

4

CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

A Termodinâmica é uma ferramenta muito utilizada e de grande importância para o estudo de qualquer sistema, propiciando uma análise dos parâmetros operacionais importantes, tais como a pressão, temperatura e a concentração dos participantes químicos (reagentes e produtos), além de justificar os procedimentos experimentais a serem adotados no trabalho.

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos termodinâmicos do sistema reacional em estudo e os fundamentos básicos da nucleação e crescimento de partículas a partir da fase gasosa.

O sistema reacional Ti-Cl-N-O-H foi estudado e analisado a partir dos gráficos de composição de equilíbrio versus temperatura, gerados com o auxílio do programa de simulação termodinâmica, o “HSC Chemistry 5.11” (Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database), que emprega uma técnica baseada na minimização da energia livre de Gibbs (ΔG). Através deste simulador termodinâmico, foi estudado a formação do dióxido de titânio, na forma de anatásio (TiO_2).

Então, o objetivo deste capítulo é apresentar alguns aspectos termodinâmicos envolvidos nas reações químicas, que se apresentam no processo de síntese do material desejado.

4.1

Estudo termodinâmico da Vaporização do Tetracloreto de Titânio (TiCl_4)

A vaporização do tetracloreto de titânio foi executada em uma manta aquecedora a uma temperatura que foi determinada com o apoio do programa “HSC 5.11” já citado. Também foi realizada uma análise comparativa com a vaporização de um outro composto, previamente conduzida no Departamento de

Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio, empregando a mesma metodologia adotada neste estudo, para a síntese do nitreto de titânio. Trata-se do estudo realizado na dissertação de mestrado do então aluno, Bruno Cavalcante Di Lello, voltado para a síntese do nitreto de alumínio (AlN) a partir da fase vapor, utilizando como reagentes o cloreto de alumínio (AlCl_3) e a amônia (NH_3).

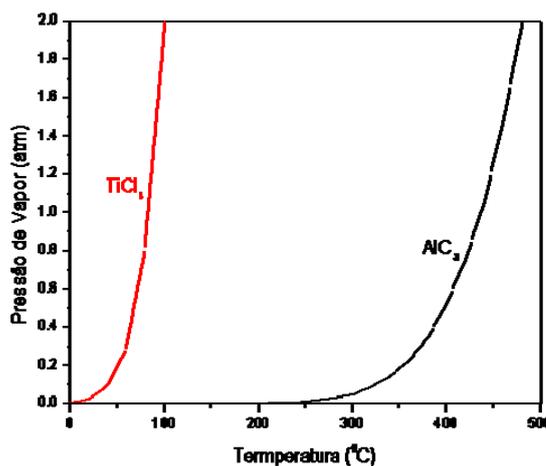


Figura 2 – Gráfico comparativo da pressão de vapor versus temperatura do TiCl_4 e AlCl_3 .

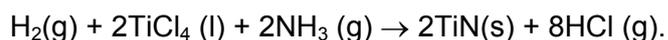
A Figura 2 mostra a relação da pressão de vapor do tetracloreto de titânio (TiCl_4) e do cloreto de alumínio (AlCl_3) versus a temperatura, em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Este levantamento termodinâmico nos permite concluir que o primeiro composto (TiCl_4) apresenta, comparativamente ao segundo (AlCl_3), uma maior facilidade de vaporização, a qual é passível de ocorrer a partir de uma temperatura de aproximadamente 40°C .

4.2

Estudo termodinâmico para a determinação da temperatura do forno

Este estudo termodinâmico teve como objetivo a determinação da temperatura mínima do forno, local onde efetivamente é realizada a reação entre o tetracloreto de titânio (TiCl_4) e a amônia (NH_3), ambos na fase gasosa.

Tomou-se como base, no programa HSC 5.11, a seguinte reação química:



A Tabela 7 relaciona a energia livre de Gibbs versus a temperatura, para a determinação da temperatura do forno.

Tabela 7 – ΔG° versus Temperatura.

| T(°C) | $\Delta G^\circ(\text{kJ})$ |
|-------|-----------------------------|
| 200 | 47,389 |
| 250 | 30,572 |
| 300 | 13,714 |
| 350 | -3,174 |
| 400 | -20,084 |
| 450 | -37,009 |
| 500 | -53,946 |
| 550 | -70,891 |
| 600 | -87,842 |

Os dados da Tabela 7 nos levam a concluir que a uma temperatura de aproximadamente 350°C, a reação em apreço torna-se termodinamicamente viável ($\Delta G^\circ < 0$). Então nessas condições, o forno foi calibrado para operar a partir desta temperatura.

4.3

Estudo termodinâmico de Formação do Nitreto de Titânio

O estudo da formação do nitreto de titânio foi desdobrado em dois aspectos de suma importância. No primeiro, foi investigada a decomposição da amônia (NH_3), e analisado o seu efeito sobre a formação do TiN. Já no segundo, foi analisado o sistema reacional suprimindo-se a decomposição da amônia e o seu efeito sobre a formação do TiN.

Foram analisados os sistemas onde ocorreu à formação do nitreto de titânio, considerando-se uma proporção molar entre TiCl_4 e NH_3 igual a 1:3.

O primeiro sistema analisado considera a decomposição da amônia na reação com o tetracloreto de titânio na proporção molar de 1:3, sendo representado na Figura 3.

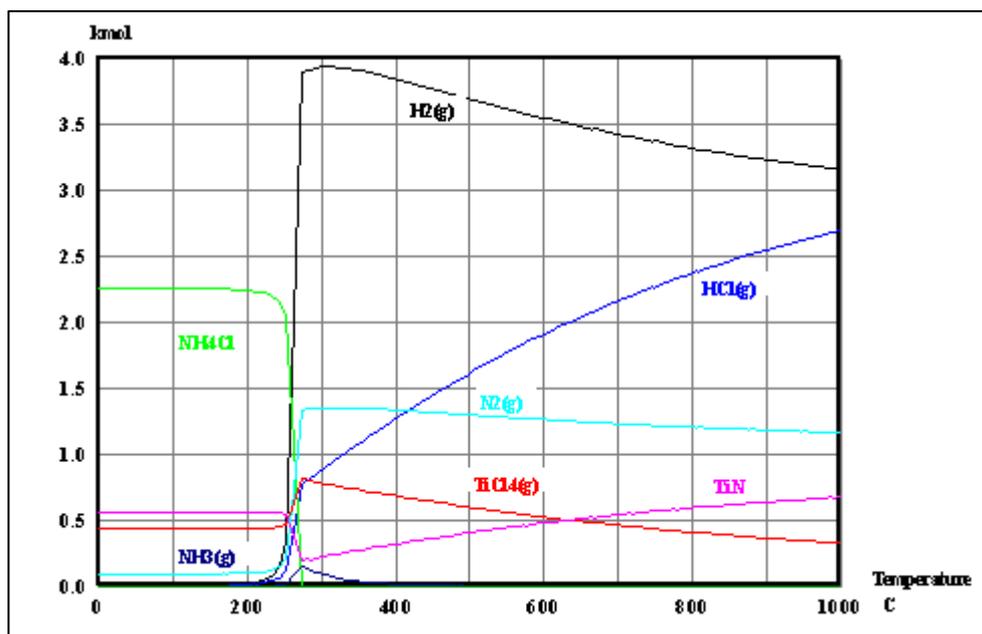
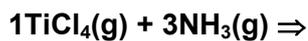


Figura 3 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional, mostrando a formação de TiN (sem supressão da decomposição de NH₃).

Observa-se, considerando a decomposição da amônia, que há a formação de TiN, muito embora a conversão do TiCl₄(g) para TiN(s) não seja completa, mesmo em temperaturas elevadas.

No diagrama anterior, observa-se ainda a presença no sistema reacional de nitrogênio gasoso (N₂) e de hidrogênio gasoso (H₂), os quais são originários da decomposição da amônia (NH₃). Neste sistema, como mencionado anteriormente, o tetracloreto de titânio não reage completamente, pelo fato da decomposição da amônia gerar nitrogênio, o qual é pouco reativo na faixa de temperatura analisada.

A Figura 4 mostra o diagrama de composição de equilíbrio em função da temperatura, desconsiderando a decomposição da amônia no sistema reacional.

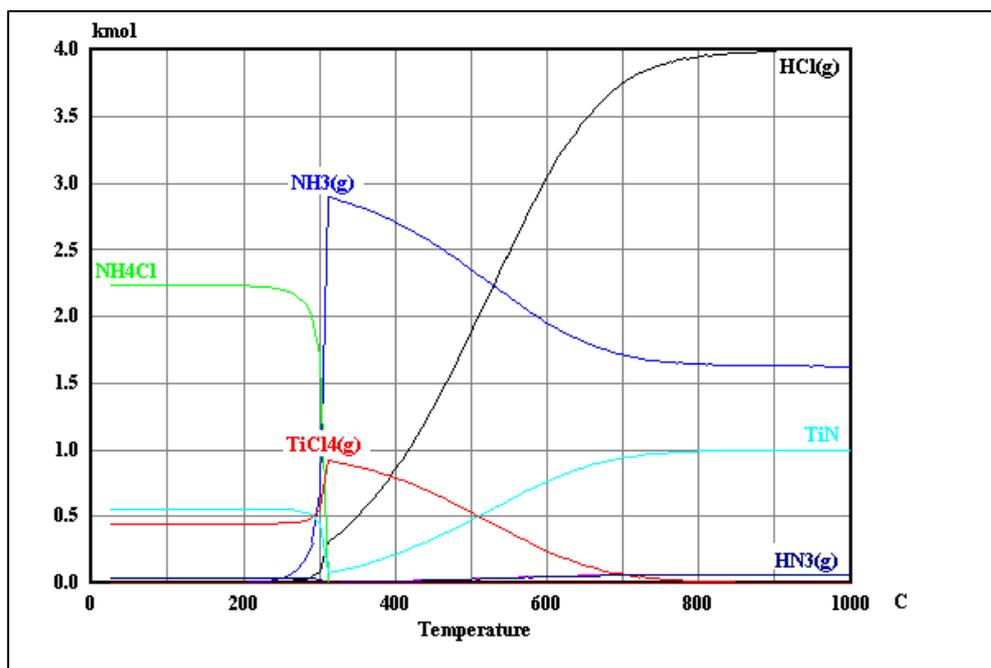
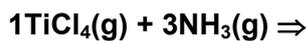


Figura 4 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional com a supressão da decomposição da amônia.

No sistema reacional ilustrado na Figura 4, onde não se considera a decomposição da amônia (isto é, sem a presença de H_2 e N_2 gasosos), há um pequeno aumento na conversão de equilíbrio, elevando desta forma a formação do TiN. Observa-se, assim, um aumento considerável do rendimento teórico da reação de síntese do TiN, chegando a 100% para temperaturas acima de 800°C.

No mesmo sistema reacional retratado na Figura 4, onde se desconsidera a decomposição da amônia e a presença de cloreto de amônio (NH_4Cl), observa-se um aumento na formação do TiN comparativamente ao sistema anterior, retratado na Figura 3.

4.4

Estudo termodinâmico de Formação do Dióxido de Titânio (TiO_2)

Durante o manuseio do nitreto de titânio sintetizado, observou-se à formação de dióxido de titânio (TiO_2) na forma de anatásio. Isto em decorrência do contato durante o manuseio do pó de TiN com o vapor de água e o oxigênio presentes na atmosfera. Por isso, para um melhor esclarecimento da formação de

TiO₂, foi realizado um estudo termodinâmico do sistema reacional: Ti–N–O–H, sendo novamente utilizado a ferramenta HSC 5.11. Este estudo foi de suma importância para observar a composição de equilíbrio do nitreto de titânio na fase sólida reagindo com o ar atmosférico, para a formação de dióxido de titânio (TiO₂).

A Figura 5 mostra a composição de equilíbrio versus a temperatura do sistema reacional Ti–N–O–H para a formação do dióxido de titânio.

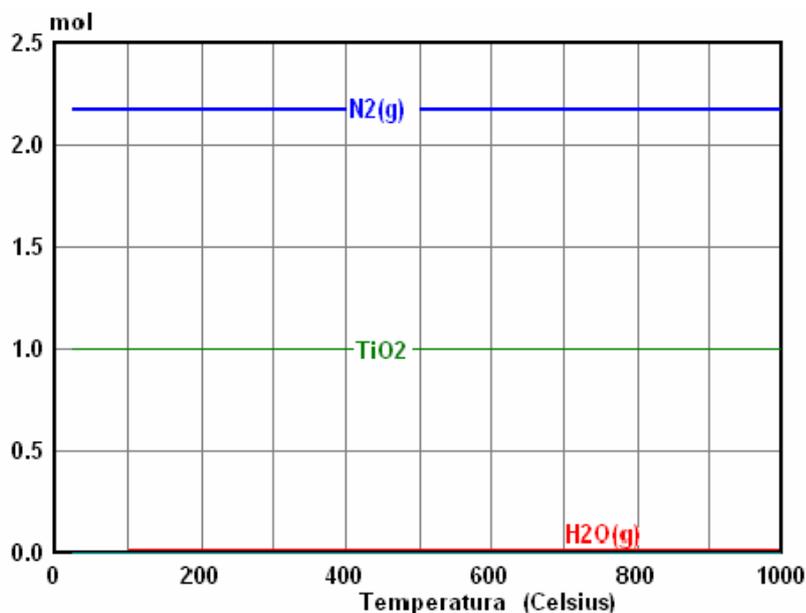


Figura 5 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional Ti–O–N–H, para a formação de TiO₂.

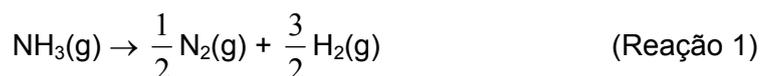
Através do diagrama de equilíbrio, o TiO₂ é formado em baixas temperaturas (temperatura ambiente).

Esse processo de oxidação de TiN para TiO₂ pode ter sido ocasionado durante o manuseio (retirada do forno e caracterização) do pó de nitreto de titânio sintetizado.

4.5

Estudo da Decomposição da Amônia (NH₃)

Nesta seção serão discutidos os aspectos termodinâmicos e cinéticos para o uso da amônia (agente nitretante) e a influência destes aspectos na obtenção de TiN. Considerando-se apenas os fatores termodinâmicos, a utilização da amônia em altas temperaturas mostra-se inviável, devido à sua decomposição, gerando as espécies N₂(g) e H₂(g), de acordo com a reação a seguir.



A Figura 6 mostra o diagrama de composição de equilíbrio em função da temperatura do sistema reacional N-H, para a decomposição da amônia.

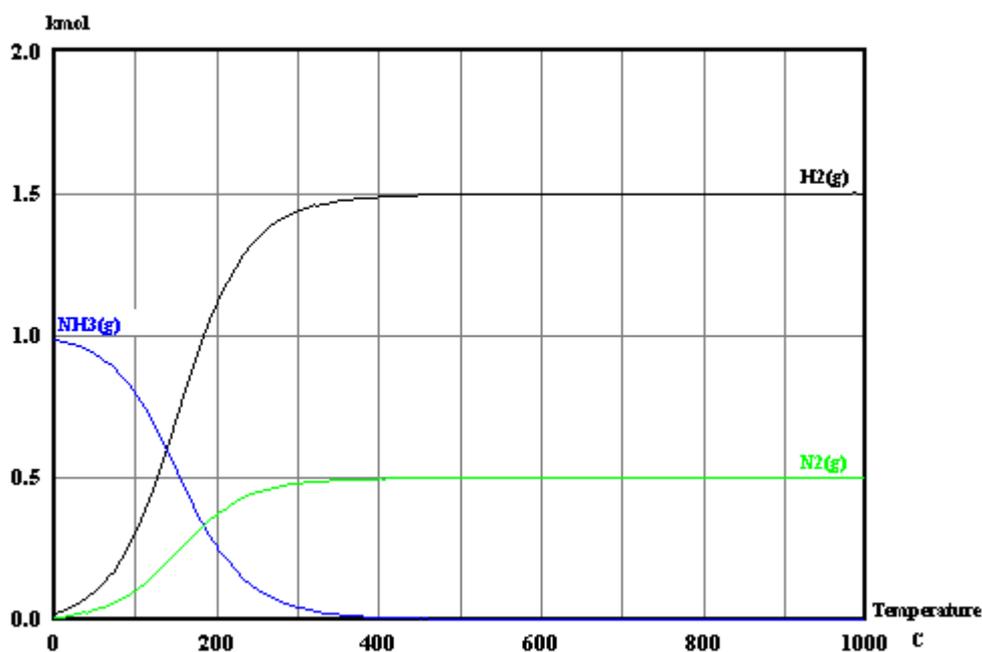


Figura 6 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional N-H, mostrando a decomposição da amônia.

O processo de decomposição da amônia (NH_{3(g)}) resulta no surgimento de uma espécie nitretante pouco reativa, o nitrogênio (N_{2(g)}). A decomposição é completa para temperaturas superiores a 400°C.

Entretanto, de acordo com a avaliação cinética apresentada por Moura (1997) e Di Lello (1998), utilizando os dados cinéticos publicados por Holzrichter

e Wagner (1981), a taxa de decomposição da amônia não é suficientemente alta para que alcance o equilíbrio considerando os tempos de residência utilizados para executar a reação de nitreção neste estudo experimental.

4.6

Formação do Cloreto de Amônio

O levantamento termodinâmico junto ao programa HSC 5.11 da composição de equilíbrio Ti-Cl-N-H, permitiu verificar a formação de cloreto de amônio (NH_4Cl) no sistema reacional. Este composto representa um subproduto presente no sistema reacional em regiões menos aquecidas do reator. Este subproduto é formado a partir da reação entre o ácido clorídrico (HCl), produzido pela reação principal de formação do nitreto de titânio (TiN) e a amônia em excesso, no interior do reator.

A Figura 7 mostra o diagrama de composição de equilíbrio em função da temperatura do sistema reacional N-H-Cl para a decomposição do NH_4Cl .

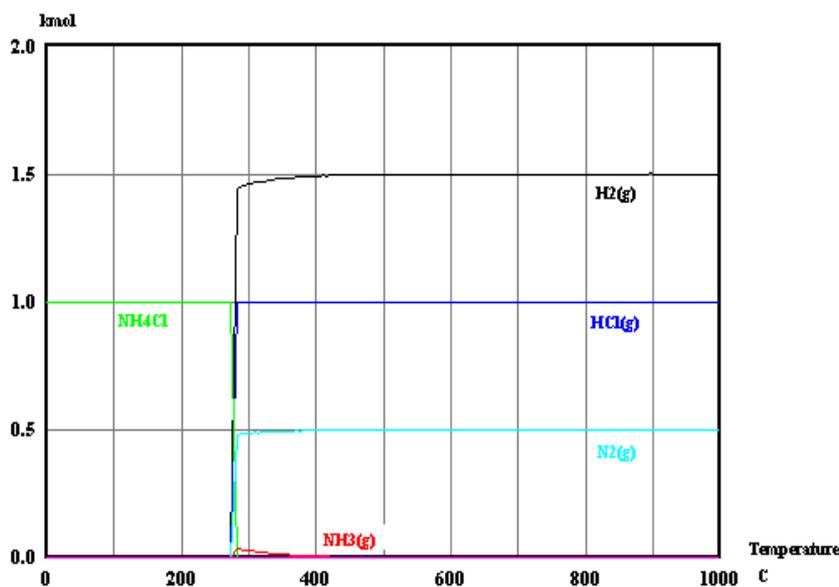


Figura 7 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional N-H-Cl, mostrando a decomposição do NH_4Cl . Comportamento do na faixa de temperatura entre 0 e 1000°C.

O cloreto de amônio é estável em temperaturas inferiores a aproximadamente 280°C.

4.7

Formação do Pó Cerâmico

O pó cerâmico resultante da reação de síntese na fase vapor é formado segundo os princípios básicos de nucleação e crescimento de partículas.

4.7.1

Nucleação de Partículas

O primeiro passo na evolução das partículas ultrafinas é o seu aparecimento na fase gasosa a partir de um processo denominado de nucleação.

A nucleação pode ser de dois tipos: a nucleação que ocorre a partir de íons e partículas já existentes (nucleação heterogênea) e a nucleação que ocorre a partir da fase vapor, na ausência de íons e partículas pré-existentes, denominada de nucleação homogênea.

Este tipo de nucleação ocorre na fase gasosa, durante o processo de síntese do pó, dando-se durante a expansão do vapor para um estado de supersaturação (Harstad & Bellan, 2004).

Segundo Swihart (2003), este método de supersaturação também pode ser chamado de supersaturação química, sendo tal processo termodinamicamente favorável para as moléculas da fase vapor reagindo quimicamente para formar uma fase condensada. Se o grau de supersaturação é suficiente e se a reação cinética de condensação permitir, partículas serão homogeneamente nucleadas. Portanto, para preparar pequenas partículas, é necessário criar um alto grau de supersaturação, e esse alto estado de supersaturação é atingido tanto pelo aumento da pressão parcial das espécies condensáveis como pela diminuição da temperatura.

O tamanho crítico do núcleo, isto é, o tamanho mínimo no qual ele é estável, assim como a taxa de nucleação, depende diretamente da natureza do vapor e das condições termodinâmicas.

Springer (1978) descreve em seus estudos, que o diâmetro crítico do núcleo, d_{crit} , pode ser determinado a partir da equação de Gibbs-Kelvin (1):

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

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. Já o grau de supersaturação, S , é definido como $S = p/p^v$, onde p é a pressão parcial da espécie condensável e p^v é pressão de vapor de saturação.

4.7.2

Crescimento das Partículas

Em um aerossol estável, as partículas formadas pela nucleação homogênea, crescem, subsequentemente, por condensação e coagulação.

Um estudo muito detalhado, realizado por Marlow (1982), descreve que a condensação ocorre a partir do contato entre os monômeros formados na fase gasosa e os núcleos formados a partir da nucleação. Estes monômeros, ao se condensarem na superfície dos núcleos formados, acarretam um aumento no tamanho médio destas partículas. A partir da formação de núcleos, o sistema passa a ser heterogêneo. Se a taxa de condensação for mais elevada que a taxa de nucleação, haverá uma redução da espécie na fase vapor, reduzindo o grau de supersaturação (S) e o diâmetro crítico dos núcleos. Se o sistema apresentar uma taxa de nucleação comparável com a taxa de condensação, uma significativa mudança na teoria de nucleação deve ser considerada.

As partículas formadas a partir da nucleação homogênea e da condensação podem evoluir para um mecanismo muito comum em aerossóis: a coagulação

A coagulação ocorre como uma evolução de aerossóis a partir de partículas ultrafinas formadas pela nucleação homogênea e condensação.

Neste trabalho, os princípios da coagulação Browniana a partir de aerossóis formados por nucleação homogênea são os aspectos que vão apresentar maior importância.

A propriedade de coagulação espontânea e contínua é das mais importantes, observando-se que quaisquer substâncias coalescem ou se aderem quando são colocadas em contato. O processo ocorre continuamente, ocasionando um aumento do tamanho médio das partículas contidas no aerossol.

Os dados obtidos a partir deste estudo, mostraram que a coagulação de muitos tipos de aerossóis segue uma lei simples, mostrada na equação (2),

$$(1/n) + (1/n_0) = Kt \quad (2)$$

onde n é o número de partículas por cm^3 no tempo t

n_0 é o número de partículas por cm^3 no tempo inicial (t_0)

K é uma constante.

Se considerarmos $1/n = \sigma$ e $1/n_0 = \sigma_0$, obtêm-se a equação (3),

$$\sigma = \sigma_0 + Kt \quad (3)$$

onde σ tem um significado físico, que representa o volume que não é ocupado por partículas (espaços vazios) dentro de uma nuvem de aerossol.

A partir da equação (3), pode-se calcular o valor de K através do estabelecimento de um gráfico $1/n$ versus tempo. A inclinação da curva obtida neste gráfico para um determinado aerossol representa o valor de K , que é chamado constante de coagulação para aquele aerossol.

A partir do desenvolvimento da equação (2), obtêm-se a equação (4),

$$- dn/dt = Kn^2 \quad (4)$$

que mostra que a taxa na qual as partículas desaparecem por coagulação depende somente do quadrado do número de partículas presentes e da constante de coagulação (K). Assim, qualquer nuvem de aerossol apresenta coagulação muito rápida nos primeiros instantes, quando o número de partículas é elevado, e um rápido decréscimo da taxa de coagulação com a diminuição do número de partículas presentes nesta nuvem.

A comparação entre os valores da constante de coagulação K obtidos experimentalmente para vários aerossóis mostrou que, embora K varie de aerossol

para aerossol, o processo de coagulação não depende significativamente da natureza do aerossol.

4.7.3

Aspectos cinéticos da Coagulação Browniana

Segundo Green & Lane (1957), a cinética de pequenas partículas esféricas, onde cada partícula funciona como um centro de atração para as partículas em sua vizinhança, está baseada na teoria de Smoluchowski, que foi o primeiro cientista a conduzir esse tipo de estudo. Desta forma, a taxa de diminuição das partículas individuais com o tempo é dada pela equação (5),

- $dn/dt = 2\pi \cdot D \cdot s \cdot n^2$ (5), onde D é a constante de difusão das partículas no meio e s é o raio de uma partícula presente no aerossol.

A difusão das partículas no meio é na realidade a resultante do efeito total do movimento Browniano das partículas, e para isso o valor de D é dado pela equação de Einstein (6),

$D = R T / 6\pi\eta r N$ (6), onde R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura absoluta, em kelvin (K); η é viscosidade do meio; r é o raio das partículas e N é o número de Avogadro.

Considerando que todas as partículas se atraem mutuamente, a inserção da equação (6), na equação (5), gera a seguinte equação (7):

$$- dn/dt = (RT \cdot s / 6\eta N) \cdot (r_1 + r_2)^2 n^2 / r_1 r_2 \quad (7)$$

que representa a atração mútua entre duas partículas.

Como os raios de todas as partículas são aproximadamente iguais ($s = r_1 = r_2 = r_3 = \dots$), a equação (7) pode ser reescrita através da seguinte forma (8):

$$- dn/dt = 2R T s n^2 / 3\eta N \quad (8),$$

a qual representa a atração mútua entre todas as partículas presentes.

A integração da equação (8) gera a equação (9):

$$1/n - 1/n_0 = 2R \cdot T \cdot s \cdot t / 3 \cdot \eta \cdot N \quad (9).$$

Substituindo os valores de $1/n$ e $1/n_0$ por σ e σ_0 respectivamente, obtêm-se a equação (10), que relaciona linearmente o volume do particulado e o tempo durante a coagulação,

$$\sigma - \sigma_0 = 2.R.T.s.t / 3.\eta.N \quad (10).$$

Esta equação é independente do tamanho da partícula, de modo que aerossóis com diferentes tamanhos de partículas podem coagular com taxas semelhantes. Observa-se que a coagulação de partículas em aerossóis tem a sua taxa influenciada pelo número de partículas presentes e que o volume do particulado é influenciado pelo tempo de duração do processo. Estes dois fatores podem ser utilizados para se compreender melhor a variação no tamanho médio das partículas produzidas sob diferentes parâmetros experimentais, tais como o tempo espacial e a concentração dos reagentes.