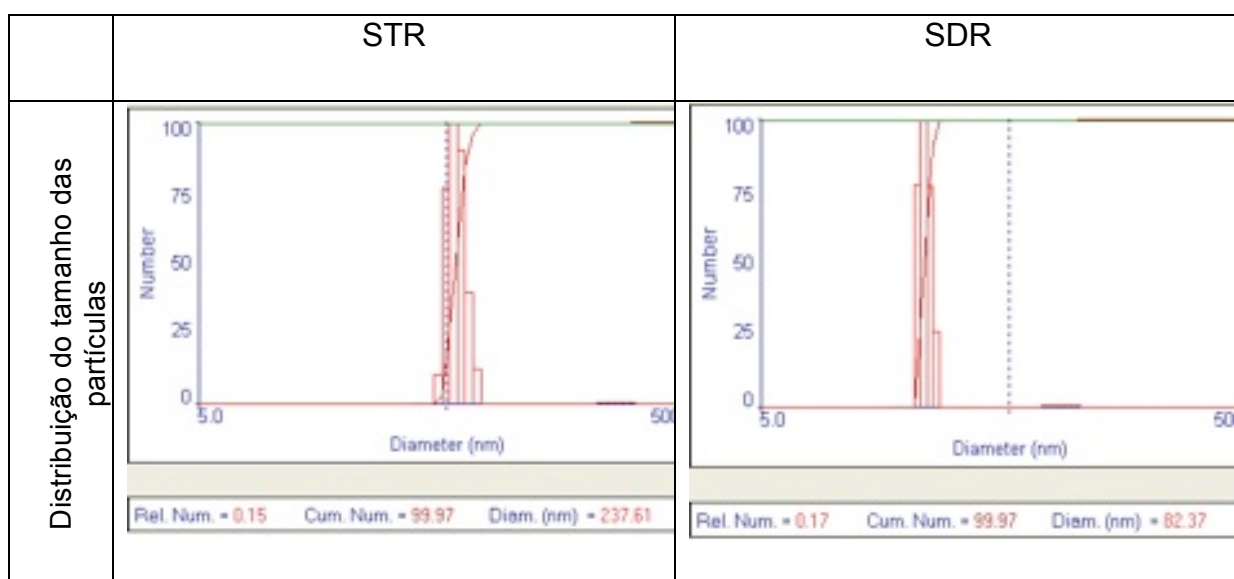


Figura 4.1.12. Distribuição das dimensões dos pós produzidos em STR e SDR

Pode-se observar que o tamanho das nanopartículas produzidas em maior número por SDR é de 237.63 nm enquanto o tamanho das produzidas por STR é 82,37 nm. Este fenômeno é verificado devido à aglomeração dos pós durante a calcinação.

Todos os produtos foram calcinados a 400°C. O processo responsável pela fase cristalina é a calcinação.

Tabela 4.1.5. Resultados dos raios-X da fase cristalina a diferentes temperaturas (Apêndice A)

	Temperatura (°C)	Fase cristalina
SDR	25	Amorfo
SDR	80	Vestígios de Anatase
SDR	400	80% Anatase 20%Rutile

O dióxido de titânio, em pó, foi analisado por difração raios-X, SEM e DLS, a fim de determinar a fase cristalina, o tamanho, a morfologia e o potencial ζ das partículas.

Na tabela seguinte apresentam-se os dados de composição obtidos na análise dos pós produzidos.

Tabela 4.1.6. Fase cristalina dos pós TiO₂ produzidos em STR e SDR

	Fase cristalina
STR	70% anatase 30% rutilo
SDR	50 a 100% anatase 0 a 50% rutilo (*)

(*) A percentagem da fase cristalina não pode ser definida, visto que as partículas são pequenas e provocam ruído no aparelho.

Observando nanopartículas produzidas em SDR constata-se que a distribuição de tamanhos das partículas é monodal, na gama 52-125 nm, com um tamanho médio de 82.37 nm, enquanto a distribuição de tamanhos das nanopartículas produzidas em STR é ampla e assimétrica, na gama 203-262 nm e possui maior tamanho médio 237.61 nm. Assim nas mesmas condições operacionais, o método que oferece as melhores condições hidrodinâmicas, possíveis de atingir a melhor distribuição de tamanhos, estreita e com menos dimensão média, é o de produção de nanopartículas em SDR. O melhor desempenho deve-se à ocorrência de micro mistura ao longo do disco superficial, o que não ocorre no STR.

4.2. Tratamento de Águas Residuais

Na figura 4.2.1 são apresentados os resultados de COD medidos, em diferentes tempos.

$$\Delta COD(t) = \frac{COD(0) - COD(t)}{COD(0)} \quad (13)$$

Tabela.4.2.1. Obtenção da redução de COD

Pós	COD (0)	COD (24)	% Δ COD
SDR	7305	1030	86%
STR	5727	2991	48%
AEROXIDE® TiO ₂ P25	8040	2010	75%

Tabela.4.2.2. Potencial ζ (mV) antes e depois do tratamento da água residual

Pós	ANTES	DEPOIS
SDR	-22.42	-21.15
STR	-22.42	-21,16
AEROXIDE® TiO ₂ P25	-24.62	2.91

Obtiveram-se valores elevados de COD, ou seja, concentrações elevadas de matéria orgânica na água analisada. O potencial ζ obtidos apresenta valores baixos, dentro da gama instável, isto deve-se ao facto de existir coagulantes naturais que provocam a precipitação orgânica do TiO₂. Este fenómeno apresenta vantagens e a possibilidade da separação do precipitado/sedimentado, da água tratada.




TEMPO (H)	SDR	STR	AEROXIDE® TiO_2 P25
ANTES E DEPOIS 24H			

Figura 4.2.1. Resultados antes e depois do tratamento fotoquímico com os diferentes pós.

Observou-se o tratamento com diferentes pós, pós produzidos por diferentes métodos e um pó comercial, com o objectivo de verificar como se comportavam na redução da matéria orgânica. Verificou-se que os pós produzidos tinham diferentes desempenhos. Mas comparado com o produto comercial, verificou-se que o pó produzido em SDR tem melhor resultado, de 86% superior ao pó comercial (75%) sendo o menos eficiente, o pó produzido em STR com 48%. Os pós com maior eficiência, são os produzidos pelo método sol-gel em SDR.

Nos pós produzidos em SDR fez-se a recuperação e a reutilização das partículas. Separou-se o TiO₂ da água tratada por decantação, e fez-se a dispersão do sedimentado obtendo-se uma redução da matéria orgânica foi de 87%, o que demonstra que o TiO₂ utilizado não perde a sua eficiência.

Tabela 4.2.3. Potencial ζ (mV) antes e depois do tratamento da água residual

Pós	ANTES	DEPOIS
SDR (1º)	-22.42	-21.15
SDR (2º)	-22.42	-20.00

Após tratamento, os valores de potencial ζ foram -21.15 mV e -20.00 mV para a primeira e a segunda amostra, respectivamente. Como esperado, o valor do potencial ζ não mudou significativamente, visto que o tratamento não afecta a estabilidade.



TEMPO (H)	SDR (1°)	SDR (2°)
ANTES E DEPOIS 24 H		

Figura 4.2.2. Resultados antes e depois do tratamento fotoquímico com o pó SDR e o recuperado

A matéria orgânica presente na água residual proveniente da produção de azeite, na presença de luz ultravioleta, o dióxido de titânio reduz a matéria orgânica. Além disso, a produção das nanopartículas em SDR apresenta partículas com uma forma homogênea, pura, muito uniforme e eficaz na degradação de compostos orgânicos.

4.3. Aplicação em Células Fotovoltaicas

Produção de um colóide de TiO₂:

- Método 1

Tabela 4.3.1. Resultados obtidos com o colóide de TiO₂

Xml acetilacetone	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
2	>1 μm	-1.19
0.2	>1 μm	2.57
0	>1 μm	1.19

Com método da fita cola observa-se que o colóide de TiO₂ tem um boa adesão ao vidro. No entanto, o potencial ζ apresenta valores baixos.

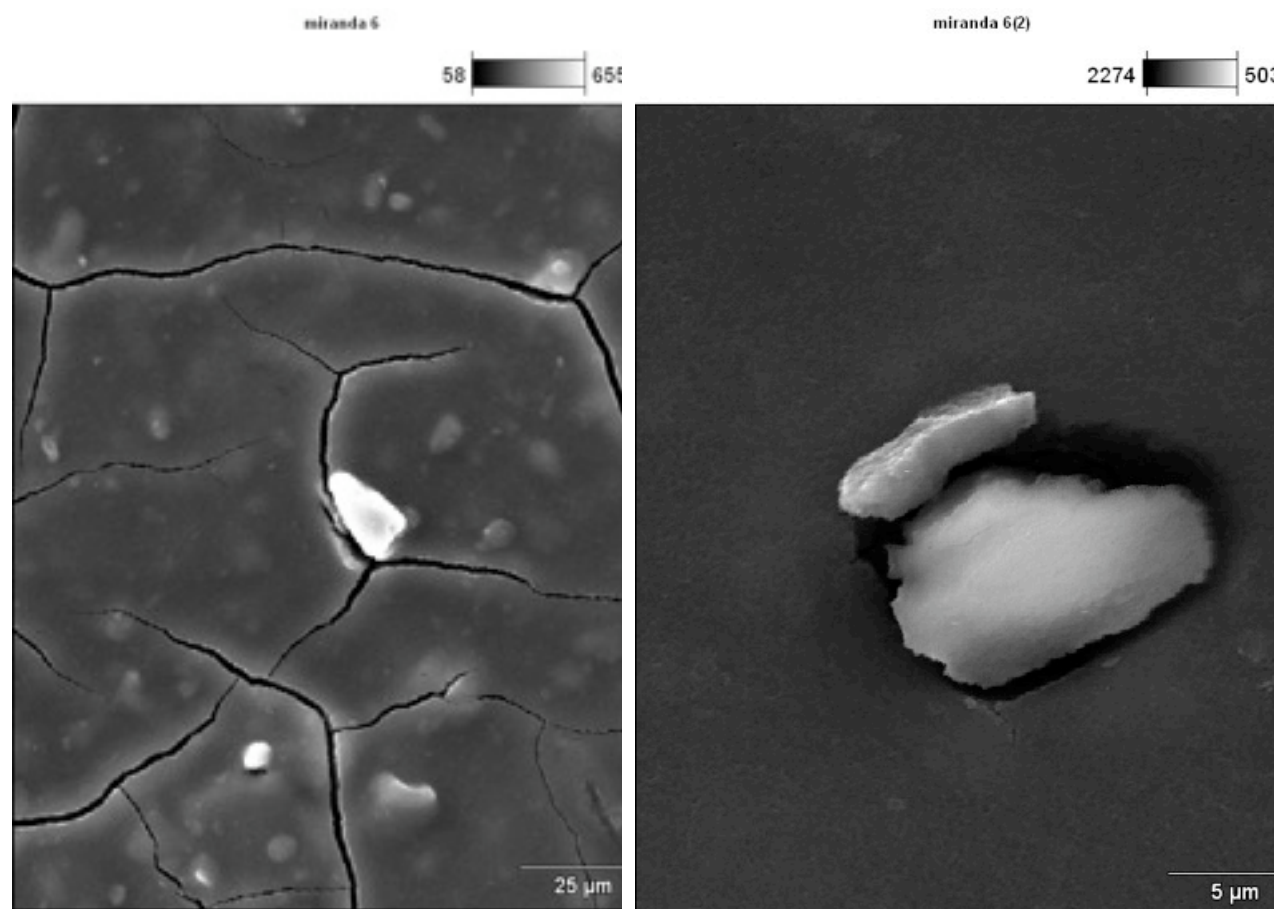


Figure 4.3.1. Imagem SEM do coloide de dióxido titânio– método 1

Com observação SEM verifica-se que este é pouco concentrado. Então decide-se mudar o método de produção, usando o método de Graezel *et al.*, que adopta uma fase hidrotermal para concentrar as partículas.

- **Método 2**

O método de Graezel *et al.* foi utilizado com o objectivo de se alcançar um potencial ζ mais elevado e e um colóide mais concentrado.

Tabela 4.3.2. Resultados obtidos antes e depois da fase hidrotérmica para suspensões efectuadas a um pH=4 e 10 %w/w

10% w/w	Antes Auto-clave	Depois Auto-clave
Diam. Efe. (nm)	41.70	173.30
Potencial ζ (mV)	40.76	60.80

Durante o processo observou-se que as partículas cresceram mais que era pretendido. Com observação SEM verifica-se que a suspensão não foi suficientemente concentrada. No que diz respeito a este método decidiu-se fazer a sua optimização.

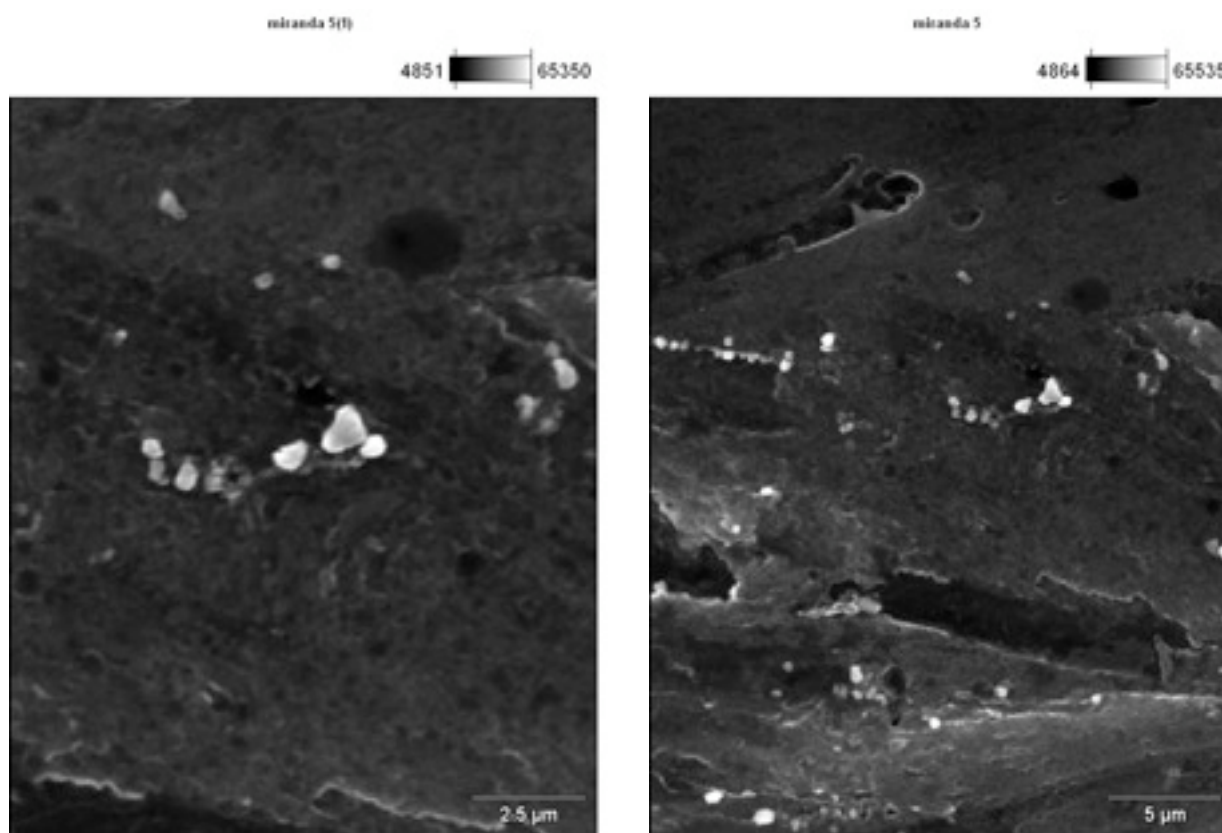


Figure 4.3.2. . Análise realizada em SEM para colóide de dióxido de titânio – método 2

Efectuou-se um tratamento hidrotérmico, com o objectivo de obter uma suspensão com partículas de tamanho entre 5 e 50 nm e com uma boa estabilidade electrónica. O tratamento hidrotérmico permite que a suspensão aumente de densidade e, assim, o filme que se vai depositar sobre o vidro condutor possuirá menos defeitos ou fendas. Tem-se conhecimento que a maior parte dos catiões polivalente se hidrolisam facilmente e a desprotonização das moléculas de água é fortemente acelerada com o aumento da temperatura desde da hidrólise dos produtos intermédios.

Quando a concentração ultrapassa a solubilidade ocorre a nucleação dos óxidos metálicos. Para a produção do colóide dos óxido metálicos é necessária a hidrólise do óxido metálico a temperaturas elevadas. Torna-se evidente que a reacção de hidrólise deve avançar rapidamente e produzir uma abrupta sobresaturação, a fim de garantir a explosão de núcleos, a

nucleação, resultando a formação de um grande número de pequenos núcleos, acabou levando à formação de perquenas partículas. Desta forma variaram-se o pH, a temperatura e a concentração das suspensões, com a finalidade de compreender a influência destes parâmetros.

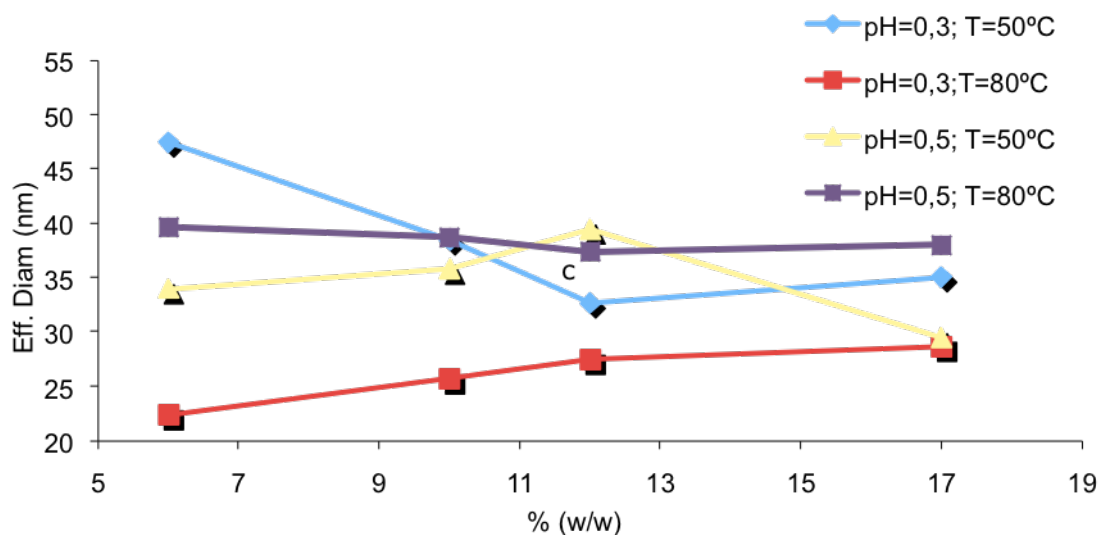


Figura 4.3.3. Representação gráfica do diâmetro efectivo de várias suspensões de TiO₂

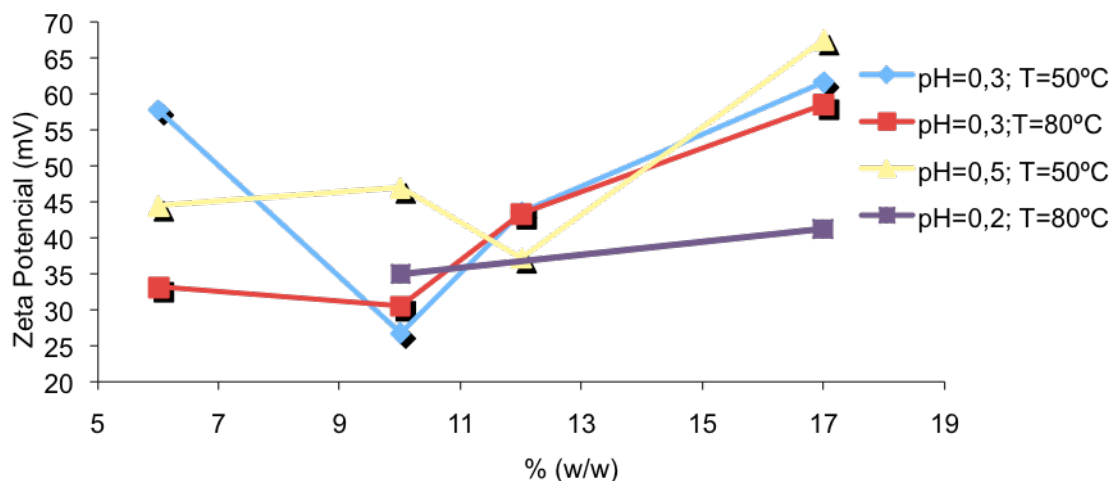


Figura 4.3.4. Representação gráfica do potencial ζ de várias suspensões TiO₂.

Verificou-se que o diâmetro das partículas não sofre grande variação com a temperatura, enquanto o potencial ζ influencia. Este comportamento é justificado com o tempo de maturação. Este fenómeno é mais ilustrativo na tabela 4.2.1., onde será fixado uma concentração (%w/w).

Fixando a concentração de 17% w/w são apresentados na tabela seguinte os resultados obtidos:

Tabela 4.3.3. Diâmetro efectivo (nm) e potencial ζ (mV) de a suspensão com 17% w/w

17% w/w	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
pH=0.3 ; T=50°C	35.1	61.64
pH=0.3 ; T=80°C	28.7	58.54
pH=0.5 ; T=50°C	29.5	67.51
pH=0.5 ; T=80°C	17.38	41.26

O tempo de maturação de uma solução é importante na obtenção de uma boa estabilidade electrónica. Após a maturação a solução sofre um tratamento hidrotérmico, seguida de Carbowax. As suspensões efectuadas foram entregadas à Universidade “Tor Vergata”, parceira da Universidade “La Sapienza” que é responsável pelo fabrico da célula.

A eficiência da célula produzida, com a suspensão efectuada foi de 1.7%. Em termos de experiências laboratoriais as células mais eficientes produzidas sob as mesmas condições de trabalho (vidro condutor, electrólitos e condições de precipitação) atingiram um valor de eficiência de 8%.

A eficiência obtida foi de 1,7%, o que significa que a produção da suspensão deve ser optimizada. É necessário reduzir as nanopartículas durante a precipitação pois durante o tratamento hidrotérmico, as partículas sofrem um grande crescimento. O tamanho ideal das partículas de TiO₂ para aplicação das células fotovoltaicas é 10 a 50 nm.

Os tratamentos após auto-clave, como o tratamento da solução com Carbowax, para verificar a adesão ao vidro são preocupações de um trabalho futuro.

5. CONCLUSÃO

O ácido mais eficiente na produção de nanopartículas de dióxido de titânio é o ácido nítrico. O ácido clorídrico é um ácido forte que dá às nanopartículas uma carga positiva elevada que destabiliza a solução. O ácido acético não fornece estabilidade suficiente. O estudo realizado revela que o ácido nítrico com uma concentração de 0.1M é o ideal para estabilizar as nanosuspensões de TiO₂.

As principais vantagens na técnica de produção de SDR são em relação á distribuição do tamanho das partículas pois esta é uniforme; de baixo consumo energético e de fácil adaptação à escala industrial.

O fenómeno de degragegação das partículas ocorre de forma semelhante nas partículas produzidas e nas partículas comerciais AEROXIDE® TiO₂ P25.

A temperatura de calcinação é importante na fase cristalina. A calcinação a 400°C leva a uma fase cristalina ideal (70% anatase e 30% rutilo) para aplicação de células fotovoltaicas, bem como para o tratamento fotoquímico das águas residuais. O tratamento das suspensões em auto-clave , têm como objectivo o aumento da estabilidade electrónica e o aumento das partículas de cerca de 300%.

Na produção de suspensões de TiO₂ verifica-se que a precipitação a temperaturas mais elevadas provoca uma estabilidade electrónica mais elevada e em concentrações de ácido mais elevadas origina partículas de menores dimensões.

A matéria orgânica das águas residuais provenientes da produção do azeite pode ser drasticamente reduzida com um processo fotoquímico utilizando dióxido de titânio e luz UV. Os pós de dióxido de titânio com melhor desempenho são os pós produzidos pelo método de sol-gel produzido num reactor de disco rotativo. A redução de matéria orgânica foi de 86%, o que prova que esta é um bom processo e possível solução para o tratamento de águas residuais provenientes da produção de azeite.

6. AVALIAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO

6.1. Objectivos Realizados

O objectivo deste trabalho é a optimização do método sol-gel, a fim de produzir nanopartículas de TiO₂ para utilização no tratamento de águas residuais e aplicação em células fotovoltaicas. A produção das nanopartículas de TiO₂, em pó obteve bons resultados, no tratamento de águas residuais.

No que diz respeito aplicação em células fotovoltaicas não se conseguiu concluir o estudo porque não foi possível efectuar o tratamento hidrotérmico devido avaria do auto-clave.

6.2. Limitações e Trabalho Futuro

No que diz respeito à aplicação em células fotovoltaicas, houve alguns problemas técnicos com o auto-clave, o que impossibilitou o tratamento hidrotérmico.

Para a conclusão do trabalho sugere-se:

A optimização da produção do colóide, visto que a eficiência obtida foi de 1,7%, mas a eficiência máxima nas mesmas condições foi de 8%. Para isso, deve-se reduzir o tamanho das partículas na precipitação, porque com o tratamento hidrotérmico não sofre um aumento tão significativo, visto que o tamanho ideal é de 10 a 50 nm. Deve-se otimizar a adesão da suspensão ao vidro condutor, variando as concentrações e os tipos de tensioactivos.

6.3. Apreciação Final

Tendo em conta as características do dióxido titânio, o seu custo e a facilidade de produção a sua aplicação no tratamento de águas residuais revela-se cada vez mais importante, os resultados obtidos foram bons e sendo uma solução barata e de fácil execução.

Na aplicação a células fotovoltaicas, a possibilidade da criação de uma fonte de energia renovável mais eficiente e mais económica, um concorrente às células de silício, merece uma especial atenção e aprofundar o estudo.

REFERÊNCIAS

- Agllon, J.A.; Figueras, A.; Garelik, S.; Spirkova L.; Durand, J.; Cot L. (1999) *J. Mater. Sci. Lett.* 18, pp. 1319.
- Akhtar, M.K.; Xiong, Y.; Pratsinis, S.E. (1991) "Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation", *J. AIChE* 37, pp. 1561-1570.
- Arvanitoyannis, S.I.; Kassaveti, A.; Stefanatos, S. (2007) "Olive Oil Waste Treatment: A Comparative and Critical Presentation of Methods, Advantages & Disadvantages", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47(3), pp. 187 – 229.
- Baffi, G.; Cafiero, L.M.; Chianese, A.; Jachnuck, R.J.J. (2002) "Process intensification: Precipitation of barium sulfate using a spinning disc reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41(21), pp. 5240-5246.
- Basca, R.R.; Kiwi, J. (1998) "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid", *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1), pp. 19-29.
- Canevali, C.; Morazzoni, F.; Scotti, R.; Renato Bellobono, I.; Giusti, M.; Sommariva, M.; D'Arienzo, M.; Testino, A.; Musinu, A.; Cannas, C. (2006) "Nanocrystalline TiO₂ with enhanced photoinduced charge separation as catalyst for the phenol degradation", *International Journal of Photoenergy* 2006, art. no. 90809
- Diebold, U.; (2002) "Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review" *Appl. Phys. A.* 76, pp. 1–7.
- Gernjak, W.; Maldonado, M.I.; Malato, S.; Caceres, J.; Krutzler, T.; Glaser, A.; Bauer, R. (2004) "Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-fenton", *Solar Energy* 77, pp. 567-572.
- Grätzel, M. (2004) "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, pp. 3–14

- Hintz, W.; Nikolov, T.; Yordanova, V.; Tomas, J. (2004) "Generation of titania nanopowders via sol-gel synthesis", CHISA, 16th International Congress of Chemical and Process Engineering.
- Ito, Seigo.; Kitamura, T.; Wada, Y. And Yanagida, S. (2003) "Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating", Elsevier, Solar Energy Materials & Solar Cells 76, pp.3-13
- Jang, H.D.; Joeng, J. (1995) "The Effect of Temperature on Particle Size in Gas-phase Production of TiO₂" Aerosol Sci. Technol. 23, pp. 553-560
- Jones, N.; Duarte, E.; Silva, M.J. (1998) "Use of two-phase olive oil bagasse as organic amendment – an environmental prevention strategy", Environmental Engineering series conference papers, pp. 241-249
- Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. (1998) "Applications of functionalised transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices", Elsevier Science.
- Kartini, I. (2004) "Synthesis and Characterisation of Mesostructured Titania for Photoelectrochemical Solar Cells" Nanomax University of Queensland.
- Li, G.; Li, L.; Boerio-Goates, J.; Woodfield, B.F. (2005) "High purity anatase TiO₂ nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry", Journal of the American Chemical Society 127 (24), pp. 8659-8666.
- Massari, S.; Russo, G. (1999) "Olive oil waste waters: problem concerning their reuse and discharge, with particular interest in the area of Lecce and Brindisi", Annali di Chimica 89, pp. 515-522.
- Pratsinis, S.E. (1998) "Flame Aerosol synthesis of Ceramic Powders", Prog. Energy Combust. Sci. 24, pp. 197-219
- Park, N.G.; Lagemaat, J.; Frank, A.J. (2000) "Comparison of Dye- Sensitized Rutile- and Anatase-Base TiO₂ Solar Cells" J.Phys. Chem. 104, pp. 8989-8994.

- Wooldridge, M.S. (1998) “Gás-phase Combustion synthesis of particles”, Prog. Energy Combust. Sci. 24, pp. 63–87.
- Sommeling, P.M.; Späth, M.; Roosmalen, J.A.; Meyer, T.B.; Meyer, A.F.; Kohle, O. (1998) “Dye-Sensitised Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells on Flexible Substrates. ECN Solar and Wind Energy”, ECN Solar and Wind Energy
- Skyabin, I.; Phani G.; Tulloch, G. (1997) “STA Titania Nanocrystalline Solar Cell Project” Sustainable Technologies Austrália (unpublished work).
- Stoller, M.; Chianese A. (2005) “Process intensification techniques for the production of undermicronic particles by precipitation”, Compositi e Nanotecnologie 1, pp. 45-49
- Xagas, A.P.;Androulaki, E.;Hiskia, A.; Falaras, P. (1999) “Preparation, fractal surface morphology and photocatalutic properties of TiO₂ films” Thin Solid Films, 357, pp. 173-178
- Zaban, A.; Ferrere, S.; Sprague, J.; Gregg, B.A. (1997) “pH-Dependent Redox Potencial Induced in a Sensitizing Dye by Adsorption on TiO₂” J. Phys. Chem. B. 101, pp. 55-57
- Zhanga, T.; Baob, Y.; Gawneb, D.T.; Liua, B; Karwattzkia, J. (2006) “Computer model to simulate the random behaviour of particles in a thermal-spray jet” Surface and Coatings Technology 201/6, pp. 3552-3563.
- Brookhaven Intruments corporation
<http://www.bic.com> , acedido em 2008
- Azom.com (May 2008) , “TiO₂” [Online],
<http://www.azom.com/details> , accessed on 2008

ANEXO A – Espectros de Difração Raios-X

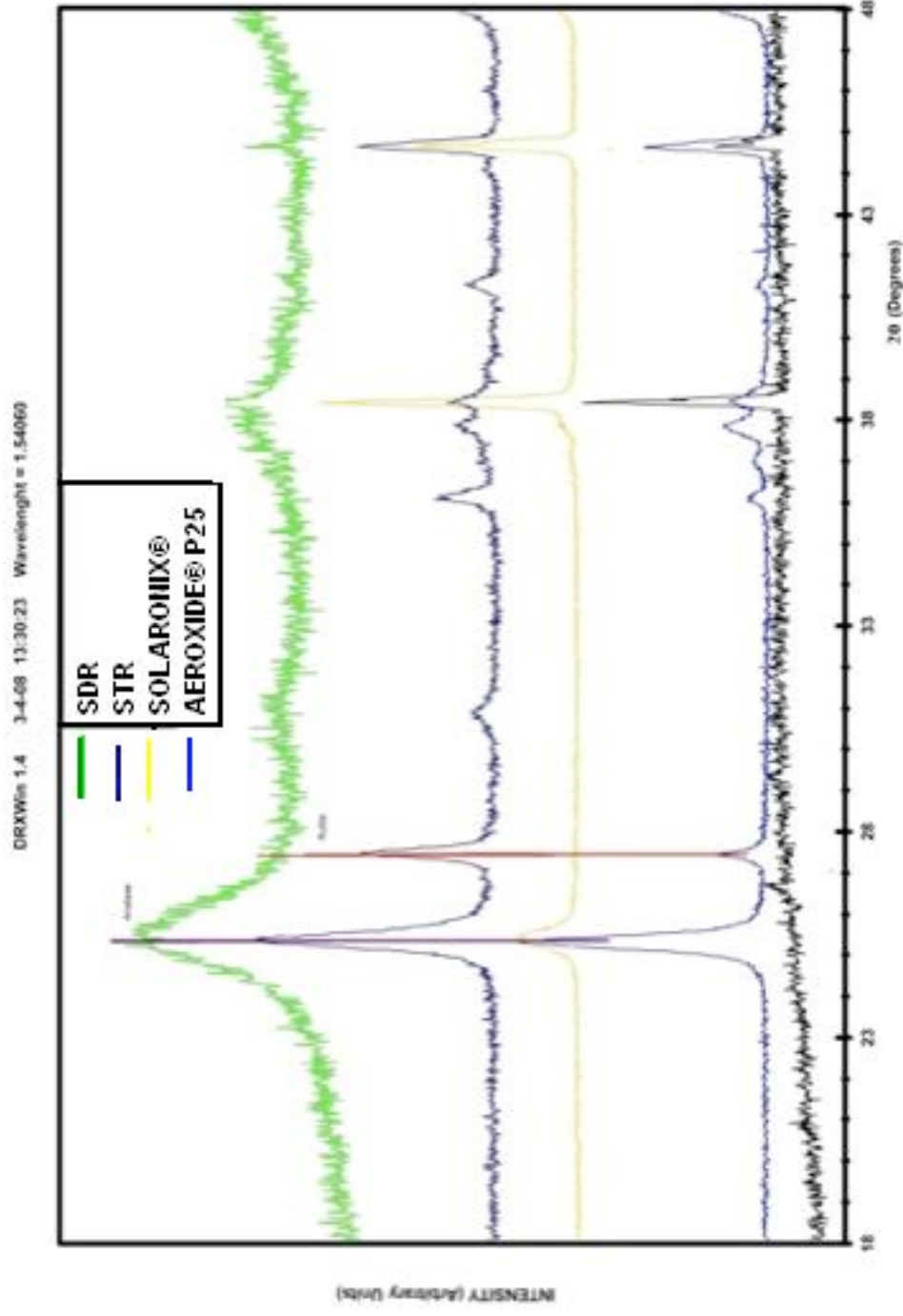


Figure A.1. Espectro de difração Raios-X dos diferentes pós

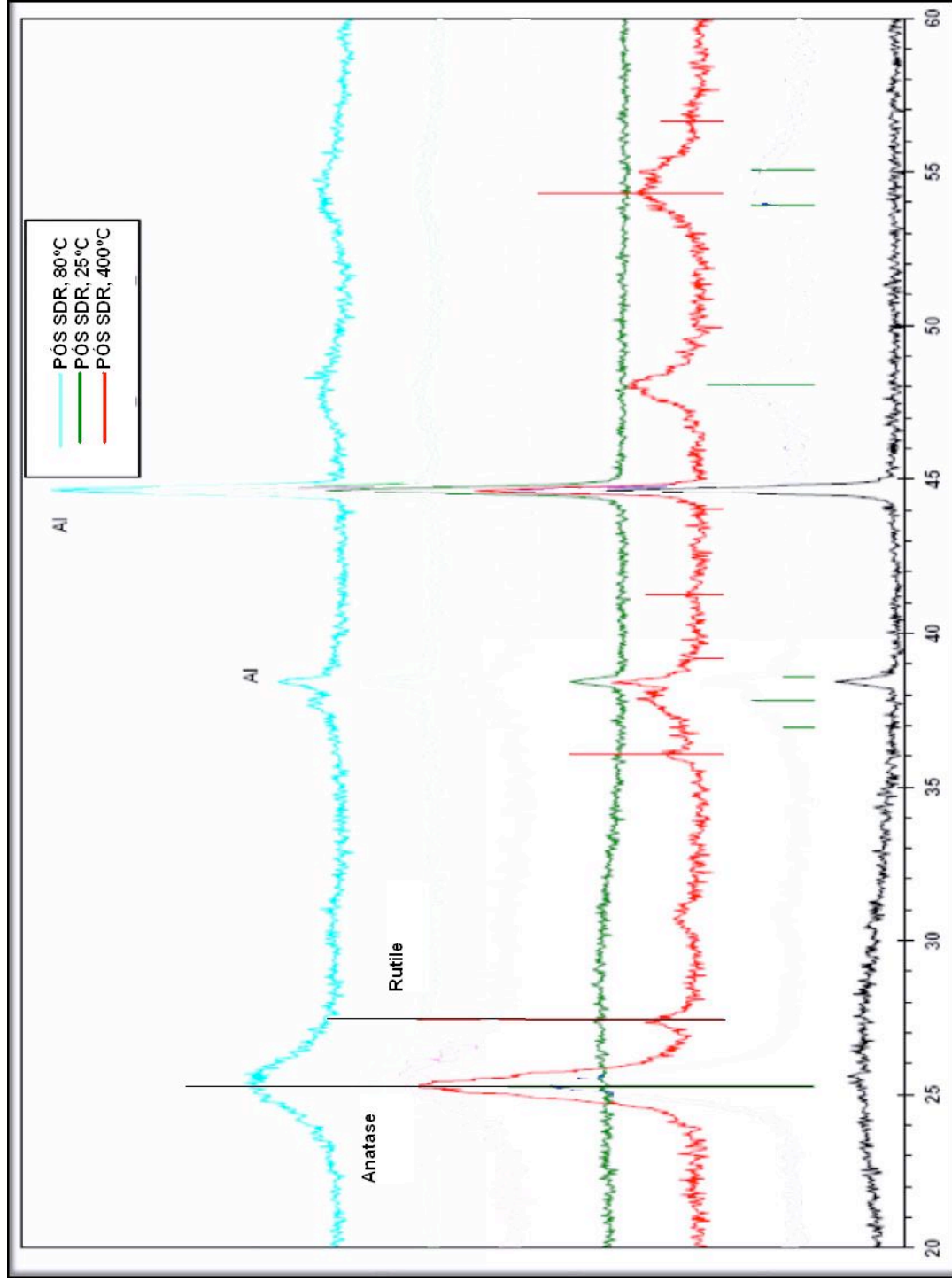


Figure A.2. Espectro de difração Raios-X dos pós a diferentes temperaturas

ANEXO B – Tabela de resultados

- HNO₃

- Diâmetro efectivo (nm)

Tabela D.1. Diâmetro efectivo obtido com HNO₃

Concentração (M)	Tempo (h)			
	0,0	0,5	2,0	24,0
0,1 M	326,0	232,1	210,6	181,7
0,2 M	>1µm	>1µm	700,0	57,7
0,5 M	>1µm	439,3	440,7	150,0

- Potencial ξ (mV)

Tabela D.2. Potencial ξ obtido com HNO₃

Concentração (M)	Tempo (h)			
	0,0	0,5	2,0	24,0
0,1 M	60,0	53,3	46,3	67,9
0,2 M	50,9	34,5	41,2	20,9
0,5 M	24,1	6,1	9,9	41,3

- HCL

- Diâmetro efectivo (nm)

Tabela D.3. Diâmetro efectivo obtido com HCl

Concentração (M)	Tempo (h)			
	0,0	0,5	2,0	24,0
0,1 M	>1µm	>1µm	>1µm	578,9
0,2 M	>1µm	>1µm	935,6	79,8
0,2 M	>1µm	>1µm	900,0	57,5

- Potencial ξ (mV)

Tabela D.4. Potencial ξ obtido com HCl

Concentração (M)	Tempo (h)			
	0,0	0,5	2,0	24,0
0,1 M	35,9	27,8	27,1	26,5
0,2 M	24,7	26,4	28,4	33,7
0,2 M	30,8	28,6	30,7	38,1

- CH₃COOH

- Diâmetro efectivo (nm)

Tabela D.5. Diâmetro efectivo obtido com CH₃COOH

Concentração (M)	Tempo (h)			
	0.0	0.5	2.0	24.0
0,1 M	>1µm	>1µm	>1µm	833.8
0,2 M	>1µm	660.0	>1µm	716.8
0,5 M	>1µm	735.9	858.0	651.2

- Potencial ζ (mV)

Tabela D.6. Potencial ζ obtido com CH₃COOH

Concentração (M)	Tempo (h)			
	0.0	0.5	2.0	24.0
0,1 M	8.1	7.2	12.8	25.7
0,2 M	22.0	30.6	38.6	31.6
0,5 M	19.9	28.9	37.3	26.2

Tabela D.7. Diâmetro efectivo e Potencial ζ obtido com AEROXIDE® TiO₂ P25

Tempo (h)	0.0	0.5	3.5	24.0
Diam. Efe. (nm)	380.6	199.0	237.55	174.15
Potencial ζ (mV)	23.73	26.46	28.53	21.83

- Produção do coloide TiO₂

- pH=0.3 and 50°C

Tabela D.8. Diâmetro efectivo e potencial ζ com pH=0.3 e 50°C

%(w/w)	Eff. Diam (nm)	Potential ζ (mV)
6	47.5	57.78
10	38.5	26.75
12	32.7	43.55
17	35.1	61.64

➤ pH=0.3 and 80°C

Tabela D.9. Diâmetro efectivo e potencial ζ obtido com pH=0,3 and 80°C

%(w/w)	Diam Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
6	22.4	33.18
10	25.7	30.54
12	27.5	43.31
17	28.7	58.54

➤ pH=0.5 and 50°C

Tabela D.10. Diâmetro efectivo e potencial ζ obtido com pH=0,5 and 50°C

%(w/w)	Diam Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
6	34.0	44.43
10	35.8	46.91
12	39.5	37.20
17	29.5	67.51

➤ pH=0.5 and 80°C

Tabela D.11. Diâmetro efectivo e potencial ζ obtido com pH=0,3 and 80°C

%(w/w)	Diam. Efe. (nm)	Potencial ζ (mV)
6	39.7	
10	38.7	
12	37.4	34.95
17	38.0	41.26