

## 5

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos usados para a realização do estudo da síntese de TiN, a partir de uma reação, na fase gasosa, de tetracloreto de titânio e amônia. Também são descritos os procedimentos experimentais adotados para estudar a influência das variáveis de processo, como a temperatura e o tempo espacial, sobre o tamanho médio de cristalito, além das técnicas utilizadas para a caracterização do pó produzido.

Neste estudo, utilizou-se a amônia como agente nitretante, procurando-se sempre utilizar a amônia em excesso, de forma a se alcançar maiores rendimentos no processo.

#### 5.1

##### Equipamento Experimental e Materiais

A Figura 8 mostra o equipamento experimental onde foi realizado o processo experimental para a síntese de nitreto de titânio (TiN).



Figura 8 – Foto do aparato experimental que conduziu toda a experiência.

Os ensaios para a preparação de TiN a partir da fase vapor foram realizados em um aparato experimental que possibilitou a reação em fase vapor dos reagentes utilizados e a coleta do produto da reação (pó) foi no papel de filtro colocado no equipamento chamado coletor de pó.

O equipamento é dividido em três partes principais, que estão diretamente interligadas: (1) vaporizador, (2) reator e (3) coletor de pó. Além destas três partes principais, o sistema utiliza dois cilindros pressurizados contendo gás argônio (Ar) e um terceiro cilindro pressurizado contendo amônia (NH<sub>3</sub>). O primeiro cilindro de argônio é utilizado para fornecer o arraste do vapor que é formado do TiCl<sub>4</sub>, que se encontra na fase líquida, enquanto o segundo cilindro é empregado para a estabilização de parâmetros reacionais.

Com relação ao cilindro de amônia (NH<sub>3</sub>), é usado para a injeção do agente nitretante no interior do reator, criando as condições para a reação propriamente dita, ou seja, entre o tetracloreto de titânio e a amônia.

A primeira parte do equipamento é um vaporizador, consistindo de um balão de vidro com capacidade de 500 ml, que é aquecido através de uma manta elétrica, sendo a temperatura controlada e monitorada por um termopar tipo K, ligado a um medidor e controlador de temperatura digital. Nesta primeira parte do equipamento, o tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>) na fase líquida é vaporizado, a uma temperatura de aproximadamente de 313,15K (40°C), ajustada na manta aquecedora. A injeção de gás argônio realiza o arraste do vapor de TiCl<sub>4</sub> formado através de um duto, que está ligado à segunda parte do equipamento. A Figura 9 e 10 mostram o sistema de vaporização utilizado para vaporizar o tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>).



Figura 9 – Sistema de vaporização do tetracloreto de titânio.



Figura 10 – Manta aquecedora - Sistema de vaporização do tetracloreto de titânio.

A segunda parte do equipamento consiste em um reator de fluxo contínuo, de quartzo, com diâmetro interno de 2,80cm e comprimento de 50,0cm. O aquecimento deste reator foi realizado através de um forno elétrico. A temperatura na zona reacional foi monitorada e controlada a partir de um termopar do tipo K, colocado na região central do forno e ligado a um medidor e controlador de temperatura digital. Nesta primeira parte do experimento, o  $\text{TiCl}_4$ , uma vez vaporizado, é injetado na região central do forno através de um tubo de quartzo com 0,5cm de diâmetro interno. O agente nitretante ( $\text{NH}_3$ ) é injetado através de um tubo de vidro conectado à entrada do reator.

A Figura 11 mostra o reator utilizado para a síntese de  $\text{TiN}$ , onde ocorre a reação entre o  $\text{TiCl}_4$  e o  $\text{NH}_3$ .

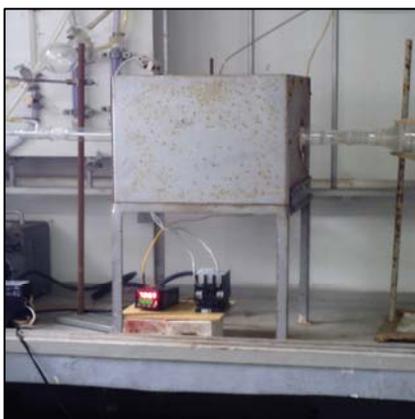


Figura 11 – Reator utilizado para a síntese de  $\text{TiN}$ .

A saída deste reator é conectada à última parte do equipamento, que consiste em um coletor de pó de vidro, havendo em seu interior um filtro para o recolhimento do pó desejado (produto final).

A Figura 12 mostra o sistema de filtro para o recolhimento do pó de  $\text{TiN}$ .



Figura 12 – Filtro para o recolhimento de pó.

Devido a estequiometria da reação, o pó recolhido no equipamento no coletor de pó, é em sua grande maioria, de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), contendo também nitreto de titânio ( $\text{TiN}$ ).

Além destes produtos, há também a formação do gás cloreto de hidrogênio ( $\text{HCl}$ ), que é perigoso. Por isso, foi montado um sistema de abate do cloreto de hidrogênio formado, para que este não fosse descartado diretamente para o ambiente. Tal sistema foi acoplado junto ao coletor de pó, através de uma mangueira ligada a um equipamento denominado kitassato, contendo uma solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

A Figura 13 mostra o sistema de coletor de pó mais uma solução de  $\text{NaHCO}_3$ , para o tratamento de ácido clorídrico.



Figura 13 – Coletor de pó mais solução de  $\text{NaHCO}_3$ , para o tratamento de  $\text{HCl}$ .

Na Figura 14 está representado o equipamento completo utilizado para a produção de nitreto de titânio no presente estudo, a partir do tetracloreto de titânio e amônia.

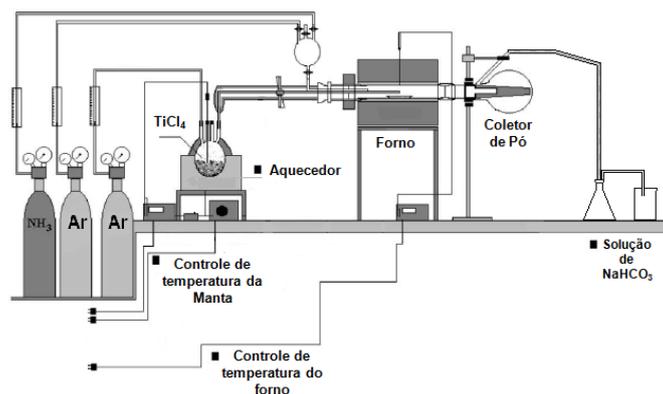


Figura 14 – Desenho esquemático do equipamento utilizado para a síntese de TiN a partir da fase vapor.

## 5.2

### Materiais

Os reagentes utilizados foram os seguintes: TiCl<sub>4</sub>, da marca Merck, com pureza igual a 99%, sendo este empregado no estudo da influência de temperatura sobre o tamanho de partícula; dois cilindros de argônio de procedência da AGA e um cilindro de amônia adquirida da White Martins S.A., com pureza superior 99,99%.

#### 5.2.1

#### Tetracloroeto de titânio – TiCl<sub>4</sub>

O tetracloroeto de titânio é uma substância líquida, amarelo-clara, corrosiva e altamente agressiva, sendo geralmente classificada como um dos compostos mais perigosos para a saúde humana, sendo muito utilizado para a produção de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (Kappias & Griffiths, 2005).

Nos Estados Unidos, mais de 1,50 milhões de toneladas de TiCl<sub>4</sub> foram produzidos em 1990, sendo amplamente utilizado em vários processos industriais. Na Tabela 8, estão descritos as principais características e propriedades do tetracloroeto de titânio (TiCl<sub>4</sub>).

Tabela 8 – Propriedades do  $TiCl_4$  (Kapias & Griffiths, 2005).

Massa Molecular (Kg/kmol)	189,69
Fórmula Molecular	$TiCl_4$
Ponto de ebulição ( $^{\circ}C$ )	136
Ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )	-25
Temperatura crítica ( $^{\circ}C$ )	358
Calor de formação do líquido ( $kJ.mol^{-1}$ ) à $25^{\circ}C$	-804,2
Calor de fusão ( $kJ.kg^{-1}$ )	52,50
Capacidade calorífica do líquido ( $kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ ) à $25^{\circ}C$	0,14509
Cor	Amarelo
Composto muito volátil	

Segundo os autores citados, as propriedades termodinâmicas e físicas do  $TiCl_4$  são geralmente bem definidas e descritas na literatura mas há uma série de lacunas e discrepâncias no que toca à sua reação de hidrólise na fase líquida. Neste estudo, temos verificado que a literatura contém apenas “poucas informações” em relação a esta reação, que é a seguinte:



De acordo com a reação exotérmica acima (1), o  $TiCl_4$  reage com a água, produzindo um complexo sólido de oxiclureto de titânio e o gás cloreto de hidrogênio (HCl), que é liberado diretamente pela reação de hidrólise. Além do ácido clorídrico formado, o  $TiCl_4$  vapor também será liberado devido à sua elevada volatilidade.

### 5.3

#### Método Experimental

O método experimental compreende as seguintes etapas:

(1) Aquecimento do tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) em um balão de vidro refratário, com capacidade de 500ml, através de uma manta aquecedora até a temperatura de 353,15K ( $80^{\circ}C$ ); (2) Arraste do vapor de tetracloreto de titânio produzido no balão volumétrico através de um fluxo de gás de arraste, sendo este último o argônio (Ar), até a região central do reator; (3) Injeção de gás amônia ( $NH_3$ ) no interior do reator, para que possa ser realizada a reação propriamente dita do tetracloreto de titânio com a amônia, produzindo nitreto de titânio na forma de pó.

Foi realizado um estudo do perfil térmico do forno na faixa de temperatura entre 623 e 1173K, que está apresentado na Figura 15.

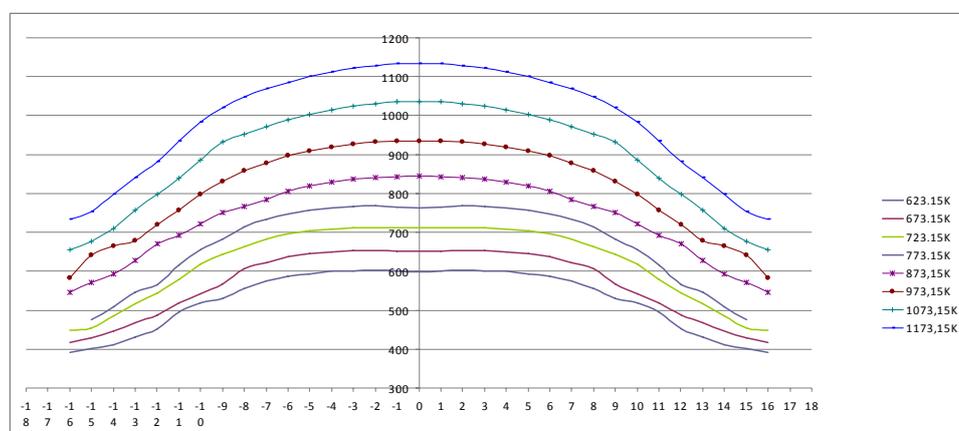


Figura 15 – Gráfico - Temperatura (K) versus comprimento do forno (cm) para o perfil térmico na faixa entre 623 e 1173K.

## 5.4

### Parâmetros Experimentais

Seguindo as etapas descritas anteriormente, variaram-se os seguintes parâmetros experimentais: temperatura do forno e o tempo espacial.

Nos experimentos executados para a avaliação do efeito da temperatura sobre o tamanho médio de partícula, utilizaram-se vazões constantes de argônio (Ar) de arraste e de  $\text{NH}_3$  iguais a 0,54 e 0,57 L/min. respectivamente, variando-se nas seguintes temperaturas: 800; 850; 900; 925 e 950°C.

Analisou-se, em seguida, o efeito do tempo espacial.

Nesta análise, de forma a manter constantes as concentrações de  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{NH}_3$ , variaram-se simultaneamente as vazões de Ar extra, Ar de arraste e  $\text{NH}_3$ , tendo-se como objetivo o gradual aumento da vazão total de entrada de gases e a conseqüente diminuição do tempo espacial. Todos os experimentos para a análise deste parâmetro foram realizados a uma temperatura de 900°C (1173K).

## 5.5

### Caracterização do Material Sintetizado

Os pós-obtidos em cada experimento foram analisados para a comprovação da obtenção do nitreto de titânio (TiN), analisando o tamanho médio dos cristalitos e sua morfologia.

A caracterização da microestrutura do material (TiN) exige naturalmente a utilização de técnicas complementares de análise microestrutural, consistindo nos seguintes métodos: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 5.5.1

##### Difração de Raios-X

Trata-se de um equipamento muito importante, usado para resolver as questões relacionadas com a estrutura cristalina dos sólidos, incluindo retículo cristalino, geometria e identificação de materiais desconhecidos (Cao, 2004)

O método de difração de raios-X consiste no espelhamento de raios-X depois de atravessar um determinado cristal, resultando em um padrão de interferência que é usado para determinar a estrutura cristalina de um certo material em estudo. É constituído pelo processo de interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios-x em direção a um material com uma estrutura atômica periodicamente arranjada.

Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de espelhamento dos feixes que satisfazem a lei de Bragg, quando o espelhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda.

$$\text{A equação de Bragg pode ser assim descrita: } d = (k.\lambda) / \beta.\cos(\theta) \quad (1)$$

Onde:

$d$  = diâmetro do cristalito

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X

$B$  = largura a meia altura (em rad)

$k$  = constante (0,90 para partículas esféricas)

$\theta$  = ângulo de Bragg do pico com 100% de intensidade

Esta lei relaciona a largura da meia altura do pico de raios-X com o tamanho de cristalito e sabe-se que quanto mais alargado estão os picos do difratograma menor é o tamanho do cristalito.

Para as análises de difração de Raios X, foram utilizados radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54060Å) em um equipamento de difratômetro de Raio-X da marca Siemens, modelo D5000, realizados no laboratório da PUC-Rio.

Foram analisados os pós-depositados no papel de filtro e nas paredes do tubo.

Estas análises tiveram como objetivo confirmar a formação do nitreto de titânio, na forma de nano partículas, como pó ou como camada depositada, além da determinação da natureza do depósito de pó formado em regiões do reator com temperaturas inferiores a 550K.

### 5.5.2

#### **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Com o objetivo de investigar de maneira mais completa o material obtido no início do estudo, o pó produzido foi analisado por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão.

Trata-se de um equipamento (microscópio) que permite a utilização de um feixe de elétrons de alta densidade para examinar objetos com grande resolução. O feixe de elétrons atravessa a amostra e a imagem é projetada em uma tela fluorescente, onde se forma uma imagem do material observado, devido ao desvio dos elétrons pela sua respectiva estrutura.

O MET também pode utilizar o feixe de elétrons para se efetuar uma difração através do material analisado. A imagem do feixe difratado pela amostra caracteriza o tipo de retículo cristalino atravessado pelo feixe de elétrons. Assim, as imagens de difração podem ser utilizadas para a caracterização da natureza cristalina do material.

As amostras para a análise do MET foram preparadas com a dispersão das partículas em uma solução em álcool isopropílico e tratamento em um banho ultra-sônico durante cinco minutos para, posteriormente, serem depositadas sobre uma grade de Níquel (Ni) recoberta com grafite. Para a determinação do tamanho

médio e a distribuição das partículas, as imagens foram obtidas em diferentes regiões das amostras com diversos aumentos.

Por esta técnica foi possível confirmar a natureza cristalina do material através da imagem de difração dos elétrons. Além da técnica de difração de elétrons, as micrografias em alta resolução das partículas possibilitaram visualizar o ordenamento de planos cristalinos.

### 5.5.3

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os pós-obtidos sob diferentes condições reacionais foram analisados no MEV (Microscopia eletrônica de Varredura).

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que funciona com base em um feixe fino de elétrons de alta energia incidente na superfície de um material condutor ou recoberto com um filme condutor. Este feixe de elétrons provoca a emissão de elétrons primários e secundários a partir da amostra. A transformação destes elétrons em sinais eletrônicos permite a formação da imagem no monitor do microscópio.

Segundo Duarte et. al (2003), a microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que é utilizada em várias áreas do conhecimento e na pesquisa, incluindo entre elas a mineralogia. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos que podem chegar até 300.000 vezes. O mesmo autor relata que o sistema *EDS (Energy Dispersive System)* pode ser acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), e que tem como objetivo a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras.

A imagem da microscopia eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral ou em qualquer outro tipo de material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material a ser analisado promove a emissão de elétrons secundários, retro espalhados, assim como de raios-X característicos.

Os diferentes pós foram dispersos em isopropanol com o auxílio de um equipamento de ultra-som. Pequenas quantidades destas dispersões foram colocadas sobre porta-amostras cuidadosamente polidos. Após a evaporação do

isopropanol, os porta-amostras foram metalizados com ouro e então analisados no MEV a partir da emissão dos elétrons secundários da amostra.