



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0518835-0 B1

(22) Data do Depósito: 05/12/2005

(45) Data de Concessão: 24/05/2016

(RPI 2368)



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES ESTÁVEIS NANOPARTICULADAS DE TIO₂ NA FORMA CRISTALINA DE ANATÁSIO, DISPERSÕES ESTÁVEIS NANOPARTICULADAS DE TIO₂ NA FORMA CRISTALINA DE ANATÁSIO E USOS DAS REFERIDAS DISPERSÕES.

(51) Int.Cl.: C01G 23/053; B01J 35/00; B01D 53/86; C03C 17/25

(30) Prioridade Unionista: 06/12/2004 IT FI2004A000252

(73) Titular(es): COLOROBIA ITALIA S.P.A.

(72) Inventor(es): BALDI, GIOVANNI, BARZANTI, ANDREA, MARCO BITOSSI

**"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES ESTÁVEIS
NANOPARTICULADAS DE TiO₂ NA FORMA CRISTALINA DE ANATÁSIO,
DISPERSÕES ESTÁVEIS NANOPARTICULADAS DE TiO₂ NA FORMA
CRISTALINA DE ANATÁSIO E USOS DAS REFERIDAS DISPERSÕES"**

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção concerne o campo de processos para preparação de compostos na forma de partículas nanométricas, em particular, a um processo para preparação de dispersões de TiO₂ na forma de nanopartículas.

Estado da Técnica

[0002] O dióxido de titânio é usado como um pigmento branco de satisfatória cobertura em pó, em particular, na pintura e produção de papel e borracha sintética. As aplicações mais recentes de dióxido de titânio são aquelas que exploram sua atividade fotocatalítica, isto é, a sua capacidade de gerar através da ação de luz ultravioleta, espécies radicais capazes de catalisar a decomposição oxidante de substâncias nocivas ou tóxicas, tais como, benzeno, dioxano e outros poluentes orgânicos e também de substâncias desagradáveis e infecciosas, como os fungos e bactérias. Essas aplicações se estendem a partir da luta contra os poluentes no campo ambiental, ao campo da limpeza e esterilização.

[0003] Para as ditas aplicações, o óxido de titânio é usado como um revestimento sobre superfícies a serem tratadas, de modo a maximizar o efeito

fotocatalítico. A forma cristalina do dióxido de titânio, notadamente a forma cristalina conhecida como anatásio, é preferida para esse tipo de aplicação, pelo fato de que além de ser quimicamente estável e facilmente disponível, também apresenta uma maior atividade fotocatalítica que as outras duas formas cristalinas, rutilo e bruquita. Por outro lado, a sobreposição do espectro de absorção de dióxido de titânio com o espectro solar não é muito grande, mesmo na forma anatásio, indicando uma baixa eficiência fotocatalítica. Portanto, diversas tentativas têm sido feitas para modificar o TiO_2 , por exemplo, mediante dopagem do mesmo com outros metais ou preparação do composto em questão na forma de nanopartículas; dessa maneira, a área superficial e, portanto, a eficiência fotocatalítica, são amplamente aumentadas.

[0004] Diversos processos para preparação da forma anatásio de TiO_2 são conhecidos, mesmo na forma nanoparticulada, mas, apesar do presente depositante estar consciente, todos esses processos levaram à obtenção do TiO_2 na forma de pó.

[0005] Um processo para preparação de uma suspensão de nanopartículas em um álcool de alto ponto de ebulição, é o processo "poliol", descrito, por exemplo, por C. Feldmann, "*Polyol mediated synthesis of nanoscale functional materials*", que permite a obtenção de suspensões bastante estáveis por um longo período de tempo, mas, ao contrário do processo ora reivindicado, utiliza ácido

mineral como inibidor de policondensação (nesse contexto, ver também o documento de patente WO 99/62822).

[0006] Para ser utilizável na preparação de revestimentos fotocatalíticos, esse material em pó deve ser disperso em um adequado solvente e, possivelmente formulado com aditivos, para melhorar a adesão do revestimento. No entanto, isso provoca a coagulação das partículas de dióxido de titânio, tornando impossível manter a atividade e a eficiência fotocatalítico do material particulado. Além disso, no decorrer do tempo, as partículas de TiO_2 nessas dispersões tendem a afundar nos recipientes em que se encontram armazenadas, proporcionando o surgimento de problemas de estabilidade durante o armazenamento.

[0007] Portanto, é sentida a necessidade de se proporcionar um processo que possibilite dispersões estáveis nanoparticuladas de dióxido de titânio, a ser preparada na forma anatásio.

Resumo da Invenção

[0008] O presente Depositante desenvolveu agora um processo pelo qual TiO_2 nanoparticulado, é obtido na forma anatásio e já disperso em adequados solventes, sendo imediatamente utilizável na preparação de revestimentos fotocatalíticos. As dispersões obtidas através do processo da invenção, não levaram ao fenômeno de coagulação de partículas, mesmo após prolongado armazenamento, permitindo aos revestimentos a serem preparados manter a atividade fotocatalítico do material

particulado, em virtude da homogeneidade da dispersão.

[0009] Portanto, a presente invenção proporciona um processo para preparação de dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO_2 na forma cristalina de anatásio, em uma mistura de água e um adequado solvente complexante, compreendendo as seguintes etapas:

- i) reagir um alcóxido de titânio com um adequado solvente complexante;
- ii) destilar a solução derivada da etapa (i);
- iii) adicionar água à solução derivada da etapa (ii), juntamente com o dito solvente complexante e um ou mais inibidores de policondensação, depois, aquecer a mistura reacional sob refluxo, de modo a obter a desejada dispersão nanoparticulada.

[00010] Outro processo para obtenção de suspensões de nanopartículas de dióxido de titânio, TiO_2 , é a hidrólise aquosa de alcóxidos de titânio, tais como, metóxido, etóxido, propóxido normal, isopropóxido, butóxido normal e isobutóxido de titânio. O isopropóxido de titânio é preferido, pelas mesmas razões descritas anteriormente.

[00011] O isopropóxido de titânio é adicionado a uma solução de água quente contendo ácido mineral (tal como, ácido clorídrico ou ácido nítrico) e um tensoativo não-iônico (tal como, Triton X-100). O processo de hidrólise é mantido sob refluxo durante 24 horas.

[00012] A invenção também proporciona dispersões nanoparticuladas de TiO_2 na forma anatásio, em

uma mistura de água e um adequado solvente complexante, que pode ser obtido mediante o supracitado processo, e seu uso na preparação de revestimentos superficiais fotocatalíticos para ação antibacteriana, descontaminação fotocatalítico de gás e líquidos e para a preparação de formulações cosméticas que protegem a pele da luz solar.

[00013] As características e vantagens da invenção serão ilustradas em maiores detalhes na descrição seguinte.

Breve Descrição das Figuras

[00014] A figura 1 mostra o difratograma obtido a partir da análise de XRD, do produto obtido no Exemplo 1, após secagem à temperatura de 200°C, durante 12 horas.

[00015] A figura 2 mostra uma foto TEM de nanopartículas de TiO₂ (90.000 x).

[00016] A figura 3 mostra o difratograma obtido a partir da análise de XRD, do produto obtido no Exemplo 8.

Descrição Detalhada da Invenção

[00017] Mediante o processo da invenção, a formação de TiO₂ na forma anatásio, ocorre diretamente na mistura de água/solvente complexante usada na etapa (i), obtendo-se ao final do processo, uma dispersão de partículas de TiO₂ entre 3 e 20 nm de tamanho. A medição do tamanho de partícula foi submetida a diferentes técnicas, bem conhecidas para um especialista na técnica, tais como, XRD (difração por raios X), FEG-SEM (Canhão de Emissão de Campo - Microscopia por Varredura de Elétron), TEM

(Microscopia por Transmissão de Elétrons) e DLS (Difusão por Luz Dinâmica). Essas dispersões, ao contrário daquelas preparadas mediante dispersão de pós nanométricos em misturas de solventes, não exibem qualquer formação de aglomerado nem fenômenos de coagulação e precipitação, mesmo após um prolongado armazenamento da dispersão.

[00018] As vantagens das dispersões desse tipo são evidentes e correlacionadas à uniformidade e eficiência fotocatalítica dos revestimentos que podem ser preparados com elas. O índice de polidispersão das dispersões que podem ser obtidas com o processo da invenção, medido pela técnica DLS (Difusão por Luz Dinâmica), é inferior a 0,3, conseqüentemente, diferenciando as dispersões da invenção daquelas que podem ser obtidas pelo método tradicional de preparação de pós nanoparticulados e, depois, dispersando estes em um solvente. Uma imagem típica de TEM (Microscopia por Transmissão de Elétrons) da dispersão de nanopartículas da presente invenção é mostrada na figura 2.

[00019] O alcóxido de titânio usado como produto de partida no presente processo pode ser escolhido, por exemplo, do grupo que consiste de metóxido, etóxido, propóxido normal, isopropóxido, butóxido normal e isobutóxido de titânio.

[00020] Dentre esses produtos, o isopropóxido de titânio é o composto de partida preferido no presente processo por diversas razões. Entre os compostos de titânio que podem ser usados, ele é o mais barato e o único que

possui a melhor reatividade sob as condições do presente processo; além disso, seu uso leva à produção do álcool isopropílico como subproduto da etapa (ii), um produto facilmente recuperável do processo da invenção e valioso por seu amplo uso na indústria de detergentes.

[00021] Os solventes complexantes tipicamente usados no presente processo incluem etilenoglicol, dietilenoglicol e polietilenoglicóis tendo pesos moleculares, por exemplo, entre 200 e 600. Polietilenoglicóis de maior cadeia, de peso molecular de até 10.000, podem também ser usados. Nesse caso, ao final do processo e após o resfriamento, ao invés de uma dispersão de TiO_2 em um líquido, as nanopartículas de TiO_2 são obtidas dispersas em uma matriz sólida. O produto final preserva as dimensões nanométricas do TiO_2 e o baixo índice de polidispersão observado para as dispersões líquidas. O solvente complexante preferido é dietilenoglicol.

[00022] Excelentes resultados foram obtidos mediante condução da etapa reacional (i) usando isopropóxido de titânio e dietilenoglicol numa proporção molar de 1:3.

[00023] Dentro do escopo da presente invenção, o termo "inibidor de policondensação" significa, tipicamente, uma mistura que compreende pelo menos um ácido mineral e um ácido orgânico, onde o ácido mineral pode ser escolhido, por exemplo, do grupo que consiste de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido

perclórico, ácido bromídrico e ácido iodídrico, e o ácido orgânico é preferivelmente ácido acético.

[00024] De acordo com uma modalidade particularmente preferida do presente processo, o inibidor de policondensação é uma mistura de ácido clorídrico e ácido acético. A quantidade de inibidor de policondensação adicionada é tal que a quantidade do ácido mineral se situa entre 0,1 e 10% em volume, em relação ao volume total da mistura reacional, enquanto a quantidade de ácido orgânico se situa entre 1 e 20% em volume, em relação ao volume total da mistura reacional.

[00025] A mistura de água/solvente complexante usada em conformidade com a invenção, também possibilita que a dispersão seja usada diretamente na preparação de revestimentos fotocatalíticos, particularmente, para qualquer tipo de aplicação, mesmo para aplicações nos campos de cosméticos ou têxteis, para produtos de revestimento destinados ao contato com a pele.

[00026] Quando são usadas para preparações de revestimentos, as presentes dispersões podem possivelmente ser formuladas com aditivos e diluentes comumente usados no campo de revestimentos de superfícies, tais como, agentes de melhoria de adesão ou solventes, como água ou etanol, para obtenção da desejada diluição.

[00027] Quando são usadas, ao invés disso, para descontaminação de produtos líquidos ou gasosos, as presentes dispersões são respectivamente adsorvidas em um

suporte de sílica gel, ou em outro adequado suporte inorgânico, com satisfatórias características de adesão, tais como, vidro, cerâmica, cerâmica porosa, fibras, têxteis, etc., sendo depois imersas no líquido ou colocadas como tal ou diluídas em recipientes, através dos quais o gás a ser purificado é borbulhado.

[00028] Os suportes sobre os quais um revestimento de superfície preparado com as presentes dispersões pode ser aplicado são bastante variados, desde tecidos de fibras, tanto em rolo como em composição, a produtos cerâmicos, vidro, metal ou suportes de espelho e similares.

[00029] A atividade fotocatalítica do revestimento de superfície em conformidade com a presente invenção é exibida após exposição do revestimento em si à luz, em um adequado comprimento de onda, tipicamente, inferior a 388 nm, para produzir uma superfície com propriedades antibacteriana, bacteriostática e super-hidrofílica, após a exposição à luz ultravioleta (UV). Os suportes revestidos com TiO_2 demonstram uma completa ausência de repelência à água, conhecido como super-hidrofílicidade, tornando, dessa forma, as superfícies tratadas com TiO_2 auto-limpas.

[00030] Além disso, dado ao tamanho de partícula de TiO_2 ser bastante diminuto, as presentes dispersões são quase que transparentes, deixando, assim, sem modificação a aparência da superfície na qual as

dispersões são aplicadas. Tal transparência também torna as mesmas adequadas para uso no campo dos cosméticos, para preparação de filtros solares com alta proteção de luz UV.

[00031] Uma adicional vantagem das presentes dispersões é o seu comportamento sob altas temperaturas. Nesse contexto, a aplicação do revestimento superficial sobre suportes cerâmicos requer alta temperatura de tratamento do suporte sobre o qual a dispersão tem de ser aplicada, onde as presentes dispersões mantêm inalteradas a aparência, a forma cristalina de anatásio e a natureza das nanopartículas do revestimento, anteriormente ao aquecimento.

[00032] Em conformidade com uma particular modalidade do presente processo, a dopagem do Ti pode ser obtida com um metal escolhido do grupo de metal de transição e, em particular, Ag, Cu ou Ce, mediante adição de um de seus sais à etapa (i) ou, alternativamente, à etapa (iii) do presente processo. Dessa maneira, o processo irá resultar na formação de uma dispersão de TiO_2 dopada com Ag, Cu ou Ce, capaz de exibir sua atividade catalítica mesmo sem irradiação de luz UV.

[00033] Alguns Exemplos ilustrativos e não-limitativos da invenção são apresentados a seguir.

Exemplo 1

Preparação de uma Dispersão de TiO_2 Nanoparticulada, na forma Anatásio, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, partindo de Isopropóxido de Titânio

[00034] 5,53 litros de dietilenoglicol são alimentados em um frasco de 20 litros, ao qual são adicionados 5,54 litros de isopropóxido de titânio. A mistura reacional é mantida sob agitação durante 5 minutos, depois, aquecida à temperatura de 120°C, destilando o álcool isopropílico formado, até resultar em um pequeno volume. Em seguida, são adicionados 11,1 litros de dietilenoglicol, 125 mL de ácido clorídrico 32-33% peso/peso, 2,07 litros de ácido acético glacial e 125 mL de água desionizada. A temperatura é trazida para 180°C e a mistura é mantida sob refluxo durante 2 horas.

[00035] O produto assim obtido foi caracterizado como segue.

[00036] Inicialmente, a concentração de TiO₂ no produto final foi medida usando a técnica de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP), em conformidade com a metodologia padrão. A partir dessa análise, a quantidade de TiO₂ na dispersão foi encontrada como sendo igual a 5,7% em peso, em relação ao peso total da dispersão.

[00037] Uma amostra da dispersão obtida conforme acima descrito, foi seca ao forno à temperatura de 200°C durante 12 horas, até o solvente ser completamente evaporado. O pó assim obtido, foi depois analisado mediante a técnica de XRD, usando um difratômetro Philips X'Pert PRO, a fim de entender sua estrutura cristalina; conforme pode ser visto na figura 1, a posição e intensidade do pico

mostrado pelo difratograma são típicos da forma cristalina anatásio.

[00038] A partir do difratograma da figura 1, em particular, da largura do pico principal, as dimensões médias das partículas de TiO_2 foram calculadas mediante aplicação da fórmula de Sherrer, para encontrar um valor de diâmetro médio igual a 4,5 nm.

[00039] Esse valor foi também confirmado a partir da observação microscópica por transmissão de elétrons, em uma amostra da dispersão obtida conforme acima descrito, após ser diluída na proporção de 1:100, com etanol.

Exemplo 2

Preparação de uma Dispersão de TiO_2 Nanoparticulada, na forma Anatásio, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, partindo de Etóxido de Titânio

[00040] 5,53 litros de dietilenoglicol foram introduzidos em um frasco de 20 litros, ao qual foram adicionados 3,76 litros de etóxido de titânio. A mistura reacional é mantida sob agitação durante 5 minutos, depois, aquecida à temperatura de 130°C , destilando o etanol formado. Em seguida, são adicionados 11,1 litros de dietilenoglicol, 125 mL de ácido clorídrico 32-33% peso/peso, 2,07 litros de ácido acético glacial e 125 mL de água desionizada. A temperatura é trazida para 180°C e a mistura é mantida sob refluxo durante 2 horas.

[00041] O produto foi caracterizado da mesma

maneira que no Exemplo 1, obtendo-se a mesma fase cristalina e partículas de dimensões similares. Além disso, o produto obtido foi usado para a realização dos mesmos testes descritos nos Exemplos 2, 3 e 4, com resultados similares aos obtidos para o produto preparado no Exemplo 1.

Exemplo 3

Preparação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, na forma Anatásio, em Água, partindo de Isopropóxido de Titânio

[00042] 18,72 kg de uma solução aquosa obtida mediante mistura de água com 100 g de ácido clorídrico e 80 g de uma solução a 1% em peso/peso de Triton X-100 em água, são introduzidos em um frasco de 20 litros. A mistura reacional é aquecida à temperatura de 50°C. Em seguida, 1,28 kg de isopropóxido de titânio são adicionados. A mistura reacional é mantida sob refluxo à temperatura de 50°C, durante 24 horas. O produto assim obtido foi caracterizado como segue.

[00043] Inicialmente, a concentração de TiO₂ no produto final foi medida usando a técnica de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP), em conformidade com a metodologia padrão. A partir dessa análise, a quantidade de TiO₂ na dispersão foi encontrada como sendo igual a 1,8% em peso, em relação ao peso total da dispersão.

[00044] Uma amostra da dispersão obtida

conforme acima descrito, foi seca ao forno à temperatura de 100°C durante 12 horas, até o solvente ser completamente evaporado. O pó assim obtido, foi depois analisado mediante a técnica de XRD, usando um difratômetro Philips X'Pert PRO, a fim de entender a sua estrutura cristalina.

Exemplo 4

Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, sobre um Tecido

[00045] 25 mL de água desionizada foram adicionados a 75 mL da dispersão preparada conforme descrito acima no Exemplo 1, sendo a dispersão depois diluída e colocada em uma cuba. Uma tira de tecido de algodão, de 20 cm x 60 cm, foi imersa na cuba por 10 segundos, depois, removida e passada entre dois rolos de material de silicone, para remover o excesso de solvente. O tecido foi depois seco em um forno, lavado em máquina de lavar, seco novamente e o fator de proteção de raio UV (UPF) oferecido pelo tecido revestido foi medido por meio de métodos espectrofotométricos padrões usados para esse tipo de medição, sendo encontrado um valor de UPF de 35,40.

Exemplo 5

Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, sobre Lã

[00046] 25 mL de água desionizada foram adicionados a 75 mL da dispersão preparada conforme descrito acima no Exemplo 1, sendo a dispersão depois diluída e colocada em uma cuba. Uma tira de tecido de lã,

de 20 cm x 60 cm, foi imersa na cuba por 10 segundos, depois, removida e passada entre dois rolos de material de silicone, para remover o excesso de solvente. O tecido foi depois seco em um forno, lavado em máquina de lavar e seco novamente. Sobre esse tecido de lã, foram testadas propriedades antibacterianas, em atendimento ao regulamento AATCC TM 100:99. Na Tabela seguinte, são apresentados os resultados do teste.

Amostra	Porcentagem de Cepa Microbiana Colocada		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Aspergillus niger</i>
Lã Pura	0	0	77,60
Lã tratada com TiO ₂	> 99,94	99,60	99,47

Exemplo 6

Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, sobre um Fio de Algodão

[00047] 25 mL de água desionizada foram adicionados a 75 mL da dispersão preparada conforme descrito acima no Exemplo 1, sendo a dispersão depois diluída e colocada em uma cuba. Um fio de algodão foi imerso na cuba, seco em um forno e enrolado em uma bobina. Com esse fio, foi obtido um tecido tricotado e, então, foi testado o fator de proteção de raio UV (UPF) oferecido pelo tecido revestido. As respectivas propriedades foram medidas mediante os métodos espectrofotométricos padrões e foi encontrado um valor de UPF de 30,20.

Exemplo 7Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol sobre Superfícies Cerâmicas - Estudo de Aderência e Resistência a Altas Temperaturas

[00048] A dispersão nanoparticulada preparada conforme descrito acima no Exemplo 1, foi usada para criar um revestimento fotocatalítico sobre um suporte de piso cerâmico não vitrificado, adicionando 5% em peso de uma frita de baixo ponto de fusão, para facilitar a aderência do dióxido de titânio ao suporte. A frita usada apresentou uma temperatura de hemisfério relativamente baixa, igual a 700°C e a seguinte composição química:

SiO₂: 48,32%;

Al₂O₃: 2,22%;

K₂O: 0,049%;

Na₂O: 0,06%;

Br₂O₃: 22,55%;

CaO: 6,95%;

MgO: 1,94%;

Li₂O: 13,9%;

ZnO: 4,05%.

[00049] A dispersão do Exemplo 1 foi aplicada ao suporte mediante revestimento por imersão, onde o dito suporte foi submetido a ciclos térmicos em temperaturas de 700°C e 600°C. Após o tratamento de queima, o suporte manteve sua aparência original e demonstrou uma satisfatória adesão entre o revestimento e o substrato.

[00050] O comportamento do presente revestimento sob altas temperaturas foi estudado mediante difratometria do pó sob alta temperatura (XRD-HT). Assim, foi observado que a transição da fase anatásio para a fase rutilo começa em uma temperatura de aproximadamente 800°C, chegando a se completar na temperatura de cerca de 900°C. Mediante aplicação da fórmula de Sherrer, as dimensões do nanocristal nas diversas temperaturas foi também calculada.

[00051] A tabela 1 abaixo fornece o ângulo 2θ , no qual a medição foi tomada, a largura do pico de meia altura, a qual quando inserida na fórmula de Sherrer, serve para calcular as dimensões cristalinas e a temperatura relativa às dimensões precedentes.

Tabela 1

Fase Cristalina	Ângulo 2θ	FHWD	Dimensões (nm)	T (°C)
Anatásio	25,04	1,3354	60,9	300
Anatásio	25,11	1,2553	64,8	400
Anatásio	25,10	1,1532	70,6	500
Anatásio	25,05	0,9405	86,5	600
Anatásio	25,05	0,4045	201,2	700
Anatásio	25,03	0,2614	311,3	800
Anatásio	25,02	0,1935	420,5	900
Rutilo	27,10	0,1401	583,3	900
Rutilo	27,08	0,137	596,4	1000

[00052] O mesmo método foi usado para avaliar o aumento no tamanho do cristalito, sob uma temperatura de queima de frita mantida constante, mas, em diferentes instantes, e, nesse caso, uma satisfatória aderência de

revestimento foi obtida por prolongados períodos de queima, o tamanho do cristalito aumentando no decorrer do tempo, mas, em um grau aceitável, de modo a não reduzir a eficácia fotocatalítica do revestimento.

[00053] Para verificar a aderência do revestimento ao substrato, toda a amostra foi submetida a ciclos de ultrassom, em etanol e em acetona em diferentes períodos de tempo (5 e 60 minutos) e à repetidas lavagens com panos de diferente propriedades de abrasão (esponja). Após cada ciclo de ultrassom, foi realizada uma análise de XRD para verificar qualquer redução na quantidade da forma anatásio presente no revestimento, encontrando, entretanto, que os tratamentos realizados não influenciaram na forma cristalina do TiO_2 , nem na aderência do revestimento ao suporte.

Exemplo 8

Aplicação de uma Dispersão de TiO_2 Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol sobre Superfícies Cerâmicas - Efeito Catalítico

[00054] Duas amostras do mesmo piso cerâmico vitrificado em branco foram "manchadas" com a mesma quantidade de solução contendo 10 ppm de azul de metileno. Somente uma das duas amostras foi previamente revestida com a dispersão da invenção, conforme descrito no Exemplo 4.

[00055] As duas amostras foram depois expostas à luz de uma lâmpada UV durante diversos períodos de tempo: 10, 30, 60, 90 e 120 minutos. Enquanto que na amostra não-

tratada nenhuma mudança na mancha de azul de metileno foi observada, um progressivo desaparecimento da mancha azul foi observado para a amostra coberta com as dispersões da invenção. O mesmo experimento foi repetido com uma indelével mancha marcadora, em que somente se observou o desaparecimento da mancha na amostra revestida após exposição à luz UV de 45 minutos

[00056] Os dois experimentos acima foram repetidos sob a luz solar, ao invés de submissão a uma lâmpada de luz UV e os mesmos resultados foram obtidos.

Exemplo 9

Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, sobre Superfícies de Vidro

[00057] A dispersão do Exemplo 1 foi aplicada mediante revestimento por imersão ou pulverização ao suporte, o qual foi submetido a ciclos térmicos de 30 minutos, à temperatura de 200°C e de 30 minutos à temperatura de 500°C. Após o tratamento de queima, o suporte manteve a sua aparência original e demonstrou uma satisfatória aderência entre o revestimento e o substrato.

[00058] A amostra foi "manchada" com uma solução contendo 10 ppm de azul de metileno. Em seguida, a amostra foi exposta à luz de uma lâmpada UV e um progressivo desaparecimento da mancha azul foi observado. Esse experimento foi repetido sob a luz solar, ao invés de ser feito com uma lâmpada de UV, e o mesmo resultado foi obtido.

Exemplo 10Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, sobre Superfícies de Vidro-Cerâmica

[00059] A dispersão do Exemplo 1 foi aplicada mediante revestimento por imersão ou pulverização ao suporte, o qual foi submetido a ciclos térmicos de 30 minutos, à temperatura de 200°C e de 30 minutos à temperatura de 700°C. Após o tratamento de queima, o suporte manteve a sua aparência original e demonstrou uma satisfatória aderência entre o revestimento e o substrato.

[00060] A amostra foi "manchada" com uma solução contendo 10 ppm de azul de metileno. Em seguida, a amostra foi exposta à luz de uma lâmpada UV e um progressivo desaparecimento da mancha azul foi observado. Esse experimento foi repetido sob a luz solar, ao invés de ser feito com uma lâmpada de UV, e o mesmo resultado foi obtido.

Exemplo 11Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em uma Mistura de Água/Dietilenoglicol, sobre Diversas Superfícies (Vidro, Vidro-Cerâmica, Vitrificado, Piso Cerâmico)

[00061] Na dispersão do Exemplo 1, foi adicionado de 0,01 a 10% de tensoativo, como, por exemplo, um tensoativo não-iônico (tal como, Triton X-100), para melhorar o espalhamento sobre a superfície. Essa solução foi aplicada mediante imersão por revestimento ou

pulverização ao suporte, o qual foi submetido a ciclos térmicos de 30 minutos, à temperatura de 200°C e de 30 minutos à temperatura de 500°C para o caso de superfície de vidro ou de 700°C para o caso de superfícies de vidro-cerâmica, vitrificados e pisos cerâmicos. Após o tratamento de queima, o suporte manteve a sua aparência original e demonstrou uma satisfatória aderência entre o revestimento e o substrato.

[00062] A amostra foi "manchada" com uma solução contendo 10 ppm de azul de metileno. Em seguida, a amostra foi exposta à luz de uma lâmpada UV e um progressivo desaparecimento da mancha azul foi observado. Esse experimento foi repetido sob a luz solar, ao invés de ser feito com uma lâmpada de UV, e o mesmo resultado foi obtido.

Exemplo 12

Aplicação de uma Dispersão de TiO₂ Nanoparticulada, em Água, sobre Cerâmica Compósita, obtida a partir de Material Inorgânico e Resina de Poliéster

[00063] 50 mL de água desionizada foram adicionados a 50 mL da dispersão preparada conforme descrito acima no Exemplo 1, e a dispersão assim diluída foi colocada em um canhão de pulverização. Essa amostra foi pulverizada sobre a superfície do material compósito e depois mantida à temperatura de 100°C por 1 hora.

[00064] A amostra foi "manchada" com uma solução contendo 10 ppm de azul de metileno. Em seguida, a

amostra foi exposta à luz de uma lâmpada UV e um progressivo desaparecimento da mancha azul foi observado. Esse experimento foi repetido sob a luz solar, ao invés de ser feito com uma lâmpada de UV, e o mesmo resultado foi obtido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO_2 na forma cristalina de anatásio em uma mistura de água e um adequado solvente complexante, **caracterizado** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- i) reagir um alcóxido de titânio com um adequado solvente complexante;
- ii) destilar a solução derivada da etapa (i);
- iii) adicionar água à solução derivada da etapa (ii), juntamente com o dito solvente complexante e um ou mais inibidores de policondensação, depois, aquecer a mistura reacional sob refluxo, de modo a obter a desejada dispersão nanoparticulada.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dito solvente complexante é um polietilenoglicol.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o dito solvente complexante é dietilenoglicol.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dito alcóxido de titânio é escolhido do grupo que consiste de metóxido, etóxido, propóxido normal, isopropóxido, butóxido normal e isobutóxido de titânio.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o dito alcóxido de titânio é

isopropóxido de titânio.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dito inibidor de policondensação é uma mistura compreendendo pelo menos um ácido mineral e um ácido orgânico.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 6, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade de inibidor de policondensação adicionada na etapa (iii) é tal que a quantidade do ácido mineral se situa entre 0,1 e 10% em volume, em relação ao volume total da mistura reacional, enquanto a quantidade de ácido orgânico se situa entre 1 e 20% em volume, em relação ao volume total da mistura reacional.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o dito ácido mineral é escolhido do grupo que consiste de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido bromídrico e ácido iodídrico, e o dito ácido orgânico sendo o ácido acético.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o dito inibidor de policondensação é uma mistura de ácido clorídrico e ácido acético.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dita proporção molar do dito alcóxido de titânio para o dito solvente complexante é de 1:3.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de também compreender a adição de um sal de metais do primeiro ou segundo grupo de transição à etapa (i) ou, alternativamente, à etapa (iii).

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que os ditos metais do primeiro ou segundo grupos de transição são escolhidos dentre Ag, Cu e Ce.

13. Dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO_2 na forma cristalina de anatásio em uma mistura de água e um adequado solvente complexante, **caracterizadas** pelo fato de que podem ser obtidas mediante o presente processo, conforme definido nas reivindicações 1-12.

14. Dispersões, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizadas** pelo fato de que o dito solvente complexante é um polietilenoglicol.

15. Dispersões, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizadas** pelo fato de que o dito solvente complexante é dietilenoglicol.

16. Uso de dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO_2 na forma cristalina de anatásio conforme definidas nas reivindicações 13, 14 e 15, **caracterizado** pelo fato de que o dito uso se destina à preparação de revestimentos fotocatalíticos sobre superfícies que necessitam do dito tratamento.

17. Uso, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que os ditos revestimentos

fotocatalíticos compreendem um tensoativo.

18. Uso, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de que o dito tensoativo é um tensoativo não-iônico.

19. Uso, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que o dito tensoativo não-iônico é Triton X-100.

20. Uso, de acordo com as reivindicações 16, 17, 18 e 19, **caracterizado** pelo fato de que as ditas superfícies são escolhidas dentre as superfícies de materiais têxteis, superfícies metálicas, superfícies de produtos cerâmicos e vitrificados.

21. Uso de dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO_2 na forma cristalina de anatásio conforme definidas nas reivindicações 13, 14 e 15, **caracterizado** pelo fato de que o dito uso se destina à descontaminação fotocatalítica de gás e líquidos.

22. Uso de dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO_2 na forma cristalina de anatásio conforme definidas nas reivindicações 13, 14 e 15, **caracterizado** pelo fato de que o dito uso se destina à preparação de formulações cosméticas, as quais apresentam alta proteção da pele contra a luz solar.

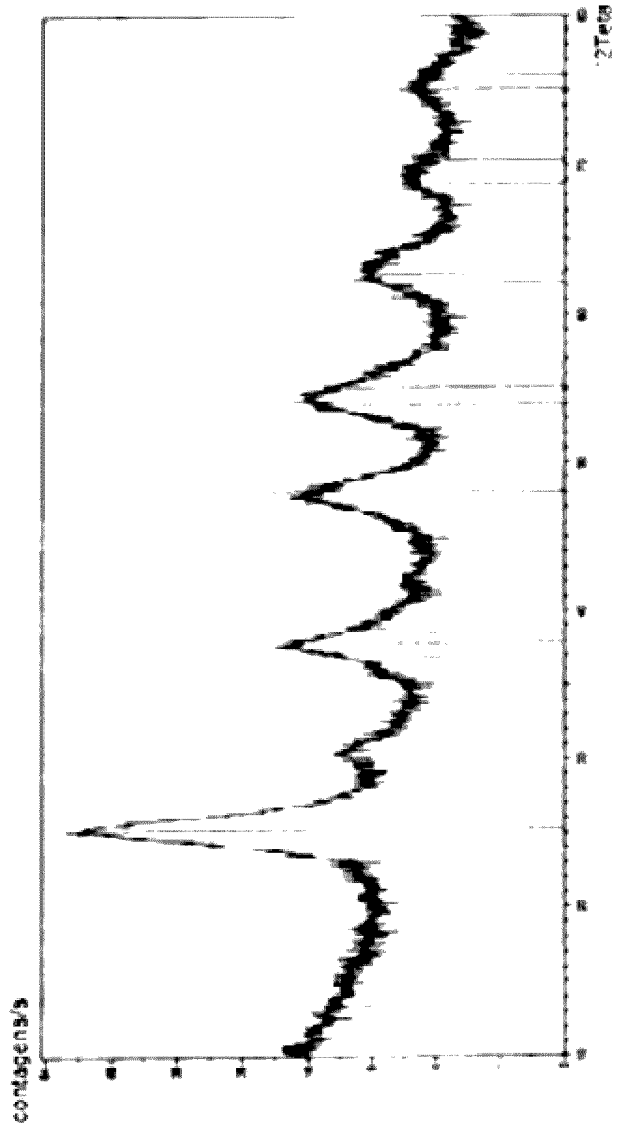


Figura 1

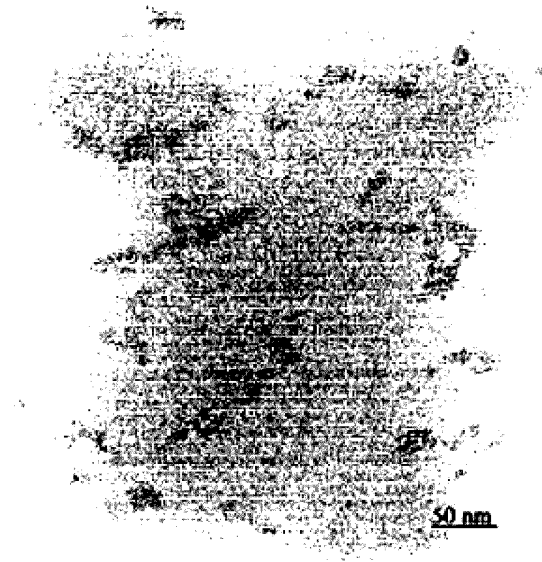
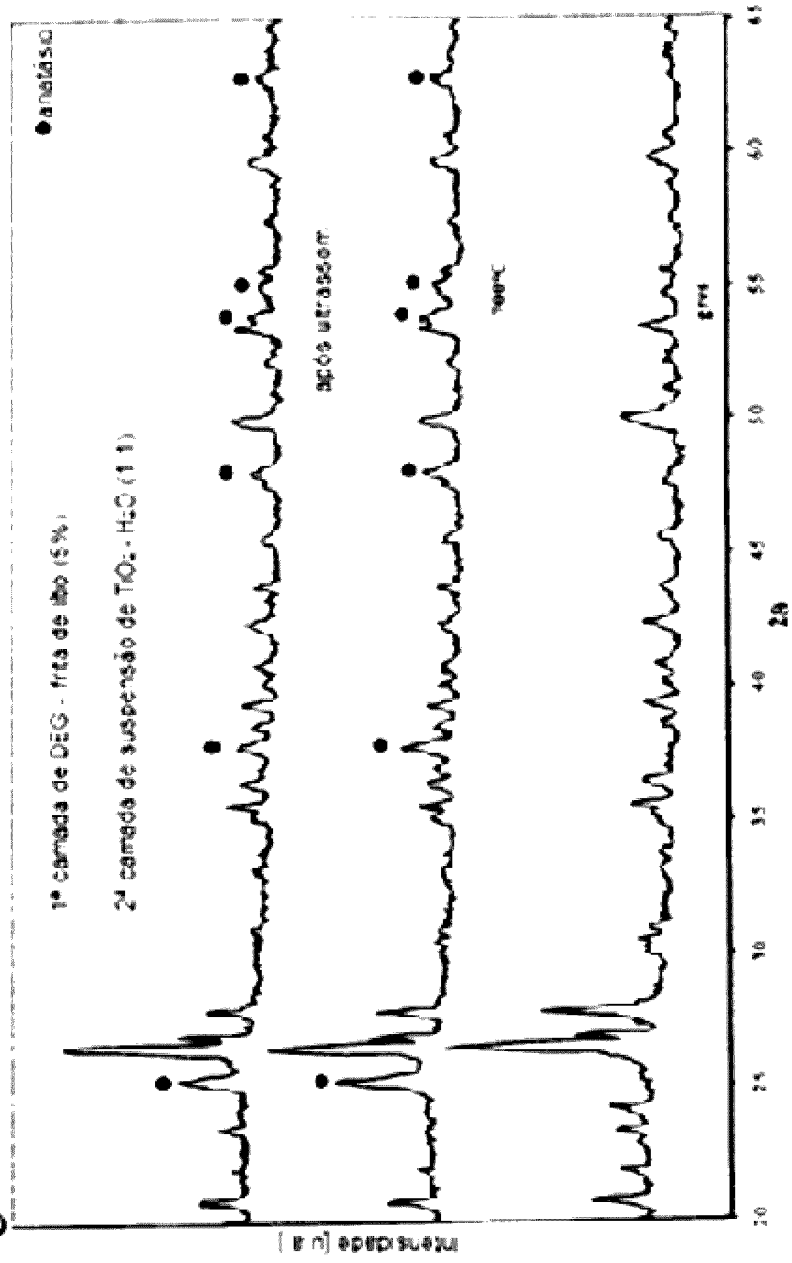


Figura 2

Fig.3



RESUMO

**“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES ESTÁVEIS
NANOPARTICULADAS DE TiO₂ NA FORMA CRISTALINA DE ANATÁSIO,
DISPERSÕES ESTÁVEIS NANOPARTICULADAS DE TiO₂ NA FORMA
CRISTALINA DE ANATÁSIO E USOS DAS REFERIDAS DISPERSÕES”**

A presente invenção proporciona um processo para preparação de dispersões estáveis nanoparticuladas de TiO₂ na forma cristalina de anatásio, em uma mistura de água e um adequado solvente complexante, compreendendo as seguintes etapas:

i) reagir um alcóxido de titânio com um adequado solvente complexante;

ii) destilar a solução derivada da etapa (i);

iii) adicionar água à solução derivada da etapa (ii), juntamente com o dito solvente complexante e um ou mais inibidores de policondensação, depois, aquecer a mistura reacional sob refluxo, de modo a obter a desejada dispersão nanoparticulada.