



Alexandre Vargas Grillo

**Estudo do Sistema Reacional $\text{TiCl}_4(\text{g})$ - $\text{NH}_3(\text{g})$ em
Reator de Fluxo Cruzado em Baixas Temperaturas: Efeito
das Variáveis de Processo e a Caracterização dos
Produtos**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Francisco José Moura
Co-orientador: Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo

Rio de Janeiro
Abril de 2013



Alexandre Vargas Grillo

**Estudo do Sistema Reacional $\text{TiCl}_4(\text{g})$ - $\text{NH}_3(\text{g})$ em
Reator de Fluxo Cruzado em Baixas Temperaturas: Efeito
das Variáveis de Processo e a Caracterização dos
Produtos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profº Francisco José Moura

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profº Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo

Co-Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profº Roberto José de Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profº Marcelo Lucas Pereira Machado

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo

Profº Eduardo de Albuquerque Brocchi

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profº Bruno Cavalcante Di Lello

Universidade Estácio de Sá - UNESA

Profº. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 24 de abril de 2013.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Alexandre Vargas Grillo

Graduou-se em Engenharia Química na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, em 2005. Em 2006 iniciou os seus estudos para o curso de Mestrado no programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, obtendo o título de Mestre em 2008, na área de processos químicos e metalúrgicos. Iniciou seu Doutorado na PUC-Rio em 2008, pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). Pós Graduado em Docência no Ensino Fundamental e Médio pela Universidade Cândido Mendes – UCAM, 2007.

Ficha Catalográfica

Grillo, Alexandre Vargas

Estudo do sistema reacional $\text{TiCl}_4 - \text{NH}_3(\text{g})$ em reator de fluxo cruzado em baixas temperaturas: efeito das variáveis de processo e a caracterização dos produtos / Alexandre Vargas Grillo; orientador: Francisco José Moura; co-orientador: Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo – 2013.

115 f. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Nitreto de titânio. 3. Síntese. 4. Materiais nano-estruturado. 5. Reação na fase vapor. 6. Gás phase reaction. I. Moura, Francisco José. II. Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico esta Tese de Doutorado aos meus queridos pais, Estela Vargas Grillo, Vincenzo Grillo e Jorge Luiz Zaupa, minha irmã Denise Vargas Grillo e também aos grandes mestres, Francisco José Moura e Bruno Cavalcante Di Lello.

Agradecimentos

Ao meu mestre, professor, orientador e principalmente amigo, Doutor Professor Francisco José Moura. Obrigado pelo incentivo, paciência e parceria em todos os momentos da pesquisa, por sua amizade e ilimitada vontade de me auxiliar em todos os momentos da minha vida acadêmica, da graduação ao doutorado.

Ao meu mestre e amigo, Doutor Professor Bruno Cavalcante Di Lello, pelo incentivo, amizade e parceria em todos os momentos da minha vida acadêmica.

Aos meus queridos mestres, Doutor Professor Eduardo Brocchi e Doutor Professor Roberto José de Carvalho, que me acompanham desde a minha graduação em Engenharia Química.

Ao meu grande amigo e companheiro do departamento de engenharia dos materiais - casa XXI, Mestre Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza.

Ao meu amigo, Doutor Martín Emilio Mendoza Oliveros, por toda a amizade, e orientação nas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Ao meu amigo, Doutor Professor Rogério Navarro Correia de Siqueira, por toda a amizade e ajuda nas análises de DRX e MEV.

Ao Mestre Hellington Sant'ana, pela ajuda nas correções.

A minha eterna PUC-Rio, do qual me sinto honrado e feliz em ter sido aluno desta grande instituição de ensino e pesquisa.

Ao técnico do DEMa, Vitor Hugo da Cunha, pelo grande suporte na parte mecânica e eletrônica do aparato experimental.

Ao LabNano do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelas análises das amostras, que foram executadas pela Mestre Cilene Labre.

Aos meus eternos amigos da PUC-Rio, Cosme Pereira Leal e Wilson de Almeida Guerra.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho, Alex Ricardo Ávila, Adonis Miguel Júnior, Eduardo Campos, Marco Rogério e Mestre João Roberto da Paciência Nabuco. O meu profundo agradecimento e respeito.

Ao meu amigo, irmão e grande conselheiro, Doutor Sérgio Sclebin.

Aos meus irmãos de infância. Aurélio da Silva Regueiro, Cristiano Rebello Menendes e Kennedy Fernandes.

Obrigado a todos vocês.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa, pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

A todos, o meu profundo agradecimento e respeito.

Resumo

Grillo, Alexandre Vargas; Moura, Francisco José (Orientador); Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo (Co-orientador). **Estudo do Sistema Reacional $\text{TiCl}_4(\text{g})$ - $\text{NH}_3(\text{g})$ em Reator de Fluxo Cruzado em Baixas Temperaturas: Efeito das Variáveis de Processo e a Caracterização dos Produtos**. Rio de Janeiro, 2013. 115p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os nitretos, carbetos, boretos e óxidos de metais de transição na forma de nanopartículas, têm recebido nos últimos anos uma grande atenção no mundo científico, por apresentar propriedades físicas e químicas bem específicas, com aplicações diretas na indústria de alta tecnologia. Esta tese de doutorado foi motivada pelo desenvolvimento e avaliação experimental de uma nova configuração de reator, tubular e de fluxo cruzado, que promove um melhor contato entre as fases gasosas reagentes, possibilitando a execução da síntese de nanopartículas em temperaturas mais baixas. O reator consiste em um tubo de quartzo e um sistema de alimentação de gás $\text{NH}_3(\text{g})$, dotado de chicanas que o redireciona promovendo uma distribuição mais homogênea deste nos orifícios de alimentação no reator. O TiCl_4 , uma vez vaporizado, é arrastado pelo argônio na direção axial do reator e o NH_3 é injetado na direção radial central do reator. No aparato experimental desenvolvido foram avaliados os efeitos das variáveis do processo, temperatura, tempo espacial e pressão parcial do TiCl_4 sobre o tamanho médio de cristalitos das partículas sintetizadas. Os resultados experimentais obtidos mostraram que no reator proposto foi possível produzir, na temperatura ambiente, nitreto de titânio (TiN) com 100% de conversão e tamanhos de cristalitos abaixo de 20 nm. Além da produção do TiN , também observou-se a formação de um co-produto, também particulado, o cloreto de amônio (NH_4Cl). Nas análises por difração de Raios-X observou-se a presença de dióxido de titânio (TiO_2) na forma de anatásio e de oxinitreto de titânio. O aparecimento destas fases pode ser explicado pela alta reatividade do nitreto de titânio com o oxigênio e vapor de água presentes na atmosfera e a sua elevada superfície específica.

Palavras-chave

Nitreto de titânio; Síntese; Materiais nano-estruturado; Reação na fase vapor.

Abstract

Grillo, Alexandre Vargas; Moura, Francisco José (Advisor); Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo (Co-advisor). **Study of the reaction system $\text{TiCl}_4(\text{g})\text{-NH}_3(\text{g})$ in a Cross-Flow Reactor at Low Temperatures: Effect of Process Variables and Products Characterization**. Rio de Janeiro, 2013. 115p. PhD Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nitrides, carbides, borides and oxides of transition metals in the form of nanoparticles have received in recent years the attention in the scientific world, by their specific physical and chemical properties, with direct applications to the high technology industry. This thesis was motivated by the development and experimental evaluation of a new reactor concept, tubular and cross-flow, which promotes better contact between the gas-phase reactants, allowing the execution of nanoparticle synthesis at lower temperatures. The reactor consists of a quartz tube and a gas supply system (NH_3), equipped with baffles that redirects the gas promoting a more homogeneous distribution of it in the holes that feed the reactor. The TiCl_4 vaporized is carried by argon gas, in the axial direction, to the reactor and NH_3 is injected in the radial direction in the central region of the reactor. In the experimental apparatus developed were evaluated the effects of process variables, temperature, space time and TiCl_4 partial pressure, on average crystallite size of the synthesized particles. The experimental results obtained show that in the proposed reactor was possible to produce, at room temperature, titanium nitride with 100% conversion and crystallite size below 20nm. Besides the production of the titanium nitride was also observed the formation of a particulate co-product, the ammonium chloride (NH_4Cl). In the X-ray diffraction analyzes was observed the presence of titanium dioxide (anatase) and titanium oxynitride. The occurrence of these phases can be explained by the high reactivity of titanium nitride with oxygen and water vapor present in the atmosphere and their high specific surface.

Keywords

Titanium nitride; Synthesis; Nanostructured Material; Gas phase reaction.

Sumario

1. INTRODUÇÃO	15
2. JUSTIFICATIVA, OBJETIVO E RELEVÂNCIA DO TEMA	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. Titânio – Principais produtos e aplicações	19
3.1.1. Titânio metálico	19
3.1.2. Ligas de Titânio	21
3.1.3. Dióxido de titânio	22
3.1.4. Nitreto de Titânio	24
3.2. Titânio - Matérias primas - características e disponibilidade.	26
3.2.1. Rutilo natural	26
3.2.2. Ilmenita	26
3.2.3. Anatásio	26
3.2.4. Reservas minerais	27
3.3. Titânio - Aspectos da metalurgia extrativa	28
3.3.1. A rota principal de cloração	29
3.4. Titânio – Importância para a engenharia de materiais	30
3.4.1. Materiais cerâmicos	31
3.4.1.1. Métodos de síntese de nitreto de titânio	32
3.4.2. Nanomateriais	33
3.4.2.1. Método de Síntese por Combustão Auto-sustentada a Alta Temperatura	36
3.4.2.2. Método por plasma térmico	37
3.4.2.3. Método por moagem de alta energia	38
3.4.2.4. Outros métodos de obtenção de nanopartículas	39
3.4.3. Filmes Finos	40
3.4.3.1. Método Chemical Vapour Deposition (CVD)	40
3.4.3.2. Método Physical Vapour Deposition (PVD)	41
3.5. Síntese a partir da fase vapor	42
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	48
4.1. Apreciação termodinâmica	48
4.1.1. Análise da variação da pressão de vapor do $TiCl_4$	48
4.1.2. Estudo da decomposição da amônia (NH_3)	49
4.1.3. Estudo sobre a formação do TiN	51
4.1.3.1. A formação do TiN , considerando a decomposição da amônia (NH_3)	51
4.1.3.2. A formação do TiN , desconsiderando a decomposição da amônia (NH_3)	52
4.1.4. Análise sobre a formação do TiO_2	53
4.1.5. Formação do cloreto de amônio (NH_4Cl)	55
4.2. Nucleação e Crescimento de partículas	56
4.2.1. Processo de Nucleação em Fase Gasosa	57
4.2.2. Crescimento das Partículas	58
4.2.3. Aspectos cinéticos da coagulação browniana	60

5. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	63
5.1. Estudo fluidodinâmico do reator de fluxo cruzado	63
5.2. Equipamento Experimental e Materiais	65
5.3. Materiais	69
5.3.1. Tetracloroeto de titânio – TiCl_4	69
5.4. Parâmetros Experimentais	70
5.5. Caracterização do Material Sintetizado	71
5.5.1. Difração de Raios-X	71
5.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	72
5.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.1. Resultados do estudo fluidodinâmico do reator de fluxo cruzado	74
6.2. Análise do produto da síntese	75
6.3. Análise do produto da síntese – Amostra com Tratamento Térmico	76
6.4. Efeitos dos parâmetros reacionais sobre o tamanho médio de cristalito	78
6.4.1. Efeito da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito	78
6.4.2. Efeito do tempo espacial sobre o tamanho médio de cristalitos	80
6.4.3. Efeito da pressão parcial de TiCl_4 sobre o tamanho médio de cristalitos	81
6.5. Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
6.5.1. Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Tratamento térmico na presença de argônio	83
6.5.2. Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Tratamento térmico sem a presença de gás de arraste - Argônio	85
6.6. Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	88
7. CONCLUSÕES	100
8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
10. APÊNDICES	112
10.1. Apêndice 1 – Cálculo das pressões parciais de TiCl_4	112
10.2. Apêndice 2 – Cálculo dos coeficientes estequiométricos para o estudo de formação do TiO_2	115

Lista de figuras

Figura 1 – Fluxograma esquemático apresentando as rotas do processo de sulfatação e cloração.....	29
Figura 2 – Participação da nanotecnologia em diversos setores da sociedade (Delgado, 2010).	35
Figura 3 – Nanomateriais utilizados em produtos de consumo – 2006 (Delgado, 2010).....	35
Figura 4 – (a) Produção de nanomateriais no ano de 2005 a 2010; (b) Estimativa anual da produção de nanomateriais para a área de engenharia (Delgado, 2010).....	36
Figura 5 - Pressão de vapor versus do TiCl_4 e AlCl_3 versus temperatura.	49
Figura 6 - Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional N – H.	50
Figura 7 - Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional, mostrando a formação de TiN (considerando a decomposição de NH_3).....	52
Figura 8 - Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional com a supressão da decomposição da amônia.....	53
Figura 9 - Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional Ti – O – N – H, para a formação de TiO_2	54
Figura 10 - Diagrama de predominância a 25°C para o sistema Ti-N-O.	55
Figura 11 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional N – H – Cl, mostrando a formação do NH_4Cl	56
Figura 12 – Figura representativa dos aglomerados, agregados e cristalitos nos pós cerâmicos (SILVA, R. H., 2010).	57
Figura 13 – Mecanismo de crescimento e formação de partículas.....	59
Figura 14 (a) e (b) – Reator em acrílico, utilizado para experimentos fluidodinâmicos.	63
Figura 15 – Balão volumétrico mostrando a reação entre Cu(s) e $\text{HNO}_3(\text{aq})$ e o NO_2 formado (coloração castanha).	64
Figura 16 – Fluxos gasosos de N_2 (seta em vermelho) e de NO_2 (seta em azul) no modelo a frio.....	65
Figura 17 – Desenho esquemático do sistema utilizado para a síntese de	

nanopartículas a partir da fase vapor.	65
Figura 18 – Imagem do sistema de vaporização do TiCl_4	66
Figura 19 – Desenho esquemático do reator utilizado nos experimentos, apresentando as entradas dos fluxos do TiCl_4 e da NH_3 no reator.	66
Figura 20 – Coletor de pó com o papel de filtro.	67
Figura 21 – Sistema de tratamento de gases com a solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3).	68
Figura 22 - Sistema de coletor de pó com a solução de NaHCO_3	68
Figura 23 – Aparato experimental do sistema utilizado para a síntese a partir de uma reação gasosa entre o TiCl_4 e NH_3	69
Figura 24 – Sequência de fotos mostrando a injeção dos gases, nitrogênio e dióxido de nitrogênio, em fluxo cruzado.	74
Figura 25 – Difratoograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 25°C , sem tratamento térmico.	75
Figura 26 – Difratoograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 25°C , com tratamento térmico.	76
Figura 27 – Difratoograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 100°C , com tratamento térmico.	76
Figura 28 – Difratoograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 150°C , com tratamento térmico.	77
Figura 29 – Pico característico da fase $\text{Ti}_{2,85}\text{O}_4\text{N}$	78
Figura 30 – Efeito da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito.	79
Figura 31 – Efeito do tempo espacial sobre o tamanho de cristalitos, a 25°C	81
Figura 32- Efeito da pressão parcial de TiCl_4 em função do tamanho de cristalitos (nm).	82
Figura 33 – Micrografia da área selecionada para análise via EDS.	84
Figura 34 – (a) Picos secundários do titânio; (b) Pico principal do nitrogênio.	85
Figura 35 – Micrografia do spectrum para análise de EDS.	86
Figura 36 – Difratoograma da amostra com tratamento térmico sem a presença de gás Argônio.	87
Figura 37 – Superposição dos sinais de EDS das amostras produzidas com tratamento térmico na presença e ausência de Argônio.	87
Figuras 38 a) e b) - Imagens em campo claro mostrando aglomerados de	

nanopartículas sintetizadas a 25°C e 150°C, respectivamente.....	89
Figura 39 – Imagem de um aglomerado de nanopartículas com morfologias distintas.....	90
Figura 40 - Imagens em MET da amostra sintetizada a 25°C: a) campo claro, b) e c) campo escuro centrado com os correspondentes padrões de difração indicando o vetor difrator utilizado (circulo branco) e d) histograma de distribuição de tamanho de nanopartícula.....	91
Figura 41 – Imagens em TEM da amostra sintetizada a 150°C: a) campo claro, b) campo escuro centrado com o correspondente padrão de difração indicando o vetor difrator utilizado (circulo branco) e c) histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas.	91
Figura 42 - Amostra sintetizada a 25°C. Aglomerado de nanopartículas. a) Imagem em campo claro, b) padrão de difração, c) imagem em campo escuro centrado.	92
Figura 43 - Imagem em alta resolução mostrando padrões de interferência correspondentes a planos atômicos.....	93
Figura 44 - Padrão de difração de elétrons correspondente ao anatásio como fase oxidada do titânio.	94
Figura 45 - Análise por EDS de três regiões distintas de aglomerados.....	95
Figura 46 - Análise qualitativa dos elementos químicos usando uma análise por EDS no modo transmissão- varredura. A região analisada corresponde à linha de cor amarela apresentada na imagem superior.....	97
Figura 47 - Mapeamento elementar usando EDS.....	98
Figura 48 - Espectros EDS de distintas regiões nos aglomerados apresentados.....	99

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do titânio metálico (Lutjering & Williams, 2002).	20
Tabela 2 – Propriedades comparativas do titânio com outros materiais metálicos (Lutjering & Williams, 2002).	20
Tabela 3 – Propriedades do dióxido de titânio (Luz & Lins, 2005).	23
Tabela 4 – Propriedades físicas e químicas do TiN (http://www.brycoat.com ; Yang et al, 2003 & Guo et al, 2005).	24
Tabela 5 – Apresentação das principais aplicações do TiN, TiO ₂ e outros compostos.	25
Tabela 6 – Reserva e Produção Mundial – 2010.	28
FONTES: DNPM/DIPLAN = AMB; USGS = Mineral Commodity Sumaries 2011. Notas: (1) Reservas Lavráveis; (2) A produção do rutilo está inserida dentro da produção de ilmenita; (p) preliminar; (nd) dados não disponíveis.	
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para a decomposição da amônia.	51
Tabela 8 – Propriedades do TiCl ₄ (Kapias & Griffiths, 2005).	70
Tabela 9 – Resultados do estudo do efeito da variação da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito (nm).	79
Tabela 10 – Condições Reacionais para o Estudo da Variação do Tempo Espacial sobre o Tamanho de Cristalitos, a 25°C.	80
Tabela 11 – Resultados do Estudo do efeito da Variação do Tempo Espacial sobre o tamanho de cristalitos, a 25°C.	81
Tabela 12 - Parâmetros utilizados para o Estudo da Variação da Pressão Parcial do TiCl ₄ sobre o Tamanho Médio de Partícula.	82
Tabela 13 – Composição elementar da região selecionada via EDS da Figura 35.	84
Tabela 14 – Composição elementar da região selecionada via EDS da Figura 37.	86
Tabela 15 – Análise semi-quantitativa da composição a nível atômico.	96
Tabela 16 – Análise semi-quantitativa da composição em relação ao peso dos elementos.	96

INTRODUÇÃO

As rotas alternativas para a síntese de nanopartículas têm sido muito estudadas ao longo dos últimos anos, entre elas destaca-se aquela que utiliza reagentes gasosos com o objetivo de formar partículas nanoestruturadas diretamente de uma fase homogênea.

A intensa busca por novos materiais que executem funções específicas ou desempenhem de maneira mais adequada antigas aplicações, tem sido uma constante. O interesse pelos materiais nanoestruturados tem aumentado de forma bastante significativa, levando a um crescente avanço tecnológico dos processos de síntese e nas técnicas de caracterização destes materiais. Segundo Gomes (1995), a tecnologia do pó tem alcançado desenvolvimento técnico-científico nas seguintes áreas: química, física e engenharia.

Nas últimas décadas, em grande parte por influência do aumento da competitividade das industriais de alta tecnologia, a relevância dos materiais no seu desenvolvimento tem aumentado de forma significativa, tornando-os agentes fundamentais no processo de inovação. Devido às suas propriedades, e quando utilizados de forma adequada, tais materiais estão sendo aplicados com grande sucesso em áreas cada vez mais diversificadas, tais como: energia, telecomunicações, saúde e meio ambiente.

Dentre estes materiais estão os óxidos e nitretos metálicos, que representam um grupo tecnologicamente importante, sendo amplamente utilizado em escala industrial (Chau & Kao, 2007). Sua aplicação vai desde peças de decoração, passando por produtos de uso pessoal, como armação de óculos, jóias e relógios de pulso até aplicações mais nobres, na área da eletrônica e na área médica, como na sua utilização em próteses.

Dentre as cerâmicas ditas avançadas, o nitreto de titânio (TiN), óxido de titânio (TiO₂), oxinitreto de titânio (TiNO), tem apresentado um crescimento em vários campos tecnológicos, por apresentar uma gama enorme de aplicações de suma importância para a sociedade moderna (Marin-Ayral, 2000).

Nesta pesquisa foi desenvolvida e avaliada experimentalmente uma nova configuração de reator, tubular e de fluxo cruzado, que promove um melhor contato entre as fases gasosas reagentes, possibilitando a execução da síntese de nanopartículas em temperaturas mais baixas. O reator consiste em um tubo de quartzo e um sistema de alimentação de gás (NH_3), dotado de chicanas que o redireciona promovendo uma distribuição mais homogênea deste nos orifícios de alimentação no reator. O TiCl_4 , uma vez vaporizado, é arrastado pelo argônio na direção axial do reator e o NH_3 é injetado na direção radial na região central do reator.

Esta tese de doutorado, apresentada em nove capítulos, está organizada da seguinte forma: no primeiro capítulo é apresentada uma breve descrição do processo de síntese de nanopartículas. No segundo capítulo são apresentados a justificativa, objetivo e relevância do tema. O terceiro capítulo traz a revisão da literatura, apresentando uma visão geral das diferentes formas de síntese, além de suas características, propriedades e forma de obtenção, apresentando como alvo a síntese de pós-cerâmicos a partir de reações na fase gasosa.

O quarto capítulo apresenta o estudo termodinâmico para o sistema reacional $\text{Ti} - \text{Cl} - \text{N} - \text{H} - \text{O}$, utilizando o programa “HSC Chemistry”, versão 6.0, além disso, também foram apresentados os aspectos fundamentais da nucleação e crescimento de partículas e uma abordagem fluidodinâmica.

Os materiais e a metodologia experimental adotado para a síntese e caracterização do produto final estão descritos no quinto capítulo.

O sexto capítulo refere-se à discussão dos resultados da caracterização do produto de síntese. No sétimo capítulo estão apresentadas as conclusões deste trabalho e o oitavo capítulo é destinado as recomendações para futuros trabalhos. Finalmente, o nono e último capítulo, estão às referências bibliográficas, que foram utilizadas como apoio científico para o estudo desenvolvido nesta tese de doutorado.

JUSTIFICATIVA, OBJETIVO E RELEVÂNCIA DO TEMA

Nesta tese de doutorado foi desenvolvido e avaliada experimentalmente uma nova configuração de reator, tubular e de fluxo cruzado, que promove um melhor contato entre as fases gasosas reagentes, possibilitando a execução da síntese de nanopartículas de TiN em temperaturas mais baixas. O reator consiste em um tubo de quartzo e um sistema de alimentação de gás (NH_3), dotado de chicanas que o redireciona promovendo uma distribuição mais homogênea deste nos orifícios de alimentação no reator. O TiCl_4 , uma vez vaporizado, é arrastado pelo argônio na direção axial do reator e o NH_3 é injetado na direção radial na região central do reator. Nesta nova configuração, com fluxo cruzado, foi possível sintetizar o TiN a temperatura ambiente. O TiN formado diretamente da fase homogênea (gasosa) é precipitado na forma de nanopartículas.

Com esta produção direta na forma de nanopartículas, evita-se uma possível etapa de moagem, que poderia acarretar em contaminação do material e consequentemente em um maior custo (Moura, 1993).

Quanto ao estudo fluidodinâmico, foi realizado experimentalmente, utilizando um modelo a frio em acrílico de forma a possibilitar uma análise visual da mistura entre os compostos gasosos. Para isso, foram desenvolvidos dois reatores com materiais distintos: quartzo e acrílico.

O primeiro reator desenvolvido, o de quartzo, foi utilizado para a reação de síntese do nitreto de titânio. O segundo reator, confeccionado em acrílico, apresenta as mesmas dimensões do primeiro e foi utilizado para o estudo fluidodinâmico do processo.

Na caracterização dos produtos obtidos, os aspectos estruturais e morfológicos foram também levados em consideração, através de diferentes técnicas para a caracterização do pó formado, tais como:

- DRX – Difração de Raios-X: cristalinidade e tamanho de cristalito;
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS: morfologia;
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão e EDS: morfologia.

Através dessas técnicas, será possível caracterizar o material e estabelecer as condições e parâmetros reacionais, que permitam a produção de pós com diferentes tamanhos de partículas a partir de um mesmo equipamento.

3

REVISÃO DA LITERATURA

3.1

Titânio – Principais produtos e aplicações

3.1.1

Titânio metálico

O desenvolvimento tecnológico experimentado pelo mundo moderno requer uma constante demanda por novos e eficientes materiais. Na grande maioria dos setores da indústria, há a necessidade de se dispor de peças e/ou equipamentos que possuam propriedades diferenciadas. Por este motivo, o titânio (Ti) é um dos metais que melhor reúne estas características, não só em seu estado puro, como também ligado a outros metais, como por exemplo, o alumínio (Al).

Titânio é um metal de transição leve, tenaz, de cor branca metálica, lustroso, sendo o nono elemento mais abundante da crosta terrestre. Apresenta forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido. Este metal não aparece livre na natureza, mas combinado com outros elementos em pequenas quantidades, e, em sua grande maioria em rochas eruptivas, sedimentares e/ou metamórficas. Todavia, cerca de noventa e seis por cento (96%) dos concentrados provenientes dos minerais de titânio são destinados à produção de pigmentos. Já o restante é empregado na fabricação de carbetos, vidros, ligas metálicas e cerâmicas especiais.

O mineral de titânio mais abundante é a ilmenita (FeTiO_3) cuja cor é preta devido a alta quantidade de ferro (47%), outra forma mais escassa, mas de maior importância é o rutilo (TiO_2), de cor variando entre o vermelho, castanho e preto dependendo do teor de ferro (Maia, 2001).

Segundo Kane (1987), o titânio apresenta excelentes propriedades, tais como: elevado ponto de fusão, alto índice de refração, grande resistência à corrosão (equivalente à platina); elevada resistência mecânica (comparada a do aço), além de possuir um diversificado campo de utilização. Segundo Lee (1999),

este metal nas últimas décadas tem sido chamado de “metal maravilha”, pelo fato de apresentar propriedades únicas.

A Tabela 1, apresenta as principais propriedades do titânio metálico.

Tabela 1 – Propriedades do titânio metálico (Lutjering & Williams, 2002).

Massa molar (u)	47,90
Ponto de fusão (°C)	1668
Ponto de ebulição (°C)	3287
Entalpia de vaporização (kJ.mol ⁻¹)	421
Entalpia de fusão (kJ.mol ⁻¹)	15,45
Condutividade elétrica (m ⁻¹ .Ω ⁻¹)	2,36 x 10 ⁶
Condutividade térmica (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	21,90
Calor específico (J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	520

A Tabela 2 apresenta algumas características importantes do titânio em comparação com outros elementos metálicos, tais como: Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Alumínio (Al), que são comumente estudados à nível de pesquisa.

Tabela 2 – Propriedades comparativas do titânio com outros materiais metálicos (Lutjering & Williams, 2002).

Propriedade	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura de fusão (°C)	1670	1538	145	660
Densidade (g.cm ⁻³)	4,50	7,90	8,90	2,70
Resistência à corrosão	muito alto	baixo	médio	alto
Comparativo do preço dos metais	muito alto	baixo	alto	médio
Reatividade com o oxigênio	muito alto	baixo	baixo	alto
Nível de tensão (MPa)	1000	1000	1000	500

A importância do titânio no cenário mundial cresce rapidamente. Embora sua indústria venha enfrentando períodos onde a produção é maior do que a demanda pelo metal, alternados por outros onde a oferta e a procura se contrabalançam, como em 1966, 1974 e 1979-1981, tudo leva a crer que o titânio deverá igualar a utilização do ferro e do cobre para tornar-se um dos metais mais importantes para a indústria do século XXI (Minkler, 1987).

Quanto ao titânio metálico (Ti), cerca de 60% é utilizado na indústria aeroespacial, na fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões e foguetes. O restante é empregado na indústria naval, em equipamentos de

dessalinização da água do mar, na indústria nuclear para recuperadores de calor e na indústria bélica para aplicações metálicas (Helm, 2000).

3.1.2

Ligas de Titânio

As ligas de titânio podem ser divididas em quatro grupos principais: o Ti puro, ligas alfa (α), a liga beta (β) e a liga alfa mais beta ($\alpha + \beta$). Nestas ligas as características se distinguem principalmente pelas suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e densidade. Estas propriedades são diretamente influenciadas pelos elementos de liga, chamados de estabilizadores de fase e pelo seu tratamento na fabricação (Zeilmann, 2003).

A liga alfa (α) tem uma microestrutura com fase- α , modificada pela adição de elementos estabilizadores desta fase, como o alumínio, o estanho e o zircônio. As ligas- α possuem excelentes propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão. Estas ligas são aplicadas em processos criogênicos, bem como para a fabricação de componentes que trabalham a elevadas temperaturas.

As ligas beta (β) contêm elementos estabilizadores da fase- β , como o vanádio, molibdênio, manganês e o cromo. Estas ligas possuem excelente resistência à tração, da ordem de 1270 N/m² (Zeilmann, 2003).

A liga alfa + beta ($\alpha + \beta$) contêm elementos estabilizadores das fases α e β . Estas ligas podem ser tratadas termicamente para atingirem elevados índices de resistência e possuem as melhores relações entre resistência/densidade. A liga mais típica deste grupo é a liga Ti6Al4V, que possui grande aplicabilidade na indústria espacial, na fabricação de pás de compressores, rebites, parafusos, engrenagens, propulsores, rotores e câmaras de combustão (Ezugwu e Wang, 1997).

Segundo Helm (2000), as ligas de titânio encontram uma fatia do seu mercado principalmente na indústria de componentes para turbinas. O próprio autor relata que os principais fatores que fazem com que o titânio possua uma ótima aceitação e utilizações nesta área são as seguintes:

- uma boa relação resistência/densidade;
- resistência a fratura;
- ótima resistência a corrosão;

- e boa resistência mecânica a elevadas temperaturas de trabalho.

3.1.3

Dióxido de titânio

Trata-se de um dos óxidos mais estudados no ramo da síntese, devido a sua ampla utilização em fotocatalise, onde as propriedades físicas deste podem ser controladas pela modificação cristalina, tamanho e morfologia (Horvat et al., 2012).

Como pigmento branco mais utilizado pela indústria de tintas, vernizes, papel e plásticos. O emprego de TiO_2 permitiu a retirada de compostos de chumbo, os quais conferiam alta toxidez as tintas e tendiam a escurecer pelo efeito do enxofre (Trindade, 1987).

É um material cristalino e polimorfo, existente em três fases: rutilo, anatásio e ilmenita e bruquita. A fase bruquita é instável e de baixo interesse. Esta fase quando aquecida é prontamente transformada na fase rutilo (Trindade, 1987).

A fase rutilo é formada em altas temperaturas, acima de 1000°C , enquanto a fase anatásio é formada a menores temperaturas, aproximadamente 450°C . Suas propriedades tornam-se superiores caso apresentem alta área superficial, tamanho de partícula em escala nanométrica, alta homogeneidade e uma fase que apresente uma composição química estável (Costa et al., 2006). Outra característica importante do TiO_2 , é a fase de estabilidade termodinâmica de agregados nanocristalinos durante o seu processo de crescimento, do qual é dependente das dimensões das partículas iniciais (Halm, 2000).

A fase anatásio é termodinamicamente estável para tamanhos menores que 11 nm, o que para as bruquitas é estável para tamanhos compreendidos entre 11 e 35 nm e em relação à fase rutilo, para tamanhos de 35 nm (Wang et al., 2011). Sua estrutura cristalina é na forma de ditetragonal bipiramidal ocorrendo em minérios com cerca de noventa e cinco por cento (95%) de TiO_2 contido, mais adequado para a produção de titânio metálico, em razão de seu alto teor em TiO_2 (Kubel, 1987). A fabricação e as características do TiO_2 na fase rutilo, apresentam algumas vantagens sobre a fase anatásio, tais como:

- Maior índice de refração;
- Maior constante dielétrica;

- Maior resistência elétrica;
- Maior estabilidade química (Lin et al., 2009).

A Tabela 3 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do TiO_2 .

Tabela 3 – Propriedades do dióxido de titânio (Luz & Lins, 2005).

Dureza (Escala de mohs)	5,5 a 6,0
Densidade (g.cm^{-3})	3,90
Brilho	Adamantino, resinoso.
Cor	Variada
Transparência	Transparente à translúcido
Sistema cristalino	Tetragonal
Fratura	Conchoidal
Massa molar (u)	79,87
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1842
Material não tóxico e quimicamente inerte.	

Suas aplicações são diversas, desde aditivos na indústria alimentícia, em produtos cosméticos e farmacêuticos, tendo destaque na aplicação em cremes solares para a absorção dos raios ultravioletas, além de tintas e papéis (Lutjering, Willians, 2002).

Segundo Brandão (2008), as propriedades elétricas e óticas do TiO_2 podem mudar dependendo das condições atmosféricas do ambiente. Além deste material, outros metalóides, como por exemplo, ZnO , CuO , são empregados como sensores de gás. Outras aplicações, porém em menor escala, encontram-se na fabricação de cerâmicas, borrachas e ainda como fluxo de solda elétrica (Trindade, 1987).

O TiO_2 tem sido pesquisado como sensor de oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), onde o gás interage com defeitos na superfície do material alterando a sua condução elétrica.

Na forma de filmes, o TiO_2 pode também ser utilizado em anti-reflexo, filmes transparentes e espelhos dielétricos para lasers (Langlet et al., 2001).

3.1.4

Nitreto de Titânio

O grande interesse e a atenção de grupos de pesquisas pelo nitretos de uma forma geral baseiam-se na sua extensa aplicação em diversos campos tecnológicos.

O nitreto de titânio (TiN) é um composto amplamente usado como barreira de difusão com boa aderência aos substratos metálicos como forma de proteção destes materiais, além de ser utilizado como revestimento protetor em ferramentas de corte, garantindo uma excelente resistência à corrosão e ao desgaste (Guo et al., 2003).

É utilizado como material de revestimento na indústria mecânica e química, onde se observa aplicações na produção de eletrodos, em materiais decorativos (relógios, pulseiras, jóias), etc. Na forma de pós, apresenta aplicações nos campos químicos, físicos e mecânicos (Yang et al. 2003).

A Tabela 4 apresentam as principais propriedades do nitreto de titânio.

Tabela 4 – Propriedades físicas e químicas do TiN (<http://www.brycoat.com>; Yang et al, 2003 & Guo et al, 2005).

Massa molar (u)	61,90
Ponto de fusão (°C)	2927
Coeficiente de expansão térmica (°C ⁻¹)	9,40 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (J.K ⁻¹ .cm ⁻¹ .s ⁻¹)	0,192
Resistividade elétrica (μΩ.cm ⁻¹)	25,0
Estrutura cristalina	CFC
Dureza (kgf.cm ⁻²)	2000
Módulo de elasticidade (GPa)	600
Calor de formação (cal.mol ⁻¹)	337,5
Aparência (cor do pó)	Preto
Material	Não tóxico
Retículo cristalino (Å)	4,228

Segundo Silva (2008), sua semelhança em relação à coloração com o ouro amarelo é considerada uma qualidade importante, do qual já é explorada em relojoaria e tendo seu uso sugerido no recobrimento de superfícies metálicas de próteses odontológicas. Na indústria aeroespacial, é utilizado em equipamentos, como turbinas e motores a jato. Na área da saúde, sob a forma de revestimento em próteses ortopédicas, válvulas cardíacas e próteses dentárias, por apresentar uma boa biocompatibilidade (Kola et al, 1996).

A Tabela 5 mostra as principais aplicações para diferentes materiais (Vieira, 2007).

Tabela 5 – Apresentação das principais aplicações do TiN, TiO₂ e outros compostos.

Área de Aplicação	Uso Específico	Materiais Envolvidos
Filmes protetores	Proteção ao desgaste	TiN, TiC, TiCN, TiAlN
	Proteção a corrosão	TiN, BN, CrN, TiB
	Lubrificante sólido	TiN, TiC, MoS
	Barreira de difusão	TiN, Ti
	Barreira térmica	ZrO ₂ (2-15 %p CaO, MgO, Y ₂ O ₃)
Medicina	Filmes para implantes cirúrgicos	HA
	Camadas biocompatíveis com sangue	(hidroxiapatita), TiN, TiO ₂
	Filmes para lentes intra-oculares e de contato	Polímeros sintetizados via plasmas.
	Esterilização de instrumentação médica	H ₂ O ₂ (peróxido de hidrogênio)
Filmes decorativos	Peças de cozinha	TiN, TiCN, TiO ₂
	Pulseiras de relógio de pulso, armações para óculos, caixa de cosméticos	TiN, TiCN
	Jóias e bijuterias	TiN
Filmes ópticos	Resistência a arranhões	SiO ₂
	Filtros ópticos	Dielétricos (MgF ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂)
	Controle da reflexão	Al, Ag, Au, Cu, dielétricos
	Controle ambiental	Dielétricos
	Condução elétrica	SnO ₂ , In ₂ O ₃ , In-Sn-O ligas (ITO)
	Superfície repelente a água	Polímeros sintetizados via plasmas.
	Arquitetônico decorativo	Metais
Microeletrônicos	Resistores e capacitores de filmes finos	In ₂ O ₃ , Sn, Ta, Ta ₂ O ₅
	Contatos elétricos de circuitos integrados	Silicetos de metais nobres (Pd-Si,...)
	Circuitos integrados (VLSI, ULSI)	Etching a seco (SF ₆ + Cl ₂) / sputtering de gás nobre.
	Memórias para comportamento magnético – Gravações magneto-óptico.	Garnets (Y-Fe-O) / ligas de terras raras, transição metal-ligas.

3.2

Titânio - Matérias primas - características e disponibilidade

Conforme já mencionado, em capítulos anteriores, os minerais mais importantes do titânio são, tradicionalmente, o rutilo, ilmenita e anatásio (Sibum, 2000).

3.2.1

Rutilo natural

É um mineral escasso, apresenta-se nas cores vermelha e castanho avermelhado a preta, cristaliza-se no sistema tetragonal, tem brilho adamantino a submetálico, dureza 6,00 a 6,50, massa específica 4,18 a 4,25 g/cm³ (DNPM, 2001). Segundo Trindade (1987) é o mineral mais adequado para a produção de Ti metálico, por apresentar alto teor em TiO₂ (Balanço mineral Brasileiro, 2001).

3.2.2

Ilmenita

É um titanato de ferro (FeTiO₃) de ocorrência mais comum e abundante. Apresenta-se na cor preta do ferro, cristalização hexagonal, romboédrica. Teoricamente possui 53% de TiO₂ e 47% de Fe, podendo conter pequenas quantidades de magnésio e manganês e, em muitos casos, até 6% em peso de Fe₂O₃. Apresenta dureza entre 5,0 e 6,0, possuindo massa específica entre 4,10 e 4,80g/cm³ (Balanço mineral Brasileiro, 2001).

3.2.3

Anatásio

Era um mineral (TiO₂) conhecido, até pouco tempo, apenas em termos acadêmicos. Essa situação mudou com a descoberta de importantes ocorrências no Brasil. Sua massa específica é de 3,90 g/cm³, sua dureza varia de 5,50 a 6,00, apresentando brilho adamantino (Balanço mineral Brasileiro, 2001).

3.2.4

Reservas minerais

Os principais depósitos de minério de titânio (rutilo, anatásio e ilmenita) do mundo estão localizados nos seguintes países:

- Noruega, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia e China (ilmenita);
- Austrália, Itália e África do Sul (rutilo);
- Brasil (anatásio) (DNPM, Balanço Mineral 2010).

No Brasil, o maior depósito localiza-se na Paraíba, na cidade de Mataraca. A mina possui uma estimativa anual de produção da ordem de 120 mil toneladas de ilmenita e tem vida útil de aproximadamente de 18 anos. A concessionária é a Millennium Inorganic Chemicals do Brasil Ltda., incorporada da RIB – Rutilo e Ilmenita do Brasil S/A, que detém 16% do mercado mundial de TiO_2 (Figueiredo, 2008).

A Tabela 6 mostra no âmbito mundial, os maiores produtores de titânio, na forma de ilmenita e rutilo, com base no ano de 2010 (DNPM, Sumário Mineral 2010).

Tabela 6 – Reserva e Produção Mundial – 2010.

Discriminação	Reservas– 2010 (1); (p)		Produção – 2010 (p)			
	Ilmenita	Rutilo	Ilmenita		Rutilo	
Países	(10 ³ t)	(10 ³ t)	(10 ³ t)	(%)	(10 ³ t)	(%)
Brasil	3.000	50	123	2,1	3	0,5
China	200.000	nd	600	10,3	nd	nd
Vietnã	1.600	nd	410	7,1	nd	nd
África do Sul	63.000	8.300	1.120	19,3	130	22,5
Austrália	100.000	1.200	1.070	18,4	280	48,5
Canadá	31.000	nd	700	12,1	nd	nd
EUA	2.000	18.000	200	3,4	(2)	(2)
Índia	85.000	7.400	420	7,2	20	3,5
Noruega	37.000	nd	320	5,5	nd	nd
Ucrânia	5.900	2.500	300	5,2	57	9,9
Moçambique	16.000	480	350	6,0	2	0,3
Serra Leoa	Nd	3.800	nd	nd	67	nd
Sri lanka	Nd	nd	40	0,7	12	2,1
Outros Países	26.000	400	nd	nd	nd	nd
Total	610.500	42.130	5803	100	575	100

FONTES: DNPM/DIPLAN = AMB; USGS = Mineral Commodity Summaries 2011. Notas: (1) Reservas Lavráveis; (2) A produção do rutilo está inserida dentro da produção de ilmenita; (p) preliminar; (nd) dados não disponíveis.

3.3

Titânio - Aspectos da metalurgia extrativa

A produção de dióxido de titânio pode ser obtida através de dois processos: processo sulfato e o processo cloreto.

A Figura 1 apresenta de forma esquemática, um fluxograma simplificado das rotas de preparação de matéria-prima associadas com os processos de sulfatação e de cloração de concentrados portadores de titânio.

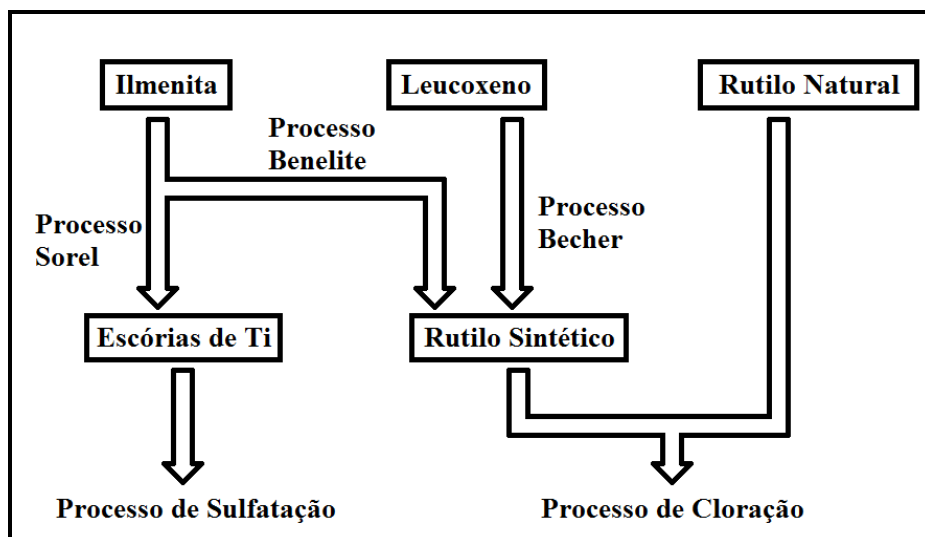


Figura 1 – Fluxograma esquemático apresentando as rotas do processo de sulfatação e cloração.

Observa-se na Figura 1, que o processo de sulfatação está relacionado com a ilmenita, enquanto o processo de cloração é mais abrangente. É importante ressaltar que o processo de sulfatação encontra-se em um estágio de descontinuidade, por apresentar grande impacto ambiental, pois para cada tonelada produzida de TiO_2 , gera de três a quatro toneladas de sulfato ferroso e cerca de oito toneladas de ácido sulfúrico carregado de metais pesados, tais como: As, Cd e outros (Baltar et al., 2005).

3.3.1

A rota principal de cloração

O processo cloreto para produção de compostos de titânio na forma de óxidos (TiO_2), envolve basicamente três passos:

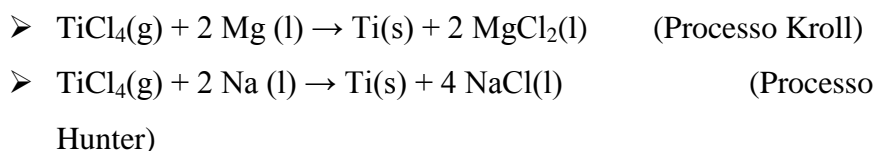
- Conversão do óxido para TiCl_4 por cloração em presença de coque de petróleo ou alguma outra forma de carbono;
- Redução do TiCl_4 com magnésio (Mg) ou sódio (Na), obtendo o titânio na forma metálica;
- Purificação do titânio obtido.

O metal produzido é chamado de titânio esponja, em decorrência da sua estrutura porosa e pode ainda conter algumas impurezas, como o Magnésio (Mg), Ferro (Fe), Cloro (Cl) e Sódio (Na).

Na conversão do óxido para TiCl_4 a reação química mais relevante para a produção deste cloreto é a seguinte: $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$.

A faixa de temperatura para esse tipo de processo varia entre 800-1200°C. Os gases produzidos contêm ainda dióxido de carbono (CO_2) e outras impurezas. O TiCl_4 deve ser purificado cuidadosamente, em colunas de destilação, a fim de remover cloretos indesejáveis como, por exemplo, FeCl_3 , AlCl_3 , entre outros, os quais fatalmente contribuiriam para prejudicar as etapas subsequentes do processo (Habashi, et al. 1997).

Estando o TiCl_4 purificado, inicia-se o processo de redução com haletos a fim de se obter o titânio na forma metálica. Dois métodos são utilizados industrialmente para atender esse objetivo: processo Hunter e processo Kroll. O primeiro desses obtém o Ti como produto da reação entre o cloreto de titânio e o sódio enquanto no segundo a reação se dá na presença do magnésio, sob uma atmosfera inerte de Argônio (Ar) ou Hélio (He) a uma temperatura da ordem de 900°C. Segundo Trindade (1987) e Adamian (2002) o processo Kroll é caracterizado por uma reação de redução do TiCl_4 gasoso pelo magnésio líquido. As reações são as seguintes:



Ambas as reações são altamente exotérmicas, na ordem de 961,40 kJ/mol ($\Delta H < 0$).

3.4

Titânio – Importância para a engenharia de materiais

Os materiais estão intimamente ligados à existência e a evolução da espécie humana. Desde o início da civilização, os materiais e a energia são usados com o objetivo de melhorar o nível de vida da sociedade como um todo.

Os materiais são estudados dentro do ramo da “Ciência e Engenharia dos Materiais”, o qual tem como objetivo o emprego de conceitos envolvendo composição química, arranjo atômico e processamento dos materiais com suas características e aplicações.

Os materiais podem se classificados em quatro grandes grupos, organizados da seguinte maneira:

- Materiais cerâmicos;
- Materiais compósitos;
- Materiais metálicos;
- Materiais poliméricos.

Dentro deste contexto, a importância do titânio é crescente no ramo dos materiais cerâmicos.

3.4.1

Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são geralmente constituídos de combinações de elementos metálicos com elementos não-metálicos. Estes materiais podem ser cristalinos ou não-cristalinos e são classificados da seguinte maneira:

- Material cerâmico tradicional – materiais empregados na fabricação de objetos e utensílios domésticos, tais como tijolos, copos, porcelana. São obtidos a partir de matérias-primas naturais, por exemplo, as argilo-minerais e areia e seu processamento requer pouco controle operacional.
- Material cerâmico avançado – resulta de processos de transformação altamente controlados e podem ser sintetizados sob a forma de óxidos (FeO, MgO), nitretos (TiN, AlN), carbetos (TiC) e boretos (TiB). Tais materiais são empregados em indústrias com alta tecnologia, como a aeroespacial, automobilística, etc. (Padilha, 2004).

Segundo Gomes (1993), na área das cerâmicas avançadas destacam-se as cerâmicas covalentes. Estas apresentam grande importância tecnológica e são representadas principalmente por nitretos (AlN, TiN, Si₃N₄) e carbetos (SiC, TiC, NbC, TaC). A principal característica que justifica sua importância é a alta resistência estrutural, em temperaturas elevadas (que podem variar de 700°C a 2000°C).

Uma das desvantagens dos materiais cerâmicos levantadas por Oliveros (2008), em seu estudo sobre síntese e caracterização de materiais nanocompósitos de Cu-CNT, trata-se da fragilidade. O mesmo relata que a maioria dos metais apresenta tenacidade à fratura quarenta vezes maior que cerâmicos convencionais.

Esta tenacidade se deve às fortes ligações híbridas, iônico-covalentes. Estas ligações previnem a deformação como ocorre em metais dúcteis. Aplicando esforços ou tensões, estas tendem a se concentrar em trincas, cavidades ou impurezas químicas e interfaces de grão. O resultado é fratura frágil.

Para obter um material de alta qualidade, o material cerâmico deverá ser muito bem controlado durante todo o seu processo de fabricação. Um dos grandes exemplos que pode ser destacado são as ferramentas de corte, material este exposto a altas pressões e altas temperaturas, bem como a choques térmicos (Shi et al., 2001).

Através de estudos na área de cerâmica, Xing et al (1998) relatam que embora materiais para ferramentas de corte possuam alto ponto de fusão, alta resistência ao desgaste, dureza e boa estabilidade química, estas aplicações ficam restritas pelo fato destes apresentarem reduzidas propriedades mecânicas, tais como: baixa condutividade térmica e resistência a choques térmicos.

A engenharia de materiais está concentrada no desenvolvimento de materiais com características específicas que atendam demandas muito bem definidas (“materials design”). Assim, para a produção de novos materiais cerâmicos são necessárias etapas de síntese, processamento e industrialização bastante sofisticadas, com seus fundamentos na pesquisa básica e aplicada, centrados nas relações entre microestrutura, propriedades e desempenho (Adamian, 2009). Com o avanço da engenharia e ciência dos materiais, da física dos corpos sólidos e da química quântica, é cada vez mais viável sintetizar novos materiais com propriedades desejáveis.

3.4.1.1

Métodos de síntese de nitreto de titânio

Os pós de TiN pode ser sintetizado através de vários métodos, a saber: reação direta do titânio metálico (Ti) com nitrogênio (N₂) ou amônia (NH₃) a 1200°C; nitretação carbotérmica de TiO₂ a uma temperatura de aproximadamente 1250°C; reação do NH₃ e TiO₂ a uma temperatura que varia de 700 a 1100°C; síntese de TiN a partir de TiCl₄ – N₂ – H₂ a cerca de 1400°C ou TiCl₄ – NH₃ – H₂ a 900°C; processo mecânico de moagem de esferas e o método de síntese de

combustão, também conhecido como Self - propagating High - temperature Synthesis (S.H.S.) (Yang et al., 2003).

A síntese direta do pó também leva a um maior controle de impurezas do que é possível em processos que envolvem beneficiamento (moagem). Assim, utilizando métodos de síntese direta de pó, as propriedades podem ser controladas, melhorando as características de sinterização e as propriedades do produto final. Além da obtenção de TiN na forma de pó, é também possível o mesmo ser obtido na forma de filmes, pelo método de deposição química ou deposição física.

Segundo Rosenband & Gany (2007), a produção de TiN a nível industrial envolve um alto consumo de energia, consistindo no aquecimento do pó de Ti sob um fluxo de N₂ ou NH₃ a uma temperatura que varia de 1000°C a 1400°C, durante horas.

3.4.2

Nanomateriais

A nanociência é o campo da ciência que se ocupa em sintetizar, conhecer, modificar e dominar as propriedades físicas e químicas de uma porção da matéria que apresente pelo menos uma de suas dimensões físicas, menores que ou da ordem de alguns nanômetros (Schulz, 2005). Este campo tem atraído a atenção de um número cada vez maior de pesquisadores de diversas áreas nos últimos anos.

O termo nanopartícula vem sendo frequentemente usado desde o início dos anos noventa e ultimamente, os termos submícron e partículas ultrafinas também estão sendo muito utilizados na área científica (Kruis et al. 1998).

O termo nanotecnologia é um conceito que abrange uma larga escala no campo de componentes eletrônicos, ou seja, na tecnologia que possibilita a construção de materiais ou estruturas, a partir dos próprios átomos e numa escala extremamente reduzida aos nossos sentidos (nanômetros) (Riboldi, 2009). Está limitado a tratar de partículas ou conjunto de partículas nas quais as dimensões variam de alguns nanômetros (nm) até aproximadamente 100 nm (Lines, 2007).

A manipulação da estrutura da matéria em pequeníssima escala, da ordem de nanômetro, gera materiais e estruturas com características diferentes daqueles utilizados correntemente (Cortez, 2008), o que possibilita o uso dos resultados da nanociência para a manipulação e reorganização de nanopartículas, promovendo

outras combinações e, com isso, a elaboração de novos materiais e dispositivos (Oliveros, 2008).

A evolução dos computadores após a segunda guerra mundial pode ilustrar este conceito de “pequeno”. Os primeiros computadores ocupavam grandes salas para armazenar centenas de tubos de vácuo, conectados através de quilômetros de cabos, e, operados por um time de cientistas para desenvolver cálculos altamente complexos. A evolução desses sistemas resultou na troca de vácuo por cristais semicondutores com dimensões bem menores. Essa mudança permitiu o desenvolvimento de potentes calculadoras do tamanho da palma da mão, acessíveis a qualquer estudante, que podem resolver os mesmos cálculos numa fração de tempo que gastavam os computadores pioneiros (Bastos, 1997).

Apesar de sua dimensão muito pequena, os referidos materiais apresentam características especiais, além de, em alguns casos, exibirem novas propriedades.

As principais aplicações se concentram na área da óptica, mecânica, elétrica, estrutural e de propriedades magnéticas. Em um estudo realizado por Mamalis (2007), a aplicação mais importante da nanotecnologia foi a fabricação de microchips, pois ao reduzir as dimensões deste dispositivo eletrônico, o seu rendimento quanto ao sinal elétrico torna-se mais rápido, precisando “viajar” uma menor distância entre eles. Alguns de seus atributos principais incluem:

- Tamanho do grão na ordem de 10^{-9} m (1-100nm);
- Área superficial específica extremamente grande;
- Materiais quimicamente ativos;
- Aplicações estruturais e não estruturais.

A nanotecnologia promete revolucionar a forma como vivemos, comunicamos e trabalhamos. Pesquisadores atuantes veem nesta área um grande potencial para que doenças incuráveis sejam tratadas, materiais com propriedades excepcionais nunca observados sejam obtidos, gerando perspectivas de grandes mudanças sociais e econômicas (ETC, 2005). Os países desenvolvidos e em desenvolvimento, como o Brasil, observam a nanotecnologia como área prioritária e estratégica para a pesquisa e o desenvolvimento científico e tecnológico da nação (BRASIL, 2008).

A Figura 2 apresenta os gastos com as aplicações da nanotecnologia para os diversos setores da sociedade atual (Delgado, 2010).

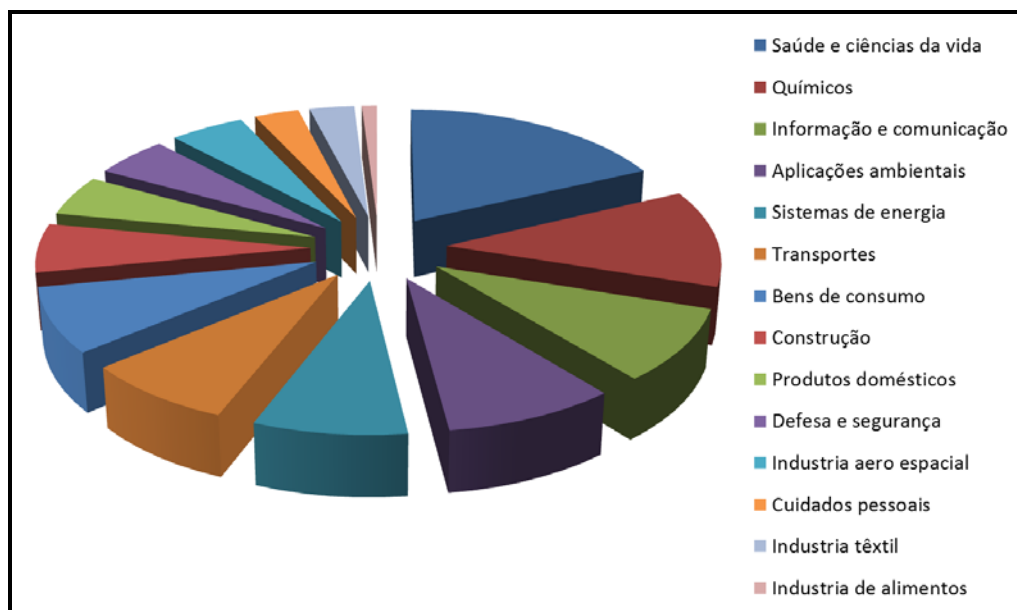


Figura 2 – Participação da nanotecnologia em diversos setores da sociedade (Delgado, 2010).

O mesmo autor, mostra na Figura 3, uma relação dos nanomateriais utilizados em produtos de consumo, no ano de 2006.

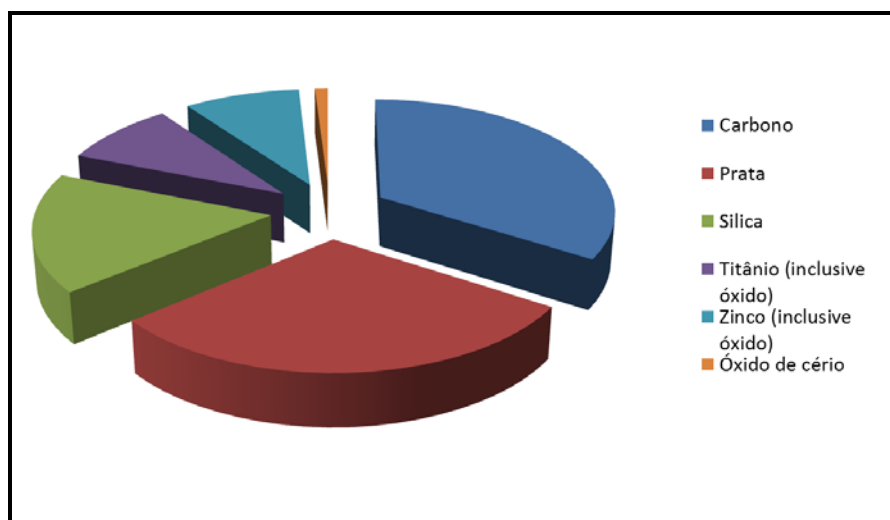


Figura 3 – Nanomateriais utilizados em produtos de consumo – 2006 (Delgado, 2010).

A Figura 4 mostra uma estimativa anual da produção de nanomateriais para a área de engenharia.

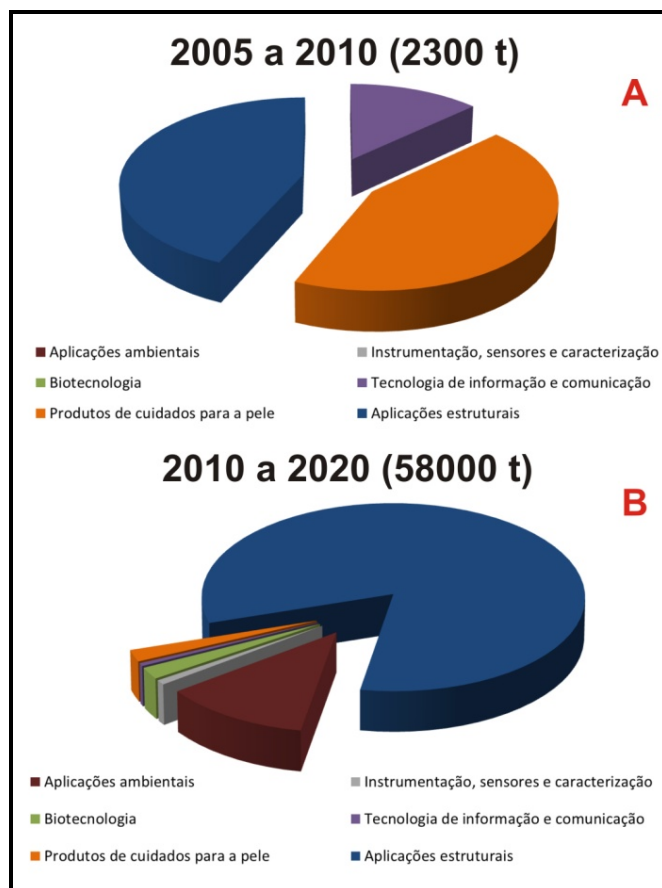


Figura 4 – (a) Produção de nanomateriais no ano de 2005 a 2010; (b) Estimativa anual da produção de nanomateriais para a área de engenharia (Delgado, 2010).

3.4.2.1

Método de Síntese por Combustão Auto-sustentada a Alta Temperatura

A síntese por combustão auto-sustentada a alta temperatura é um método que consiste basicamente em submeter à ignição, com uma fonte adequada de energia externa, uma mistura inicial de pós-reagentes.

Há dois tipos de reações de combustão, que podem variar conforme o método de ignição empregado. São eles: por propagação e por explosão térmica.

Na reação por propagação, a mistura dos pós-reagentes é aquecida localmente. Neste ponto há uma reação em que o calor liberado provoca a reação da área vizinha, gerando a propagação da reação na forma de uma onda de combustão (Yi et al., 1996). Esse tipo de propagação de ondas ocorre através da transferência de calor dos produtos quentes da combustão para os reagentes que estão frios (Merzhanov, 1995).

Segundo Costa et al. (2006) este método é auto-sustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Considerado um método simples que não envolve muitas etapas, com uma produção de pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica.

Em relação ao processo de explosão térmica, a mistura é aquecida de forma uniforme, até que o processo atinja uma temperatura de ignição, quando então a reação ocorre simultaneamente em toda a amostra. Este tipo é normalmente utilizado para realizar reações fracamente exotérmicas (Yi et al., 1989). O processo apresenta muitas vantagens, tais como: uso do material no seu estado natural, baixo consumo de energia e de fácil manuseio. A qualidade do pó por este método, depende fortemente das características dos reagentes iniciais, em termos de preparação e também do processo reacional (Russias et al., 2007).

3.4.2.2

Método por plasma térmico

A síntese pelo processo por plasma térmico é um dos métodos para a produção de nanopartículas e que apresenta um potencial de utilização muito elevado, principalmente na indústria aeroespacial. Neste processo, utiliza-se uma alta densidade de energia térmica de plasma para gerar elevadas concentrações dos precursores na fase vapor, que são rapidamente aquecidos para sintetizar nanopartículas. Devido ao choque do processo de resfriamento brusco, a supersaturação das espécies na fase vapor fornece uma força motriz para o processo de nucleação de partículas. Este choque leva à produção de partículas ultrafinas por nucleação homogênea. O uso do plasma térmico para a síntese de pós metálicos e de uma grande diversidade de materiais cerâmicos, com partículas em escala nanométrica, vem sendo utilizada desde o início dos anos sessenta (Akashi, 1987).

Em geral, a síntese por plasma térmico de nanopartículas inclui os seguintes estágios: injeção de um reagente sólido em um reator de plasma para gerar gases (a mistura de gás inerte e gás reagente), de modo a superar a alta

viscosidade e as características hidrodinâmicas e magnéticas do próprio plasma; nucleação homogênea e crescimento de partículas na região mais fria do reator devido ao resfriamento brusco (Tong & Reddy, 2006). Reações em altas temperaturas, seguidas por um rápido resfriamento dos produtos, constituem a principal característica do plasma explorada nessas aplicações. Como resultado obtém-se tempos de processamento consideravelmente mais curtos do que os requeridos pelos processos convencionais, com um número reduzido de operações, além de produtos com características únicas. Entretanto, o scale-up de reatores laboratoriais, que produzem alguns gramas por hora (g.h^{-1}), para a produção de quilogramas por hora (kg.h^{-1}), necessários em escala industrial somente se efetivou em um número limitado de casos, como por exemplo, a produção de dióxido de titânio (TiO_2) (Dransfield, 1990). Isto se deve ao fato da necessidade de um melhor controle do processo e de um melhor entendimento da transição vapor/condensado nesses sistemas.

3.4.2.3

Método por moagem de alta energia

O processo de moagem de esferas a alta intensidade (High Intensity Ball Milling) é um método rigorosamente físico, que ocorre com um alto grau de colisões, havendo uma redução do material macrocristalino em estruturas nanocristalinas, sem ocorrer nenhuma mudança química, mas sim, física (Lines, 2007).

Segundo Cortez (2008), o processo de moagem mecânica envolve uma mistura de pó, que é o material de partida, e esferas do moinho em um recipiente por várias horas. A agitação deste processo permite que o material de interesse seja esmagado pelas esferas do moinho durante a colisão das mesmas. Para Lenzi et al. (2004), o processo de moagem não é um método muito aconselhado, pois o desenvolvimento do produto final pode ser insatisfatório, devido ao menor grau de mistura que se pode conseguir.

3.4.2.4

Outros métodos de obtenção de nanopartículas

Há ainda outros métodos em estudo por grupos de pesquisas visando a obtenção de nanopartículas de TiN na forma de pó.

Guo et al. (2005) obtiveram partículas uniformes de TiN na forma de pó cristalino na ordem de 8 nm pelo método RHDN (Reduction – Hydrogenation – Dehydrogenation – Nitridation). Este método é caracterizado por uma nova fonte de nitrogênio, NaNH_2 , que, no decorrer do curso da reação, gera hidrogênio (H_2), apresentando papel de extrema importância na formação do pó cristalino. Esta rota de produção de TiN pode propiciar a fabricação deste pó em larga escala a nível industrial.

Xiao et al. (2003) produziram partículas de TiN (8 nm) pelo método de síntese de nitretação – redução, através de uma reação entre o TiCl_4 com NH_4Cl e sódio metálico (Na), resultando na formação de pós nanocristalinos com um ótimo rendimento.

A síntese de aerossol na formação de nanopartículas difere de outros métodos em vários aspectos. Segundo Cao (2004), nanopartículas podem ser policristalinas quando comparadas com outras estruturas amorfas ou cristais simples sintetizadas por outros métodos. Para muitas aplicações, as nanopartículas preparadas precisam ser coletadas e redispersadas. Neste método, um líquido precursor é primeiramente preparado, sendo neste caso uma solução simples dos elementos desejáveis ou uma dispersão coloidal. As partículas resultantes deste método são esféricas e o seu tamanho é determinado pela natureza do líquido inicial e pela concentração dos sólidos.

Mosbah et al. (2006) sintetizaram pós de TiN por um método rápido, através de descargas elétricas de alta frequência juntamente com a moagem mecânica de pós de Ti em uma atmosfera de N_2 , obtendo-se o TiN na forma de pó. Os tempos de moagem e as condições de descarga elétrica foram variados e o efeito na taxa de nitretação foi investigado. Foi observado que pó de Ti era convertido em pó de TiN, após períodos curtos de moagem, ao passo que, em contrapartida, sob as mesmas condições de moagem, mas sem a incidência de descarga elétrica, não era detectado TiN, mesmo depois de 30 minutos de moagem. Os autores relatam a ocorrência de uma série de obstáculos para a

aplicação das técnicas de moagem, como o longo tempo de síntese e problemas associados com a formação de produtos não homogêneos devido a reações incompletas.

O estudo de Costa et al. (2006) foi fundamentado na síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 obtidos pelo método Pechini com o objetivo de obter diversos tipos de materiais, principalmente visando a preparação de membranas cerâmicas de ultrafiltração, através do isopropóxido de titânio IV ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 97%, ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 99,5% e etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 99,5%, que através da análise da difração de Raios-X, foi confirmada a presença da fase cristalina anatásio, com tamanho de cristalito na ordem de 15 nm. Este método é também conhecido como método dos precursores poliméricos, que foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967 (Farou, 2011). Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. A utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, apresentando algumas desvantagens, tais como: alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados.

3.4.3

Filmes Finos

3.4.3.1

Método Chemical Vapour Deposition (CVD)

Método químico antigo de deposição, nos quais os componentes químicos reagem na fase vapor sobre uma superfície, para a formação de um filme sólido estável (González et al., 2007). Eskildsen et al. (1999) relata que a técnica CVD é em princípio muito simples, que ocorre em um vaso de aço que pode ser aquecido a temperaturas acima de 1000°C por aquecedores elétricos, na presença de um fluxo contínuo de H_2 , N_2 e um composto precursor de titânio, normalmente o TiCl_4 .

Este método envolve a dissociação e/ou a reação química de reagentes gasosos em um ambiente ativo (calor, luz, plasma), resultando na formação de um produto sólido estável (Choy, 2001). Segundo o mesmo autor, a técnica de deposição envolve reações homogêneas, que ocorrem na fase gás, e reações químicas heterogêneas, que ocorrem na vizinhança de uma superfície aquecida, conduzindo à formação de pós ou filmes, respectivamente. Além disso, o autor levanta as principais vantagens e desvantagens sobre o método CVD.

Vantagens:

- Capacidade de produzir materiais com pureza elevada;
- Produção uniforme de filmes com boa reprodutibilidade e adesão a uma taxa de deposição razoavelmente alta.

Desvantagens:

- Utilização de gases tóxicos, corrosivos e inflamáveis.

Este método é utilizado nos seguintes ramos: semicondutores para microeletrônica (Si, Ge, etc), optoeletrônica, dielétricos para microeletrônicos (SiO_2 , AlN, Si_3N_4 , etc), dispositivos de conversão de energia (célula solar) e fibras cerâmicas, apresentando sua aplicação nos seguintes setores na área industrial:

- Aeroespacial e medicinal; Construção; Eletrônica;
- Alimento e embalagens – materiais de embalagem usados em alimentos, bebidas e na indústria farmacêutica;
- Geração de energia – Turbinas, instalações nucleares, equipamentos, etc.
- Transporte – Locomotivo, trilhos, bicicletas, robôs, elevadores, escada rolante, etc. (Matthews et al., 1996).

3.4.3.2

Método Physical Vapour Deposition (PVD)

Trata-se de um método de deposição física em que os átomos ou as moléculas de um material são vaporizados de uma fonte líquida ou sólida, sendo o material transportado, na forma de vapor sob baixa pressão ou a vácuo, e condensado no substrato. O processo pode ser usado para deposição de filmes de

elementos, ligas ou de uma combinação de materiais, como alguns materiais poliméricos. Método vantajoso pelo fato de abranger quase todos os tipos de materiais, tanto os inorgânicos quanto os orgânicos, que podem ser depositados na ausência de poluentes, abrangendo ainda a maioria dos metais, superfícies cerâmicas e alguns plásticos (Mattox, 2002).

O processo PVD tem a sua aplicação nos seguintes setores na área industrial:

- Aeroespacial – Avião (civil e militar), mísseis e veículos espaciais;
- Medicinal – Instrumentos médicos, ferramentas cirúrgicas e odontológicas;
- Construção – Estruturas e materiais de construção a nível industrial e também no ramo doméstico.

3.5

Síntese a partir da fase vapor

Segundo Tamara (2007), a pesquisa sobre cerâmicas nanoestruturadas é uma área em plena evolução na engenharia de materiais. Dado a necessidade do desenvolvimento de novos materiais com o avanço da tecnologia e a abundância de matérias-primas, os materiais cerâmicos na forma de pós nanoparticulados e corpos nanoestruturados são os principais objetos de estudos atualmente.

Nos últimos quinze anos, o estudo de técnicas de obtenção e de caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e aplicada no desenvolvimento tecnológico, motivados pela possibilidade de melhoria das diversas propriedades (mecânica, ótica, magnética e eletrônica) que os materiais nanoestruturados podem apresentar em comparação aos materiais microestruturados.

A fabricação de pós-cerâmicos representa hoje em dia, uma importante expansão industrial na área de processos, pois além de aplicações já existentes, tais como: produção de fibras óticas, produção de pigmentos de TiO_2 e sílica, há também a fabricação de materiais cerâmicos avançados e semi-condutores. Para todos estes produtos, o pó é feito através de uma reação química na fase gasosa, uma vez que os reagentes são facilmente misturados, resultando em pó, do qual é facilmente separado do gás (Mastrangelo, 1990).

A produção de peças em cerâmica avançada requer um rigoroso controle do material cerâmico a ser utilizado. Assim, se os métodos para a produção de pós-cerâmicos permitirem a obtenção de materiais de elevada qualidade, haverá uma otimização nas etapas subsequentes para a produção da peça cerâmica, permitindo a obtenção de produtos finais confiáveis e livres de impurezas. Consequentemente, as empresas produtoras de componentes cerâmicos necessitam de materiais altamente puros e com propriedades controladas através de sua síntese química (Sheppard, 1987).

Buscando uma maneira de suprir essas necessidades, pesquisas fundamentais e aplicadas estão aperfeiçoando métodos para a produção de pós-cerâmicos baseados em reações na fase vapor (Di Lello, 1998).

Há muitas qualidades e possíveis aplicações para as cerâmicas. Em contrapartida, há também uma série de problemas, não somente relacionados com os processos de sinterização, mas também com a síntese de pós-cerâmicos e também com a qualidade do pó produzido. É de conhecimento geral que as rotas de síntese determinam o grau de sinterização, pois o processo de síntese determina a morfologia da partícula, pureza, homogeneidade química, grau de cristalização, tamanho e distribuição de tamanhos de partícula (Moura, 1993).

Há diversos estudos sendo desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisadores em diferentes instituições, através do método de síntese de pós-cerâmicos a partir da fase vapor.

Os métodos de síntese na fase vapor em geral consistem da reação entre precursores, sendo estes normalmente os haletos, que em sua grande maioria encontram-se na forma de cloretos (XCl_2 ; XCl_3 ; XCl_4) e o agente nitretante (N_2 ou NH_3), ambos na fase vapor. Além disso, utiliza-se um gás inerte para o arraste destes haletos vaporizados até o interior do reator, onde estes reagem com o agente nitretante injetado (Di Lello, 1998).

Moura (1993) estudou a produção de AlN utilizando uma câmara de plasma para a vaporização do Al em um reator tubular para a reação entre o Al vaporizado e o agente nitretante (NH_3). O sistema utilizou o argônio como gás de arraste, até o reator tubular. Este método de síntese de arco de plasma apresenta como principal característica o reduzido tamanho de partícula do produto.

Di Lello et al. (2001) estudaram o processo para a obtenção de AlN a partir de uma reação entre a amônia (NH_3) e o cloreto de alumínio (AlCl_3), ambos

na fase vapor, utilizando N_2 como gás de arraste. Os mesmos autores relatam que o sistema para a obtenção de pós nanométricos, consiste de três componentes: (1) sistema de vaporização do $AlCl_3$, (2) reator tubular e (3) coletor de pó. Os resultados deste estudo mostraram um aumento no tamanho médio das partículas com o aumento da pressão parcial de $AlCl_3$ e do tempo espacial.

Guaño (2007) estudou a síntese e caracterização de nanoestruturas de ZnO , por evaporação, condensação e oxidação do Zn metálico sob a presença de uma pressão atmosférica. Trata-se de um material de extrema importância no desenvolvimento da optoeletrônica, sendo as propriedades fotoluminescentes a que têm despertado grande interesse para a comunidade científica nos últimos anos. Neste mesmo trabalho, foi utilizado um reator tubular de quartzo com controladores de temperatura, do qual a evaporação do Zn metálico ocorre em uma faixa de temperatura que compreende entre $900 - 1000^\circ C$. O metal foi introduzido no reator de quartzo com as extremidades fechadas, permitindo a injeção de dois gases: Ar e O_2 . Durante o processo de aquecimento, o O_2 contido no ambiente reage com Zn , que se oxida na medida em que percorre o reator, obtendo assim, nanopartículas de ZnO .

Elger et al. (1989) estudaram a produção de pó de TiN de alta pureza, com uma estreita faixa de granulometria, para fins de sinterização. Além de um baixo teor de oxigênio, o pó apresentou uma proporção Ti/N de 1:1. Neste estudo houve a reação de $TiCl_4$ com o magnésio (Mg), na presença dos agentes nitretantes, N_2 ou NH_3 . O procedimento experimental apresentou bons resultados, com a obtenção de um pó com um baixo teor de oxigênio, observando-se também que, com a presença de NH_3 , o processo é mais efetivo do que com o N_2 , a uma temperatura de $1000^\circ C$.

Dekker et al. (1994), em seu estudo sobre a redução de $TiCl_4$ com magnésio (Mg) em uma atmosfera de N_2 para a produção de TiN , relata que não se trata de um processo vantajoso, pelo fato do Mg ser uma fonte de impurezas. O objetivo do estudo foi a formação de TiN na forma de pó, usando $TiCl_4$, NH_3 e H_2 a alta temperatura, variando de 600 a $900^\circ C$, sendo a reação conduzida em um reator cilíndrico. Os mesmos observaram que havia pouca informação a respeito do estudo da síntese e da caracterização deste tipo de nitreto. Em contrapartida, manifestaram a opinião de que a produção de TiN pela rota química por eles estudada era um método muito vantajoso em termos de custo, uma vez que

envolvia produtos químicos baratos. A relação da temperatura com tamanho de partícula e a taxa de produção na fase gasosa também foi avaliada. Seus resultados evidenciaram a formação de TiN na forma de um pó preto, sendo observado também, na análise de difração de Raios-X, que esse pó cristalino era formado a partir de uma reação de TiCl_4 e NH_3 a uma temperatura superior a 500°C .

Huang et al. (2007) desenvolveram um novo método para sintetizar TiN nanocristalino através de uma reação de TiO_2 e NaNH_2 com uma variação de temperatura entre 500 a 600°C , por um período de 12 horas. As análises de difração de raios-X indicaram como produto o TiN na fase cúbica com parâmetro cristalino de $a = 4.242 \text{ \AA}$.

Grillo et al. (2008) estudaram a produção e caracterização de nanopartículas do sistema Ti – N – O, via reação na fase vapor entre o TiCl_4 e NH_3 , a altas temperaturas (800 a 950°C), tendo o argônio como gás de arraste, produzindo TiN diretamente como pó cristalino em larga escala. Além da produção de TiN, também houve a produção de TiO_2 , também na forma nanométrica. Neste trabalho, foram realizados estudos referentes a tempo espacial e temperatura em relação ao tamanho de cristalitos.

Um dos problemas ambientais colocados por Nakajima e Shimada (1998) em relação à produção de nanopartículas de TiN, é que a síntese deste composto utilizando TiCl_4 muitas das vezes causam problemas ambientais e de saúde, devido a formação de grande quantidade de HCl na forma gasosa. Uma vez formado, este ácido fica retido nas partículas finas de TiN, podendo acarretar efeitos negativos nas propriedades elétricas, mas, em contrapartida, Fontanez e Moura (2011) afirmam que a produção deste ácido pode ser também um produto vendável, havendo um incremento na viabilidade econômica do processo ou podendo ser reutilizado diretamente na indústria.

Lee et al. (2004) sintetizou TiC a partir de uma reação de redução de Mg com uma solução aquosa de TiCl_4 e CCl_4 , vaporizados, através da seguinte reação espontânea e exotérmica: $\text{Mg(l)} + \text{TiCl}_4\text{(g)} + \text{CCl}_4\text{(l)} \rightarrow \text{TiC(s)} + 4 \text{MgCl}_2\text{(l)}$, com uma variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) na ordem de -1256 kJ/mol . Esta reação foi conduzida em um intervalo de temperatura entre 900 a 1100°C , obtendo um tamanho de cristalito na ordem de 50 nm . As nanopartículas de TiC produzidas por Lee et al. foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), com tamanho de partículas na ordem de 10 nm .

Kim & Lee (1985) sintetizaram partículas de AlN, a partir de uma reação na fase gasosa entre o AlCl_3 e a NH_3 como agente nitretante, utilizando o Ar como gás de arraste, em altas temperaturas. Estes autores, concluíram que o grau de cristalinidade aumenta com a elevação da temperatura.

Nickel et al. (1989) estudou a produção de nanopartículas de AlN a partir de um sistema em que os reagentes foram AlCl_3 e NH_3 , tendo como gás de arraste o N_2 . O procedimento experimental utilizado foi a utilização de um reator vertical, formando AlN amorfo e tendo como sub-produtos o HCl e NH_4Cl . O sistema foi operado em condições bastante específicas, apresentando no centro do reator, uma região em que a temperatura era de aproximadamente 1000°C . Neste mesmo estudo foi utilizado um coletor de pó, acoplado junto a saída do reator para o recolhimento do material desejado. Além do vaso coletor, nenhuma parte do equipamento estava a uma temperatura inferior a 340°C para prevenir a condensação de NH_4Cl . Para este pó recolhido, foi realizado um tratamento térmico, com temperaturas superiores a 1950°C .

Di Lello (2002) estudou a síntese de nitreto de gálio (GaN) através de um processo de nitretação, em atmosfera de NH_3 , contendo uma mistura de óxido de gálio (Ga_2O_3) e carbono (C), estudando as seguintes variáveis reacionais: temperatura, relação molar carbono / Ga_2O_3 e tempo reacional. Além disso, neste mesmo estudo, foi desenvolvido um novo tipo de reator, vertical e dotado de placa porosa, mostrando ser mais eficaz do que a conformação horizontal, que geralmente é a mais empregada. Neste equipamento, foi possível um melhor contato entre as fases reagentes, produzindo GaN em todo o volume do reator.

Moura e Fontanez (2011) estudaram a síntese de óxido de estanho (SnO_2) a partir de uma reação gasosa entre o tetracloreto de estanho (SnCl_4) com vapor de água (H_2O), a uma temperatura relativamente baixa, em torno de 200°C , num sistema de fluxo contínuo, de acordo com a seguinte reação química: $\text{SnCl}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$. Através deste estudo, foi possível sintetizar nanopartículas de SnO_2 , obtendo partículas com tamanho de cristalito em torno de 45 nm.

Os estudos supracitados permitem constatar um intenso interesse da comunidade científica com vistas à produção de novos tipos de materiais, dando especial atenção aos seguintes aspectos:

- Baixo custo;

- Preocupação e responsabilidade em relação a questão ambiental;
- Otimização do processo;
- Boa aceitação pelo mercado consumidor.

É possível observar que apesar dos inúmeros trabalhos científicos visando à produção de importantes nanopartículas, pouco foi estudado processos de síntese de nanopartículas na fase vapor a baixas temperaturas, uma vez que na grande maioria dos processos de síntese pesquisados, estes ocorrem a temperaturas altas, que variam de 700 a 2000°C.

4

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados um estudo termodinâmico do sistema reacional estudado, os fundamentos da nucleação e crescimento de partículas, a partir da fase gasosa.

4.1

Apreciação termodinâmica

A termodinâmica é uma ferramenta muito útil no desenvolvimento de novos processos e na otimização daqueles em uso. A abordagem termodinâmica de um sistema reacional permite uma avaliação inicial no comportamento dos reagentes sobre a tendência da reação desejada, assim como, uma análise do efeito das variáveis mais relevantes e, desta forma, contribui no estabelecimento dos procedimentos experimentais a serem adotados no estudo de um determinado processo.

A apreciação termodinâmica deste trabalho foi conduzida a partir de gráficos representativos sobre o comportamento do TiCl_4 e do NH_3 sobre a composição de equilíbrio versus temperatura, das reações de formação do TiN e do TiO_2 (a partir da oxidação do TiN).

Para tais simulações termodinâmicas foi utilizado o programa “HSC Chemistry 6.0” (Roine, 2006).

4.1.1

Análise da variação da pressão de vapor do TiCl_4

Para o estudo do sistema reacional $\text{TiCl}_4(\text{g})/\text{NH}_3(\text{g})$ optou-se por uma avaliação inicial sobre a tendência de vaporização e dissociação destes compostos.

A Figura 5 ilustra a pressão de vapor versus temperatura para o TiCl_4 e, para efeito de comparação, foi incluído o mesmo para o AlCl_3 , que foi utilizado como reagente para a síntese de AlN , em procedimento experimental semelhante ao deste trabalho (Di Lello, 1998).

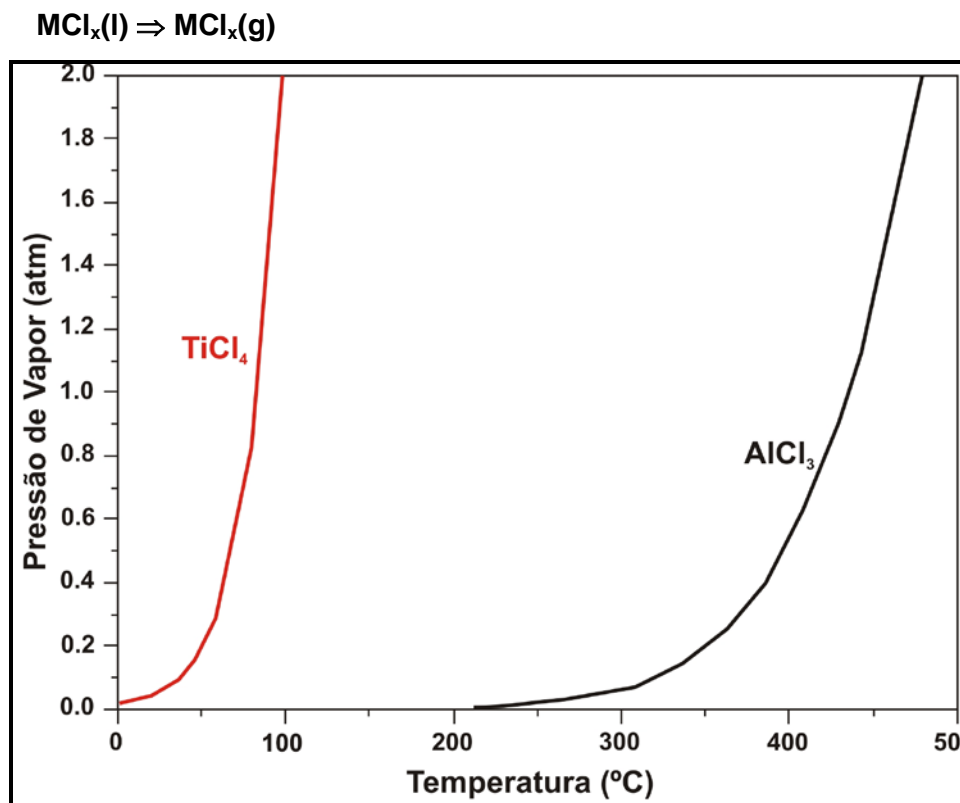


Figura 5 – Pressão de vapor versus do TiCl_4 e AlCl_3 versus temperatura.

Observa-se que o TiCl_4 apresenta uma maior tendência de vaporização em comparação ao AlCl_3 . Por exemplo, enquanto o TiCl_4 tem uma pressão de vapor de 0,20 atm a 50°C, o cloreto de alumínio necessita de uma temperatura de aproximadamente 350°C, para atingir este mesmo valor.

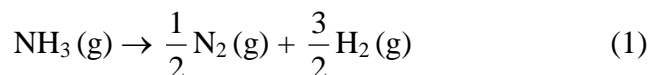
4.1.2

Estudo da decomposição da amônia (NH_3)

Existem estudos antigos sobre a decomposição da amônia, cujos resultados obtidos não corresponderam com a teoria.

Holrichter (1981) afirma que Henrici (1966) foi o primeiro a estudar a dissociação unimolecular da amônia a 2200 K de uma mistura altamente diluída de Ar-NH_3 . Realizando um estudo em paralelo com taxas de decomposição a altas temperaturas (3000 K), este determinou que a energia de ativação (E_{at}) foi de aproximadamente, 381 kJ/mol. Considerando-se apenas os fatores termodinâmicos, a utilização da amônia em altas temperaturas mostra-se inviável,

devido à sua decomposição, gerando as espécies $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ a pressão atmosférica, 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.

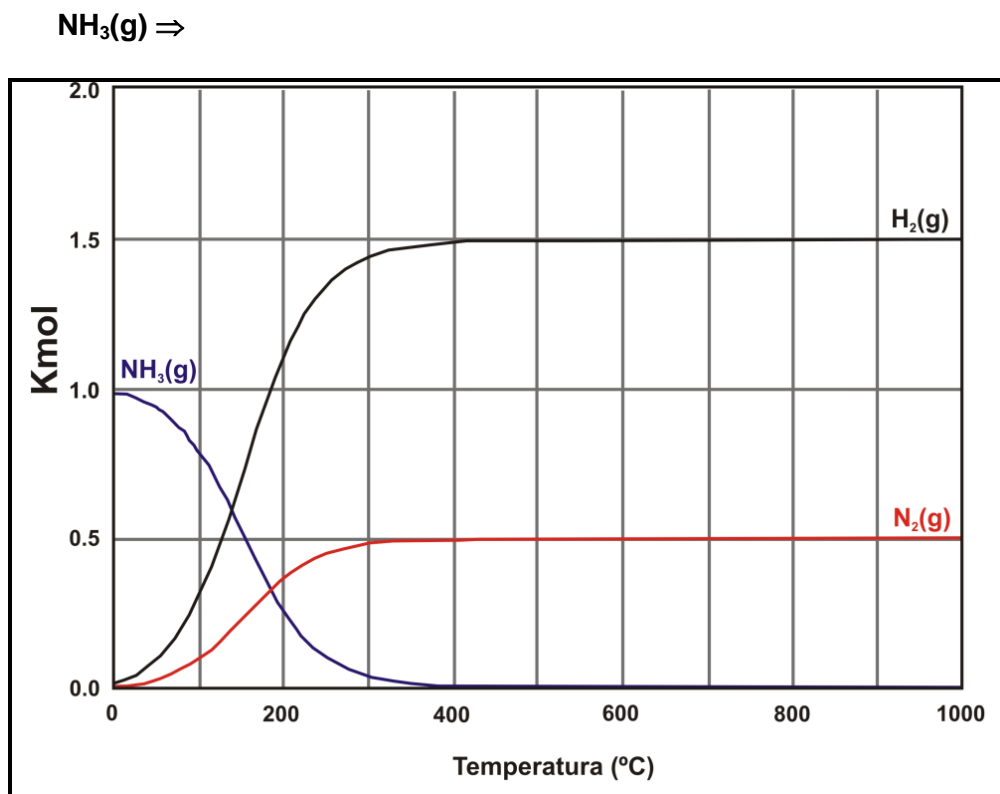


Figura 6 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional N – H.

O processo de decomposição da amônia resulta no surgimento de uma espécie nitretante pouco reativa, o N_2 . Na Figura 6, observa-se que a decomposição da amônia na faixa de temperatura estudada (25, 100, 150°C) não é completa, e também, de acordo com a avaliação cinética apresentada e publicada por Holzrichter & Wagner (1981), a taxa de decomposição da amônia não é suficientemente alta para que alcance o equilíbrio, considerando as temperaturas e os tempos de residência utilizados para executar a reação de nitretação neste estudo experimental.

A Tabela 7 mostra os parâmetros cinéticos apresentados por Holzrichter e Wagner (1981).

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para a decomposição da amônia.

Parâmetros Cinéticos	Valores para T = 2200 – 3000 K e P = 2,03 – 495 kPa.
Fator de Frequência	$5,50 \times 10^{15} \text{ L.s}^{-1}$
Energia de Ativação	451 kJ.mol^{-1}
Ordem de Reação	1,0

Na tabela 7, observa-se que a temperatura é bem superior aquela utilizada no estudo de síntese de nanopartículas de TiN.

4.1.3

Estudo sobre a formação do TiN

O estudo de formação do TiN foi realizado, levando em consideração duas situações de suma importância. Inicialmente estudou-se a decomposição do NH_3 , analisando o seu efeito sobre a formação do TiN. Em seguida, considerou-se o sistema reacional suprimindo-se a decomposição do NH_3 e o seu efeito sobre a formação do TiN. Para estes dois casos, houve a formação do TiN, considerando uma proporção estequiométrica em base molar de 1:6, entre TiCl_4 e NH_3 .

4.1.3.1

A formação do TiN, considerando a decomposição da amônia (NH_3)

A Figura 7 representa o primeiro sistema a ser analisado, que considera a composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional Ti – Cl – N – H, considerando a decomposição da amônia.

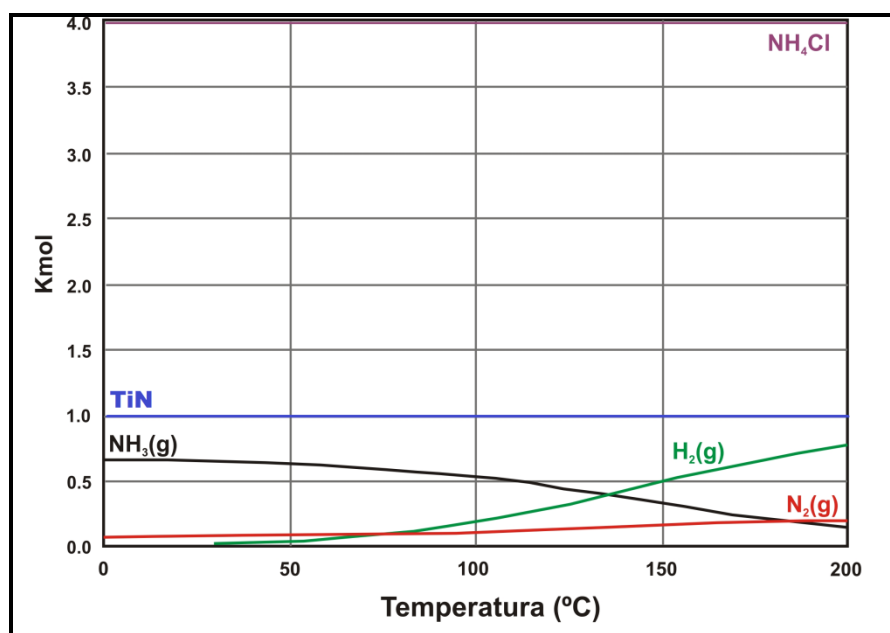
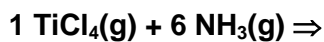


Figura 7 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional, mostrando a formação de TiN (considerando a decomposição de NH₃).

Através do diagrama, representado pela Figura 7, observa-se que a conversão do TiCl₄(g) em TiN(s) é completa, mesmo considerando a decomposição do NH₃. Além disso, há a presença de N₂ e de H₂, originários da decomposição da amônia e também do cloreto de amônio (NH₄Cl), co-produto da reação de nitretação, em toda a faixa de temperatura.

4.1.3.2

A formação do TiN, desconsiderando a decomposição da amônia (NH₃)

A Figura 8 representa a composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional Ti – Cl – N – H, desconsiderando a decomposição da amônia.

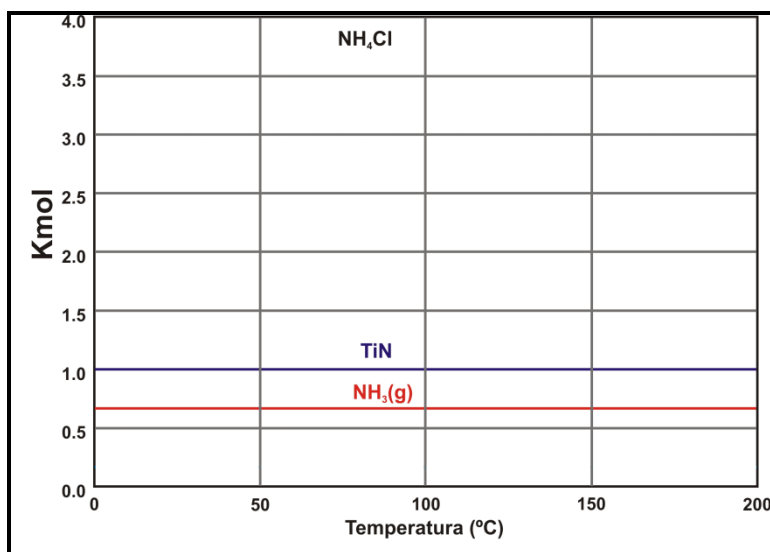
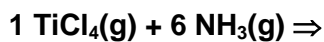


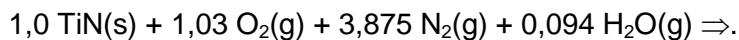
Figura 8 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional com a supressão da decomposição da amônia.

No sistema reacional apresentado na Figura 8, observa-se que a conversão do $\text{TiCl}_4(\text{g})$ em $\text{TiN}(\text{s})$ é completa em toda a faixa de temperatura. Um fator em comum que deve ser observado em ambos os diagramas de composição de equilíbrio, representado pelas Figuras 7 e 8, é a formação de TiN em baixas temperaturas, o que deixa bastante claro ser possível a formação deste material em temperatura ambiente.

4.1.4

Análise sobre a formação do TiO_2

Na caracterização do TiN produzido, através da difração de Raios-X, observou-se a presença de TiO_2 na forma de anatásio. Isto aconteceu devido ao contato durante o manuseio do pó de TiN com o vapor de água e o O_2 presente no ar atmosférico. Por isso, para um melhor esclarecimento da formação de TiO_2 , realizou-se um estudo termodinâmico do sistema reacional: $\text{Ti} - \text{O} - \text{N} - \text{H}$. No Apêndice 10.2, encontra-se a metodologia, cálculos e fórmulas utilizados para a obtenção dos valores dos coeficientes estequiométricos, considerando a proporção $\text{N}_2:\text{O}_2$ de 79:21 no ar e a umidade relativa de 60%, obtendo assim a seguinte estequiometria para a reação do TiN para TiO_2 , supondo 5,0 mol de ar:



A Figura 9 mostra a composição de equilíbrio versus a temperatura do sistema reacional Ti – O – N – H, para a formação do TiO_2 .

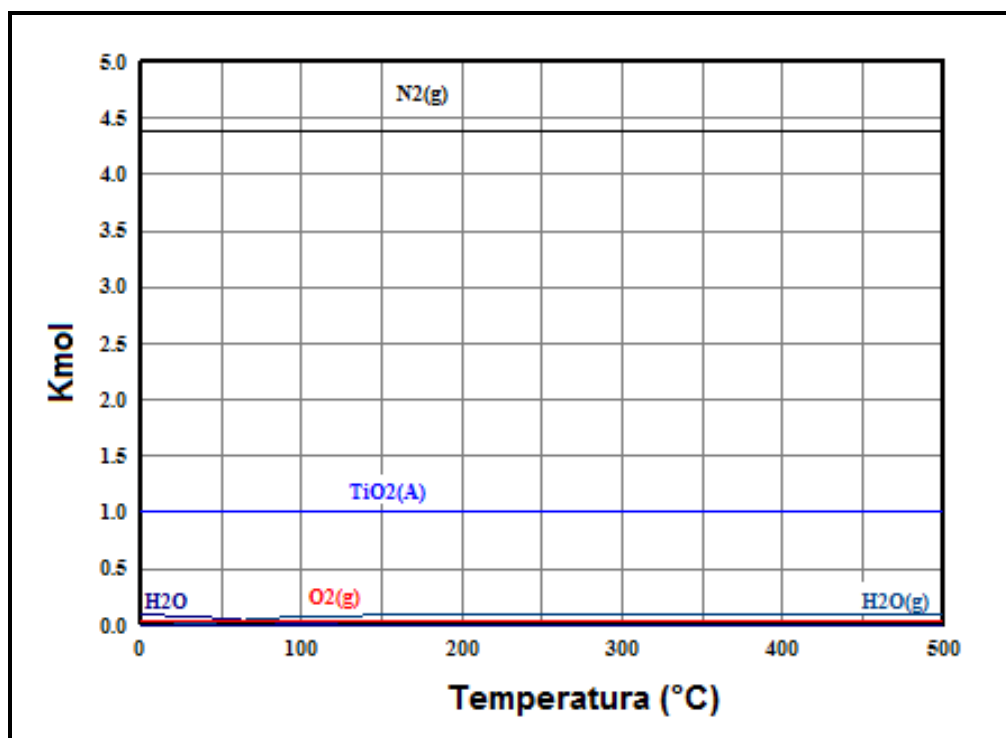
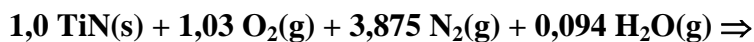
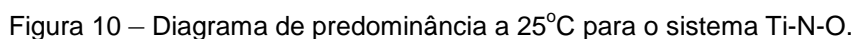


Figura 9 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional Ti – O – N – H, para a formação de TiO_2 .

Através do diagrama de composição de equilíbrio, apresentado na Figura 9, observa-se claramente a formação de TiO_2 , em toda faixa de temperatura.

A Figura 10 mostra o diagrama de predominância, a 25°C , para o sistema Ti-N-O. Este diagrama mostra as áreas de predominância dos compostos de titânio e as linhas descrevem o equilíbrio entre duas fases condensadas.



4.1.5

Formação do cloreto de amônio (NH_4Cl)

A Figura 11 mostra o diagrama de composição de equilíbrio em função da temperatura do sistema reacional N – H – Cl, para a formação do NH_4Cl .

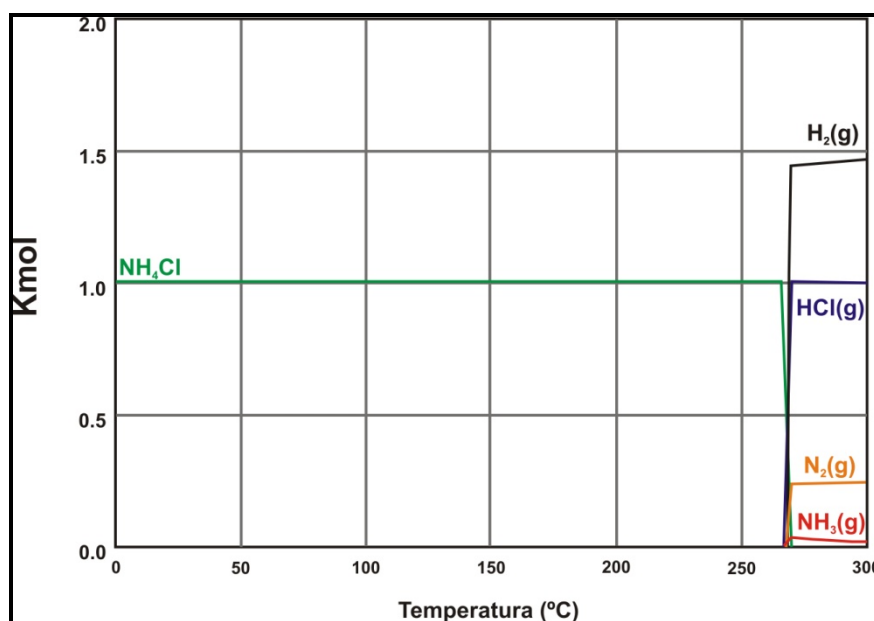
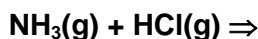


Figura 11 – Composição de equilíbrio versus temperatura para o sistema reacional N – H – Cl, mostrando a formação do NH_4Cl .

Através do diagrama de composição de equilíbrio, representado pela Figura 11, observa-se que o NH_4Cl é estável em temperaturas inferiores a aproximadamente 280°C. Com isso, pelo fato da reação ser conduzida em temperatura ambiente, fica bastante claro a sua formação em grande quantidade, durante o processo de síntese do TiN. Para a eliminação deste composto, realizou-se um tratamento térmico do pó recolhido em temperaturas superiores a 300°C.

4.2

Nucleação e Crescimento de partículas

Neste sub-capítulo serão apresentados os fundamentos da nucleação e crescimento de partículas a partir de uma reação na fase gasosa. No decorrer deste trabalho, foram analisados os efeitos sobre o tamanho de partícula de TiN sintetizado para os seguintes parâmetros operacionais: pressão parcial, tempo espacial e temperatura.

O pó cerâmico resultante da reação de síntese na fase vapor, que para este processo ocorreu através de uma atmosfera gasosa entre o TiCl_4 e NH_3 , é formado segundo os princípios básicos de nucleação e crescimento de partículas, que serão devidamente discutidas nos capítulos subsequentes.

4.2.1

Processo de Nucleação em Fase Gasosa

A nucleação homogênea a partir de uma fase gasosa produz partículas muito pequenas em uma elevada concentração. Inicialmente estas partículas coalescem devido às colisões. Conforme ocorre o resfriamento, o processo de coalescimento da partícula esférica propriamente dita se encerra, entretanto, as entidades individuais permanecem fixas e na presença de mais material produzido a partir da fase gasosa, tornam-se permanentemente unidas. O processo aleatório de chegada de mais partículas aumenta até um agregado, que é uma cadeia não-linear de esferas, que podem conter centenas de esferas unidas. Com o decorrer do processo, a diminuição da densidade de partículas e com a diminuição da temperatura, as colisões e a fixação continuam, mas não há mais deposição que levam a união de partículas. Estas entidades transientes são chamadas de aglomerados. Segundo Silva, R. H. (2010). aglomerado é um grupo de partículas que se mantêm unidas por ligações fracas, forças de Van der Waals, forças eletrostáticas ou tensão superficial.

A Figura 12 apresenta, de forma esquemática, aglomerados, agregados e partícula.

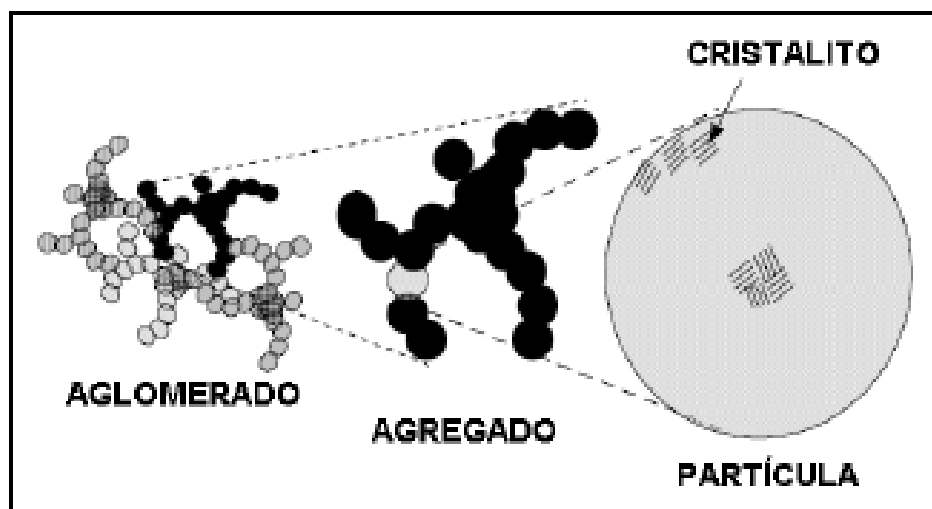


Figura 12 – Figura representativa dos aglomerados, agregados e cristalitos nos pós cerâmicos (SILVA, R. H., 2010).

O primeiro passo na evolução das partículas ultrafinas é o seu aparecimento na fase gasosa a partir de um processo denominado de nucleação. Este processo pode ser de dois tipos: nucleação heterogênea e nucleação

homogênea. A primeira ocorre a partir de íons e partículas já existentes, enquanto a segunda ocorre a partir da fase vapor, na ausência de íons e partículas pré-existent. Esta última ocorre na fase gasosa, durante o processo de síntese do pó, durante a evolução 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 grau 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. Segundo descreve em seus estudos, o raio crítico do núcleo (r_{crit}) pode ser determinado a partir da equação de Gibbs-Kelvin (1):

$$r_{crit} = 2 \cdot \sigma \cdot V / (k_B \cdot T \cdot \ln S) \quad (1)$$

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 a pressão de vapor de saturação.

4.2.2

Crescimento das Partículas

Em um aerossol estável, as partículas formadas pela nucleação homogênea crescem 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. O processo de coagulação ocorre como uma evolução de aerossóis a partir de partículas ultrafinas formadas pela nucleação homogênea e condensação.

Wooldridged (1998) em seu estudo sobre “Síntese de partículas na fase gasosa pelo método de combustão”, apresenta um modelo esquemático dos estágios para a formação de partículas, conforme pode ser observado na Figura 13.

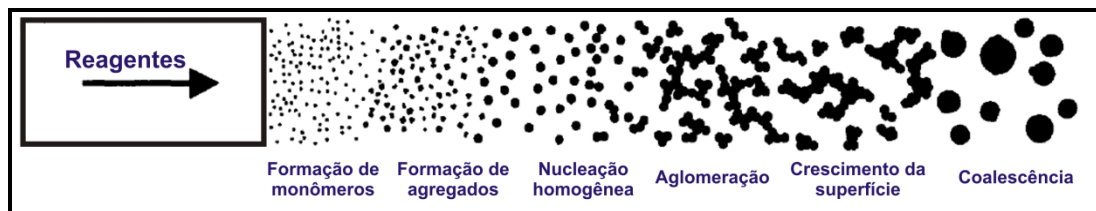


Figura 13 – Mecanismo de crescimento e formação de partículas.

Neste trabalho de síntese de nanopartículas a baixas temperaturas, 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),

$$(1/n) + (1/n_0) = K.t \quad (2)$$

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 seguinte 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 t (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 na forma derivada (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.

4.2.3

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 baseado 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), representada a seguir:

$$- \frac{dn}{dt} = 2\pi \cdot D \cdot s \cdot n^2 \quad (5), \text{ onde:}$$

- 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 (6) de Einstein, representada a seguir:

$$D = R \cdot T / 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N \quad (6), \text{ onde:}$$

- 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):

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

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):

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

que 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,

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

A relação (10) apresenta uma equação da qual 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, como por exemplo, o tempo espacial e a concentração dos reagentes.

5

MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a análise fluidodinâmica e para a produção de nanopartículas, bem como o procedimento experimental para o estudo das principais variáveis de processo, como a temperatura, pressão parcial e o tempo espacial, sobre o tamanho médio de cristalito, além das técnicas utilizadas para a caracterização do pó produzido.

5.1

Estudo fluidodinâmico do reator de fluxo cruzado

Um dos objetivos deste estudo foi o desenvolvimento de um novo reator, de fluxo cruzado que propiciasse um melhor contato entre os reagentes, permitindo a realização da síntese em temperaturas mais baixas. Para este estudo, foram confeccionados dois reatores com materiais diferentes. O primeiro reator (modelo a frio), em acrílico, apresenta as mesmas dimensões do reator de síntese, e foi confeccionado com a finalidade de realizar um estudo fluidodinâmico, para avaliar visualmente o grau de contato entre os reagentes. O segundo reator, em quartzo, foi utilizado na realização da síntese propriamente dita, utilizando os reagentes gasosos, TiCl_4 e NH_3 .

As Figuras 14 (a) e (b) mostra o modelo em acrílico do reator, que foi projetado e utilizado na realização do estudo fluidodinâmico, utilizando os compostos gasosos N_2 e NO_2 .

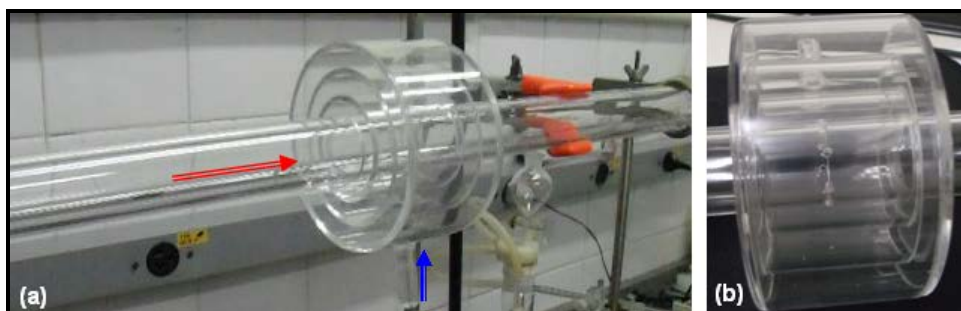
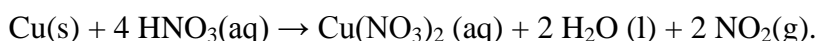


Figura 14 (a) e (b) – Reator em acrílico, utilizado para experimentos fluidodinâmicos.

Na Figura 14 (a), a seta em vermelho indica o fluxo de TiCl_4 no reator de síntese e N_2 no modelo a frio para o estudo fluidodinâmico, enquanto que a seta em azul indica o fluxo de NH_3 no reator de síntese e NO_2 no modelo a frio. A Figura 14 (b) mostra em detalhes o sistema de distribuição do gás, mostrando os orifícios de entrada do gás no reator/modelo. O fluxo cruzado entre estes dois gases gera turbulência, melhorando o contato entre eles. Para uma melhor visualização da mistura entre gases escoando em fluxo cruzado, um estudo fluidodinâmico foi realizado utilizando um gás colorido (NO_2), produzido por meio da seguinte reação química:



Uma pequena barra de cobre (Cu) foi colocada na presença de uma solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3), com concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, gerando o gás colorido, dióxido de nitrogênio (NO_2), utilizado no estudo fluidodinâmico.

A Figura 15 mostra o balão volumétrico de 500 mL, onde ocorre a reação entre o Cu metálico com a solução aquosa de HNO_3 , como pode ser observado na própria figura, o gás NO_2 apresenta uma coloração castanha bem característica.



Figura 15 – Balão volumétrico mostrando a reação entre Cu(s) e $\text{HNO}_3(\text{aq})$ e o NO_2 formado (coloração castanha).

A Figura 16 mostra a forma esquemática do modelo a frio, utilizado para o estudo fluidodinâmico. NO_2 produzido foi injetado na radial no modelo em de acrílico (seta azul), enquanto o gás N_2 na direção axial (seta em vermelho).

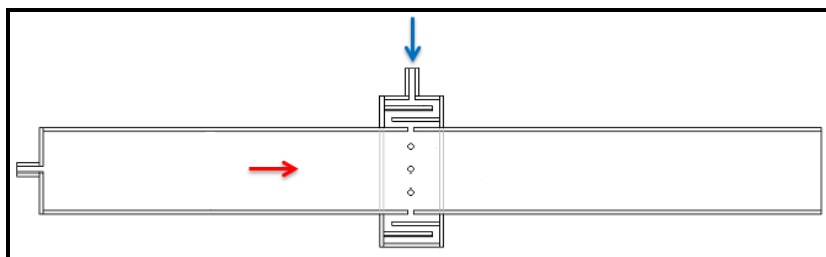


Figura 16 – Fluxos gasosos de N_2 (seta em vermelho) e de NO_2 (seta em azul) no modelo a frio.

5.2

Equipamento Experimental e Materiais

A Figura 17 mostra um desenho esquemático do equipamento experimental, onde foi realizada a síntese de nanopartículas de TiN, a partir da reação em fase vapor dos reagentes utilizados..

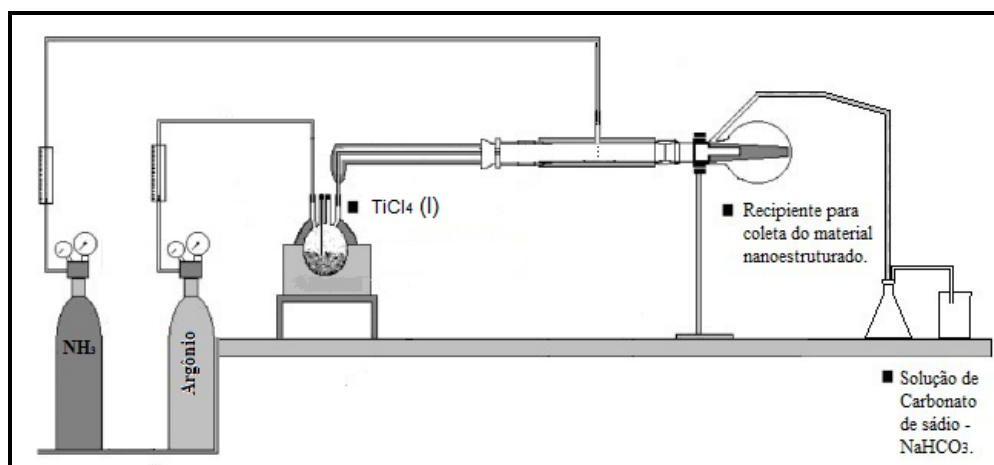


Figura 17 – Desenho esquemático do sistema utilizado para a síntese de nanopartículas a partir da fase vapor.

O equipamento é dividido em três partes principais, que estão diretamente interligados da seguinte forma: (1) vaporizador, (2) reator e (3) coletor de pó. Além disso, o sistema utiliza dois cilindros pressurizados. O primeiro é o de gás argônio (Ar) e o segundo de NH_3 . O cilindro de argônio é utilizado para arrastar o vapor de $TiCl_4$ até o reator, enquanto o cilindro de NH_3 é utilizado para a injeção do agente nitretante através do sistema de alimentação radial do reator, criando as condições necessárias para a execução da reação.

A primeira parte do equipamento é um vaporizador, onde um balão de vidro com capacidade de 500 mL é apoiado em uma manta aquecida

eletricamente, permitindo assim a possibilidade de aquecimento, caso esse se faça necessário. Nos experimentos deste trabalho, baseado na análise da variação da sua pressão de vapor, o TiCl_4 é vaporizado a temperatura ambiente. A injeção de gás argônio promove o arraste do vapor de TiCl_4 formado para o reator químico propriamente dito.

A Figura 18 apresenta uma fotografia do sistema de vaporização do TiCl_4 .



Figura 18 – Imagem do sistema de vaporização do TiCl_4 .

O reator de fluxo contínuo consiste em um tubo de quartzo, com as seguintes dimensões: diâmetro interno de 30 mm e comprimento de 550 mm, e um sistema de alimentação de gás (NH_3), dotado de chicanas que o redireciona promovendo uma distribuição mais homogênea deste nos orifícios de alimentação no reator. O TiCl_4 , uma vez vaporizado, é arrastado pelo argônio na direção axial a região central do reator. O NH_3 é injetado na direção radial na região central do reator.

A Figura 19 apresenta um desenho esquemático do reator que foi projetado e utilizado para este estudo, mostrando as indicações de entrada dos gases, para a reação entre o TiCl_4 e o NH_3 .

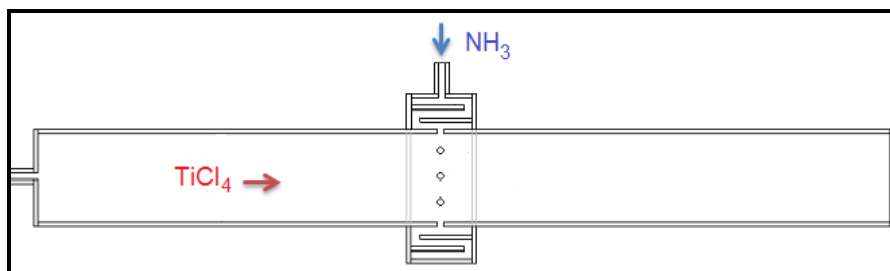


Figura 19 – Desenho esquemático do reator utilizado nos experimentos, apresentando as entradas dos fluxos do TiCl_4 e da NH_3 no reator.

A saída do reator é conectada à última parte do equipamento, que consiste de um coletor de pó confeccionado em vidro, dotado de um suporte para papel de filtro no seu interior.

A Figura 20 mostra o coletor de pó com o papel de filtro, utilizado no recolhimento das nanopartículas produzidas.



Figura 20 – Coletor de pó com o papel de filtro.

Além dos compostos de titânio nanoestruturados e do co-produto particulado NH_4Cl produzidos, ocorre também a formação do HCl , que passa por um sistema de tratamento para este gás, evitando assim o seu descarte direto para a atmosfera. Este sistema consiste de um erlenmeyer com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) acoplado na saída do sistema coletor do pó, através de uma mangueira.

A Figura 21 apresenta uma solução de NaHCO_3 , para o devido tratamento deste gás.



Figura 21 – Sistema de tratamento de gases com a solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

A Figura 22 mostra o sistema coletor de pó e o sistema de tratamento para o HCl produzido.



Figura 22 – Sistema de coletor de pó com a solução de NaHCO_3 .

A Figura 23 apresenta uma fotografia do aparato experimental, utilizado na síntese de nanopartículas.

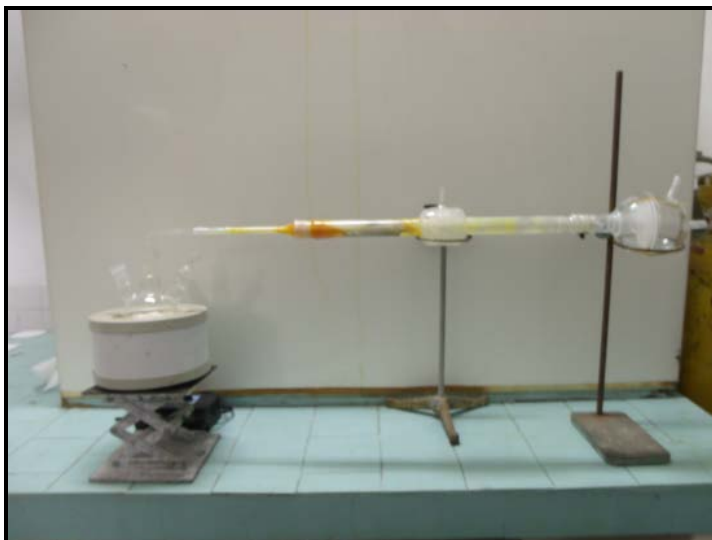


Figura 23 – Aparato experimental do sistema utilizado para a síntese a partir de uma reação gasosa entre o TiCl_4 e NH_3 .

5.3

Materiais

Os reagentes utilizados neste estudo foram os seguintes: Tetracloroeto de titânio (TiCl_4), com pureza de 99% da marca Merck, , cilindro de Argônio (Ar) com pureza igual a 99%, da Linde Gases Ltda, e, um cilindro de NH_3 com pureza de 99,4% da White Martins S.A.

5.3.1

Tetracloroeto de titânio – TiCl_4

O TiCl_4 é uma substância líquida, amarelo-clara, corrosiva e altamente agressiva, sendo geralmente classificada como um dos compostos mais perigosos para a saúde humana, e, além disso, muito utilizado para a produção de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (Kappias & Griffiths, 2005).

A Tabela 8, estão descritos as propriedades do TiCl_4 .

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

Massa Molecular (u)	189,69
Fórmula Molecular	TiCl_4
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	136
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	- 25
Temperatura crítica ($^{\circ}\text{C}$)	358
Calor de formação do líquido (kJ.mol^{-1}) à 25°C	- 804,2
Calor de fusão (kJ.kg^{-1})	52,5
Capacidade calorífica do líquido ($\text{kJ.kg}^{-1}\text{C}^{-1}$) à 25°C	0,14509
Cor	Amarelo
Composto muito volátil	

5.4

Parâmetros Experimentais

Neste estudo, foram avaliados os efeitos sobre o tamanho médio de cristalitos dos seguintes parâmetros experimentais: temperatura, tempo espacial e pressão parcial de TiCl_4 .

Nos experimentos executados para a avaliação do efeito da temperatura de reação (25°C , 100°C e 150°C) sobre o tamanho médio de cristalitos, a temperatura de vaporização do TiCl_4 foi mantida a 25°C , as vazões de Ar e de NH_3 , foram constantes e iguais a 0,65 e 0,45 L.min^{-1} , respectivamente. Para a avaliação do tempo espacial, os experimentos foram realizados a temperatura constante de 25°C . Foi também necessário variar de maneira proporcional as vazões de entrada de todos os gases envolvidos no processo, de forma a manter constantes as concentrações dos reagentes. O aumento da vazão total resulta na diminuição do tempo espacial. Para a avaliação da pressão parcial do TiCl_4 foi necessário variar a temperatura de vaporização do TiCl_4 (25°C , 100°C e 200°C), mantendo as demais variáveis constantes, temperatura do reator, vazões da amônia e argônio (tempo espacial). Os cálculos podem ser observados no Apêndice 1.

5.5

Caracterização do Material Sintetizado

Os pós obtidos em cada experimento foram analisados para a comprovação da obtenção dos compostos desejados, analisando o tamanho médio dos cristalitos e sua morfologia.

A caracterização da microestrutura do material 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

O método de difração de raios-X consiste no espalhamento de raios-X depois de atravessar um determinado cristal, resultando em um padrão de interferência que é usado para determinar a estrutura cristalina de certo material em estudo, incluindo retículo cristalino, geometria e identificação de materiais desconhecidos (Cao, 2004). 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 espalhamento dos feixes que satisfazem a lei de Bragg:

$$d = (k.\lambda) / \beta.\cos(\theta) \quad (1),$$

onde:

d = diâmetro do cristalito

λ = comprimento de onda dos raios-X

B = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0,90 para partículas esféricas)

θ = 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, utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54060 Å) em um equipamento de difratômetro de Raio-X da marca Siemens, modelo D5000, realizados no laboratório do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas).

Foram analisados os pós-depositados no papel de filtro. O objetivo de tais análises foi confirmar a formação do nitreto de titânio, na forma de nanopartículas, como pó ou como camada depositada.

5.5.2

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com o objetivo de investigar de maneira mais completa o material obtido, o pó produzido foi analisado por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão.

Trata-se de um equipamento 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 em diferentes condições reacionais foram analisados no MEV (Microscopia eletrônica de Varredura).

O MEV 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 (C_3H_8O) com o auxílio de um equipamento de ultra-som. Pequenas quantidades destas dispersões foram colocadas sobre portas-amostra, cuidadosamente polidos. Após a evaporação do C_3H_8O , os portas-amostra foram metalizados com Au e então analisados no MEV a partir da emissão dos elétrons secundários da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados associados com a análise fluidodinâmica do processo, os ensaios experimentais de síntese e caracterizações dos produtos obtidos. Estas, por sua vez, foram levadas a efeito por meio de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Dentro do estudo realizado, foi avaliada também a influência da temperatura assim como do tempo espacial e pressão parcial de TiCl_4 sobre o tamanho médio de cristalito obtido.

6.1

Resultados do estudo fluidodinâmico do reator de fluxo cruzado

A Figura 24 mostra uma sequência de fotos revelando os momentos iniciais da injeção dos gases em fluxo cruzado, N_2 na direção do eixo e NO_2 na direção radial.

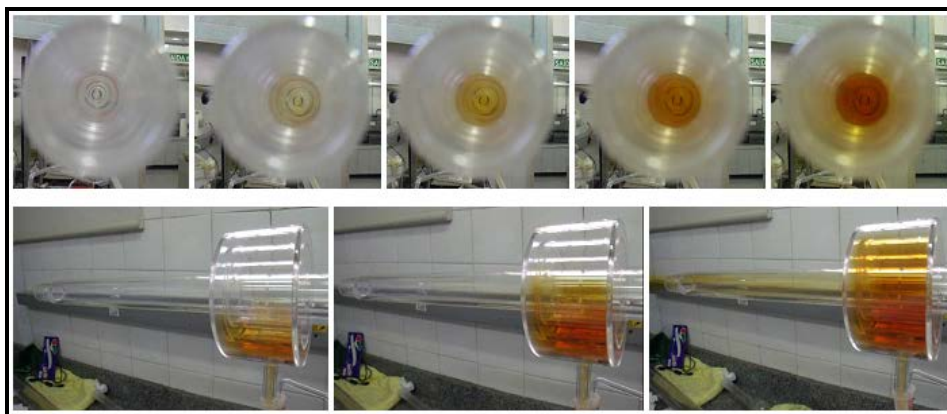


Figura 24 – Sequência de fotos mostrando a injeção dos gases, nitrogênio e dióxido de nitrogênio, em fluxo cruzado.

Observa-se na Figura 24, que o NO_2 preenche toda a seção do distribuidor, nos instantes iniciais, antes da mistura com o N_2 , injetado na direção axial, mostrando uma distribuição homogênea do NO_2 em toda a seção do modelo (reator), caracterizando que o sistema desenvolvido promove uma boa mistura dos gases reagentes, condição essencial para que durante a reação de síntese haja um

bom contato entre os precursores, TiCl_4 e NH_3 gasosos. O reator de fluxo cruzado, desenvolvido para o procedimento de síntese de nanopartículas, a partir de uma reação entre o tetracloreto de titânio (TiCl_4) e amônia (NH_3), mostrou-se mais eficaz do que a conformação de reator, normalmente empregada na maioria dos estudos de síntese. O reator utilizado promoveu um melhor contato entre as fases reagentes, permitindo a produção de nanopartículas na temperatura ambiente.

6.2

Análise do produto da síntese

A amostra analisada neste tópico é o produto de um ensaio conduzido no tempo de 15 minutos a 25°C e para vazões constantes de argônio ($0,65 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e amônia ($0,45 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

A Figura 25 apresenta o difratograma associado com a difração de raios-X do pó depositado no papel de filtro nestas condições.

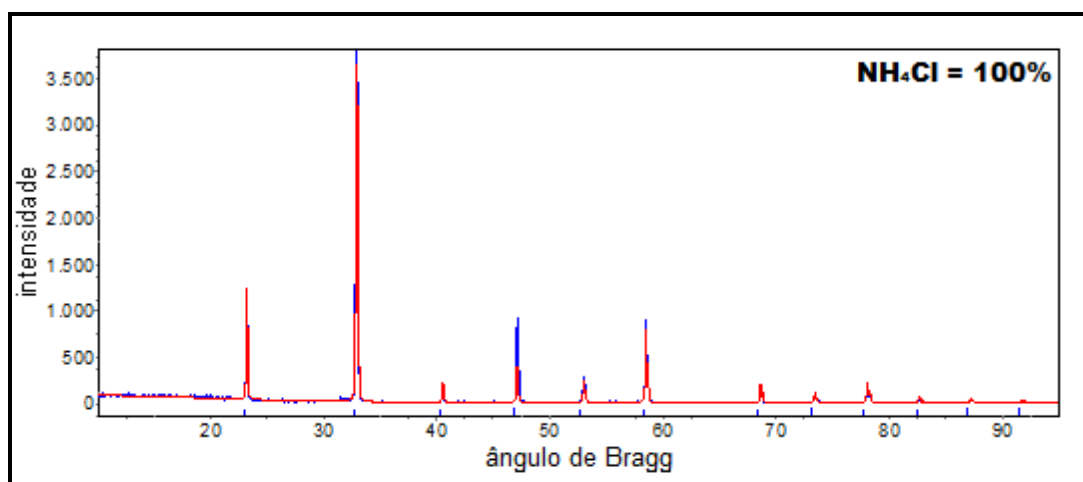


Figura 25 – Difratograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 25°C , sem tratamento térmico.

É possível observar que somente os picos associados com a espécie NH_4Cl foram identificados pelo difratograma. Nota-se, então, que é necessária a realização de um tratamento térmico, uma vez que o NH_4Cl se forma em grande quantidade, impedindo a identificação do TiN . Acredita-se que o TiN esteja sendo arrastado e depositado no papel de filtro juntamente com o NH_4Cl .

6.3

Análise do produto da síntese – Amostra com Tratamento Térmico

A seguir, serão apresentados difratogramas (Figuras 26, 27 e 28) de amostras obtidas, em diferentes temperaturas (25, 100 e 150°C), após tratamento térmico a 300°C por 40 minutos.

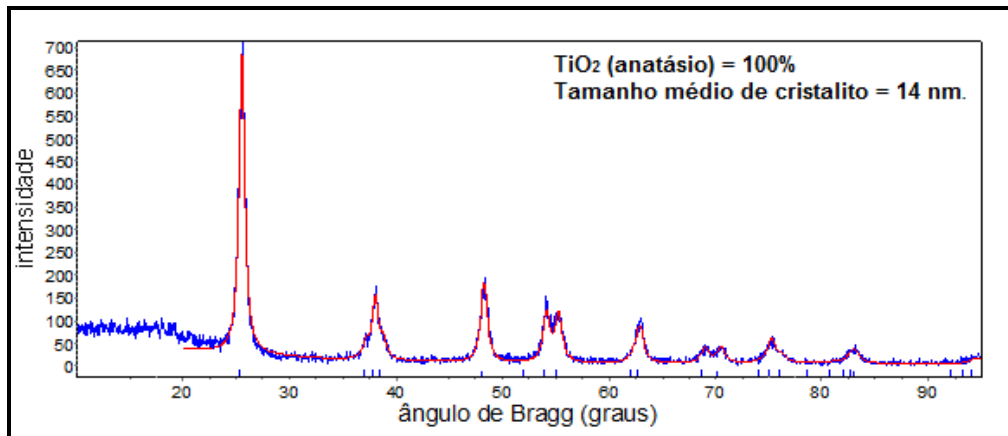


Figura 26 – Difratograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 25°C, com tratamento térmico.

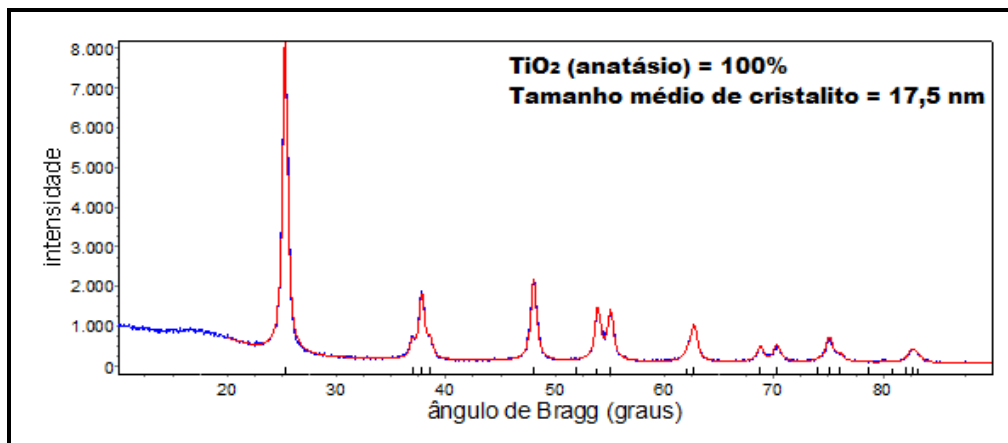


Figura 27 – Difratograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 100°C, com tratamento térmico.

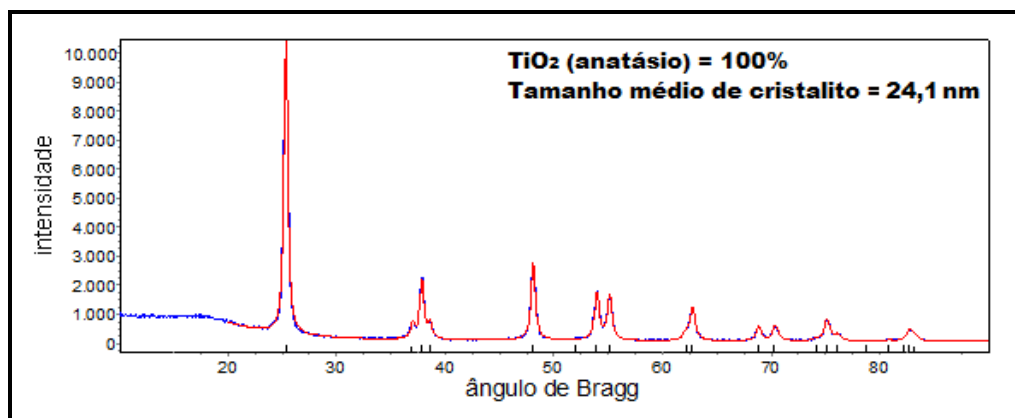


Figura 28 – Difratograma de raios-X do pó depositado no papel de filtro a 150°C, com tratamento térmico.

Constatou-se, a presença única do TiO_2 e que o aumento da temperatura de síntese é acompanhado por uma variação no tamanho médio de cristalito (item 6.4.1). Além disso, observou-se que os valores sugerem que o material deve ser constituído por cristais nanoestruturados, o que, por sua vez, pode ser comprovado através de análises via microscopia eletrônica de transmissão (item 6.6).

Fica evidente que a calcinação eliminou satisfatoriamente o cloreto de amônio (NH_4Cl), mas também consta-se que as condições durante o manuseio é capaz de levar o TiN até TiO_2 .

Tal situação pode ser ainda mais favorecida quando o TiN possui elevada superfície específica, como na síntese efetuada. Portanto, acredita-se que tal contaminação ocorreu durante o manuseio do pó, desde o tratamento térmico até a utilização das técnicas de caracterização, pois nenhum procedimento mais sofisticado, como por exemplo, caixa de luvas, foi adotado de forma a evitar o contato do pó com a atmosfera. Embora as amostras tenham sido mantidas em um dessecador, a sua exposição ao ar durante as análises foi inevitável.

A transição TiN para TiO_2 pode ser observada a partir da presença de um pico característico de oxinitreto ($\text{Ti}_{2,85}\text{N}_4\text{O}$), conforme apresentado na Figura 29. Este material foi produzido em um ensaio conduzido a temperatura de 25°C, com vazões de TiCl_4 e NH_3 , 0,65 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e 0,45 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Esta fase representa uma intermediária entre o nitreto e o óxido, corroborando a hipótese da oxidação das amostras durante a manipulação.

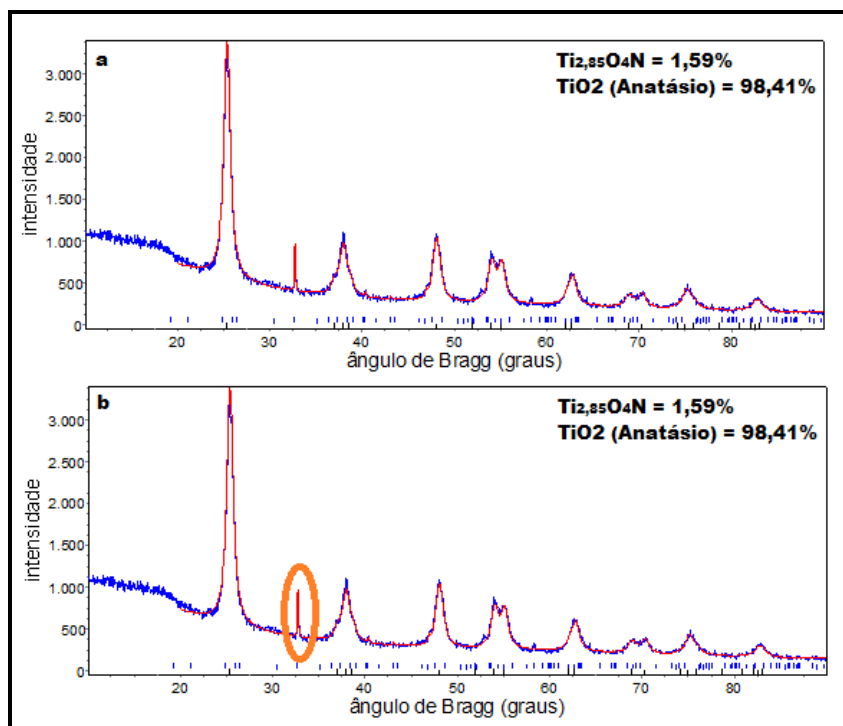


Figura 29 – Pico característico da fase $Ti_{2,85}O_4N$.

6.4

Efeitos dos parâmetros reacionais sobre o tamanho médio de cristalito

Este estudo tem como objetivo investigar o efeito das condições operacionais utilizadas sobre o tamanho médio dos cristalitos. A determinação dos tamanhos de cristalitos foi realizada através do programa Powder Cell 2.4, utilizando os dados de difração de Raios-X. Como foi exposto anteriormente, o nitreto de titânio é convertido a óxido e, portanto, os resultados dos itens subsequentes são relacionados ao TiO_2 , oriundo de uma oxidação do TiN durante o seu manuseio.

6.4.1

Efeito da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito

Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas, mantendo-se constantes as vazões dos reagentes ($0,65 \text{ L.min}^{-1}$ de Ar e $0,45 \text{ L.min}^{-1}$ de NH_3), tempo de residência (23 segundos) e pressão parcial de $TiCl_4$ ($0,005 \text{ atm}$).

A Tabela 9 apresenta os resultados do tamanho dos cristalitos calculados a partir dos difratogramas para diferentes temperaturas (25, 100, 150°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)
I	25	14,0
II	100	17,5
III	150	24,1

A Figura 30 mostra a relação entre o tamanho médio dos cristalitos em função das temperaturas utilizadas durante a síntese.

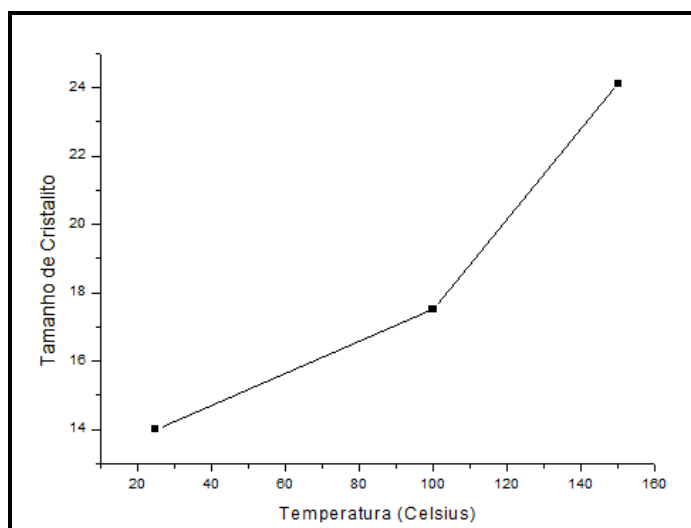


Figura 30 – Efeito da temperatura sobre o tamanho médio de cristalito.

O aumento do tamanho médio de cristalito com o aumento de temperatura pode ser explicado pela diminuição do tamanho crítico do núcleo (tamanho mínimo que núcleo se torna estável) e o consequente aumento no número de núcleos estáveis, o que aumenta a fração de colisões entre eles, levando a um crescimento do tamanho de cristalito por coagulação Browniana.

6.4.2

Efeito do tempo espacial sobre o tamanho médio de cristalitos

O tempo espacial (τ) é o tempo necessário para processar um volume do reator em função das condições de alimentação (fluxo).

O estudo do efeito da variação do tempo espacial sobre o tamanho de cristalito foi realizado a uma temperatura constante de 25°C, em função dos resultados obtidos no item anterior. Foi necessário variar de maneira proporcional às vazões de entrada de todos os gases envolvidos no processo, de forma a manter constantes as concentrações dos reagentes. O aumento da vazão total de alimentação resulta na diminuição do tempo espacial.

A Tabela 10 mostra as condições experimentais empregadas no 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, a 25°C.

Experimento	Vazão (mL.min ⁻¹)		Tempo Espacial (s)
	Ar	NH ₃	
I	265	281	11,5
II	440	472	7,3
III	620	662	5,2

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

Tabela 11 – Resultados do Estudo do efeito da Variação do Tempo Espacial sobre o tamanho de cristalitos, a 25°C.

Experimento	Tempo espacial (s)	Tamanho de cristalito (nm)
I	5,2	6,5
II	7,3	8,2
III	11,5	12,4

A Figura 31 apresenta o gráfico da relação do tamanho médio de cristalitos em função do tempo espacial, a 25°C.

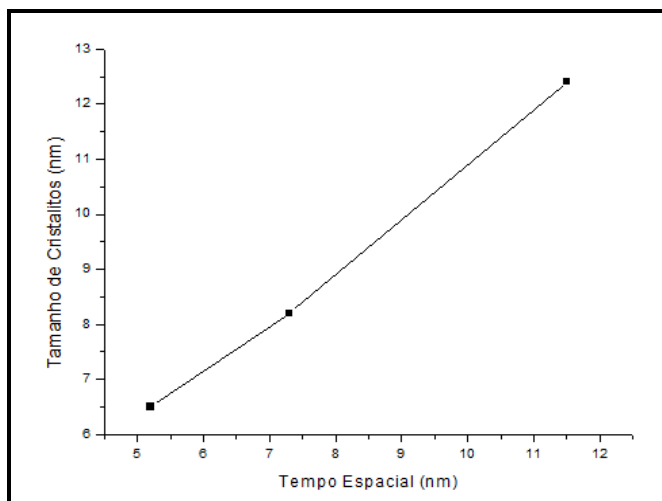


Figura 31 – Efeito do tempo espacial sobre o tamanho de cristalitos, a 25°C.

Observa-se, como esperado, um aumento do tamanho médio de cristalitos para maiores valores de tempo espacial, fato este que pode ser atribuído à maior permanência dos núcleos estáveis de TiN no interior do reator, resultando em um maior crescimento dos cristalitos.

6.4.3

Efeito da pressão parcial de TiCl_4 sobre o tamanho médio de cristalitos

Para o estudo do efeito da pressão parcial de TiCl_4 sobre o tamanho médio de cristalito, variou-se a temperatura de vaporização do TiCl_4 em três diferentes condições (25°C, 100°C e 200°C), mantendo-se o tempo espacial ,

vazão de NH_3 e vazão de argônio constantes. No Apêndice 1 encontram-se a metodologia, cálculos e fórmulas utilizados para a obtenção dos valores de pressão parcial de TiCl_4 , nas diferentes temperaturas estudadas. A Tabela 12 mostra a variação da pressão parcial de TiCl_4 em cada experimento realizado, apresentando os respectivos tamanhos de cristalitos.

Tabela 12 – Parâmetros utilizados para o Estudo da Variação da Pressão Parcial do TiCl_4 sobre o Tamanho Médio de Partícula.

Experimento	Temperatura (°C) de Vaporização do TiCl_4	Tempo Espacial (s)	Pressão Parcial de TiCl_4 (atm)	Tamanho de cristalitos (nm)
I	25	23	0,005	2,32
II	100	23	0,017	3,68
III	200	23	0,035	5,71

Observa-se que maiores valores de tamanho médio de cristalito são obtidos com o aumento da pressão parcial do TiCl_4 . Sabe-se que o agente nitretante (NH_3) está sempre presente em excesso em relação ao TiCl_4 , sendo, portanto, o reagente limitante para a produção do TiN é o TiCl_4 . Desta forma, quanto maior a quantidade de moléculas de TiCl_4 no reator, maior a quantidade de núcleos críticos estáveis formados e maior o crescimento dos cristais por coagulação e condensação, resultando em uma produção de cristalitos de tamanhos maiores.

A Figura 32 é apresentado o gráfico que relaciona a pressão parcial de TiCl_4 em função do tamanho médio de cristalitos (nm).

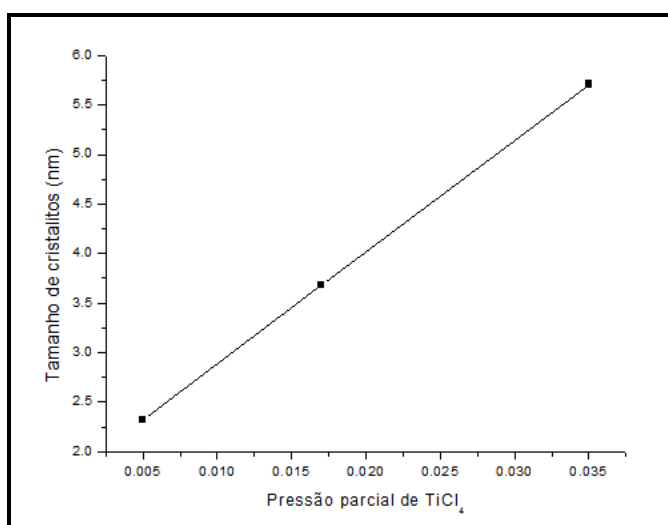


Figura 32 – Efeito da pressão parcial de TiCl_4 em função do tamanho de cristalitos (nm).

6.5

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 foi conduzida com o objetivo de avaliar a morfologia e composição das partículas. As análises semi-quantitativas das concentrações 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 0,65 L/min., vazão de NH₃ igual a 0,45 L/min a uma temperatura reacional de 25°C. Para este estudo, foram consideradas duas situações distintas. A primeira foi realizada um tratamento térmico com Argônio e a segunda com tratamento térmico sem a presença de Argônio.

6.5.1

Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Tratamento térmico na presença de argônio

A Figura 33 mostra a micrografia por MEV com a área selecionada para a obtenção do EDS (análise química elementar), com tratamento térmico na presença do gás de arraste – argônio (Ar).

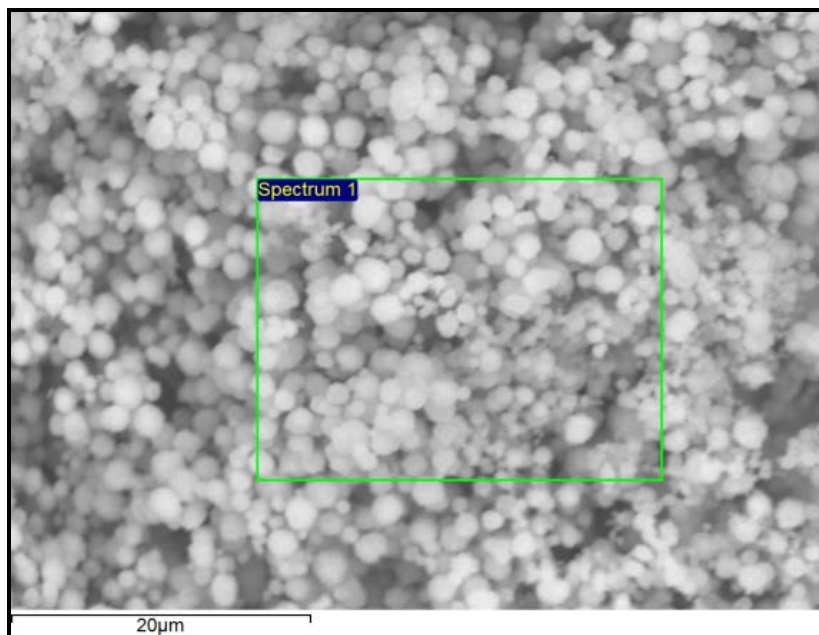


Figura 33 – Micrografia da área selecionada para análise via EDS.

Através da Figura 33, observam-se aglomerados de partículas, uma vez que o microscópio de varredura tem um limite de resolução (50nm) e atinge uma magnificação de 50000. Através desta região selecionada, foi realizada uma análise via EDS para a determinação dos elementos presentes. A Tabela 13 mostra a composição total da região selecionada, da Figura 32.

Tabela 13 – Composição elementar da região selecionada via EDS da Figura 35.

Elemento	% Peso	% Atômico
Nitrogênio	0	0
Oxigênio	50,98	75,58
Cloro	0,539	0,36
Titânio	48,53	24,06

Através da tabela acima, a composição do nitrogênio é nula na região selecionada. Tal fato aparenta ser inconsistente com o resultado da caracterização realizada via DRX (Figura 29), onde foi possível detectar a presença do oxinitreto ($Ti_{2,85}O_4N$). A ausência do N_2 no resultado da análise via EDS, é explicada pelo fato do pico associado a uma das transições secundárias do titânio se sobrepor ao principal pico do nitrogênio (Figura 34). Além disso, o teor de titânio esperado para a amostra em questão é muito superior ao teor de nitrogênio. Desta forma, o

software utilizado para a avaliação quantitativa do espectro obtido não foi capaz de separar as contribuições dos elementos mencionados.

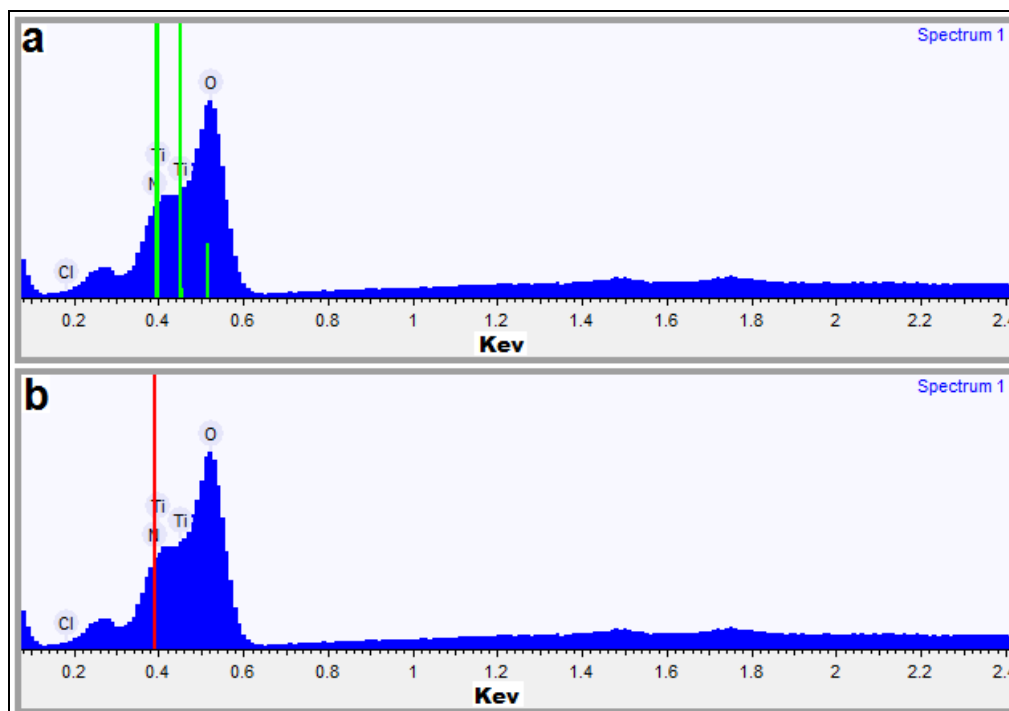


Figura 34 – (a) Picos secundários do titânio; (b) Pico principal do nitrogênio.

6.5.2

Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Tratamento térmico sem a presença de gás de arraste - Argônio

A Figura 35 mostra a micrografia por MEV com a área selecionada para a obtenção do EDS, com tratamento térmico sem a presença do gás de arraste – argônio - Ar.

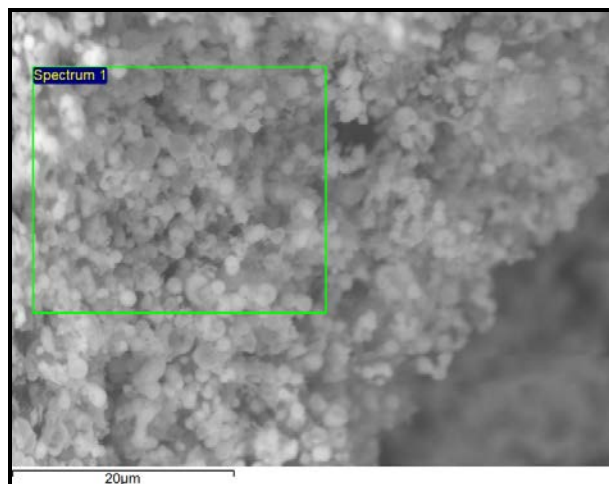


Figura 35 – Micrografia do spectrum para análise de EDS.

Através da Figura 35, observam-se aglomerados de partículas. Na região indicada, foi realizada uma análise via EDS, resultando os teores apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição elementar da região selecionada via EDS da Figura 37.

Elemento	% Peso	% Atômico
Nitrogênio	0	0
Oxigênio	26,19	49,14
Cloro	0,305	0,26
Titânio	70,92	44,44

Através da tabela acima, observa-se novamente que o teor de nitrogênio é nulo, o que é, neste caso, esperado, uma vez que as fases que contém nitrogênio, devem ser oxidadas durante o tratamento térmico, na ausência do gás de arraste.

De fato, a análise do material após o tratamento térmico, via DRX, Figura 36, acusou a presença exclusiva da fase anatásio, com tamanho médio de cristalito igual a 11 nm. O pico característico do oxinitreto se encontra ausente sugerindo que este composto foi completamente oxidado a TiO_2 .

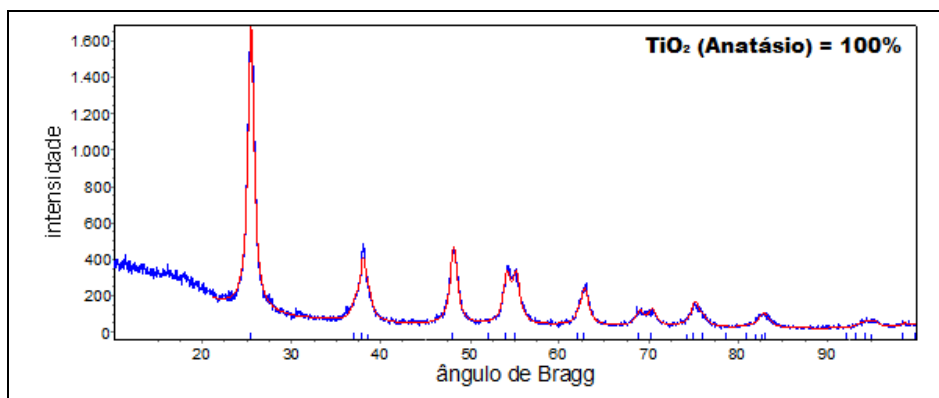


Figura 36 – Difratoograma da amostra com tratamento térmico sem a presença de gás Argônio.

Superpondo-se os espectros de EDS para as amostras em questão na faixa de comprimento de onda que inclui o pico característico do N_2 , através da Figura 37, observa-se uma maior intensidade relativa (razão entre a intensidade de um comprimento de onda qualquer e a intensidade máxima no intervalo considerado) na posição característica da principal transição eletrônica deste elemento (0,392 keV). Tal diferença poderia ser explicada pela presença de N_2 na amostra tratada termicamente na presença de argônio. Fato este a ser comprovado, através das análises via MET (Tópico 6.4).

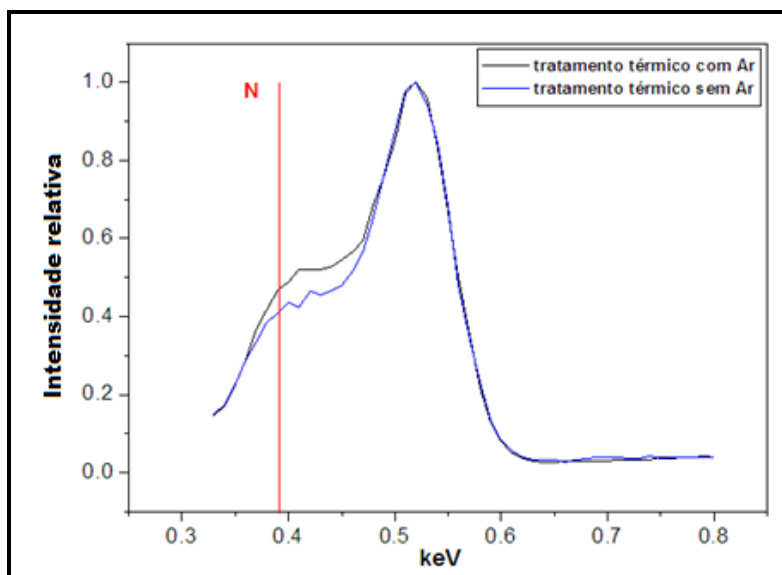


Figura 37 – Superposição dos sinais de EDS das amostras produzidas com tratamento térmico na presença e ausência de Argônio.

6.6

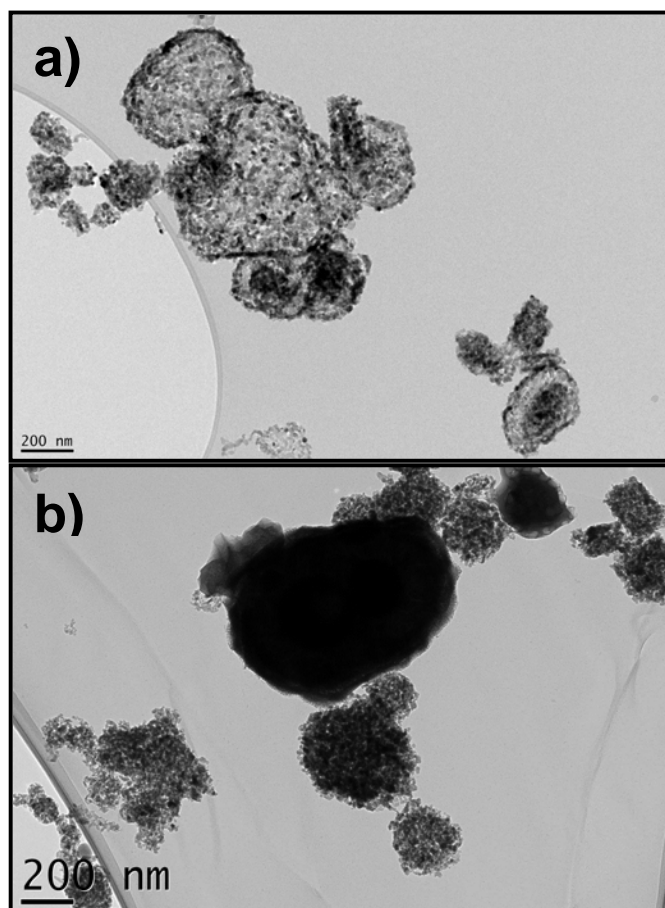
Caracterização do pó sintetizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão (MET) de alta resolução JEOL 2100F, 200 Kv. Apresenta um sistema de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) Noran Seven, sistema de mapeamento de nanodifração com precisão nanomegas.

As amostras foram preparadas pelo método convencional, com uma mistura de miligramas do pó seco em álcool isopropílico com posterior agitação em ultra som convencional (45W) por 20 min. Uma gota dessa solução dispersa foi colocada sobre uma grade de cobre (3 mm de diâmetro), com filme de carbono, tipo “holey” de 200 mesh.

As análises foram efetuadas em amostras de pós-obtidos nas seguintes condições reacionais: vazão de Argônio (gás de arraste) igual a $0,65 \text{ L.min}^{-1}$, vazão de NH_3 igual a $0,45 \text{ L.min}^{-1}$ e temperatura reacional de 25°C ou 150°C .

A caracterização das amostras por MET foi levada a efeito com o objetivo de avaliar o aspecto morfológico das partículas assim como a determinação do tamanho médio das mesmas. Além disso, também se objetivou avaliar a estrutura cristalina e realizar uma análise semi-quantitativa elementar. As Figuras 38 a) e b), apresentam duas imagens associadas com amostras sintetizadas a 25°C e 150°C , respectivamente.



Figuras 38 a) e b) – Imagens em campo claro mostrando aglomerados de nanopartículas sintetizadas a 25°C e 150°C, respectivamente.

As imagens em campo claro mostram aglomerados de nanopartículas de cerca de 50 nm até aproximadamente 1 μm de diâmetro. Observa-se que, com o acréscimo de temperatura, os aglomerados aumentam seu tamanho e sua compactação. Verifica-se que estes estão sendo constituídos por nanopartículas com distintas morfologias. Foi visto que estas, por sua vez, apresentam morfologias facetadas (Figura 39) o que indica uma tendência no sentido de se atingir o equilíbrio termodinâmico.

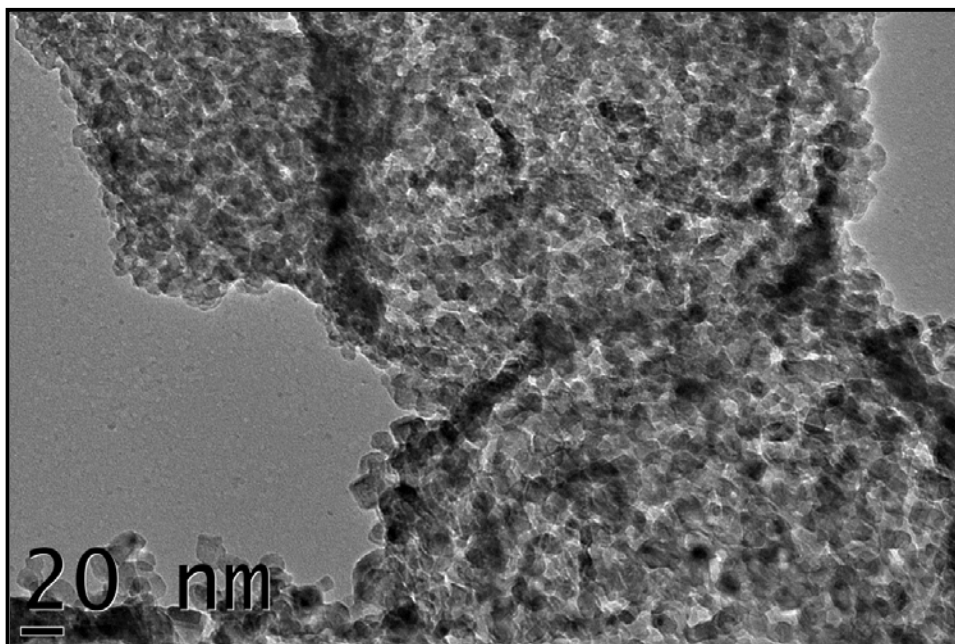


Figura 39 – Imagem de um aglomerado de nanopartículas com morfologias distintas.

Com o intuito de estabelecer o tamanho médio das nanopartículas foi aproveitado o contraste por difração de elétrons já que nas imagens em campo claro são observados apenas aglomerados. Assim sendo, foram capturadas imagens em condições de campo escuro centrado, uma vez que a partir deste método, é possível obter uma melhor visualização dos contornos das nanopartículas assim como medir seu comprimento.

As Figuras 40 e 41 apresentam os resultados obtidos nas condições descritas anteriormente para amostras sintetizadas a 25°C e 150°C, respectivamente.

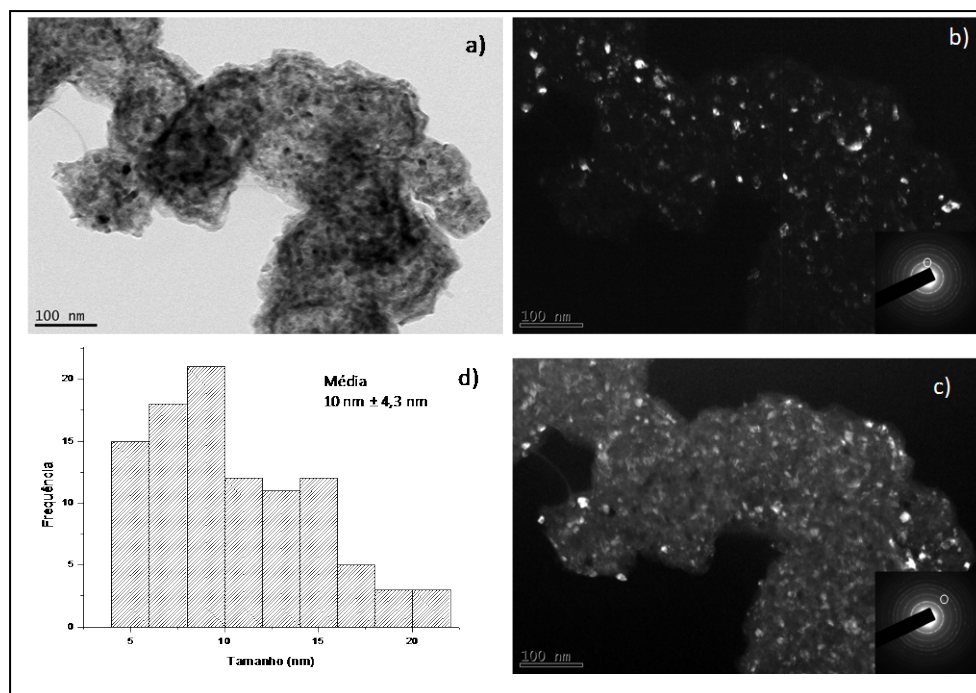


Figura 40 – Imagens em MET da amostra sintetizada a 25°C: a) campo claro, b) e c) campo escuro centrado com os correspondentes padrões de difração indicando o vetor difrator utilizado (circulo branco) e d) histograma de distribuição de tamanho de nanopartícula.

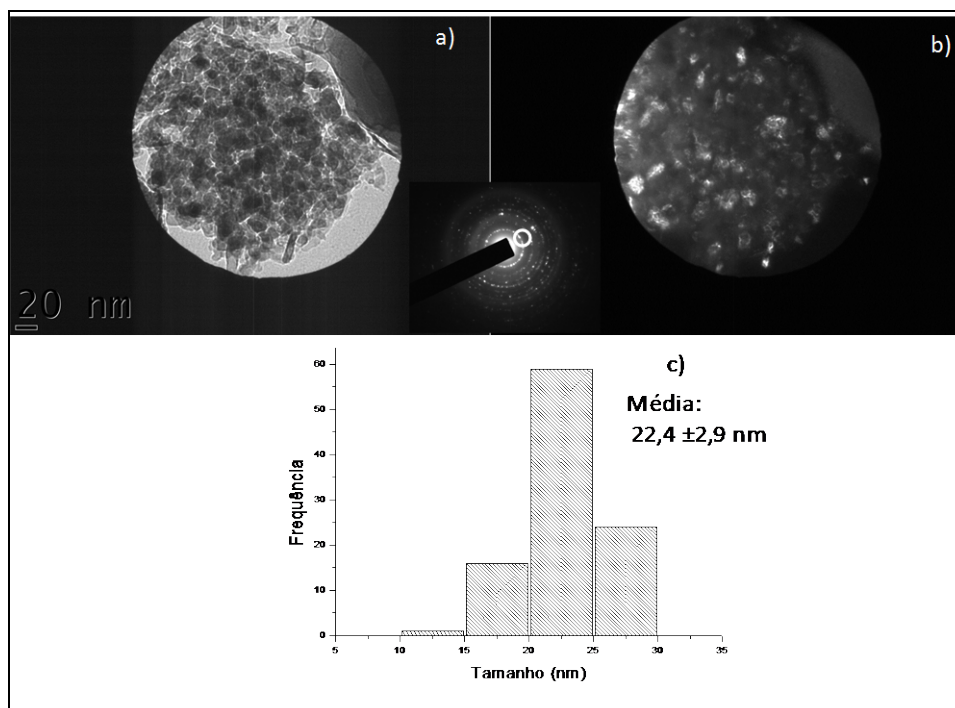


Figura 41 – Imagens em TEM da amostra sintetizada a 150°C: a) campo claro, b) campo escuro centrado com o correspondente padrão de difração indicando o vetor difrator utilizado (circulo branco) e c) histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas.

Foi observado que as nanopartículas apresentaram uma dispersão de tamanho entre 3 e 25 nm, para amostra sintetizada a 25°C, e de 5 a 30 nm para a amostra sintetizada a 150°C. Constatou-se que o tamanho médio das partículas varia entre 10 e 22 nm, para amostras sintetizadas a 25°C e 150°C respectivamente, resultado este obtido através do programa “Digital Micrograph de Gatan”. Os dados analisados corroboram os resultados da difração de raios-X, onde foi observado que maiores temperaturas proporcionam um maior tamanho médio de cristalito.

Para determinar o tipo de fase encontrado no material de estrutura cristalina, foi analisado o padrão de difração experimental e comparado com os dados teóricos das diferentes fases de óxidos e de nitretos de titânio.

A Figura 42 apresenta imagens em MET da amostra sintetizada a 25°C, de campo claro, campo escuro centrado com os correspondentes padrões de difração.

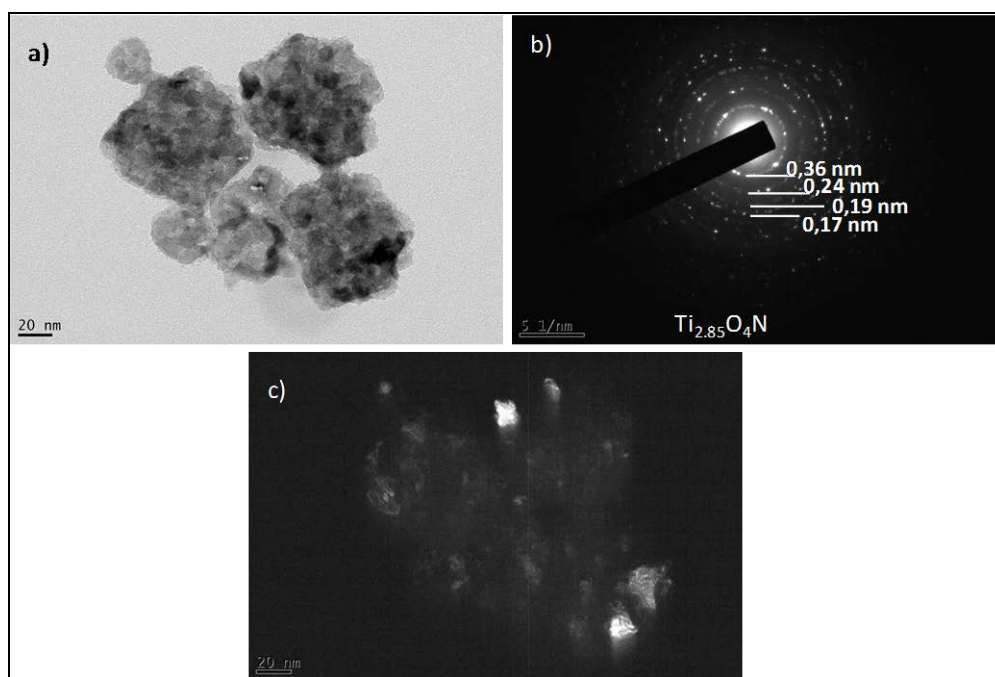


Figura 42 – Amostra sintetizada a 25°C. Aglomerado de nanopartículas. a) Imagem em campo claro, b) padrão de difração, c) imagem em campo escuro centrado.

Constatou-se que a amostra é policristalina já que apresenta anéis de difração. Ao medir as distâncias dos anéis, comparando os resultados obtidos com os dados tabelados já existentes, observa-se que existe um forte indício que a região analisada corresponde à fase de oxinitreto de titânio ($\text{Ti}_{2.85}\text{O}_4\text{N}$). Esse resultado está em concordância com o obtido, via difração de Raios-X (Figura

29). Tal fato é um importante indício de transição entre o TiN objetivado e o TiO_2 obtido em alguns ensaios experimentais.

Através da microscopia de alta resolução (Figura 43) e difração de elétrons (Figura 44) foi confirmado que a fase oxidada corresponde ao anatásio.

Na figura 43 observam-se linhas de interferência com espaçamento de 0,35 nm correspondentes aos planos atômicos (101) do anatásio.

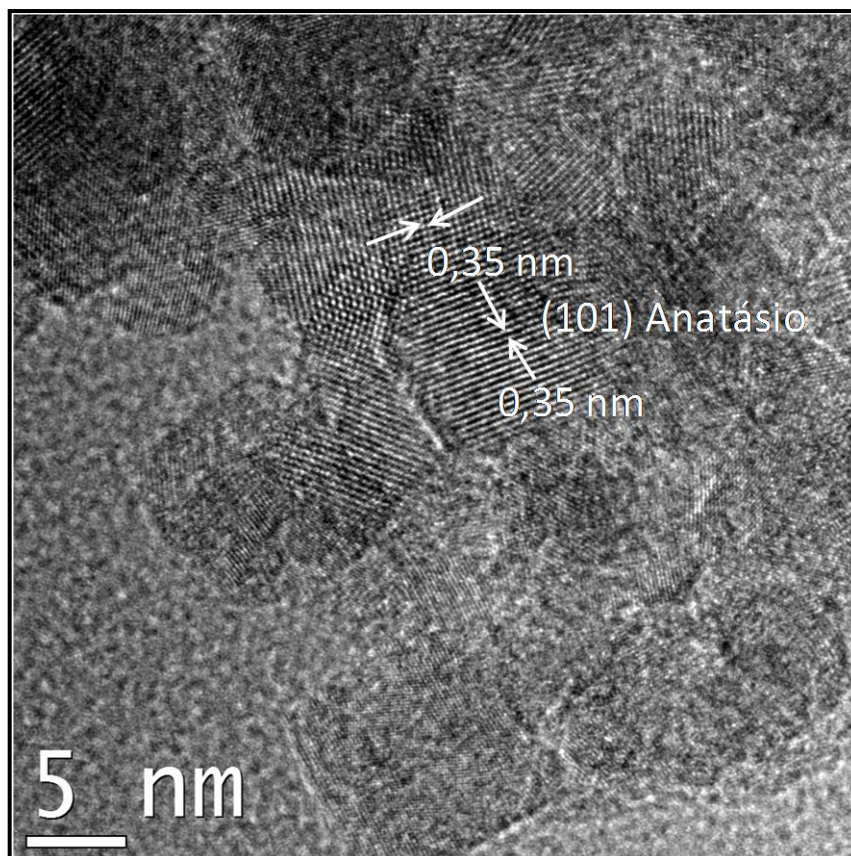


Figura 43 – Imagem em alta resolução mostrando padrões de interferência correspondentes a planos atômicos.

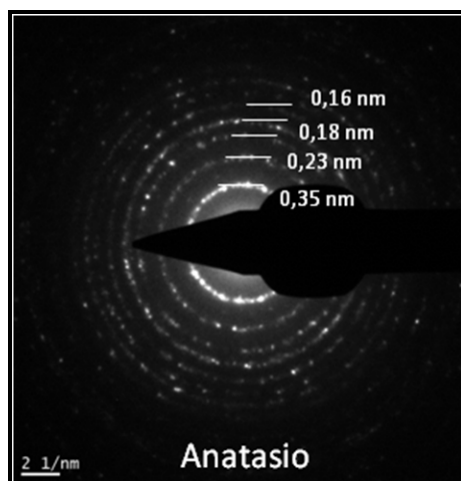


Figura 44 – Padrão de difração de elétrons correspondente ao anatásio como fase oxidada do titânio.

A amostra sintetizada a 25°C foi analisada através de EDS afim de determinar, de forma semi-quantitativa, os elementos químicos e a sua distribuição.

Na figura 45 são apresentados os espectros de três regiões distintas de um aglomerado de nanopartículas, com os respectivos EDS.

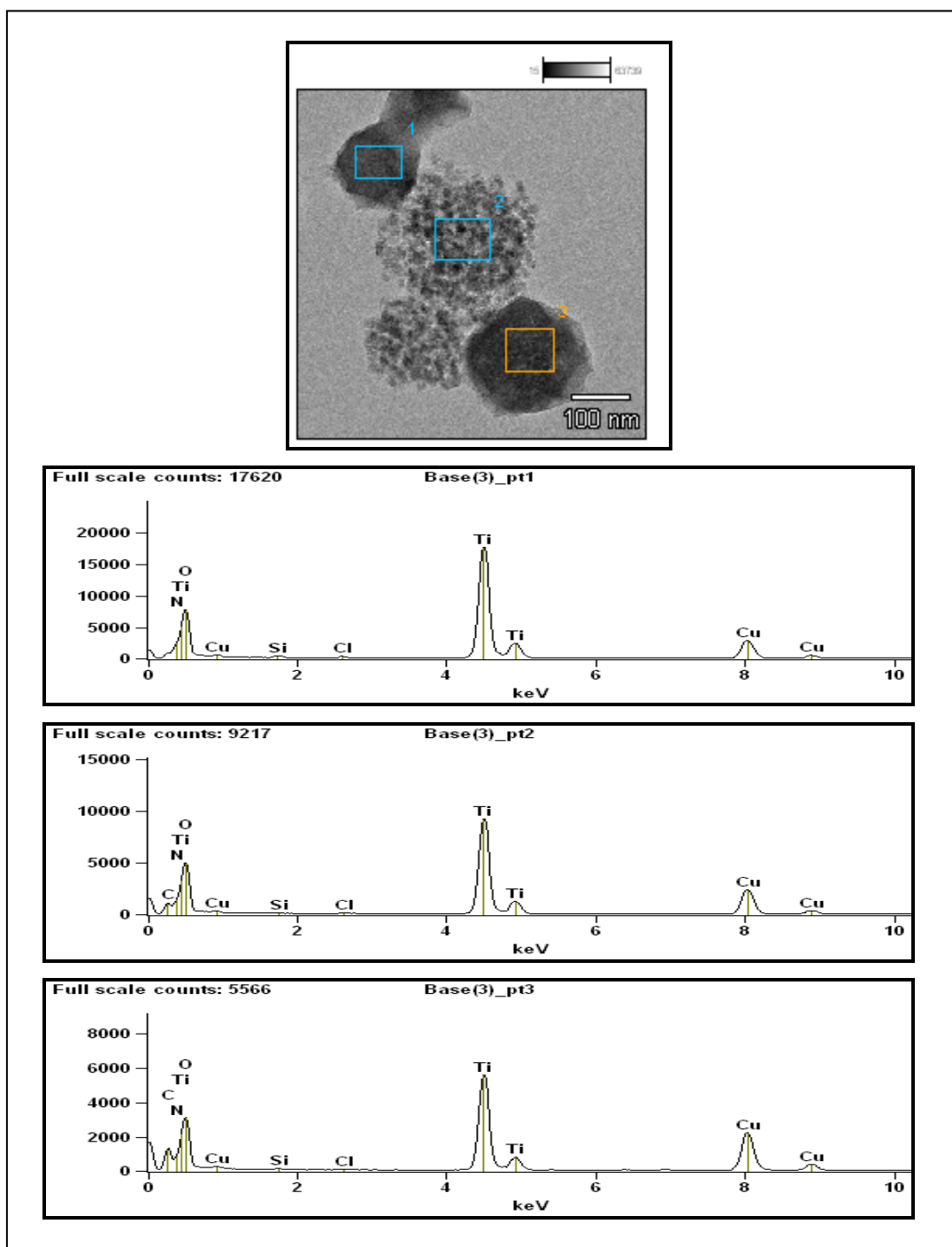


Figura 45 – Análise por EDS de três regiões distintas de aglomerados.

Nos três espectros, observa-se claramente a presença de Ti e O. O pico correspondente ao Cl pode ser explicado devido a presença de traços desse elemento, mesmo após o tratamento térmico realizado, afim de decompor o NH_4Cl a 300°C .

Por outro lado, o pico de Si pode ser explicado como uma possível contaminação da amostra pelo manuseio. Já a presença de N não foi claramente detectada devido à resolução energética do EDS. No entanto podem ser observados os picos correspondentes a posição do N e O uma sobreposição na curva experimental. O pico do Cu e C deve-se ao material do suporte utilizado no microscópio para colocar a amostra.

Foi realizada uma análise semi-quantitativa dos espectros. Os resultados são apresentados na tabela 15, analisando a composição a nível atômico.

Tabela 15 – Análise semi-quantitativa da composição a nível atômico.

% Atômico	C	N	O	Si	Cl	Ti	Cu
Região 1	0	21,7±1	77±1,5	0,2±0,01	0,06±0,01	0,93±0,01	0,06±0,01
Região 2	26,9±0,9	18,6±1,6	54,2±0,5	0,03±0,01	0,01±0,01	0,25±0,01	0,11±0,01
Região 3	49,2±1,2	0	50,5±0,5	0,05±0,01	0,01±0,01	0,22±0,01	0,04±0,01

Para o mesmo espectro analisado, os resultados da Tabela 16 estão relacionados ao peso nas mesmas regiões selecionadas.

Tabela 16 – Análise semi-quantitativa da composição em relação ao peso dos elementos.

% Peso	C	N	O	Si	Cl	Ti	Cu
Região 1	0	19,2±0,88	77,3±1,6	0,4±0,02	0,12±0,01	2,78±0,01	0,24±0,00
Região 2	22,0±0,76	17,8±1,54	59,1±0,5	0,06±0,01	0,03±0,00	0,81±0,00	0,11±0,00
Região 3	41,8±1,2	0	57,1±0,5	0,09±0,01	0,03±0,01	0,74±0,00	0,16±0,00

Também foi realizado um mapeamento em linha, usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura, para observar a variação composicional ao longo das regiões analisadas.

A Figura 46 mostra a região selecionada e os resultados desta varredura.

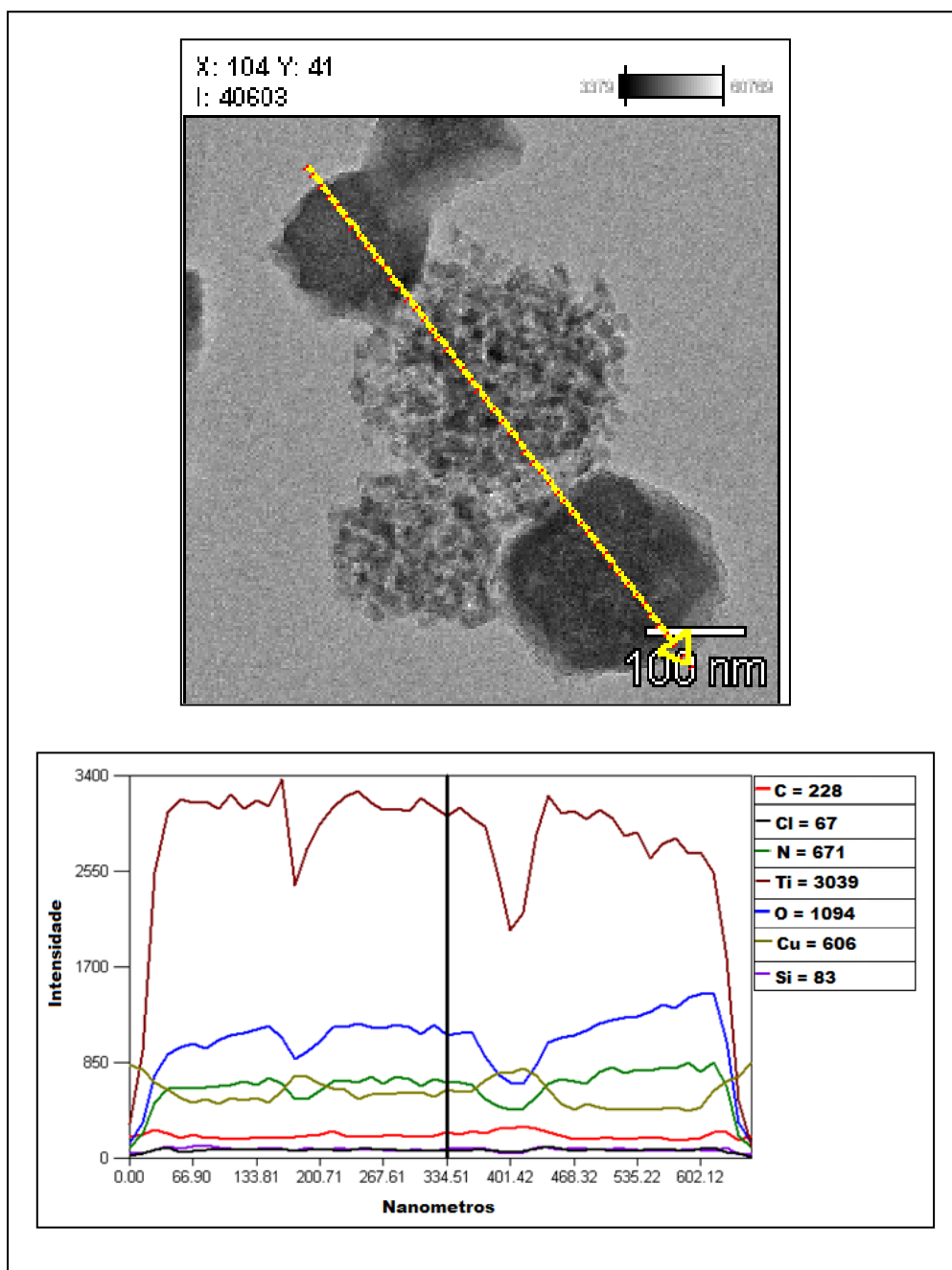


Figura 46 – Análise qualitativa dos elementos químicos usando uma análise por EDS no modo transmissão- varredura. A região analisada corresponde à linha de cor amarela apresentada na imagem superior.

Observa-se claramente que o elemento majoritário nessa distribuição é o Ti, uma vez que os picos associados a este são significativamente mais intensos que os demais. Enquanto isso, o oxigênio e o nitrogênio apresentam uma intensidade intermediária, sugerindo uma presença marcante desses elementos em

associação com o titânio. É válido mencionar que o Cu também se encontra nesta mesma faixa sendo, todavia, oriundo da preparação da amostra. Os demais elementos (Carbono, Silício e cloro) são pouco significativos frente aos demais. Para determinar a distribuição dos elementos químicos foi utilizado um mapeamento elemental por EDS, apresentados nas Figuras 47 e 48.

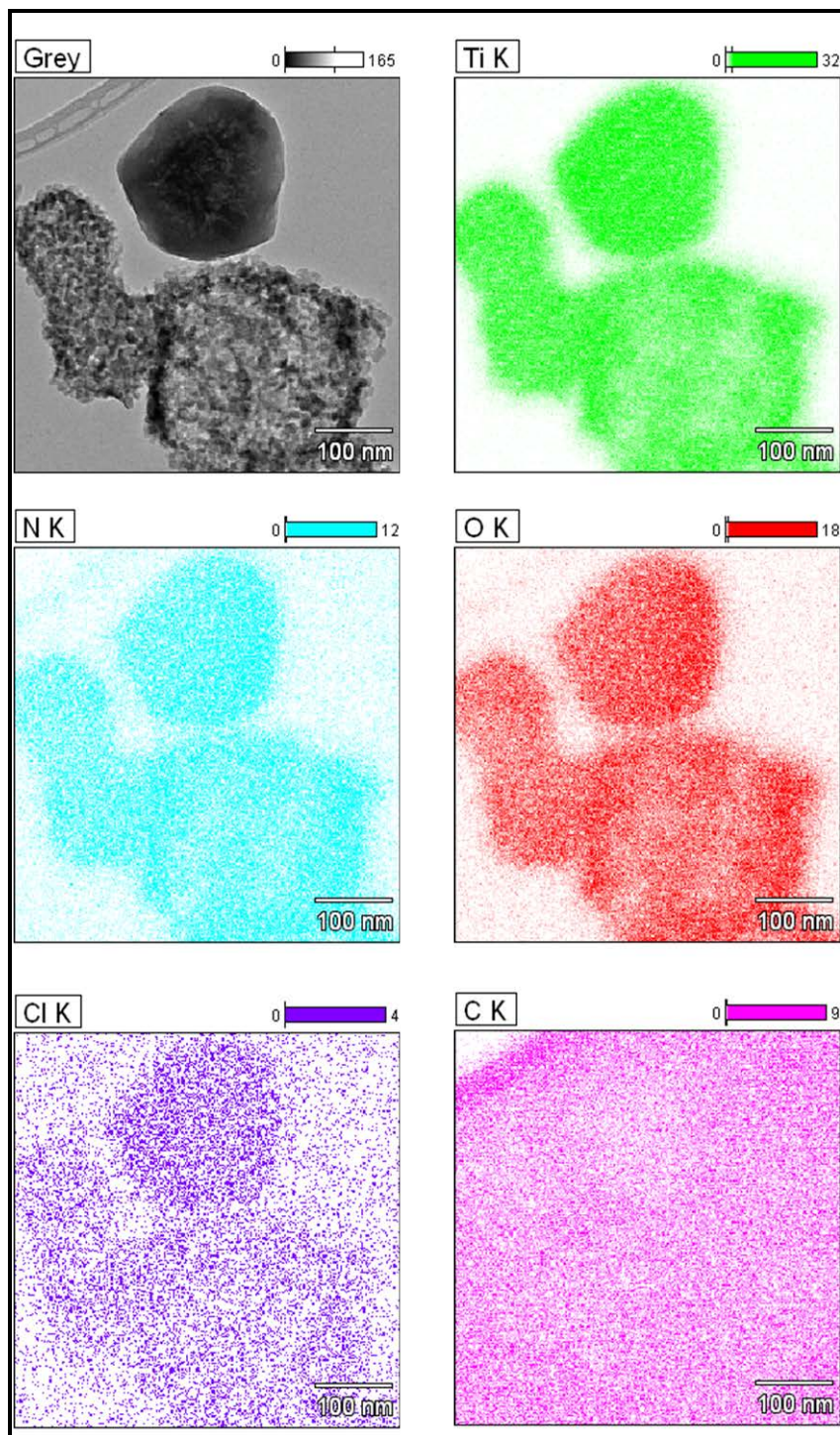


Figura 47 — Mapeamento elemental usando EDS.

Observa-se claramente a presença de Ti, N e O ao longo de toda partícula, sugerindo uma distribuição, de certa forma, homogênea. De forma menos intensa, verifica-se que o Cl também se encontra distribuído na forma de traços residuais do tratamento térmico nas partículas analisadas. É válido comentar que o carbono, como é visto na imagem, corresponde ao filme utilizado na grade de cobre para suportar a amostra dentro do microscópio eletrônico de transmissão.

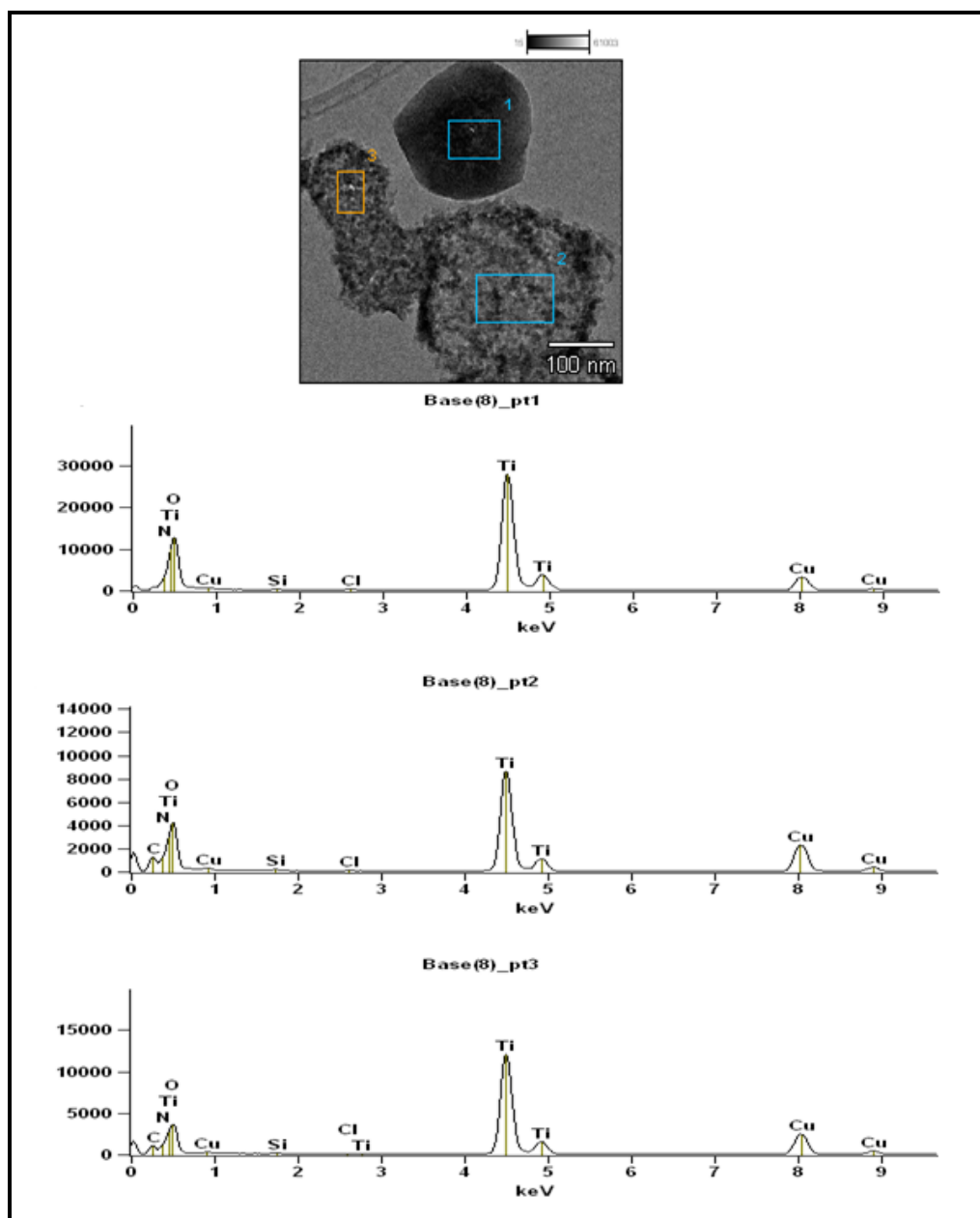


Figura 48 – Espectros EDS de distintas regiões nos aglomerados apresentados.

CONCLUSÕES

Os resultados do estudo fluidodinâmico do reator de fluxo cruzado, em acrílico, mostrou que o sistema desenvolvido promove uma boa mistura entre gases reagentes, condição essencial para que durante a reação de síntese haja um bom contato entre os precursores, TiCl_4 e NH_3 gasosos.

O reator de fluxo cruzado, em quartzo, desenvolvido para o procedimento de síntese de nanopartículas, a partir de uma reação entre o tetracloreto de titânio (TiCl_4) e amônia (NH_3), mostrou-se eficaz, possibilitando a produção de nanopartículas na temperatura ambiente.

As análises de DRX dos pós produzidos mostraram picos associados com o cloreto de amônio (NH_4Cl), co-produto da reação de síntese de TiN. Portanto, torna-se necessária a realização de um tratamento para a decomposição térmica do NH_4Cl (calcinação), uma vez que este se forma em grande quantidade e compromete a identificação do TiN.

As análises das difrações de raios-X dos pós após a calcinação mostraram a presença de picos associados com o anatásio (TiO_2) e oxinitreto ($\text{Ti}_{2.85}\text{O}_4\text{N}$), formados a partir da oxidação do TiN durante o manuseio do pó, desde a calcinação até a utilização das técnicas de caracterização. Acredita-se que tal reação ocorreu devido a sua alta reatividade com o oxigênio e elevada superfície específica. Apesar do pó analisado ser constituído essencialmente por TiO_2 , observa-se que a existência de um pico característico do oxinitreto é um importante indicador da formação e eventual transformação do TiN, uma vez que este oxinitreto pode ser visto como uma fase intermediária entre esses compostos.

Os resultados do estudo da influência dos parâmetros reacionais, temperatura, tempo espacial e pressão parcial do TiCl_4 , sobre o tamanho médio dos cristalitos mostraram uma correlação muito significativa. O aumento da temperatura de 25°C para 150°C do sistema experimental ocasionou um aumento do tamanho médio dos cristalitos de 14 para 24,1 nm. O aumento do tempo espacial de 5,2 para 11,5 segundos proporciona um aumento no tamanho médio de

cristalitos de 7,5 para 13,6 nm. O aumento da pressão parcial de 0,005 atm para 0,035 atm gerou um aumento do tamanho médio de cristalitos de 2,3 para 5,7 nm.

As análises do pó pelo método da microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram a presença de aglomerados homogêneos de partículas, confirmando a presença de titânio, oxigênio e claras evidências da presença de nitrogênio.

As análises do pó pelo método da microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução revelaram de forma bastante clara o seu caráter cristalino, inclusive um ordenamento dos planos ao longo de toda a extensão do cristal. O tamanho estimado das partículas cristalinas foi de 10 nm, em baixas temperaturas, o que garante que o material apresenta estruturas nanométricas.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo experimental realizado pode ser complementado a partir da incorporação de algumas ações específicas. Tais como:

- Desenvolvimento de uma metodologia capaz de viabilizar a estabilidade do TiN, isto é, um ambiente sem a presença de oxigênio tanto no estudo experimental, quanto no tratamento térmico e manuseio das amostras;

A fim de dar prosseguimento a esta linha experimental e o respectivo estudo da síntese de nanopartículas a partir de uma fase vapor, ficam apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros.

- Apresentar um estudo mais completo a cerca do comportamento fluidodinâmico de reatores tubulares submetidos a fluxos perpendiculares;
- Sintetizar outras partículas de interesse tecnológico (TiC, TiN, Si₃N₄, etc) após adaptações na metodologia a fim de minimizar contaminações pelo oxigênio;
- Desenvolver um estudo cinético, avaliando ao longo do tempo os efeitos das variáveis importantes (ex. temperatura, pressão parcial) sobre a conversão do TiCl₄ em TiN;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, R. **Novos Materiais – Tecnologia e Aspectos Econômicos**. Primeira Edição, COPPE – UFRJ, 2009.

ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. **FÍSICO-QUÍMICA – Uma aplicação aos materiais**. Primeira Edição, COPPE – UFRJ, 2002.

AGHABABAZADEH, R.; MIRHABIBI, A.R.; RAND, B.; BANIJAMALI, S.; POURASAD, J.; GHAHARI, M. Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors. **Surface Science**, v. 601, n. 13, p. 2881-2885, Jul. 2007.

AKASHI, K. Application of plasma to processing for ceramics. **Techno Japan**, v. 20, n. 3, p. 7-26, 1987.

ANANTHAPADMANABHAN, P.V.; TAYLOR, P.R.; ZHU, W. Synthesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor. **Journal of Alloys and Compounds**, v.287, p. 126-129, 1999.

BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, Titânio, 2001 (<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/titanio.pdf>).

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; **Minerais de Titânio**. Centro de tecnologia mineral – CETEM. Capítulo 31, dezembro de 2005

BASTOS, P. L. **Epitaxia de GaInP a fase vapor de organometálicos sobre superfícies não planares**. Tese de Doutorado, DCMM - PUC-Rio, Fevereiro de 1997.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008. 130f, Dissertação de Mestrado – Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Física. Universidade Federal de Minas Gerais.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT, disponível em: <http://www.mct.gov.br>, 2008.

CAO, G. **Nanostructures & Nanomaterials**. Synthesis, Properties & Applications, Ed. Imperial College Press, 2004.

CHAU, J.L.H.; KAO, C.C. Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders. **Materials Letters**, v. 61, p. 1583-1587, 2007.

CORTEZ, O.A. **Síntese e caracterização de ligas ferro-níquel nanoestruturadas**, Tese de Doutorado, DCMM - PUC-Rio, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M.R. e KIMINAMI, R. H. G. A. **Journal Matter Synthesis Processing**, p. 86-92, 2002.

COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.; GAMA, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂**, p. 255-259, 2006..

CHOY, K.L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, p.57-170, 2003.

COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

COSTA, A.C.F.M.; RAMALHO, M.A.F.; NEIVA, L.S.; ALVES-Jr., S.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.

DEKKER, J.P.; VAN DER PUT, P.J.; VERINGA, H.J.; SCHOONMAN, J. Vapour-phase Synthesis of Titanium Nitride Powder. **J. Matter Chem.**, v.4(5), p.689-694, 1994.

DELGADO, G.C. Economics and governance of nanomaterials: potential and risks, **Technology in Society**, v. 32., p. 137-144, 2010.

DI LELLO, B.C. **Síntese de nitreto de alumínio a partir da fase vapor**. 1998. 80f, Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia dos Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

DI LELLO, B.C.; MOURA, F.J.; SOLÓRZANO, I.G. Synthesis and characterization of nano-scale aluminum nitride produced from vapor-phase, **Materials Science and Engineering C**, v.15, p.67-69, 2001.

DI LELLO, B.C.; MOURA, F.J.; SOLÓRZANO, I.G. Synthesis and characterization of GaN using gas- solid reactions, **Materials Science and Engineering B93**, p. 219- 223, 2002.

DI LELLO, B.C. **Síntese de pós de GaN por reação gás-sólido utilizando carbono como agente redutor**, Tese de Doutorado, DCMM - PUC-Rio, 2002.

DRANSFIELD, G. Plasma production and novel processing of ultrafine ceramic powders. **Ceramic Technology International**, Ed.: Ian Birkby, Sterling Publ. Co. Ltd., Malasia, p. 71-74, 1992.

DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; GÊNOVA, M.P.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, **Pesquisas em Geociências**, 30(2), p.3-15, 2003.

ELGER, G.W.; TRAUT, D.E.; SLAVENS, G.J.; GERDEMANN, S.J. Preparation of Submicron titanium powder by vapor-phase reactions, **Metallurgical Transactions B**, 20B, p.493-497, 1989.

ETC, Grupo. Nanotecnologia – os riscos da tecnologia do futuro, L&PM, Porto Alegre, 2005.

ESKILDSSEN, S.S.; MATHIASSEN, C.; FOSS, M. Plasma CVD: process capabilities and economic aspects, **Surface and Coatings Technology**, 116/119, p.18 – 24, 1999.

EZUGWU, E. D.; WANG, Z. M. Titanium alloys and their machinability – a review. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 68, 1997, p. 262-274.

FAROU, EL. M.H. **Método Pechini para preparação de nanopartículas**, IX Semana de estudos de física - Unicentro, 2011.

FIGUEIREDO, S.C. **Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV), gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha**. Dissertação de mestrado profissional em gerenciamento e tecnologias no processo produtivo, UFBA, Salvador, Escola Politécnica, 2008.

FONSECA, S.T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. Dissertação de Mestrado, INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2007.

FROES, R.H. Titanium-products and application, **Journal of Metals**, p.12-14, 1987.

GAMBOGI, J. Titanium, **U.S. Geological Survey Minerals Yearbook**, p.78-1/78-8, 1987.

GOMES, U.U. Tecnologia dos pós: Fundamentos e aplicações. Ed. UFRN, 1993.

GONZÁLEZ, J.P.P.; LAMURE, A.; SENOCQ, F. Polyimide (PI) films by chemical vapor deposition (CVD): Novel design, experiments and characterization, **Surface & Coatings Technology**, v.201, p. 9437-944, 2007.

GREEN, H.L., LANE, W.R. Particulate Clouds: Dusts, Smokes and Mists, Primeira edição, Londres, **E. & F.N. Spon Ltda.**, 1957.

GRILLO, A.V. **Produção e Caracterização de Nanopartículas do Sistema Ti-N-O via Reação na Fase Vapor**, 2008. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia dos Materiais – DEMa. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GUAÑO, S.E. **Nanoestruturas de ZnO altamente Luminescentes: Síntese e Caracterização**. 2007. 93f, Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia dos Materiais - DEMa. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GUEMMAZ, M.; MOSSER, A.; PARBELAS, J.C. Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 107, p. 91-101, 2000.

GUO, X.; XIE, Y.; WANG, X.; LV, S. Synthesis of Uniform Titanium Nitride Nanocrystalline Powders via a Reduction – Hydrogenation – Dehydrogenation – Nitridation Route, **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, p. 249–251, 2005.

HABASHI, FATHI et al. **Handbook of Extractive Metallurgy**. Weinheim : WILEY-VCH, 1997.

HARSTAD, K.; BELLAN, J. Modeling of multicomponent homogeneous nucleation using continuous thermodynamics. **Combustion and Flame**, v.139, p.252-262, 2004.

HELM, D. **Titan in der Luftfahrt – Anwendungen im Triebwerksbau**. Palestra 3, DaimlerChrysler Aerospace / MTU. DGM-Workshop Titan, München, 30-31.03.2000.

HOLRICHTER, K.; WAGNER, H. The thermal decomposition of ammonia behind the shock waves, **Proceedings of International Symposium of Combustion**, 1981.

HORVAT, B; RECNIK, A.; DRAZIC, G. The Growth of Anatase Bipyramidal Crystals During Hydrothermal Synthesis, **Journal of Crystal Growth**, v. 347, p. 19-24, 2012.

HUANG, Y.; GU, Y.; ZHENG, M.; XU, Z.; ZENG, W.; LIU, Y. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride by reacting titanium dioxide with sodium amide, **Materials letters**, v.61, p. 1056 – 1059, 2007.

KANE, R.L. Titanium in sea water piping, **Journal of Metals**, p.10-11, Mar. 1987.

KIM, S. S.; LEE, S. G. Studies on the preparation of fine metal nitride powder (II): Preparation of aluminum nitride powder by gas phase reaction. **Tachan Kumsok Hakhoechi**, v. 23 [8], p. 779-787, 1985.

KAPIAS, T; GRIFFITHS, R.F. Accidental releases of titanium tetrachloride (TiCl₄) in the context of major hazards-spill behaviour using REACTPOOL, **Journal of Hazardous Materials**, v. A119, p.41-52, 2005.

KOLA, P.V.; DANIELS, S.; CAMERON, D.C.; HASHMI, M.S.J. Magnetron sputtering of TiN protective coatings for medical applications. **Journal of Materials Processing Technology**, v.56, p. 422- 430, 1996.

KRUIS, F.E.; FISSAN, H.; PELED; A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. **Journal of Aerosol Science**, v. 29, n. 5, p. 511-535, Jun. 1998.

KUBEL, E.J. Titanium NNS Technology Shaping Up. **Advanced Materials and Processes**, v. 131, Fevereiro de 1997.

LANGLET, M.; BURGOS, M.; COUTIER, C.; JIMENEZ, C.; MORANT, C.; MANSO, M. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** v. 22, p. 139, 2001.

LEE, D.W.; ALEXANDROVSKI, S.V.; KIM, B.K. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route a low temperature and its thermal stability, **Materials Science and Engineering B**, 153, p. 96-99, 2008.

LEE, H.; HARRIS, J.S. Jr. Vapor phase epitaxy using GaCl_3/N_2 and NH_3/N_2 , **Journal of Crystal Growth**, 169, p. 689-696, 1996.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Ed. Edgard Blucher Ltda, 1999.

LENZI, M.K.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão, **Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 14, número 2, p. 112-121, 2004, COPPE, UFRJ.

LINES, M.G. Nanomaterials for practical functional uses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, n. 1/2, p. 242-245, Jan. 2008.

LIU, P.S.; CAI, W.P.; WAN, L.X. SHI, M.D. LUO, X. D.; JING, W.P. Fabrication and characteristics of rutile TiO_2 nanoparticles induced by laser ablation, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p. 743-747, 2009.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**, Second Edition, New York, Ed. Springer, cap. 2, 2002.

LUZ A.B.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais-Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

MA, J.; WU, M.; DU, Y.; CHEN, S.; LI, G.; HU, J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route a low temperature and its thermal stability, **Materials Science & Engineering B**, v. 153, p. 96-99, 2008.

MAIA, A. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Titânio. Pará: s.n., 2001.

MAMALIS, A.G. Recent advances in nanotechnology, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, p. 52-58, 2007.

MARIN-AYRAL, R.M.; PASCAL C.; MARTINEZ, F.; TEDENAC, J.C. Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride by high pressure combustion synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.2679-2684, 2000.

MARLOW, W.H., Aerosol Microphysics II – Chemical Physics of Microparticles, Primeira edição, Springer – Verlag Berlin Heidelberg New York, 1982.

MASTRANGELLO, S.V.R. Nomographs for Vapor Synthesis of Ceramic Powders. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 2931-2941, 1990.

MATTHEWS, A.; LEYLAND, A.; STEVENSON, P. Widening the market for advanced PVD coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 56, n. 1/4, p. 757-764, Jan. 1996.

MATTOX, M.D. Physical vapor deposition (PVD) processes. **Metal Finishing**, v. 100, p.394-408, Jan. 2002.

MERZHANOV, A.G. Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid – flame combustion. **Russian Chemical Bulletin**, v.46, p.1-27,1997.

MERZHANOV, A.G. History and Recent Developments in SHS. **Ceramics International**, v. 21, p. 371-379, 1995.

MERZHANOV, A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v.14, p.1779 -1786, 2004.

MINKLER, W.W. Titanium 's 37 th year. **Journal of Metals**, Mar. 1987.

MOSBAH, A.; CALKA, A.; WEXLER, D. Rapid synthesis of titanium nitride powder by electrical discharge assisted mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, n. 1/2, p.279-282, Nov.2006.

MOURA, F.J. Vapour-phase synthesis of AlN using a transferred arc plasma system, Tese de Doutorado, Department of Chemical Engineering McGill University, Montreal, 1993.

MOURA, F.J.; MUNZ, R.J. Vapor-phase synthesis of nanosize aluminum nitride particles using a two-stage transferred arc reactor, **Journal of American Ceramic Society**, v.80, p. 2425-2428,1997.

NAKAJIMA, K.; SHIMADA, S. Electrochemical synthesis of TiN precursors and their conversion to fine particles, **Journal of Materials chemistry**, v.8 (4), p.955-959, 1998.

NICKEL, K.G.; RIEDEL, R.; PETZOW, G. Thermodynamic and experimental study of high-purity aluminum nitride formation from aluminum chloride by chemical vapour deposition, **Journal of American Ceramic Society**, v.72 (10), p.1804-1810, 1989.

OLIVEROS, M.E.M. **Síntese, Processamento e Caracterização de Materiais Nanocompósitos de Cu-CNT**, Dissertação de Mestrado, DCMM - PUC-Rio, 2008.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 2000.

PIERSON, H.O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) – Principles, Technology and Applications**, 2nd Edition, 1999.

RIBOLDI, B.M. **Nanotecnologia: Fundamentos e Aplicações**. UNESP, Novembro, 2009.

ROINE, A. Outokumpu HSC-Chemistry for Windows, 06120-ORC-T, Versão 6.0, Outokumpu Research Oy, Information Service, Pori, Finlândia, 2006.

ROSENBAND, V.; GANY, A. Activated self-propagating high-temperature synthesis of aluminum and titanium nitrides, **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.31, p. 461-467, 2007.

RUSSIAS, J.; CARDINAL, S.; FONTAINE, J.; FANTOZZI, G.; ESNOUF, C.; BIENVENU, K. Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder: Densification, mechanical characterization and tribological approach. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.23, p. 344-349, 2005.

RUSSIAS, J.; CARDINAL, S.; ESNOUF, C.; FANTOZZI, G.; BIENVENU, K. Hot pressed titanium nitride obtained from SHS starting powders: Influence of a pre-sintering heat-treatment of the starting powders on the densification process, **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p. 327 – 335, 2007.

SCHULZ, P.A.B. O que é a nanociência e para que serve a nanotecnologia? **Física na escola**, v.6, p. 58 – 62, 2005.

SHEPPARD, L.M. Vapor-phase Synthesis of Ceramics. **Advanced Materials & Processes inc. Metal Progress**, v.6, 1987.

SHI, L.; LI, C.; CHEN, A.; ZHU, Y.; FANG, D. Morphological structure of nanometer $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite powders synthesized in high temperature gas phase reactor, **Chemical Engineering Journal**, v.84, p.405-411, 2001.

SIBUM, H. **Reintitan: Herstellung und Anwendung**. Palestra 1, Deutsche Titan GmbH. DGM-Workshop Titan, München, 30-31.03.2000.

SILVA, J.S.P. **Estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas pela nitretação em plasma**, 2008. Tese de Doutorado – Faculdade de Medicina. Universidade de São Paulo – USP – São Paulo.

SILVA, R.H. **Obtenção de óxido de zinco nanoestruturado modificado com prata por aspersão de solução em chama: Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica**, 2010. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia – Engenharia dos Materiais. Universidade federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Rio Grande do Sul.

SPRINGER, G.S. **Advances in Heat transfer**, Primeira edição, New York, Academic Press, 1978.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**, Terceira edição, Porto Alegre: Bookman, 2003.

SWIHART, M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.8, p.127-133, 2003.

TONG, L.; REDDY R.G. The Processing of Nanopowders by Thermal Plasma Technology, **Nanostructured Materials**, Apr. 2006.

TONG, L.; REDDY R.G. Synthesis of Titanium carbide nano-powders by thermal plasma, **Scripta Materialia**, v. 52, p. 1253-1258, 2005.

TRINDADE, R.B.E. **Beneficiamento de Concentrado de Titânio (Anatásio) por Lixiviação Oxidante de Impurezas**, 1987. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia dos Materiais – DEMa. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VIEIRA, R.A. **Estudo das modificações de superfícies de aços ferramenta e aços rápidos com filmes funcionais e aderentes de TiN e de AlN obtidos via deposição reativa por PVD** – Departamento de Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Tese de Doutorado, 2007.

WANG, L; SHUIQING, L.; YAN, W.; TSE, S. D.; YAO, Q. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by premixed stagnation swirl flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, v.33, p. 1925-1932, 2011.

WOOLDRIDGE, S.M. **Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles**, *Prog. Energy Science*, v. 24, p. 63-87, 1998.

XING, A.; JUN, Z.; CHUANZHEN, H.; JIANHUA, Z. Development of an advanced ceramic tool material-functionally gradient cutting ceramics, **Materials Science & Engineering A**, v. A248, p. 125-131, 1998.

ZEILMANN, R. P. **Furação da liga de titânio com mínimas quantidades de fluido de corte**. Departamento de Engenharia Mecânica. Tese de Doutorado, 2003.

YANG X.; LI C.; YANG, L.; YAN, Y.; QIAN, Y. Reduction–Nitridation Synthesis of Titanium Nitride Nanocrystals, **Journal of the American Ceramic Society**, V.86, p. 206–208, 2003.

Yi, H.C.; MOORE, J.J. Combustion Synthesis of TiN Intermetallic Compounds: Part 1, **J. Mater. Sci.**, v.24, p. 3449, 1989.

Yi, H.C.; Moore, J.J. Review: Self–Propagating (Combustion) Synthesis (SHS) of Powder - Compacted Materials, **J. Mater. Sci.**, 25, p. 1159-1168, 1990.

(<http://www.brycoat.com/pvd-tin-chart.html>) Acesso em: 20/02/2008.

(<http://www.kronostio2.com>) Acesso em: 13/07/2008.

Sumário Mineral, 2011. Apresentação em pdf. Disponível em: https://sistemas.dnrm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6350. Acesso em maio de 2011.

Titânio. Apresentação em pdf. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2006/substancia%20t-z.pdf> . Acesso em: setembro de 2008.

Titânio. Apresentação em pdf. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/titanio.pdf> . Acesso em: setembro de 2008.

10

APÊNDICES

10.1

Apêndice 1 – Cálculo das pressões parciais de TiCl_4

➤ Para $T = 25^\circ\text{C}$:

Dados:

- a) Massa do Becker = 232,49 gramas;
- b) Massa do conjunto (Becker + balão volumétrico + TiCl_4) = 589,57 gramas;
- c) Vaporização do TiCl_4 após 23 minutos: 588,62 gramas;
- d) Δm = variação da massa = 589,57 – 588,62 = 0,95 gramas;
- e) Tempo de processamento = 23 minutos.

Cálculo do número de mol de TiCl_4 :

$$n = \text{massa} / \text{MM} = 0,95 \text{ g} / 189,71 \text{ g.mol}^{-1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{Vazão} = 5,03 \times 10^{-3} / 23 \text{ min} = 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol/min.}$$

Cálculo do número de mol de NH_3 :

$$\text{Vazão constante} = 0,57 \text{ L.min}^{-1}$$

Considerando que o gás argônio apresenta comportamento ideal, temos:

$$p.v = n.R.T.$$

$$n = (1 \text{ atm} \times 0,57 \text{ L.min}^{-1}) / (0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 2,33 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Cálculo do número de mol de Ar:

$$\text{Vazão constante} = 0,49 \text{ L.min}^{-1}$$

Considerando que o gás Ar apresenta comportamento ideal, temos:

$$p.v = n.R.T$$

$$n = (1 \text{ atm} \times 0,49 \text{ L.min}^{-1}) / (0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 2,02 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Vazão molar:

$$\text{TiCl}_4 = 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$$

$$\text{NH}_3 = 2,33 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

$$\text{Ar} = 2,02 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

Cálculo do volume molar total:

$$\text{Vazão molar total} = 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol/min} + 2,33 \times 10^{-2} \text{ mol/min} + 2,02 \times 10^{-2} \text{ mol/min} = 0,0437 \text{ mol/min.}$$

Cálculo da pressão parcial de TiCl_4 : Considerando que a pressão total do sistema seja de 1 atm, a pressão parcial de TiCl_4 , a 298 K, será: $P_{\text{TiCl}_4} (298 \text{ K}) = \{2,18 \times 10^{-4} \text{ mol/min} / 0,0437 \text{ mol/min}\} \times 1 \text{ atm} = \mathbf{0,005 \text{ atm}}$.

➤ **Para $T = 100^\circ\text{C}$:**

Dados:

- a) Massa do Becker = 232,49 gramas;
- b) Massa do conjunto (Becker + balão volumétrico + TiCl_4) = 589,54 gramas;
- c) Vaporização do TiCl_4 após 23 minutos: 586,89 gramas;
- d) Δm = variação da massa = 589,54 – 586,89 = 2,68 gramas;
- e) Tempo de residência = 23 minutos.

Cálculo do número de mol de TiCl_4 :

$$n = \text{massa} / \text{MM} = 2,68 \text{ g} / 189,71 \text{ g.mol}^{-1} = 1,41 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\text{Vazão} = 1,41 \times 10^{-2} / 23 \text{ min} = 6,14 \times 10^{-4} \text{ mol/min.}$$

Cálculo do número de mol de NH_3 :

$$\text{Vazão constante} = 0,57 \text{ L.min}^{-1}$$

Considerando que o gás argônio apresenta comportamento ideal, temos:

$$p.v = n.R.T.$$

$$n = (1 \text{ atm} \times 0,57 \text{ L.min}^{-1}) / (0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}) = 1,86 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Cálculo do número de mol de Ar:

$$\text{Vazão constante} = 0,50 \text{ L.min}^{-1}$$

Considerando que o gás Ar apresenta comportamento ideal, temos:

$$p.v = n.R.T$$

$$n = (1 \text{ atm} \times 0,50 \text{ L.min}^{-1}) / (0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}) = 1,63 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Vazão molar:

$$\text{TiCl}_4 = 6,14 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$$

$$\text{NH}_3 = 1,86 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

$$\text{Ar} = 1,63 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

Cálculo do volume molar total:

$$\text{Vazão molar total} = 6,14 \times 10^{-4} \text{ mol/min} + 1,86 \times 10^{-2} \text{ mol/min} + 1,63 \times 10^{-2} \text{ mol/min} = 3,56 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Cálculo da pressão parcial de TiCl_4 :

Considerando que a pressão total do sistema seja de 1 atm, temos, a pressão parcial de TiCl_4 , a 373 K, será de:

$$P_{\text{TiCl}_4} (373 \text{ K}) = \{6,14 \times 10^{-4} \text{ mol/min} / 3,56 \times 10^{-2} \text{ mol/min}\} \times 1 \text{ atm} = \mathbf{0,017 \text{ atm}}$$

Para T = 200°C:

Dados:

- a) Massa do Becker = 232,49 g
- b) Massa do conjunto (Becker + balão volumétrico + TiCl_4) = 589,70 g
- c) Vaporização do TiCl_4 após 23 minutos: 585,29 g
- d) Δm = variação da massa = 589,70 – 585,29 = 4,41 gramas;
- e) Tempo de processamento = 23 minutos.

Cálculo do número de mol de TiCl_4 :

$$n = \text{massa} / \text{MM} = 4,41 \text{ g} / 189,71 \text{ g.mol}^{-1} = 2,32 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\text{Vazão} = 2,32 \times 10^{-2} / 23 \text{ min} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol/min.}$$

Cálculo do número de mol de NH_3 :

$$\text{Vazão constante} = 0,57 \text{ L.min}^{-1}$$

Considerando que o gás argônio apresenta comportamento ideal, temos:

$$p.v = n.R.T.$$

$$n = (1 \text{ atm} \times 0,57 \text{ L.min}^{-1}) / (0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 473 \text{ K}) = 1,47 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Cálculo do número de mol de Ar:

$$\text{Vazão constante} = 0,50 \text{ L.min}^{-1}$$

Considerando que o gás Ar apresenta comportamento ideal, temos:

$$p.v = n.R.T$$

$$n = (1 \text{ atm} \times 0,50 \text{ L.min}^{-1}) / (0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 473 \text{ K}) = 1,29 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Vazão molar:

$$\text{TiCl}_4 = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$$

$$\text{NH}_3 = 1,47 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

$$\text{Ar} = 1,29 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

Cálculo do volume molar total:

$$\text{Vazão molar total} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol/min} + 1,47 \times 10^{-2} \text{ mol/min} + 1,29 \times 10^{-2} \text{ mol/min} = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol/min.}$$

Cálculo da pressão parcial de TiCl_4 :

Considerando que a pressão total do sistema seja de 1 atm, temos, a pressão parcial de TiCl_4 , a 473 K, será de:

$$P_{\text{TiCl}_4} (473 \text{ K}) = \{1,01 \times 10^{-3} \text{ mol/min} / 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol/min}\} \times 1 \text{ atm} = \mathbf{0,035 \text{ atm.}}$$

10.2

Apêndice 2 – Cálculo dos coeficientes estequiométricos para o estudo de formação do TiO_2

Dados:

- a) Pressão de saturação da água a 25°C = 0,0317 bar, que corresponde a 3170 Pa;
- b) Pressão total = 101325 Pa;
- c) Umidade relativa do ar = 60%;
- d) Composição do ar atmosférico = 79% de N_2 e 21% de O_2 .

Cálculos:

- Cálculo da pressão de vapor da água:

$$P_V = \{60/100\} \times 3170 \text{ Pa} = 1902 \text{ Pa.}$$

- Cálculo da fração molar de vapor de água X_V :

$$X_V = P_V / P_T = 1902/3170 = 0,0188$$

- Relação dos gases em função da fração molar:

$$X_V + X_{\text{N}_2} + X_{\text{O}_2} = 1,0$$

$$0,0188 + X_{\text{N}_2} + X_{\text{O}_2} = 1,0 \quad (\text{equação a})$$

$$X_{\text{N}_2} / X_{\text{O}_2} = 0,79/0,21 \quad (\text{equação b})$$

Desenvolvendo os cálculos em função das equações a e b, obtém-se os seguintes valores para as respectivas frações molares:

$$X_{\text{N}_2} = 0,775$$

$$X_{\text{O}_2} = 0,206$$

Para 5 mol de ar, como base de cálculo, temos:

$$n_{\text{vapor}} = X_{\text{vapor}} \times n_{\text{ar}} = \{0,0188 / (0,0188 + 0,775 + 0,206)\} \times 5,0 \text{ mol} = \mathbf{0,094 \text{ mol.}}$$

$$n_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \times n_{\text{ar}} = \{0,206 / (0,0188 + 0,775 + 0,206)\} \times 5,0 \text{ mol} = \mathbf{1,03 \text{ mol.}}$$

$$n_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \times n_{\text{ar}} = \{0,775 / (0,0188 + 0,775 + 0,206)\} \times 5,0 \text{ mol} = \mathbf{3,875 \text{ mol.}}$$