

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados em relação à influência da temperatura e do tempo espacial sobre as características dos pós-produzidos. Os pós de nitreto de titânio foram analisados pela técnica de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de Varredura (MEV).

6.1

Análise do pó sintetizado de TiN por Difração de Raios-X

Através dos difratogramas obtidos, foi possível avaliar o tamanho dos cristalitos presentes nos produtos.

As amostras analisadas foram geradas em diferentes temperaturas e as vazões de argônio e amônia mantidas constantes em *0,54 L/min* e *0,57 L/min*, respectivamente.

6.1.1

Análise do pó sintetizado de TiN - Sem Tratamento Térmico

Os primeiro difratograma a ser analisado é o dos pós-produzidos na temperatura de 800°C, caracterizados por apresentar raia de difração características de nitreto de titânio (TiN), do cloreto de amônio (NH₄Cl) e também do anatásio (TiO₂).

Na Figura 16 está representado o difratograma de raios-X dos pós, gerados a uma temperatura de 800°C.

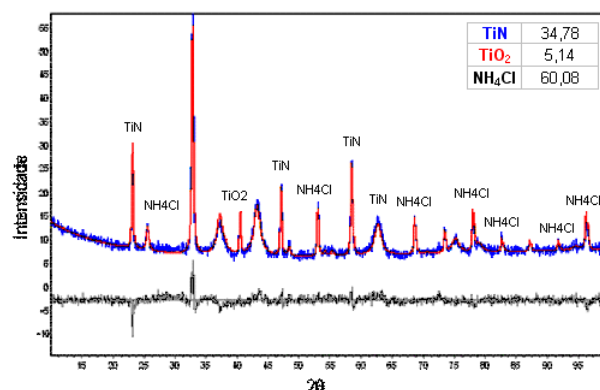


Figura 16 – Difratoograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 800°C.

Na Figura 16 está representado o difratograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a uma temperatura de 800°C. Observa-se que há a formação de TiN bem característico.

Juntamente com o TiN, há também a presença de TiO₂ (anatásio), devido à facilidade de conversão do TiN em TiO₂, decorrente da alta reatividade do TiN (que possui elevada superfície específica) com o oxigênio e a umidade do ar atmosférico.

Tal contaminação ocorreu durante o manuseio do pó, pois nenhum procedimento mais sofisticado (caixa de luvas) foi adotado de forma a evitar o contato do pó com o ar. Embora as amostras tenham sido mantidas em um dessecador, a sua exposição ao ar durante as análises foi inevitável.

Neste difratograma, pode-se observar uma grande formação do co-produto cloreto de amônio (NH₄Cl). A presença deste cloreto era esperada, pois ele é um co-produto da reação do tetracloreto de titânio e da amônia.

A Figura 17 mostra um segundo difratograma de raios-X da camada aderida à parede do tubo do reator a uma temperatura de 800°C. Novamente observa-se a presença de TiN, NH₄Cl e de TiO₂. Neste difratograma de raios-X é observado que para regiões mais frias do reator há a formação do co-produto cloreto de amônio (NH₄Cl).

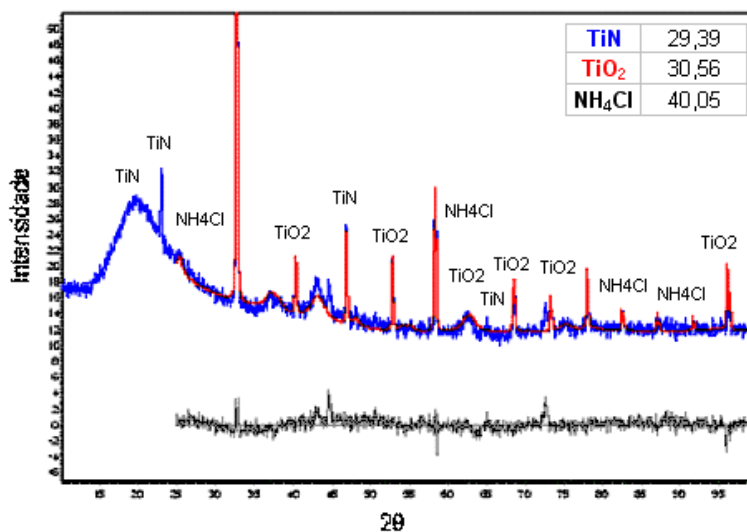


Figura 17 – Difratoograma de raios-X de pó depositado na parede do tubo a 800°C.

6.1.2

Análise do pó sintetizado de TiN – Com Tratamento Térmico

A Figura 18 mostra um difratograma de raios-X dos pós, gerados a 900°C, depositados no papel de filtro.

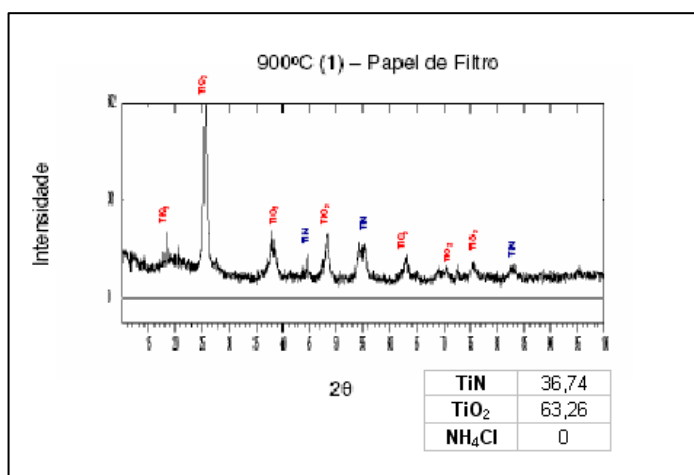


Figura 18 – Difratoograma de raios-X de pó depositado no papel de filtro a 900°C.

Novamente, observa-se no difratograma descrito acima a presença de TiN e TiO₂. Devido ao tratamento térmico que foi realizado a uma temperatura superior a 550K sob uma atmosfera inerte de argônio, não foi detectada a presença do co-produto cloreto de amônio (NH₄Cl), o que mostra que é um processo bastante simples para a sua eliminação.

6.2

Efeitos dos Parâmetros Reacionais sobre o Tamanho Médio de Partícula

Este estudo tem como objetivo a determinação das relações existentes entre as condições operacionais do reator e o tamanho médio dos cristalitos. A determinação dos tamanhos de cristalitos foi realizada através da aplicação do programa Powder Cell 2.4., utilizando os dados de difração de raios-X.

6.2.1

Efeito da Temperatura sobre o Tamanho Médio de Cristalito

O objetivo deste estudo foi analisar a influência do aumento da temperatura sobre o tamanho de cristalitos. Foi realizada uma série de experimentos em diferentes temperaturas, mantendo-se a concentração dos reagentes e o tempo espacial constantes.

A Tabela 9 apresenta os resultados do tamanho dos cristalitos calculados a partir dos difratogramas (DRX) para diferentes temperaturas (800, 850, 900, 925 e 950°C).

Tabela 9 – Resultados do estudo do efeito da variação da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito (nm).

Experimento	Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)
1	800	15,09
2	850	14,28
3	900	13,65
4	925	10,65
5	950	7,82

A Figura 19 mostra a relação entre o tamanho médio dos cristalitos e a temperatura reacional.

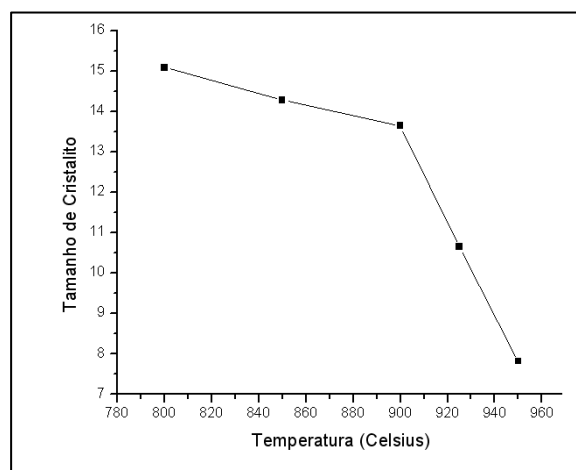


Figura 19 – Efeito da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito.

A diminuição do tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura pode ser explicada por: (1) o aumento da temperatura causa uma expansão na mistura gasosa dentro do reator levando a um aumento da velocidade e consequentemente a uma diminuição do tempo disponível para o crescimento das partículas e (2) com o aumento da temperatura ocorre um aumento da taxa de reação e do número de monômeros de TiN disponível, com um consequente aumento da taxa de nucleação e diminuição do diâmetro crítico do núcleo (equação de Gibbs-Kelvin), representado na equação abaixo:

$$d_{\text{crit}} = 4\sigma v / (k_B T \ln S) \quad (1)$$

onde: σ é a tensão superficial, v é o volume de uma molécula na fase condensada, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e S é o grau de supersaturação.

6.2.2

Efeito do Tempo Espacial sobre o Tamanho Médio de Cristalitos

O tempo espacial (τ) é o tempo necessário para processar um volume de reator de fluido baseado nas condições de alimentação.

O estudo do efeito da variação do tempo espacial sobre o tamanho de cristalito foi realizado a 1173K (900°C). Foi necessário variar de maneira

proporcional às vazões de entrada de todos os gases envolvidos no processo, de forma a manter constantes as concentrações do reagente.

O aumento da vazão total de alimentação resulta em diminuição do tempo espacial.

A Tabela 10 mostra as condições reacionais dos experimentos para o estudo do efeito da variação do tempo espacial sobre o tamanho médio de cristalitos.

Tabela 10 – Condições Reacionais para o Estudo da Variação do Tempo Espacial sobre o Tamanho de Cristalitos.

Condição Experimental	Vazão (ml/min)		Tempo Espacial (s)
	Argônio	NH ₃	
Teste a	360	381	12,1
Teste b	541	572	8,0
Teste c	720	762	6,0

A Tabela 11 apresenta os valores do tamanho dos cristalitos calculados a partir dos difratogramas DRX para os diferentes tempos espaciais.

Tabela 11 – Resultados do Estudo do efeito da Variação do Tempo Espacial sobre o tamanho de cristalitos.

Experimento	Tempo espacial (s)	Tamanho de cristalito (nm)
1	6,0	7,5
2	8,0	9,1
3	12,1	13,6

Na Figura 20 é apresentado a variação do tamanho médio de cristalitos em função do tempo espacial.

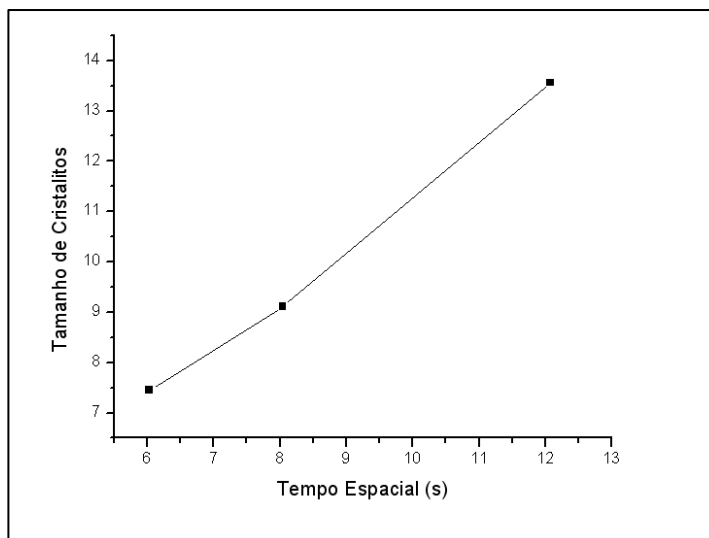


Figura 20 – Efeito do Tempo Espacial sobre o tamanho de cristalitos.

Observa-se, como esperado, um aumento do tamanho médio de cristalitos com o aumento do tempo espacial, fato que pode ser atribuído ao aumento da permanência dos núcleos estáveis de TiN no interior do reator, resultando em um maior crescimento dos cristalitos.

6.3

Caracterização do pó sintetizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A visualização dos diferentes tamanhos de partículas torna-se evidente ao se examinar as micrografias obtidas através de equipamentos específicos, como o microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos pós-produzidos em diferentes condições experimentais.

A caracterização física das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi conduzida com o objetivo de avaliar a morfologia das partículas. As análises qualitativas dos elementos foram feitas por *espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*.

Todas as análises foram efetuadas para partículas sintetizadas nas seguintes condições reacionais: vazão de Ar de arraste igual a 0,54 L/min., vazão de NH₃ igual à 0,57 L/min a uma temperatura reacional de 900°C (1173K).

A Figura 21 mostra a micrografia por MEV de aglomerados de partículas.

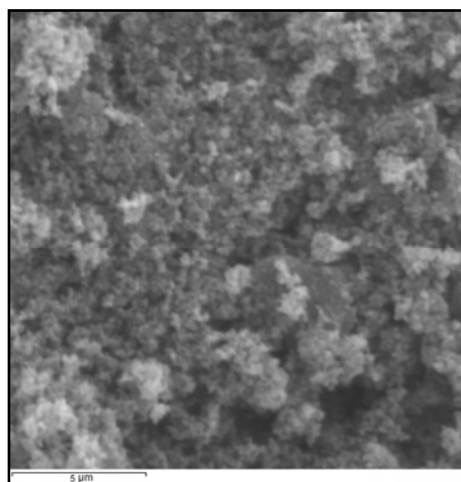


Figura 21 – Micrografia (MEV) de aglomerados de partículas.

Uma das grandes dificuldades para a análise das partículas no MEV foi à preparação das amostras, devido ao fato das partículas estarem muito aglomeradas. As fotos visualizadas por MEV apresentaram aglomerados de partículas, uma vez que o microscópio de varredura tem um limite de resolução (50nm) e atinge uma magnificação de 50000.

A Figura 22 mostra os *spectra* para a análise qualitativa por EDS e as Figuras 23 e 24 mostram as análises por EDS para os *spectra* 1 e 2, respectivamente.

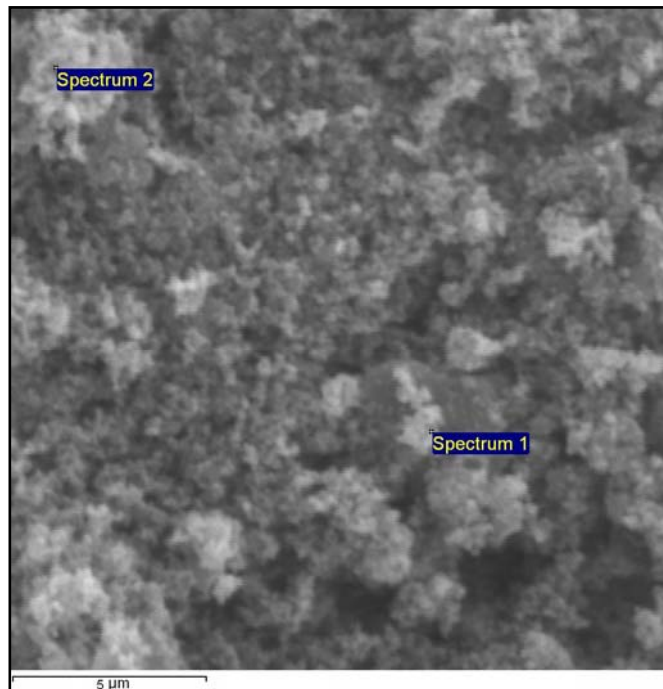


Figura 22 – Micrografia 01 de Ti–N–O para análise de EDS.

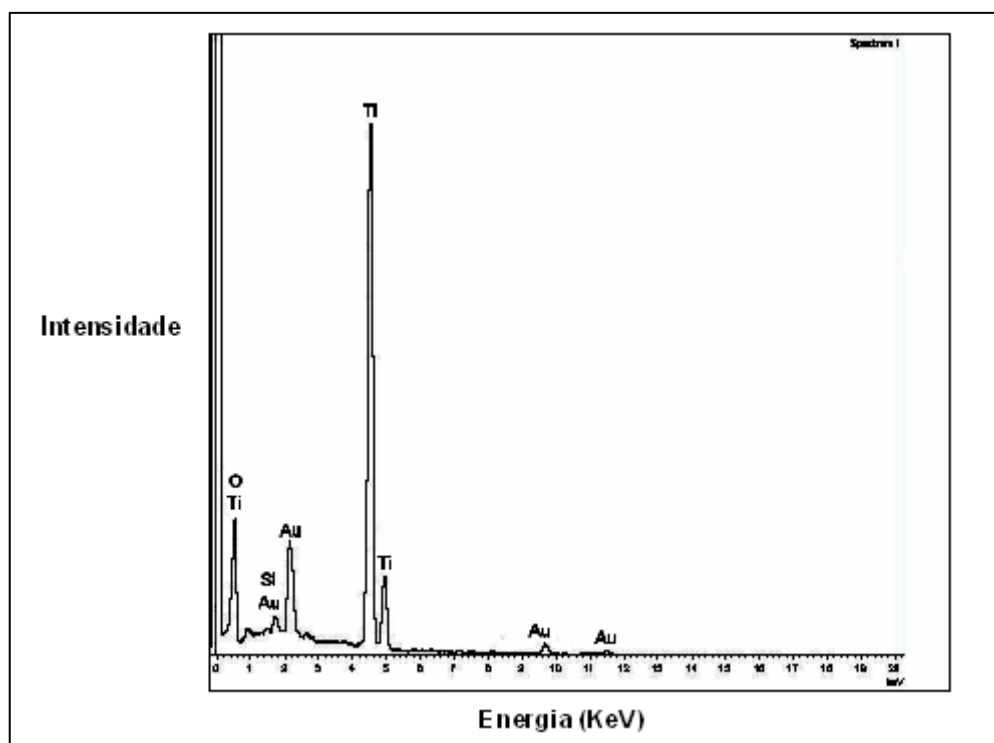


Figura 23 – Gráfico de EDS para a spectrum 01.

Observa-se que para este primeiro resultado de análise por EDS, houve a confirmação dos elementos titânio e oxigênio na composição química da partícula, o que se pode concluir uma alta percentagem de TiO_2 . Já a presença de silício se deve ao fato de uma possível raspagem no coletor de pó, para a retirada de nitreto de titânio.

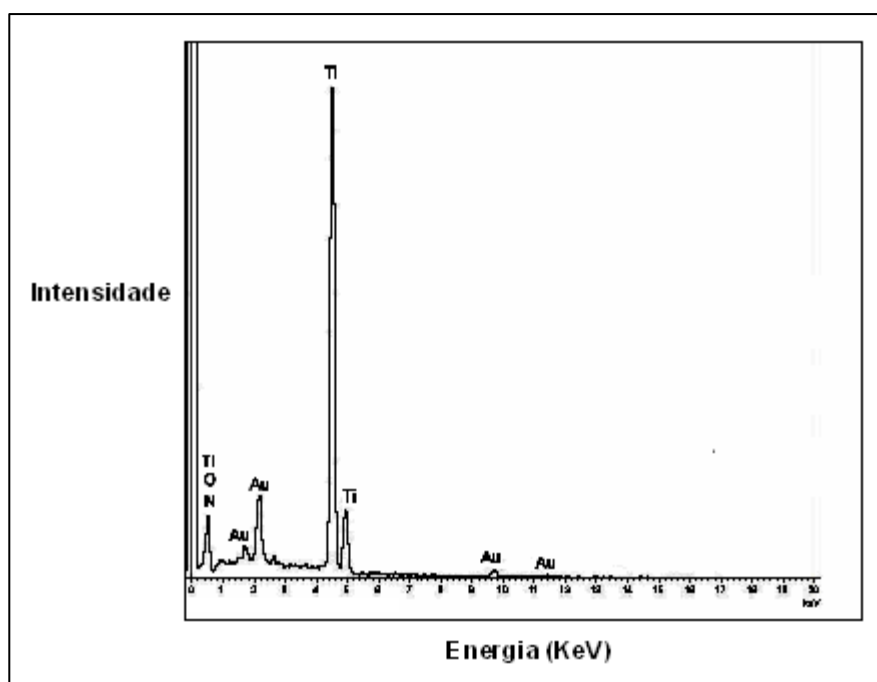


Figura 24 – Gráfico de EDS para o spectrum 02.

Observa-se que para este gráfico de EDS, houve a identificação do titânio, oxigênio e também de nitrogênio (Ti – N - O).

Observa-se que o pico de nitrogênio não está muito bem definido, pelo fato de terem energias próximas ao titânio e oxigênio.

6.4

Caracterização do pó sintetizado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Todas as análises foram efetuadas em amostras de pós de TiN obtido nas seguintes condições reacionais: vazão de Ar de arraste igual a 0,54 litros/minuto, vazão de NH₃ igual a 0,57 litros/minuto e temperatura reacional de 900°C (1173K).

A caracterização física das amostras por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida com o objetivo de avaliar tanto a morfologia das partículas sintetizadas quanto à determinação do tamanho médio das mesmas.

As análises qualitativas dos elementos foram feitas por *espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*. Esse equipamento encontra-se acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão (MET).

O uso em conjunto do EDS com o MET é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o *MET* proporciona informações com uma maior resolução espacial, o *EDS* permite sua imediata identificação.

A Figura 25 representa uma micrografia de partículas do TiN sintetizado à 900°C, correspondente imagem obtida desta região a partir da técnica de difração de elétrons do MET.

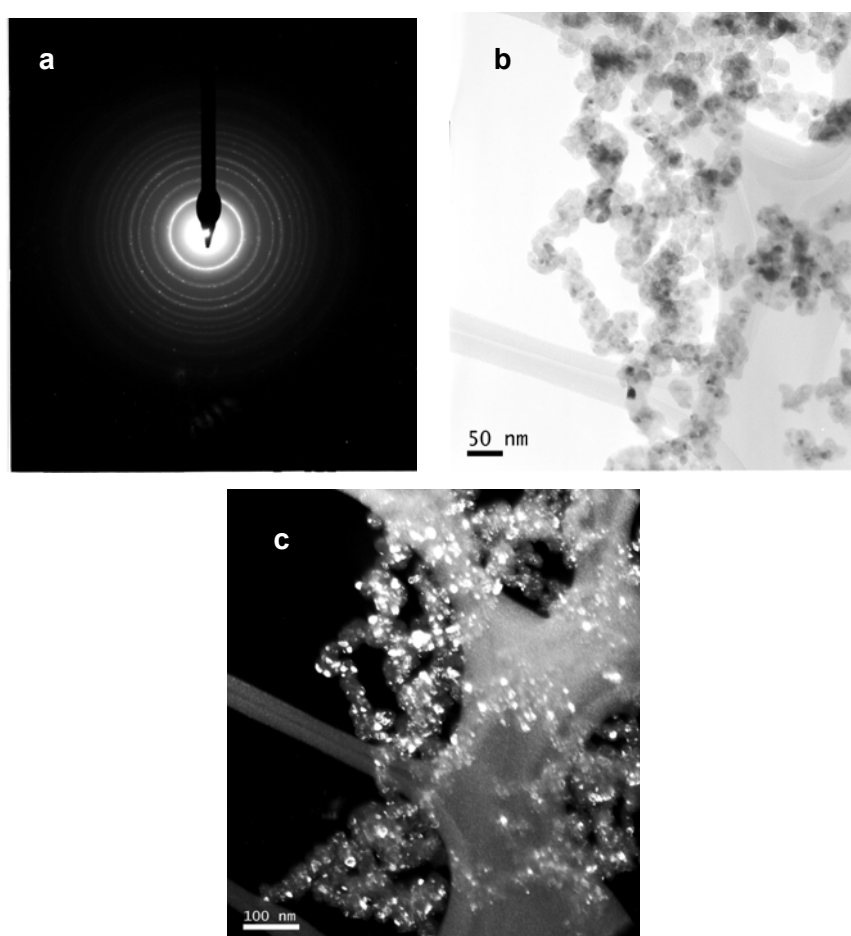


Figura 25 – (a) padrão de difração. (b) imagem em campo claro. (c) imagem em campo escuro centrado de uma amostra de TiN sintetizada a 900°C.

A Figura 25 (a) corresponde a um padrão de difração em anéis muito bem definido, o que indica que se trata de um material policristalino, já que muitos cristais pequenos estão difratando ao mesmo tempo. A Figura 25 (b) representa uma micrografia obtida em campo claro, onde se pode observar que as partículas

encontram-se dispersas com morfologia arredondada, apresentando um tamanho de partícula inferior à 50nm. A Figura 25 (c) corresponde a uma micrografia obtida em campo escuro centrado, onde se observa uma melhor forma de distribuição das partículas, difratando ao mesmo tempo.

Na Figura 26 está apresentado um histograma da distribuição de partículas da micrografia da imagem 25(c), que foi levantado através do programa “Digital Micrograph de Gatan“. O tamanho médio de partícula determinado foi de aproximadamente 13nm.

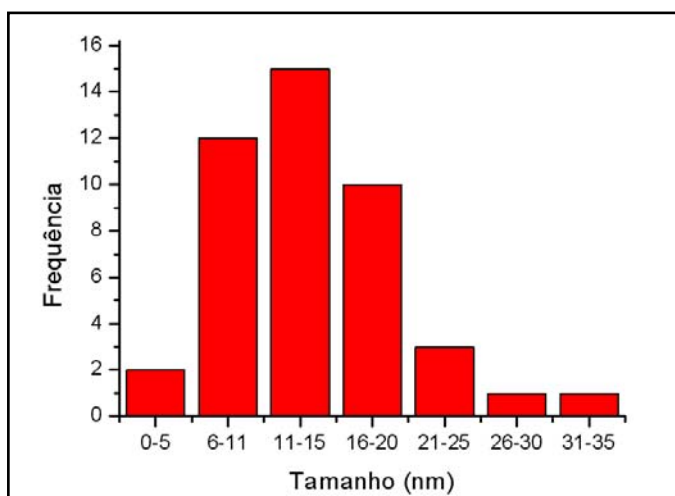


Figura 26 – Distribuição do tamanho médio de partículas do TiN. O tamanho médio de partículas é de 13 nm ($\pm$ 5nm) com um nível de confiança de 95%.

Com este resultado, afirma-se que nos processos de síntese de formação de nanopartículas há uma certa variedade no tamanho de partículas, de forma heterogênea.

A Figura 27 representa uma imagem de alta magnificação, em que representa uma micrografia de diferentes partículas, onde se observam planos atômicos e franjas de Moiré.

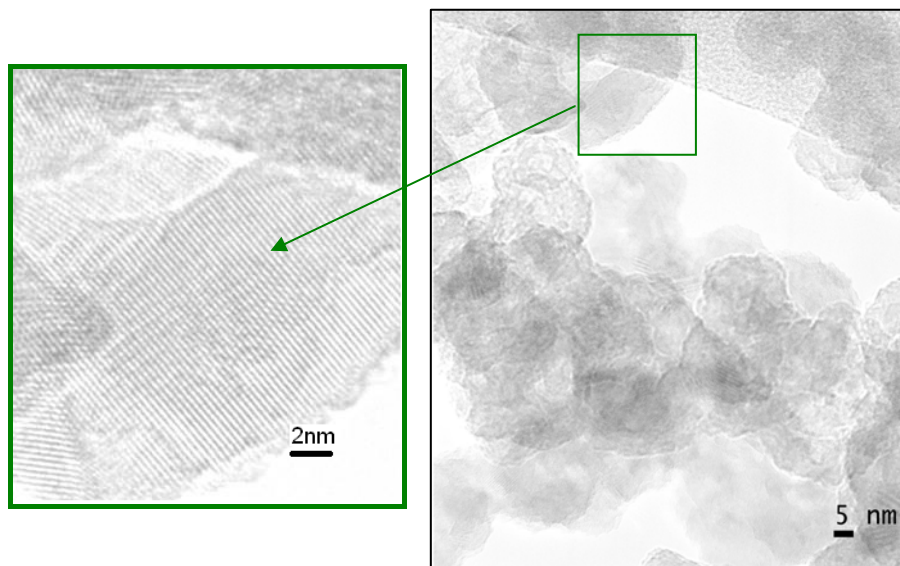


Figura 27 – Imagem em campo claro, que se observam planos atômicos.

A Figura 28 representada abaixo caracteriza um aglomerado de partículas, com tamanho que variam entre 10-30nm.

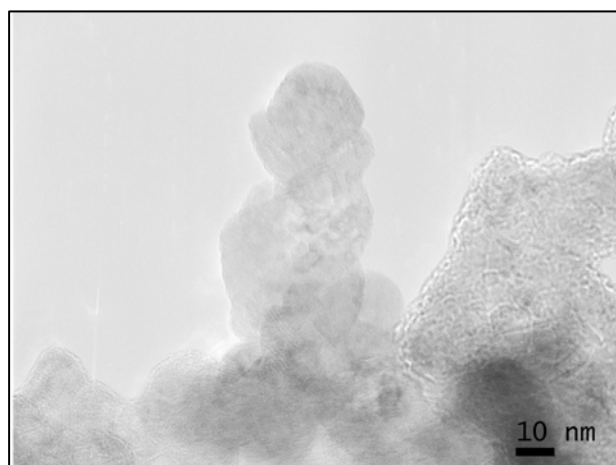


Figura 28 – Imagem em multi-feixe.

A Figura 29 representa uma imagem de partículas do material e a correspondente imagem obtida desta região a partir da difração de elétrons no MET.

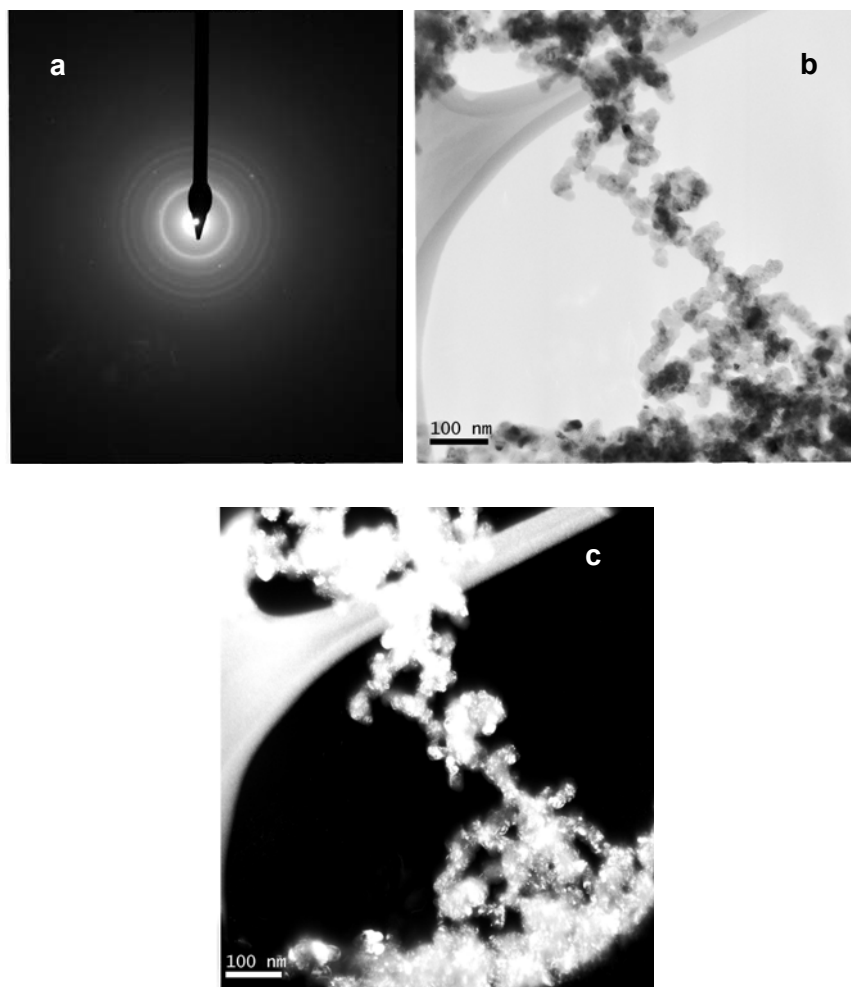


Figura 29 – (a) padrão de difração. (b) imagem em campo claro. (c) imagem em campo escuro centrado.

A Figura 29(a) corresponde a um padrão de difração em anéis muito bem definidos e que mostra muitos monocristais difratando como pontos. A Figura 29 (b) representa uma micrografia obtida em campo claro, onde se observa muitos aglomerados de partículas com um contraste diferente devido a sua espessura e difração. A Figura 29 (c) corresponde a uma imagem obtida em campo escuro centrado, onde muitas partículas pequenas estão aglomeradas difratando ao mesmo tempo. Observa-se que partículas muito pequenas com tamanho de 10nm e aglomerados com tamanho de 100nm.

A Figura 30 representa uma imagem de alta resolução, que se observa muito bem definida os planos atômicos do material. À distância interplanar é de 0,355nm, correspondente aos planos (220) do TiO_2 . O contraste que esta imagem apresenta é devido ao contraste inerente da amostra pela relação massa/espessura.

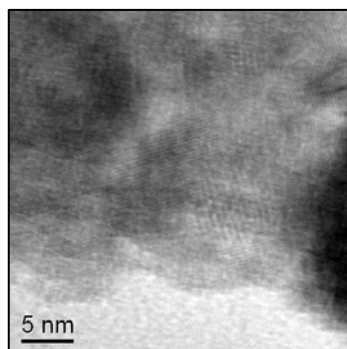


Figura 30 – Imagem de alta resolução – planos atômicos em algumas partículas.

Na Figura 31 observa-se que os planos atômicos estão mais bem definidos, com uma medição muito próxima à anterior, com uma medição inter-planar na ordem de 0,38nm.



Figura 31 – Imagem de alta resolução mais bem definida – plano atômico.

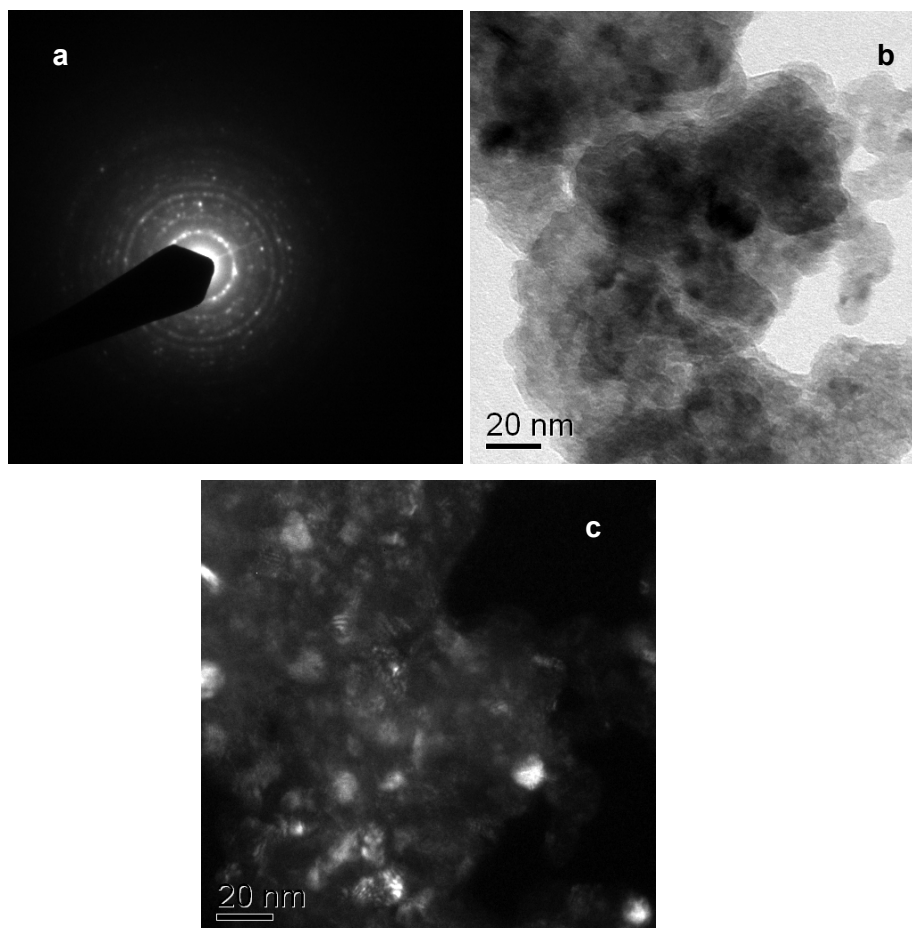


Figura 32 – (a) padrão de difração. (b) imagem em campo claro. (c) imagem em campo escuro centrado de uma amostra sintetizada a 900°C.

A Figura 32(a) corresponde a um padrão de difração em anéis muito bem definidos, caracterizado por um material policristalino em anéis e pontos difusos. O anel mais intenso é característico de um material oxidado. A Figura 32(b) representa uma imagem obtida em campo claro, que se observam aglomerados de partículas, onde em volta dele pode estar ocorrendo um processo de coalescimento no material. A Figura 32(c) corresponde a uma micrografia obtida em campo escuro centrado, onde muitas partículas pequenas estão aglomeradas e difratando ao mesmo tempo.

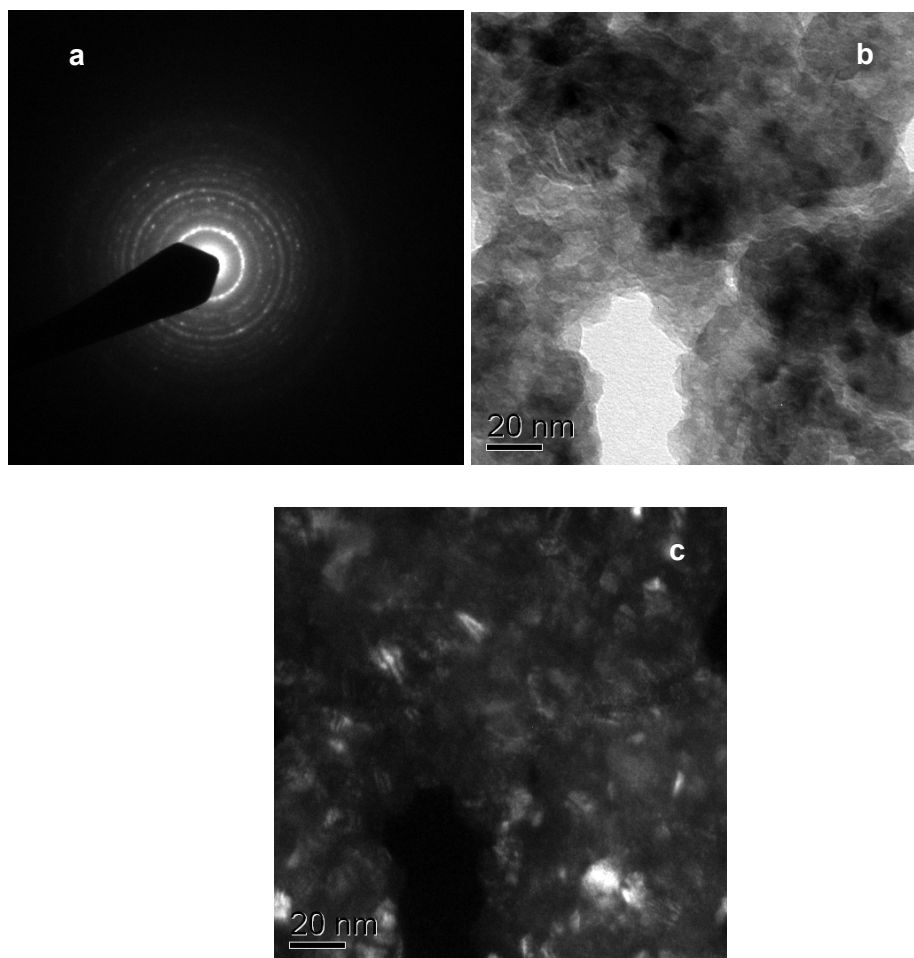


Figura 33 – (a) padrão de difração. (b) imagem em campo claro. (c) imagem em campo escuro centrado de uma amostra sintetizada a 900°C.

A Figura 33(a) corresponde a um padrão de difração em que se observa uma imagem em que a amostra é policristalino, que apresenta anéis mais bem definidos que a imagem anterior (figura 32 (a)). A Figura 33(b) representa uma imagem obtida em campo claro, com partículas com tamanhos inferiores a 20nm. A Figura 33(c) corresponde a uma imagem obtida em campo escuro, onde observa-se partículas difratando com algumas discordâncias.

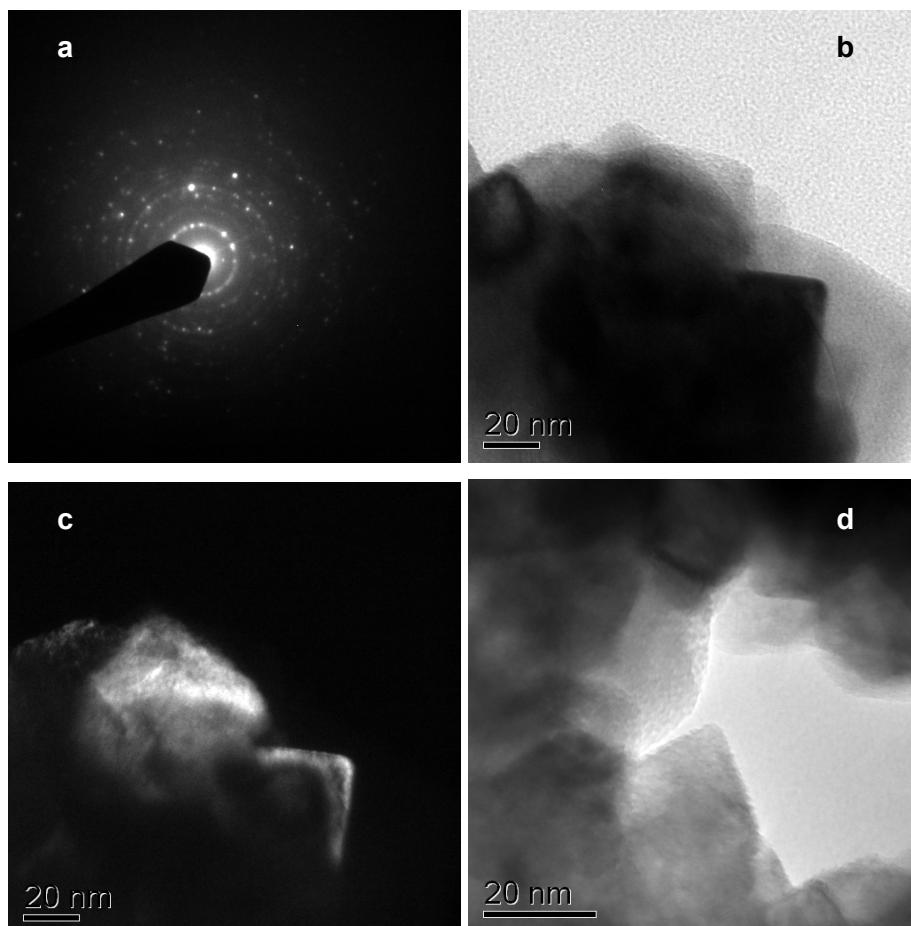


Figura 34 – (a) Padrão de difração. (b) Imagem em campo claro. (c) Imagem em campo escuro centrado. (d) Imagem multi-feixe.

A Figura 34(a) corresponde a um padrão de difração em que se observa pontos muito bem definidos, correspondentes à monocristais, havendo um processo de difração forte. A Figura 34(b) representa uma imagem obtida em campo claro, onde os cristais facetados apresentam um maior contraste por difração e a figura 34(c), corresponde a uma imagem obtida em campo escuro centrado, onde o cristal facetado difrata de forma intensa.

A Figura 34(d) corresponde a imagem multi-feixe, apresentando uma alta resolução, onde é observado uma maior quantidade de cristais facetados, o que indica que o material chegou ou está próximo a uma condição de equilíbrio termodinâmico.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos pós-produzidos mostram que os agregados de partículas apresentam uma configuração arredondada (esferoidal), e que algumas partículas individuais apresentaram uma

morfologia diferente, o que sugere que no processo da síntese ocorreu algum tipo de heterogeneidade, devido à presença não controlada do oxigênio durante a síntese o que ocasionou esta diferença micro estrutural.

As análises qualitativas dos elementos com número atômico superior a quatro (4) foram feitas por *espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*. O EDS está acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão (MET).

A amostra analisada no EDS, foi a mesma analisada no MET, sendo considerado as seguintes condições: 0,54 L/min de argônio e 0,57 L/min de amônia, a uma temperatura de 900°C.

No gráfico da Figura 35, com uma análise pontual por EDS, confirmou-se a presença de titânio, nitrogênio e oxigênio. Os picos do níquel são referentes à grade que foi utilizada no MET, para sustentar o pó de nano partículas. É necessário ressaltar que o pico de nitrogênio não está muito bem definido, pelo fato de terem energias próximas ao titânio e oxigênio.

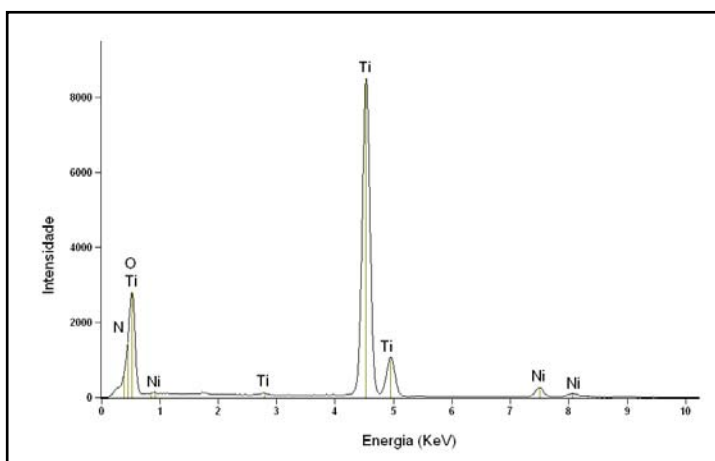


Figura 35 – Gráfico de EDS.obtido pelo MET.

A análise quantitativa do espectro anterior confirmou os seguintes resultados: Carbono (18%), oxigênio (26%), titânio (49%), Níquel (2,1%), nitrogênio (4%) e cobre (0,9%).