

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

LEONILSON TOFFOLI PEDRINI

**REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) COM ATIVAÇÃO
POR PLASMA DE HIDROGÊNIO**

VITÓRIA
2016

LEONILSON TOFFOLI PEDRINI

**REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) COM ATIVAÇÃO
POR PLASMA DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adonias Ribeiro Franco Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Ramiro da Conceição do Nascimento Junior

VITÓRIA
2016

(Biblioteca Nilo Peçanha do Instituto Federal do Espírito Santo)

P371r Pedrini, Leonilson Toffoli.

Redução magnesiotérmica do óxido de titânio (TiO₂) com ativação por plasma de hidrogênio / Leonilson Toffoli Pedrini. – 2016.
65 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Adonias Ribeiro Franco Júnior.

Coorientador: Ramiro da Conceição do Nascimento Junior.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, 2016.

1. Engenharia metalúrgica. 2. Engenharia de materiais. 3. Dióxido de titânio. 4. Titânio – Metalúrgia. 5. Hidrogênio. 6. Plasma de alta temperatura. I. Franco Júnior, Adonias Ribeiro. II. Nascimento Junior, Ramiro da Conceição do. III. Instituto Federal do Espírito Santo. IV. Título.

CDD: 669



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

LEONILSON TOFFOLI PEDRINI

REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) COM ATIVAÇÃO POR PLASMA DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovada em 29 de abril de 2016

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. ADONIAS RIBEIRO FRANCO JÚNIOR
Instituto Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. ESTÉFANO APARECIDO VIEIRA
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro interno

Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JÚNIOR
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Membro externo

DECLARAÇÃO DO AUTOR

Declaro, para fins de pesquisa acadêmica, didática e técnico-científica que esta Dissertação de Mestrado pode ser parcialmente utilizada, desde que se faça referência à fonte e ao autor.

Vitória (ES), 29 de abril de 2016.


Leonilson Toffoli Pedrini

Dedico este trabalho a minha esposa Flavia Moreira Marchiori pela paciência, incentivo, companheirismo e amizade para começar esta nova jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Professor Adonias, por ter confiado para que eu pudesse desenvolver este projeto, por todo o conhecimento transmitido, pela amizade e apoio em todos os momentos que foram o pilar essencial para que este trabalho fosse possível.

Ao meu co-orientador, o Professor Ramiro pelas valiosas sugestões e apoio no decorrer do trabalho.

A Ricardo Boldrini, pela realização dos DRX e imagens no MEV, fundamentais para a realização deste trabalho.

À Artinox - Indústria, Comércio e Locação Ltda pela confecção dos cátodos utilizados no processo de redução.

À minha esposa Flávia, aos meus filhos Vinicius, Natalia, Vitor e Francisco pelo incentivo que me deram durante toda a jornada.

“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão”.

Max Planck



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

RESUMO

No presente trabalho, é apresentado um novo método para obtenção do titânio a partir dos seus óxidos. Foi possível mostrar que existe uma nova rota para obtenção do titânio metálico não agressiva ao meio ambiente, bem diferente do processo convencional Kroll, que gera gases que provocam o efeito estufa, pois utiliza cloro para obtenção do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) em uma das etapas da redução. No processo proposto, o pó de dióxido de titânio (TiO_2) foi misturado com pó de magnésio metálico (Mg). Essas misturas foram depositadas em um cilindro de aço inoxidável acoplado ao cátodo de um reator de plasma para a obtenção do efeito cátodo oco. A reação da mistura do óxido metálico com o metal redutor foi obtida a partir do aquecimento da mistura. A consequência do aquecimento foi uma reação exotérmica. Os experimentos de redução a plasma do TiO_2 foram realizados em um reator a plasma pulsado, tensão entre eletrodos de 540V, sob atmosfera contendo 100% de hidrogênio, fluxo de 200 cm^2/min , pressão de 0,35 torr, por tempos variáveis e nas temperaturas de 350°C, 550°C, e 750°C. Esse processo foi denominado redução magnesiotérmica com ignição a plasma. As matérias primas e os produtos obtidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X, em que comprovou a possibilidade da obtenção de um produto na forma de pó, foi constatada a presença do titânio metálico, algumas vezes de dimensões nanométricas, diferentemente do processo convencional, em que o produto final é obtido na forma de lingote.

Palavras-chave: Óxido de titânio. Redução magnesiotérmica. Plasma. Cátodo oco.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

ABSTRACT

In this work we present a new method for obtaining titanium from their oxides. It was possible to show that there is a new route to obtain the non-aggressive titanium metal to the environment quite different from the conventional Kroll process, which generates gases that cause global warming because it uses chlorine to obtain the tetrahydro titanium chloride (TiCl_4) in a reduction steps. In the proposed process, the titanium dioxide powder (TiO_2) was mixed with metallic magnesium powder (Mg). These mixtures were placed in a stainless steel cylinder which was coupled to the cathode of a plasma reactor to achieve the hollow cathode effect. The reaction mixture of the metal oxide with the reducing metal has been obtained from the heating of the mixture. The result of this heating was an exothermic reaction. The TiO_2 plasma reduction experiments were carried out in a reactor plasma pulsed voltage between 540V electrodes in an atmosphere containing 100% hydrogen flow of $200 \text{ cm}^2 / \text{min}$, pressure of 0.35 torr over varying times and in temperatures of 350°C , 550°C and 750°C . This process has been termed magnesium-thermal reduction in plasma ignition. The raw materials and the products obtained were characterized by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction, which proved the possibility of obtaining a product in powder form, it was found the presence of metallic titanium, sometimes nanometric dimensions, unlike the conventional process where the end product is obtained in the form of ingot.

Keywords: Titanium oxide. Reduction magnesiotérmica. Plasma. Hollow cathode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura hexagonal compacta da fase α e estrutura cúbica de corpo centrado da fase β	20
Figura 2 - Figura 3Ti 6Al4V (liga alfa – beta).....	21
Figura 3 - diagrama de fases Ti-O em 1 bar de pressão total	22
Figura 4 - Esquema mostrando o processo Kroll	25
Figura 5 - Diagrama do processo kroll para a produção do titânio.	26
Figura 6 - Diagrama esquemático que mostra as etapas do processo FFC Cambridge.....	27
Figura 7 - Diagrama de Ellingham isolando Ti→H.	30
Figura 8 - Diagrama de Ellingham isolando Ti → Al.....	32
Figura 9 - Diagrama de Ellingham isolando Ti-Mg.	35
Figura 10 - Tensão da descarga em função da corrente mostrando os diferentes tipos de descarga elétrica em um gás.	38
Figura 11 - Foto do cátodo oco durante o processo de redução.....	39
Figura 12 - Distribuição de potencial elétrico, energia dos elétrons e taxa.	41
Figura 13 - Difratômetro de Raios-X – Marca: Bruker – D2 Phaser.	43
Figura 14 - Microscópio eletrônico de varredura – Marca Carl Zeiss	44
Figura 15 - Reator a plasma utilizado na redução dos pós TiO ₂ -Mg.	45
Figura 16 - Cátodo oco, após uma das reações realizadas	46
Figura 17 - Imagem mostrando da esquerda para direita os pós de TiO ₂ , Mg e o produto da reação.....	47
Figura 18 - Micrografia (MEV 100X) das Partículas densas de Mg.....	49
Figura 19 - Difratograma obtido a partir da análise do pó de magnésio.....	50
Figura 20 - EDS do pó de magnésio metálico comprovando a pureza do metal.....	50
Figura 21 - Micrografia (MEV 6000X) das Partículas densas de TiO ₂	51
Figura 22 - Micrografia (MEV 1,50 kX) da superfície de uma partícula de TiO ₂	52
Figura 23 - Difratograma da realizado na amostra de TiO ₂	52
Figura 24 - Análise de EDS da superfície dos grãos de TiO ₂	53
Figura 25 - Micrografia (MEV 600X) mostrando as partículas de Mg completamente envolvidas em TiO ₂	54
Figura 26 - Difratograma realizado na mistura TiO ₂ -Mg.	54
Figura 27 - Difração de raio x da amostra que foi submetida à temperatura de 750°C.....	56
Figura 28 - Difratograma da mistura que foi elevada a 550° C.....	57

Figura 29 - Micrografia (MEV 9000 X) mostrando a morfologia da superfície.....	58
Figura 30 - Micrografia (MEV 7000 X) evidenciando a obtenção de titânio metálico	59
Figura 31 - Análise de EDS da superfície dos grãos com estrutura colunar presentes no produto da reação magnesiotérmica, evidenciando uma elevada concentração de Ti.	59
Figura 32 - Micrografia (MEV 25.000X) mostrando em alta resolução a superfície do titânio.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do titânio metálico.....	19
Tabela 2 - Quantificação das fases obtidas pelo método de Rietveld.....	31
Tabela 3 - Principais reações químicas que ocorrem em um plasma frio.	37
Tabela 4 - Quantidades de pós nas misturas.....	44
Tabela 5 - Condições aplicadas no reator a plasma para a mistura aquecida até 330°C	47
Tabela 6 - Condições aplicadas no reator a plasma para a mistura aquecida até 550°C	47
Tabela 7 - Condições aplicadas ao reator de plasma para as misturas aquecidas à 750°C	48

LISTA DE SIGLAS

A	Ampère
MgO	Óxido de magnésio
°C	<i>Graus Célsius</i>
sccm	Pés cúbicos standard por minuto
DRX	Difração de raios X
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs;
ΔH	Variação da entalpia
ΔS	Variação da entropia
EDS	Energy dispersive spectrometer
<i>g</i>	Grama
<i>g/cm³</i>	Grama por centímetro cúbico
<i>h</i>	Hora
M	Metal
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
<i>mm</i>	Milímetro
<i>ml</i>	Mililitro
MO	Óxido metálico
O	Oxigênio
Pa	Pascal
S	Entropia
T	Temperatura
DRX	Difração de raio X
V	Volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	TITÂNIO	18
3.2	ESTRUTURA CRISTALINA	20
3.3	DIAGRAMA DE FASE TITÂNIO-OXIGÊNIO	22
3.4	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO TITÂNIO.....	24
3.4.1	Processo Hunter	24
3.4.2	Processo Kroll	24
3.4.3	Processo FFC Cambridge	27
3.4.4	Processos de redução à plasma	29
3.8	REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA	33
3.6	O PLASMA	36
3.6.1	Regiões da curva característica de tensão	37
3.7	EFEITO DO CÁTODO OCO.....	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	42
4.1.1	Difração de Raios X	42
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4.1.3	Mistura dos pós	44
4.1.4	Reator a plasma	45
4.2	REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DAS MISTURAS TiO_2 -Mg	46

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	49
5.1.1	Morfologia	49
5.2	REAÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DAS MISTURAS TIO ₂ -Mg.	54
5.3	DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DAS FASES PRESENTES APÓS A REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA.....	55
5.3.1	Misturas TiO₂-Mg	55
5.3.2	Produtos da reação da mistura TiO₂-Mg.	57
6	CONCLUSÕES	61
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O titânio é um material que apresenta baixa densidade, mas elevada resistência mecânica e à corrosão. Por apresentar essas propriedades, possui uma ampla gama de aplicações. A elevada relação resistência/peso do titânio, torna-o de grande utilidade para as indústrias aeroespaciais e de transporte, a excelente resistência à corrosão justifica sua aplicação na indústria marítima, química, petroquímica. A sua biocompatibilidade permite inúmeras aplicações na área médica (OESTREICH, 2011).

Apesar dos inúmeros benefícios de sua aplicação, o titânio ainda não é utilizado em toda a sua plenitude, principalmente porque o seu custo de produção é significativamente maior do que a produção de alumínio ou de aço. O alto custo de produção do titânio está associado aos processos caros e ineficientes utilizados para produzi-lo. Além disso, a legislação ambiental, cada vez mais rígida, e a crescente preocupação em minimizar as emissões de gases de efeito estufa e de resíduos sólidos, têm levado pesquisadores a tentar desenvolver métodos mais eficientes de obtenção de metais. Processos como a redução carbotérmica a vácuo, redução eletroquímica direta de óxidos refratários (processo FFC Cambridge), redução metalotérmica, moagem de alta energia (mechanical alloying) e redução direta de óxidos usando como agente redutor o hidrogênio são alguns exemplos de novos métodos menos agressivos ao meio ambiente (CHEN; FRAY; FARTHING, 2000).

Atualmente existem seis tipos de processos disponíveis para a fabricação do titânio metálico: Kroll (WILHELM, 1940), Hunter, redução eletrolítica, redução gasosa, redução com plasma e redução metalotérmica. Dentre estes, destaca-se o processo Kroll, como principal responsável pela maioria do titânio metálico produzido no mundo ocidental. Esse processo consiste na redução do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) na presença de magnésio e resulta na obtenção de um produto poroso denominado esponja de titânio que é purificado para a obtenção do produto comercial. É um processo que exige um grande consumo de energia, além de ser agressivo ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2013).

Nesse trabalho, é proposto um método alternativo de obtenção do titânio que envolve a reação do pó metálico de magnésio com o dióxido de titânio (TiO_2), dando como resultado o titânio e o óxido de magnésio, com liberação de calor.

A proposta deste trabalho se justifica por propor a obtenção do titânio metálico a partir da redução magnesiotérmica em forno de plasma, o que permite a obtenção do metal na forma de pó o que não é possível nos processos convencionais. Além de ser um processo limpo cujo produto final, além do pó de titânio, terá o monóxido de magnésio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Apresentar um novo processo de produção para o titânio metálico, por meio de uma reação espontânea entre o pó de óxido de titânio e o pó de magnésio, sendo que a energia necessária para a ignição será fornecida por um forno de plasma, utilizando-se a técnica do cátodo oco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar o processo de redução do óxido de titânio utilizando magnésio como elemento redutor.

Determinar os parâmetros necessários para ativação do processo de redução magnesiotérmica do titânio.

Comparar os resultados antes e depois das reações por caracterização dos materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TITÂNIO

O titânio é um metal de transição leve que apresenta alta resistência e forte afinidade com o oxigênio. Possui coloração branca metálica e se encontra no estado sólido à temperatura ambiente. É extraído de minerais, sendo as principais fontes o óxido de titânio (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3). Seu número atômico é 22 e possui uma massa atômica de 47,86 u.m.a. O óxido de titânio é um mineral composto de dióxido de titânio (TiO_2) que junto com anatase e a brookita forma os três polimorfos do dióxido de titânio. O que diferencia esses poliformes são seus arranjos cristalinos. O óxido de titânio apresenta um hábito prismático e geralmente com cristais maclados; a anatase apresenta um hábito octaédrico, por esse motivo é algumas vezes chamada de octaedrita. O último polimorfo, a brookita, possui uma estrutura ortorrômbica. Os minerais anatase e brookita normalmente são raros na natureza e comumente o TiO_2 está presente no mineral na forma de óxido de titânio (BRITO, 2011).

A produção mundial de concentrado de titânio (TiO_2), em 2013, foi de 7,6 milhões de toneladas, um aumento de 4,5% em relação a 2012. Cerca de 88% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do óxido de titânio, mineral com maior teor, porém mais escasso. As reservas na forma de ilmenita e óxido de titânio totalizam aproximadamente 715 milhões de toneladas, sendo que quase dois terços estão localizados na China (28,0%), na Austrália (25,7%) e na Índia (12,9%). As reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizam 2,6 milhões de toneladas e representam menos de 0,4% das reservas mundiais. Os maiores produtores mundiais de titânio são Austrália (18,3%), África do Sul (16,1%), China (12,5%) e Canadá (10,1%). O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2013. Os principais municípios produtores no Brasil são Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO). A produção brasileira de concentrado de titânio cresceu 13,2% entre 2012 e

2013 passando de 71.000 toneladas para 80.000 toneladas. No último ano, apenas três empresas beneficiaram titânio no Brasil: Millenium Inorganic Chemicals Mineração Ltda., Indústrias Nucleares do Brasil S. A. e Titânio Goiás Mineração, Indústria e Comércio Ltda. A Millennium Inorganic Chemicals, empresa pertencente ao grupo internacional Cristal Global, segundo maior produtor mundial de dióxido de titânio, é responsável por quase 80% da produção nacional de titânio beneficiado. O mineral é extraído de sua mina em Mataraca (PB) e utilizado para a produção de pigmentos para tintas em sua planta em Camaçari na Bahia (NETO, 2012).

O Brasil é o único produtor de pigmentos de dióxido de titânio da América Sul. O titânio possui excelentes propriedades de tenacidade, leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química e toxicidade nula, elevado ponto de fusão, brancura, alto índice de refração e alta capacidade de dispersão. Em virtude disso ele possui vários campos de aplicação. Todavia cerca de 96% dos concentrados provenientes dos minerais de titânio são destinados à produção de pigmentos de titânio. O resto é empregado na fabricação de esponjas de titânio, carbetos, vidros e cerâmicas especiais. As principais características do titânio metálico estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do titânio metálico.

Densidade	4, 507 g/cm ³
Ponto de fusão	1.688 °C
Condutividade térmica	21,9 W/(m·K)
Condutividade elétrica	2,34 x 10 ⁶ m ⁻¹ ·Ω ⁻¹

Fonte: (Elab. pelo autor, 2014)

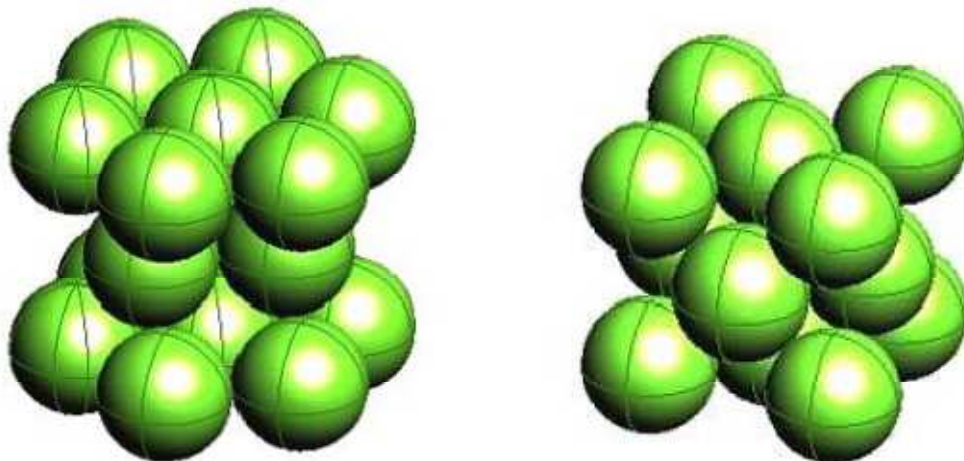
O titânio e suas ligas têm sido largamente utilizados na área médica e odontológica devido às suas excelentes propriedades, como resistência à corrosão, além de características de biocompatibilidade (WANG; KIM, 1999). Na indústria aeroespacial, o titânio é bastante utilizado, onde, junto com outros metais, é utilizado na obtenção de ligas para diversos tipos de estruturas, graças a sua elevada resistência mecânica aliada à sua baixa densidade. Além disso, o titânio é capaz de suportar grande variação de temperatura (HO; MCKAY, 1999). Devido a essas características também é explorado pelo setor automobilístico e marinho na fabricação de turbinas

e hélices. Na área da segurança, o metal é aplicado na fabricação de carros blindados, cofres e portões de segurança.

3.2 ESTRUTURA CRISTALINA

O titânio metálico apresenta duas estruturas cristalinas elementares: cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC). Na temperatura de 882 °C ocorre a mudança alotrópica de fase da estrutura HC (fase α), normal a baixas temperaturas, para a estrutura de cúbica de corpo centrado (fase β), existente a altas temperaturas. Essa temperatura de transformação pode ser alterada em função da quantidade e do tipo de impurezas ou da adição de elementos de liga. A existência das duas estruturas cristalinas, mostradas na figura 1, e das correspondentes temperaturas de transformação alotrópica são de extrema importância, uma vez que são a base da vasta variedade de propriedades que o titânio e as suas ligas apresentam. Assim, abaixo da temperatura de transformação da fase alfa (α), a liga é toda α , acima da temperatura de transformação da fase β , a liga é completamente beta (β), e entre estas temperaturas ambas as fases (α e β) estão presentes.

Figura 1 - Estrutura hexagonal compacta da fase α e estrutura cúbica de corpo centrado da fase β .



Fonte: (MARTINS, 2012)

É por isso comum separar as ligas de Ti em quatro categorias:

- alfa (α),
- quase – alfa (ou também conhecidas como superalfa),

- alfa – beta, a figura 2 mostra uma liga deste tipo,
- beta (β).

Por vezes a categoria quase – beta é também considerada.

Figura 2 - Figura 3Ti 6Al4V (liga alfa – beta).



Fonte: (MARTINS, 2012)

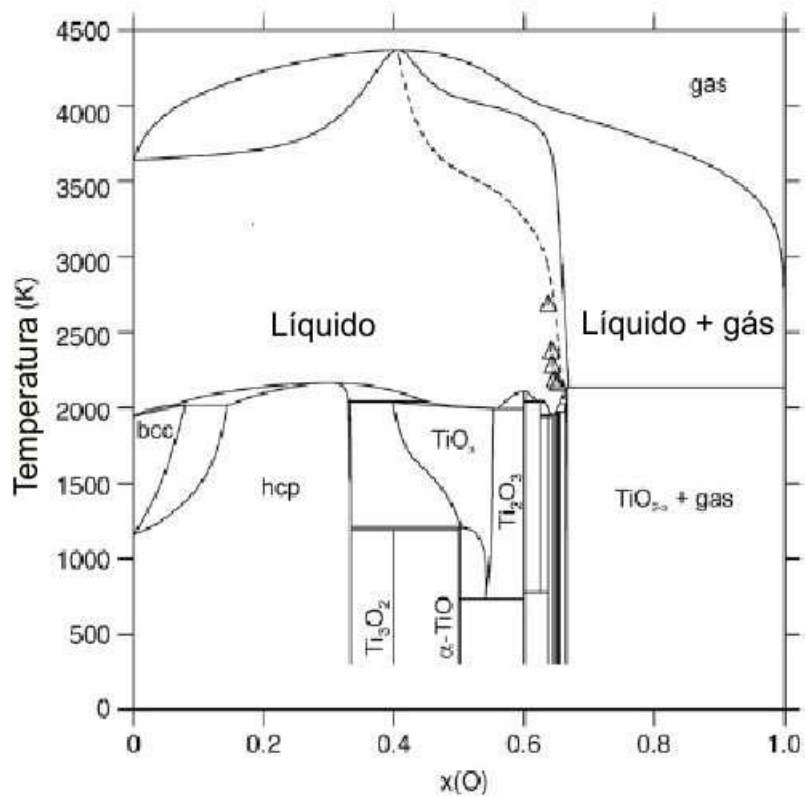
O Ti puro à temperatura ambiente é uma estrutura tipicamente 100% alfa (α). Com a adição de elementos de liga, consegue-se obter um vasto leque de microestruturas alternativas para as ligas de Ti.

3.3 DIAGRAMA DE FASE TITÂNIO-OXIGÊNIO

O titânio é capaz de absorver, no seu reticulado cristalino, cerca de 40 % de massa atômica de oxigênio em solução sólida, como pode ser observado no diagrama de fase da Figura 3.

Na absorção do oxigênio pelo titânio, este continua com características metálicas, porém observa-se uma perda de condutividade elétrica, e seu reticulado cristalino sofre uma ligeira expansão. A célula unitária do titânio aumenta de 2,949 Å para 2,958 Å ao longo do eixo *a* e de 4,727 Å para 4,801 Å ao longo do eixo *c*. Os átomos de oxigênio estão distribuídos de forma randômica no espaço hexagonal do retículo cristalino do titânio(BENTO, 2000).

Figura 3 - diagrama de fases Ti-O em 1 bar de pressão total.



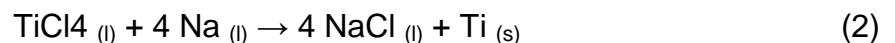
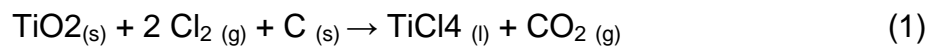
Fonte: (CANCAREVIC; ZINKEVICH; ALDINGER, 2007)

Quando o oxigênio ultrapassa uma estequiometria do tipo $\text{TiO}_{0,42}$, o titânio perde suas características metálicas assumindo uma estrutura do tipo ccc pertencente à fase TiO . Na figura 3, vê-se uma segunda região estreita que começa a se formar quando a incorporação do oxigênio no titânio atinge $\text{TiO}_{0,6}$ da fase TiO , conhecida como fase $\bar{\delta}$, com uma estrutura cristalina do tipo ccc. A fase apresenta uma larga região de homogeneidade estendendo-se até a composição de $\text{TiO}_{1,46}$. Em seguida uma região de duas fases com um arranjo cristalino do tipo ccc, e com um teor de oxigênio estende-se de $\text{TiO}_{1,46}$ a $\text{TiO}_{1,70}$ correspondendo a Ti_2O_3 . Antes da formação de TiO_2 estequiométrico, aparece uma região conhecida como fase de Magnelli. Porém com teores de oxigênio acima de $\text{TiO}_{1,90}$, obtém-se a fase α , correspondente ao TiO_2 estequiométrico (FEIL, 2006). Esse conjunto de transformações mostra a complexidade do processo de obtenção do Ti metálico.

3.4 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO TITÂNIO

3.4.1 Processo Hunter

O processo Hunter foi criado em 1910 por Matthew A. Hunter. Tal processo foi usado para produção em larga escala do Ti metálico até a 2ª guerra mundial. No processo, mistura-se minério de titânio (óxido de titânio), cloro gasoso (Cl₂) e coque. A mistura é submetida a uma fonte de calor. O carvão reage com o óxido de titânio retirando o oxigênio e formando CO₂. O cloro então reage com o titânio formando o TiCl₄ na forma de lama. A partir do aquecimento, o titânio é reduzido por sódio na mistura TiCl₄, ambos líquidos (GERDEMANN, 2001).

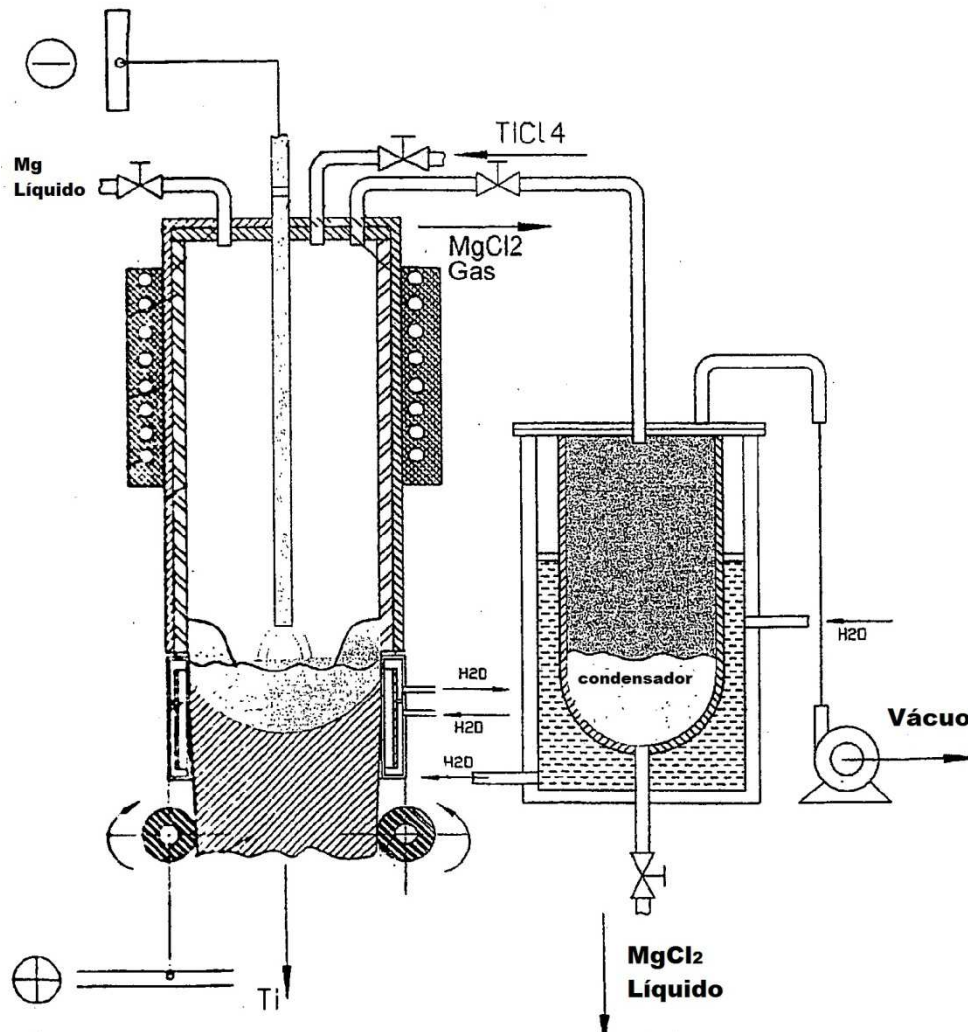


Na realidade, esse processo produz titânio de alta qualidade, no entanto, devido a seu elevado custo de produção, foi substituído pelo processo Kroll.

3.4.2. Processo Kroll

O processo Kroll foi criado em 1940 por William Justin Kroll, que substituiu o processo Hunter em escala industrial. Consiste basicamente na redução do tetracloreto de titânio (TiCl₄) com magnésio metálico. O processo como um todo consiste de uma etapa de cloração, uma de purificação e uma de redução. A figura 4 mostra que, no processo, o minério mais puro, ou o mais impuro (óxido de titânio ou a ilmenita), é combinado com coque e cloro num reator de leito fluidizado a 100°C (KROLL, 1940).

Figura 4 - Esquema mostrando o processo Kroll.



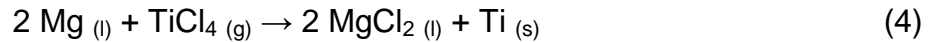
Fonte: (BLUMBERGS, 2010)

A reação, semelhante à primeira etapa do processo Hunter, tem como produto um material de aspecto esponjoso, impuro, contendo tetracloreto de titânio (TiCl_4), também conhecido como “tickle”, e outras impurezas no processo, como o cloreto de ferro.



O TiCl_4 obtido é separado do ferro por meio de diversas destilações fracionadas. Nesse estágio de purificação, pode haver formação dos cloretos TiCl_2 e TiCl_3 , devido à estabilidades de outros graus de oxidação do Ti, indesejáveis no processo. A figura 5 mostra que o TiCl_4 gasoso é encaminhado para outro reator onde é reduzido

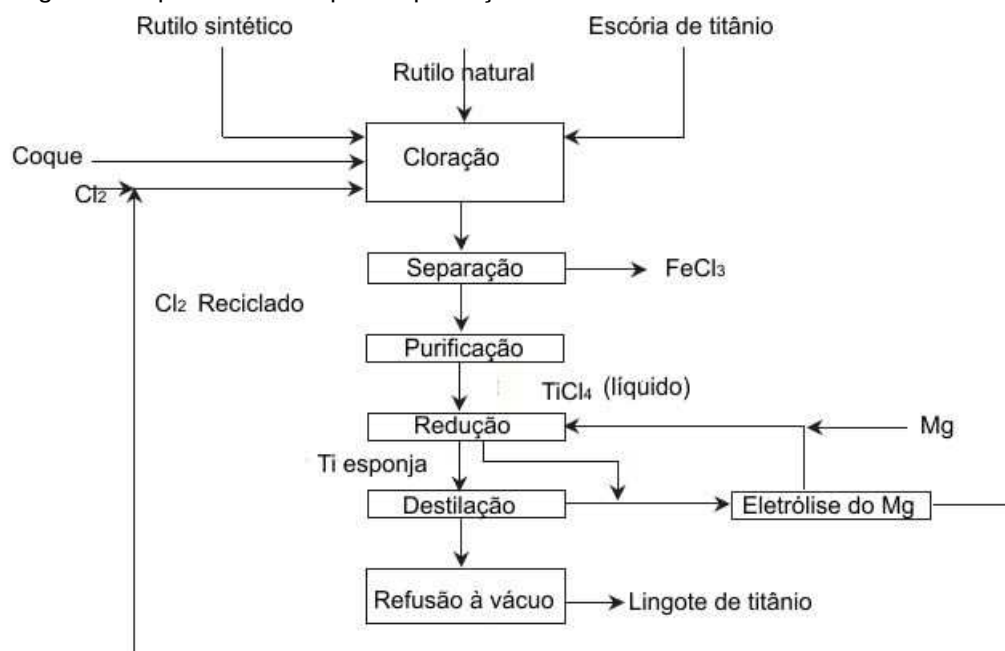
por magnésio líquido, com cerca de 15 a 20 % de excesso, a uma temperatura de 800 °C a 850 °C.



Obtém-se assim Ti metálico esponjoso de boa qualidade.

Conforme relatado acima, no processo, há a reação de redução dos cloretos de titânio até a forma de titânio metálico. No entanto um dos problemas que podem aparecer é quando ocorre a redução parcial dos cloretos de titânio o que resulta na presença dessas impurezas no titânio metálico final. Um diferencial do processo Kroll é que todo o cloreto de magnésio pode ser recuperado para magnésio metálico e gás cloro. O processo de destilação consiste usar vácuo para succionar o cloreto de titânio para o tanque contendo magnésio metálico, causando, assim, a reação entre os dois (KROLL, 1940).

Figura 5 - Diagrama do processo kroll para a produção do titânio.



Fonte: (NORGATE; JAHANSHAH; RANKIN, 2007)

O diagrama do processo Kroll da figura 5, mostra que a produção de titânio, por meio do processo Kroll, resulta na formação e na emissão de gases que provocam o efeito estufa, direta e indiretamente, além do consumo de matérias-primas e utilidades, por exemplo, na geração de energia elétrica e na fabricação de reagentes

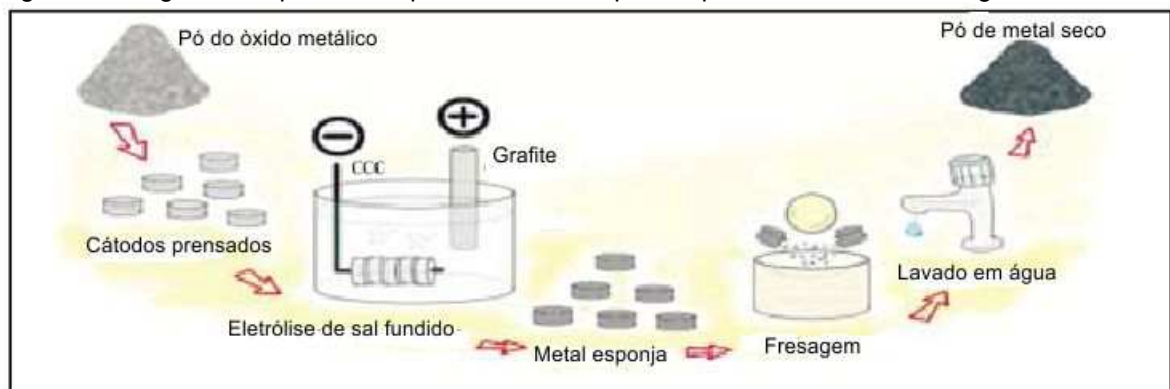
e de explosivos. Os impactos ambientais são potencializados pela utilização de reagentes, da água e de combustível. Há preocupações de toxicidade com uma série de produtos, por exemplo, o cloro (NORGATE; JAHANSHAHI; RANKIN, 2007).

3.4.3 Processo FFC Cambridge

O processo FFC Cambridge foi desenvolvido pelos pesquisadores George Chen, Derek Fray e Tom W. Farthing a partir de um programa de pesquisa da Universidade de Cambridge, que tem como objetivo a redução de óxidos dos metais do Grupo IV da tabela periódica, em particular o titânio, utilizando eletrólise de sal fundido. Verificou-se que a aplicação de uma tensão a um óxido de metal isolado em um cloreto alcalino-terroso fundida produz uma pequena redução do óxido, fazendo com que ele se torne um eletrodo. A ionização do oxigênio, em seguida, tem lugar em toda a superfície, com os íons de oxigênio se dissolvendo no CaCl_2 , onde se difundem rapidamente fora do sedimento no material fundido e, eventualmente, descarrega no ânodo, reduzindo a quantidade de oxigênio no metal do cátodo (OOSTHUIZEN, 2010).

A primeira patente sobre o processo foi arquivado em 1998 e a invenção foi anunciada pela primeira vez na edição de setembro 2000 *Revista Nature* 1, após o fato do processo FFC ter atraído interesse significativo e apoio internacional para o seu desenvolvimento e rápida comercialização. A figura 6 mostra um diagrama esquemático do processo.

Figura 6 - Diagrama esquemático que mostra as etapas do processo FFC Cambridge.



Fonte: (FENN et al., 2004)

O processo é realizado num meio de sais fundidos, e está limitado a operar temperaturas acima do ponto de fusão do sal utilizado, tipicamente, ente 800°C e 1100 °C. O sal é um halogeneto alcalino fundido, normalmente CaCl₂, devido à elevada solubilidade do oxigênio (principalmente CaO) no CaCl₂ fundido.

Redução de óxido de metal por meio do processo de FFC Cambridge é muito simples, o óxido a ser reduzido é processado em cloreto de alcalino-terroso fundido, no caso, CaCl₂ a 950°C. Por meio da aplicação de uma tensão abaixo do potencial de decomposição do sal, verificou-se que a ionização do oxigênio é a reação dominante no cátodo, em vez de deposição de metal alcalino-terroso (OOSTHUIZEN, 2010). Para a reação do cátodo de titânio, a expressão geral é a descrita abaixo:



O processo de desoxidação é impulsionado pela tensão aplicada externamente sobre um ânodo (geralmente de carbono) e do cátodo, compreendendo o óxido de metal a ser reduzido. Essa desoxidação é realizada dentro de um cesto de metal condutor. A tensão negativa no cátodo libera os íons de oxigênio para o CaCl₂ de fusão, e os íons de oxigênio reagem no ânodo de carbono ao evoluir CO ou CO₂. O teor total de CaO é estável durante o curso da redução.

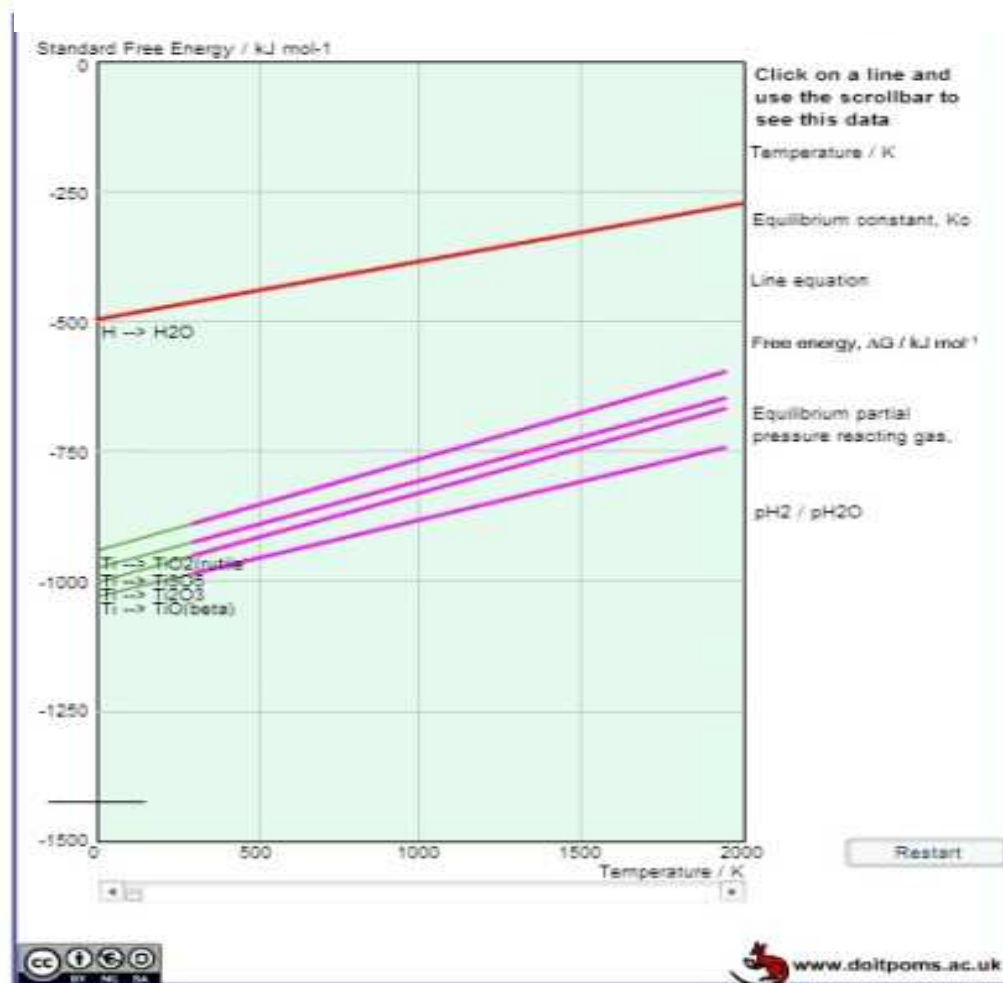
O processo apresenta uma série de problemas que devem ser solucionados antes do estar pronto para a produção comercial do titânio metálico. Essas questões incluem:

- Baixa eficiência – a eficiência atual não foi tão elevada como esperada, ficando cada vez pior como a reação desoxidação, à medida que o nível de oxigênio diminui no cátodo.
- Em produção em larga escala as partículas de carbono do ânodo podem acumular-se na célula e causar curto-circuito. Uma outra preocupação é que o CO₂ pode dissolver-se na massa fundida como íons de carbonato no ânodo para depositar carbono tanto contaminando o produto como atuando como uma reação parasita.

- O alto consumo de energia elétrica é um dos principais contribuintes para o custo do FFC, podendo levar a altos custos operacionais.
- O processo avança de TiO_2 para metal titânio por meio de inúmeras reduções a sub-óxidos (Ti_4O_7 , Ti_3O_3 , Ti_3O_5 , TiO), e a redução incompleta deixaria essas sub-óxidos no cerne do metal.
- A pureza do titânio, a partir do processo FFC, deve atender as especificações mínimas de titânio CP (comercialmente puro) em termos de composição química. Essas especificações ainda estão longe de ser atendidas para cumprimento dos rígidos padrões exigidos para o titânio, quando se utiliza o processo FFC.

3.4.4 Processos de redução à plasma

Nesse processo, óxidos de metais refratários como Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 e WO_3 são reduzidos usando redução com plasma de hidrogênio. Nesse caso, pós de óxidos metálicos são simplesmente colocados num plasma de hidrogênio produzido por descarga planar ou descarga em cátodo oco (BRITO, 2011). Porém, para o caso do TiO_2 , esse método não produz resultados satisfatórios, uma indicação disso pode ser observada no diagrama de Ellingham da figura 7, onde se percebe que a linha de potencial de oxigênio do hidrogênio aparece acima das linhas de óxidos de titânio, inviabilizando o processo de redução de tais óxidos por esse método.

Figura 7 - Diagrama de Ellingham isolando $\text{Ti} \rightarrow \text{H}$.

Fonte: (DOITPOMS, 2013)

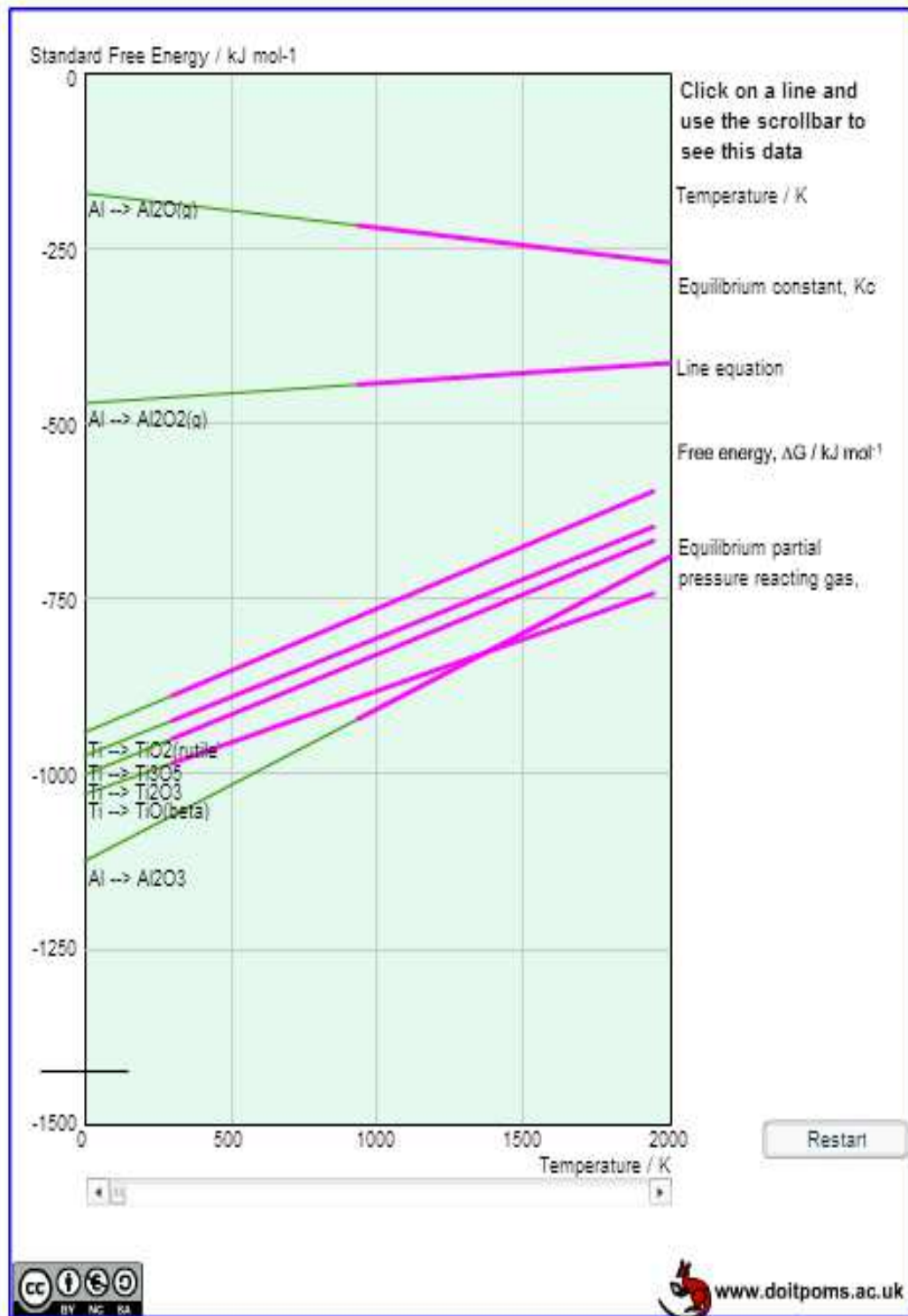
Uma outra forma de redução para o TiO_2 , testada por (BRITO, 2011), foi aluminotermia por ignição a plasma. Nesse caso, misturas de partículas micrométricas e sub-micrométricas dos óxidos são misturadas com pós de alumínio e colocadas para reagir exotermicamente por meio da ignição por cátodo oco. Os resultados observados na tabela 2 demonstram que tal método é pouco eficiente quando se trata da redução de óxidos de titânio.

Tabela 2 - Quantificação das fases obtidas pelo método de Rietveld.

	4h	6h	10h
Fases			
Ti (%)	3,7	4,9	5,8
TiO ₂ (%)	68,8	57,2	51,3
Al (%)	25,7	7,8	6,1
Al ₂ O ₃ (%)	0,0	24,3	28,9
Al ₃ Ti (%)	1,6	5,6	5,9

Fonte: (BRITO, 2011)

Um dos motivos que podem justificar essa baixa eficiência no processo de redução aluminotérmica do TiO₂ se deve ao fato de o alumínio não ser um bom redutor, quando se compara com o titânio, isso pode ser percebido no diagrama de Elinghan, mostrado na figura 8, onde se percebe a formação de diversos óxidos de alumínio, alguns com linha de potencial de oxigênio acima das linhas de potencial de oxigênio dos óxidos de titânio.

Figura 8 - Diagrama de Ellingham isolando $\text{Ti} \rightarrow \text{Al}$.

Fonte: (DOITPOMS, 2013)

3.8 REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA

A redução magnesiotérmica proposta neste trabalho trata-se de um processo que envolve a reação do magnésio com um óxido metálico, dando como resultado o metal envolvido e óxido de magnésio, com liberação de calor.

Um determinado metal pode reduzir os óxidos de todos os outros metais cujas linhas se encontram acima deles no diagrama de Ellingham (STEMPO, 2011). Na figura 9, há por exemplo, o $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgO}$ que fica abaixo do $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2$, e assim o magnésio pode reduzir óxido de titânio para titânio metálico.

Uma reação magnesiotérmica pode ser escrita de forma genérica da maneira, apresentada na Equação 8:



Onde:

MO – Óxido metálico

Mg – Magnésio

M – Metal

MgO – Óxido de Magnésio

A reação balanceada em que todo o TiO_2 reage com o Mg pode ser escrita da maneira apresentada na Equação 9:



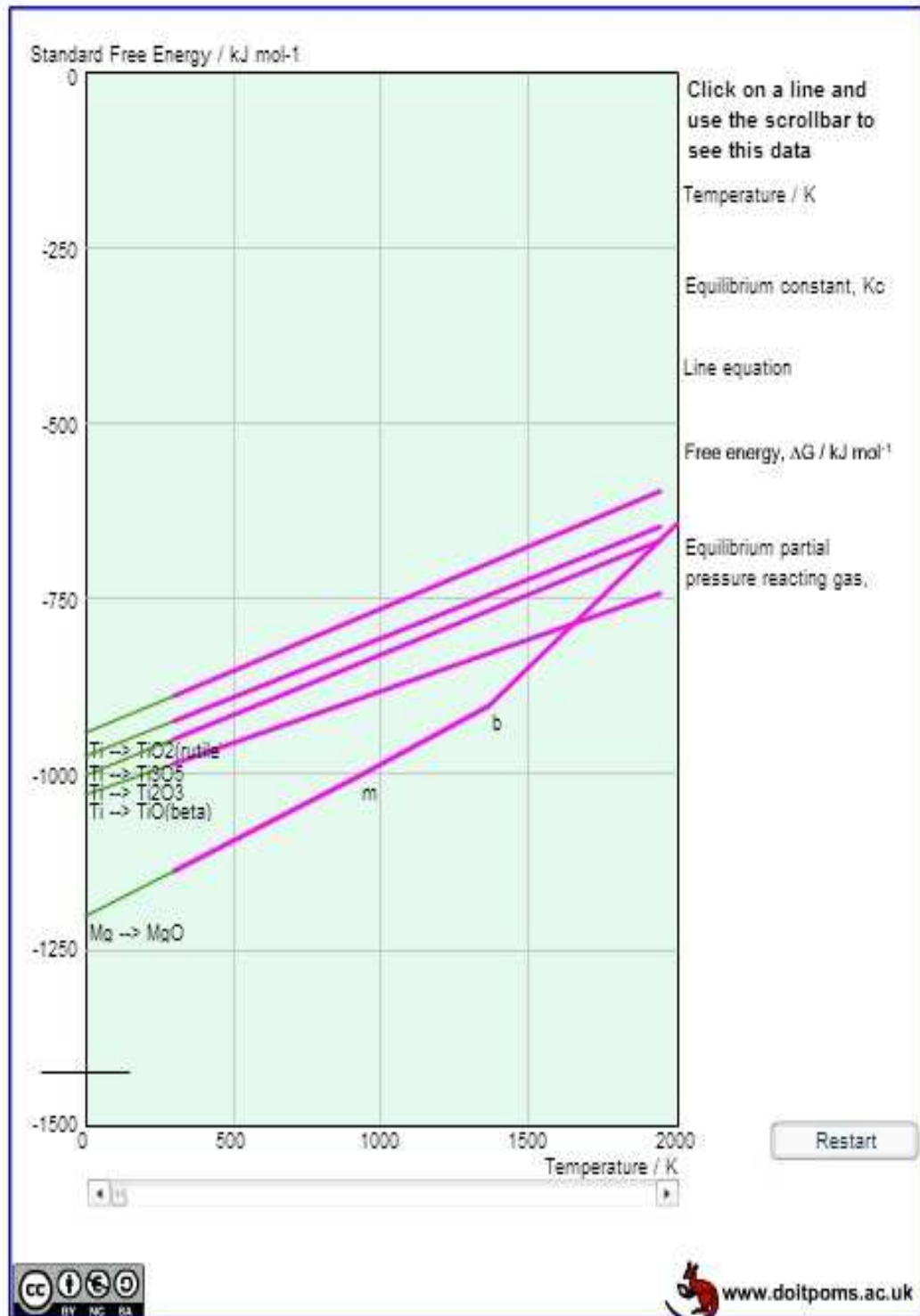
A reação da mistura estequiométrica de um óxido metálico com o metal redutor é desencadeada somente se houver a influência externa. Portanto, para que a reação seja iniciada é necessária certa "energia de ativação", que pode ser fornecida por meio do aquecimento da mistura. A consequência deste fato é uma reação de forma explosiva (BRITO, 2011).

O óxido metálico e redutor são preparados na proporção pré-determinada e colocados em um recipiente adequado para reação. Neste processo, a energia térmica necessária para a formação de picos térmicos, responsáveis por promover a ignição da mistura do pó ($\text{TiO}_2\text{-Mg}$), é fornecida pelo bombardeamento da superfície das suas partículas por meio das espécies energéticas presentes no plasma de hidrogênio (íons H^+ e H^- , elétrons, moléculas neutras de H_2 , fótons, etc.). Esses picos térmicos promovem um aquecimento local elevado, de maneira que a temperatura vai ser maior na superfície, onde ocorre a colisão de espécies energéticas do plasma com a superfície das partículas da amostra e tende a se tornar cada vez menor à medida que se aproxima do centro da amostra. Desta maneira, essas espécies fornecem a energia necessária para a ignição da reação, que em seguida, se propaga por auto-combustão para todo o volume da mistura (BRITO, 2007).

A reação magnesiotérmica ocorre por meio de uma combustão auto-propagante, também conhecida por síntese de combustão ou auto-propagação por síntese à alta temperatura, *Self-propagating high-temperature combustion synthesis* (SHS), (MERZHANOV, 1990). O método consiste em uma reação exotérmica iniciada por uma fonte externa de calor e torna-se auto-sustentável para produzir o produto final da reação, sem necessidade de energia adicional. A velocidade da onda de combustão depende do sistema e varia de 1 a 250 mm/s. A alta temperatura necessária para síntese pode ser fornecida pela reação química exotérmica auto-sustentável (MAKINO, 2001).

O processo de síntese de alta temperatura envolve tipicamente a reação entre partículas de um metal e um não-metal, ou outro metal com ponto de fusão mais alto. Antes do início da onda de combustão não são notados os efeitos da reação, devido à baixa temperatura e pequena área de contato entre as partículas. Porém, como a matriz de partículas está aquecida pela aproximação da onda de combustão, o metal de ponto de fusão inferior funde primeiro, o que resulta numa pasta constituída de partículas (metálicas ou não-metálicas), com ponto de fusão mais elevado, suspensas no metal fundido (BRITO, 2011).

Figura 9 - Diagrama de Ellingham isolando Ti-Mg.



Fonte: (DOITPOMS, 2013)

3.6 O PLASMA

A terminologia plasma foi utilizada pela primeira vez pelo cientista norte-americano Irving Langmuir em 1927, ao estudar descargas elétricas em vapor de mercúrio em tubo à baixa pressão, Langmuir verificou que gás ionizado emitia radiação eletromagnética, na presença de campo elétrico uniforme e com propriedades ópticas diferentes do gás (VON ENGEL, 1983).

O plasma é uma fonte de energia produzida quando se estabelece uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e anodo) contidos em um recipiente hermeticamente fechado, em um meio gasoso, e a uma pressão suficientemente baixa. O plasma pode ser totalmente ionizado, como o plasma do Sol, ou parcialmente ionizado, como em lâmpadas fluorescentes, que contêm um grande número de átomos neutros. Quando a diferença de potencial é estabelecida, uma corrente elétrica surge entre os dois eletrodos (ALVES JR, 2001). Estes elétrons, por sua vez, passam a colidir com as moléculas gasosas, dando origem às diversas espécies existentes no plasma, por exemplo, elétrons livres, íons positivos, íons negativos e átomos neutros, mostrados na tabela 3. No seu conjunto, o plasma é eletricamente neutro, pois contém quantidades iguais de partículas carregadas positiva e negativamente. O plasma possui todas as propriedades dinâmicas de um fluido, como turbulência, por exemplo. Como são formados de partículas carregadas livres, plasmas conduzem eletricidade, eles tanto geram como sofrem a ação de campos eletromagnéticos, levando ao que se chama de efeito coletivo. Isso significa que o movimento de cada uma das partículas carregadas é influenciado pelo movimento de todas as demais.

Tabela 3 - Principais reações químicas que ocorrem em um plasma frio.

Processo	Reação
Colisão elástica	$e^- + A \rightarrow A + e^-$
Excitação	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
Ionização	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2 e^-$
Ionização por duas etapas	$e^- + A^* \rightarrow A^+ + 2 e^-$
Desexcitação	$e^- + A^* \rightarrow A + e^- + h\nu$
Dissociação	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$
Ionização dissociativa	$e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2 e^-$
Captura de elétron com dissociativa	$e^- + AB \rightarrow A^- + B$
Recombinação no volume	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$

Fonte: (PESSOA, 2009)

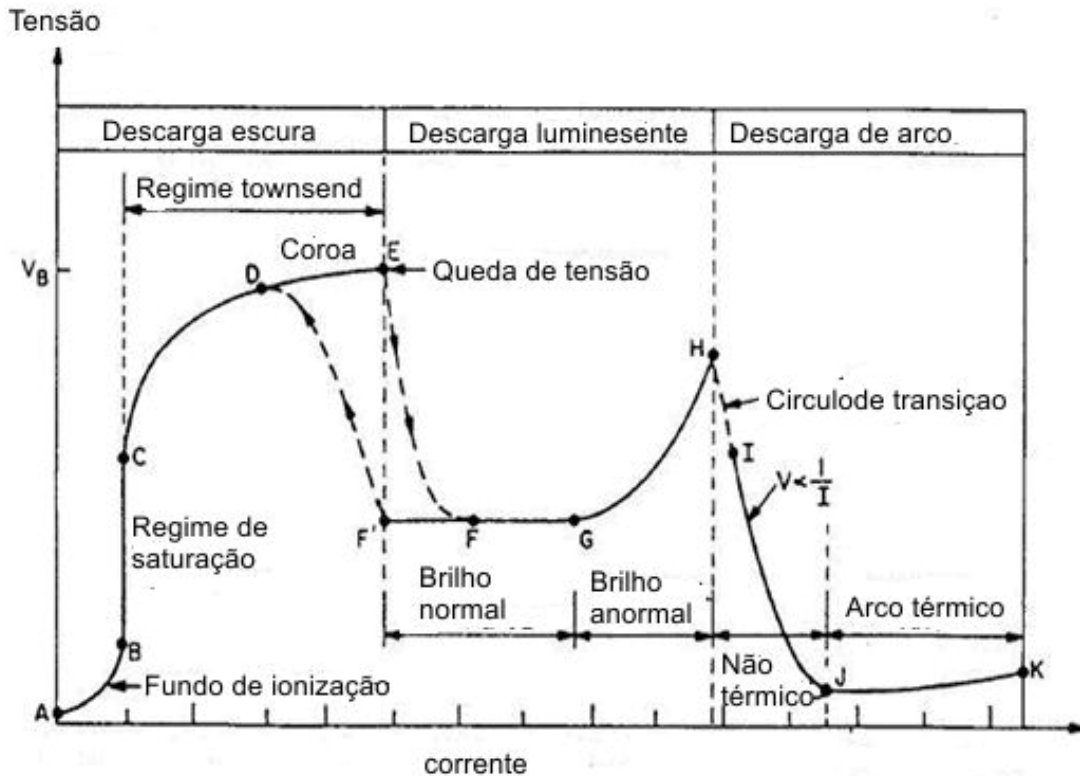
3.6.1 Regiões da curva característica de tensão

Nos gases, as descargas elétricas possuem parâmetros descritos pela dependência da corrente I_d sobre a tensão aplicada, V_d , essa característica é denominada tensão-corrente e está representado na figura 10 (AHMED, 1987). Quando a tensão elétrica é baixa, a corrente elétrica por meio do tubo é produzida por cargas livres e é baixa (Trecho AB). Com o aumento da tensão aplicada, a corrente aumenta até atingir uma saturação (Trecho BC). À medida que o campo elétrico aplicado aumenta, os elétrons adquirem energia suficiente para ionizar o gás e a corrente aumenta exponencialmente com a tensão na chamada região escura de Townsend (Trecho CD). Quando a tensão alcança um certo valor limite, V_B é iniciado um processo de multiplicação de elétrons (avalanche) resultando em três processos simultâneos:

- Os íons acelerados pelo campo elétrico colidem com o cátodo com energia suficiente para provocar a emissão de elétrons secundários, formando mais íons por meio de colisões com átomos neutros do gás;
- Os novos íons formados são acelerados em direção ao cátodo onde colidem, produzindo mais elétrons, que irão produzir mais íons;

- Ao mesmo tempo, os elétrons criados em colisões ionizantes e por processos secundários são removidos do plasma por meio da difusão com a parede do tubo, por recombinação com íons positivos e, em alguns casos, por formação de íons negativos.

Figura 10 - Tensão da descarga em função da corrente mostrando os diferentes tipos de descarga elétrica em um gás.



Fonte: (ROTH, 1995)

Quando a tensão atinge o valor de ruptura em *D*, ocorre um aumento acentuado da corrente seguido de uma queda da tensão. Essa transição é chamada de ruptura (*breakdown*) e origina a descarga luminescente característica de cada gás e a descarga fica auto-sustentável. O regime luminescente opera em três regimes distintos. O aumento da corrente devido à intensificação do processo de ionização conduz a região luminescente subnormal (Trecho *DE*). A tensão de aplicação torna-se quase constante para uma ampla faixa de corrente, a luminescência normal (Trecho *EF*) e a área do cátodo fica completamente tomada pelo plasma. Quando a corrente aumenta a ponto de fazer cobrir completamente o cátodo, a voltagem começa a aumentar. Este corresponde à região de descarga abnormal (Trecho *FG*). A partir daí, o aumento da tensão poderá causar o aquecimento do cátodo,

ocorrendo a emissão termiônica de elétrons. Quando isto ocorrer, a tensão diminuirá e o regime de descarga glow mudará para o regime de arco.

3.7 EFEITO DO CÁTODO OCO

Duas superfícies paralelas polarizadas catodicamente com o mesmo potencial, posicionadas a uma pequena distância, são capazes de produzir o efeito cátodo oco (SILVA et al., 2006). Diversas formas geométricas podem ser utilizadas para gerar o efeito cátodo oco, tais como: por duas placas paralelas, por um tubo cilíndrico ou até mesmo por um fio em forma de espiral (BÁRDOŠ; BARÁNKOVÁ, 2001). O efeito cátodo oco está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Foto do cátodo oco durante o processo de redução.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

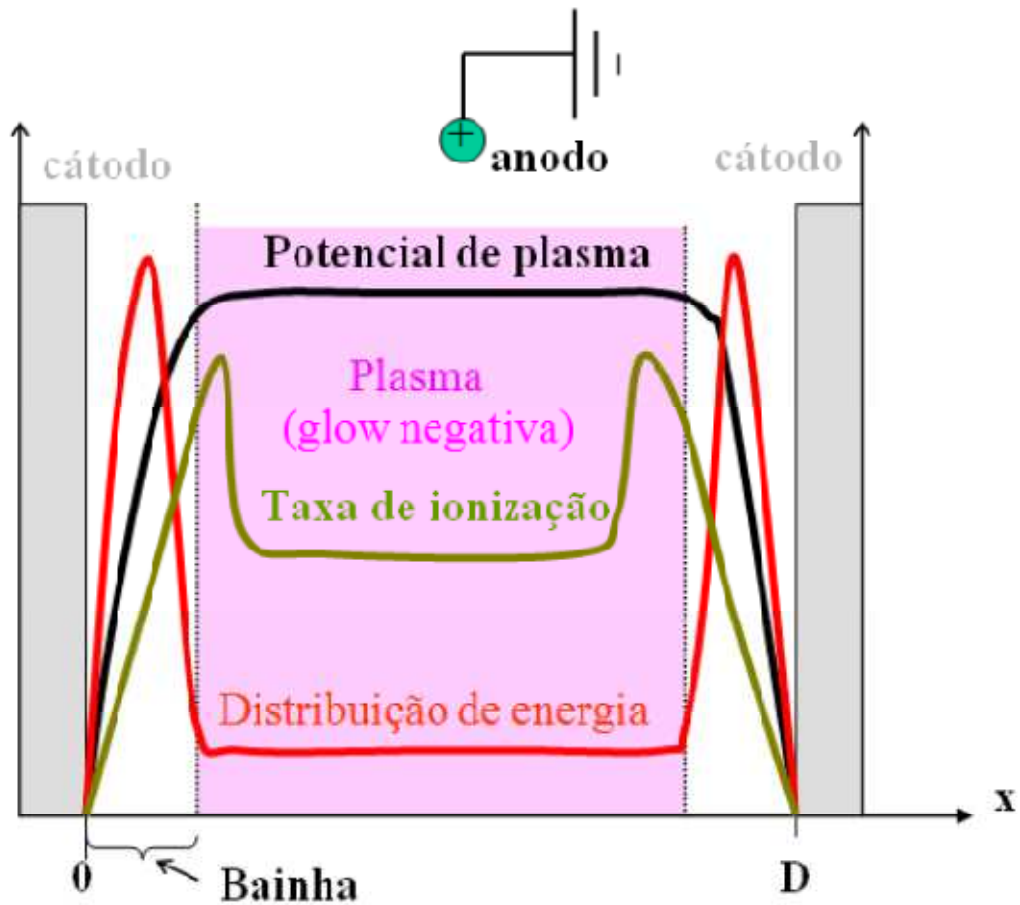
Modificando a característica geométrica de uma descarga luminescente convencional para a configuração cátodo oco, provoca-se um aumento de diversas ordens de magnitude na corrente da descarga, gerando plasmas estáveis e de alta densidade, sem que sejam necessárias altas pressões de operações, ou campos magnéticos externos (BARANKOVA; BÁRDOŠ; BERG, 1996).

O acréscimo na magnitude de corrente da descarga na configuração cátodo oco é provocado pela emissão termoiônica desse eletrodo oco, formando uma cavidade negativa, onde os elétrons ficam confinados oscilando eletrostaticamente entre as paredes com a amostra imersa na cavidade, obtendo-se assim um maior tempo de

vida do volume do plasma e aumentando a concentração de elétrons, com isso, há um conseqüente aumento do número de colisões ionizantes, aumentando também a produção de íons e a densidade do fluxo de íons.

Na figura 12 observa-se que, como a maior diferença de potencial da descarga recai sobre a bainha catódica e sendo as paredes do cátodo ionizadas negativamente, a bainha catódica aparece próxima a essa parede. Assim esses íons que se encontram no plasma dentro dessa cavidade negativa, são acelerados com a alta energia em direção às paredes do cátodo, liberando átomos e elétrons e produzindo intensos aquecimentos nelas. Os novos elétrons produzidos são, então, acelerados em direção ao volume do plasma e novamente ficam oscilando entre as paredes e as amostras, gerando novas colisões ionizantes, alimentando esse ciclo. Este conjunto de efeitos descritos que geram o aumento da magnitude da corrente é conhecido como efeito cátodo oco (KOLOBOV; TSENDIN, 1995). Como conseqüência, a produção de íons e a densidade do fluxo de íons sobre a superfície aumentam.

Figura 12 - Distribuição de potencial elétrico, energia dos elétrons e taxa.



Fonte: (HASHIGUCHI, 1991)

A produção de íons na cavidade catódica cresce rapidamente, até um valor máximo, próximo da fronteira da bainha catódica e então cai lentamente, junto com a perda de energia dos elétrons, emitido do cátodo pelo bombardeio de íon. Esse comportamento pode ser verificado na figura 12 obtida por (HASHIGUCHI, 1991).

Observa-se uma máxima energia média dos elétrons na região da bainha catódica, pois nessa região ocorrem inúmeros processos responsáveis pela geração de elétrons secundários. Na região de transição entre bainha e o plasma, os elétrons efetuam várias colisões ionizantes, culminando na redução da energia.

Dependendo da distância de separação entre a amostra e a parede do cátodo, da pressão do gás e da densidade do plasma, o gás dentro do cátodo pode ser aquecido a temperaturas extremamente altas, afetando a temperatura de superfície da amostra tratada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

A caracterização dos materiais de partida utilizados para a realização das reações magnesiotérmicas a plasma (TiO_2 e Mg) está descrita nos itens que se seguem. Como agente redutor, foi usado pó de magnésio metálico de pureza de 98,5%, com tamanho de partículas entre 0,06 e 0,3 mm, fornecido pela Merck KGaA. O dióxido de titânio (TiO_2), na forma de minério (óxido de titânio), foi fornecido pela empresa Millennium Mineração LTDA. A pureza do TiO_2 utilizado foi de 99,60%. A pureza do gás H_2 utilizado para se produzir o plasma foi de 99,99%. Os materiais de partida utilizados nas reações magnesiotérmicas a plasma foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

4.1.1 Difração de Raios X

As análises de difração de Raios-X(DRX) foram realizadas nos pós antes e após a reação magnesiotérmica a plasma. A análise das misturas antes da reação foi realizada com o objetivo de comprovar a pureza do material de partida e comprovar que o magnésio metálico não estava oxidado. Nas análises realizadas nos pós após a reação, buscou-se identificar os picos relativos à presença de titânio metálico. Os produtos da redução obtidos nas diferentes condições experimentais foram identificados qualitativamente por meio de análises por difração de Raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro modelo D2 Phaser marca Bruker mostrado na figura 13, com radiação $K_{\alpha}\text{-Cu}$ com comprimento de onda de 1,54 Å, pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais do IFES – Campus Vitória. Foram empregadas amostras de pó possuindo massa entre 800 e 1.000 mg. Os parâmetros para medições foram os seguintes: tempo de contagem de 0,3 s, com 2θ variando de 10° a 100° , passo de $0,02^\circ$ em 2θ e velocidade de rotação de 5 rpm.

Figura 13 - Difratorômetro de Raios-X – Marca: Bruker – D2 Phaser.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada visando se observar a morfologia dos reagentes iniciais (TiO_2 e Mg), da mistura antes e após a reação magnesiotérmica a plasma. Foi utilizada a técnica Espectrometria Dispersiva de Energia (EDS – Energy Dispersive Spectrometer), para a realização de análises químicas semi-quantitativas nos pós reagidos. Após os experimentos de redução, as amostras de pó foram observadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo EVO 10, mostrado na figura 14. A preparação consistiu em embutimento a quente com baquelite, lixamento com lixas de carbeto de silício até a granulometria de 1.200 mesh e polimento em alumina 0,3 mmAs.

Figura 14 - Microscópio eletrônico de varredura – Marca Carl Zeiss.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

4.1.3 Mistura dos pós

Foram usadas misturas de pós TiO_2 -Mg. As quantidade de TiO_2 e Mg na mistura TiO_2 -Mg foram obtidas por cálculo estequiométrico. Essa mistura será chamada, no decorrer do trabalho, de mistura TiO_2 -Mg. Os valores obtidos para as quantidades de pós na mistura, a partir da equação (5) balanceada, estão representados na tabela 4.

Tabela 4 - Quantidades de pós nas misturas

Quantidade de magnésio (Mg)	Quantidade de óxido de titânio (TiO_2)
0,4862 gramas	0,7984 gramas

Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

4.1.4 Reator a plasma

Os experimentos de redução foram realizados em reator a plasma pulsado *DC* modelo Thor NP da marca SDS, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfícies do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), mostrado na figura 15. O reator compõe-se de uma câmara de 50 cm de diâmetro por 75 cm de altura, fonte de tensão pulsada de tensão máxima de 650 V e frequência de 3,4 kHz, bomba mecânica com capacidade de atingir pressões abaixo de 1,0 Pa, fluxímetro com vazão máxima de H₂ de 500 cm³/min, medidor de pressão, termopares para monitoramento da temperatura das amostras. O cátodo, localizado na parte inferior, funciona como porta-amostra. Nesse cátodo foi posicionado um cilindro de aço inoxidável com diâmetro de 30 mm e altura de 20 mm, onde o plasma é confinado para a formação do efeito cátodo oco. A figura 16 mostra o cátodo oco, após uma das reações ser realizada. O anodo fica localizado na parte superior do cilindro.

Figura 15 - Reator a plasma utilizado na redução dos pós TiO₂-Mg.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Figura 16 - Cátodo oco, após uma das reações realizadas.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015).

4.2 REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DAS MISTURAS TiO_2 -Mg

As reações das misturas TiO_2 -Mg foram realizadas de acordo com as seguintes condições: As amostras foram colocadas no cátodo oco que funcionou como porta-amostra. O reator foi ligado e evacuado até a pressão de 0,35 torr. Os eletrodos foram polarizados e o gás hidrogênio, com um fluxo de 200 sccm, foi introduzido na câmara do reator. O gás foi ionizado havendo aumento da temperatura devido às colisões dos íons nas paredes do porta-amostras.

Foram testadas três temperaturas diferentes para a reação magnesiotérmica, 350°C, 550°C e 750°C. Após as reações, a fonte foi desligada mantendo o fluxo de hidrogênio. Após serem retiradas e catalogadas, as amostras foram caracterizadas por DRX e MEV.

Uma análise visual indica que o magnésio reage com o dióxido de titânio gerando uma reação explosiva onde parte do material é lançado para fora do porta-amostra. A figura 17, mostra o material utilizado antes e após a reação magnesiotérmica.

Figura 17 - Imagem mostrando da esquerda para direita os pós de TiO_2 , Mg e o produto da reação.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

As tabelas abaixo mostram a sequência a que foram submetidas as misturas. A tabela 5 mostra como foram as condições aplicadas para a situação em que a temperatura atingida chegasse a 350°C . Já as tabelas 6 e 7 mostram respectivamente as condições impostas às misturas que foram elevadas a 550°C e 750°C .

Tabela 5 - Condições aplicadas no reator a plasma para a mistura aquecida até 330°C .

Tempo(min)	T ($^\circ\text{C}$)	P(Torr)	TON	H₂	I_{med}(A)
0	26	0,35	60	200	0,12
10	91	2,50	70	200	0,10
20	141	4,60	80	200	0,14
30	350	11,00	90	200	0,40

Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Tabela 6 - Condições aplicadas no reator a plasma para a mistura aquecida até 550°C .

Tempo(min)	T ($^\circ\text{C}$)	P(Torr)	TON	H₂	I_{med}(A)
0	28	0,35	60	200	0,08
10	135	1,70	70	200	0,14
20	218	2,00	80	200	0,18
30	284	2,40	90	200	0,20
40	313	3,13	100	200	0,22
50	351	3,08	110	200	0,23
60	385	3,07	120	200	0,25
70	420	3,07	130	200	0,28
80	475	3,05	140	200	0,33
90	534	4,00	150	200	0,38
100	550	4,16	260	200	0,40

Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Tabela 7 - Condições aplicadas ao reator de plasma para as misturas aquecidas à 750°C.

Tempo(min)	T (°C)	P(Torr)	TON	H₂	I_{med}(A)
0	21	0,35	60	200	0,08
10	60	0,80	70	200	0,12
20	118	1,00	80	200	0,11
30	161	1,60	90	200	0,26
40	237	1,40	100	200	0,21
50	269	2,00	110	200	0,21
60	377	2,60	120	200	0,25
70	413	3,10	130	200	0,28
80	467	3,20	140	200	0,28
90	534	3,80	150	200	0,38
100	630	4,16	160	200	0,60
110	750	5,80	170	200	0,92

Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

A quantidade de massa utilizada para cada reação foi de 1,2846 g, para todas as misturas estudadas. Fluxo de H₂, corrente, pressão e temperatura do cátodo foram medidas e controladas por um sistema de aquisição de dados acoplado ao reator, mostrado na figura 16. Um termopar, posicionado na parte inferior do porta-amostra, foi ligado a um multímetro para monitorar a temperatura em cada instante do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

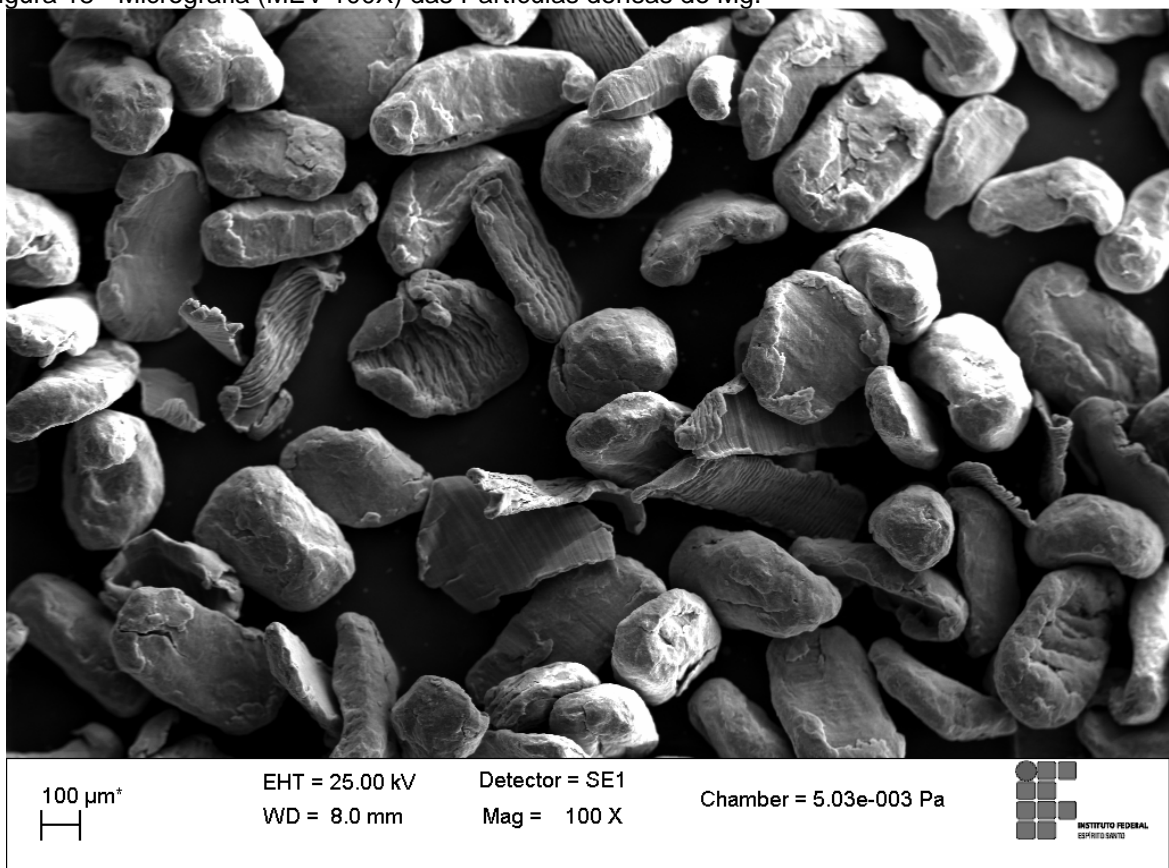
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Morfologia

a) Magnésio metálico (Mg)

A Figura 18 mostra uma micrografia (MEV) das partículas do pó de Magnésio metálico. Observa-se que as partículas contendo estrutura densa, com formas arredondadas ou irregulares.

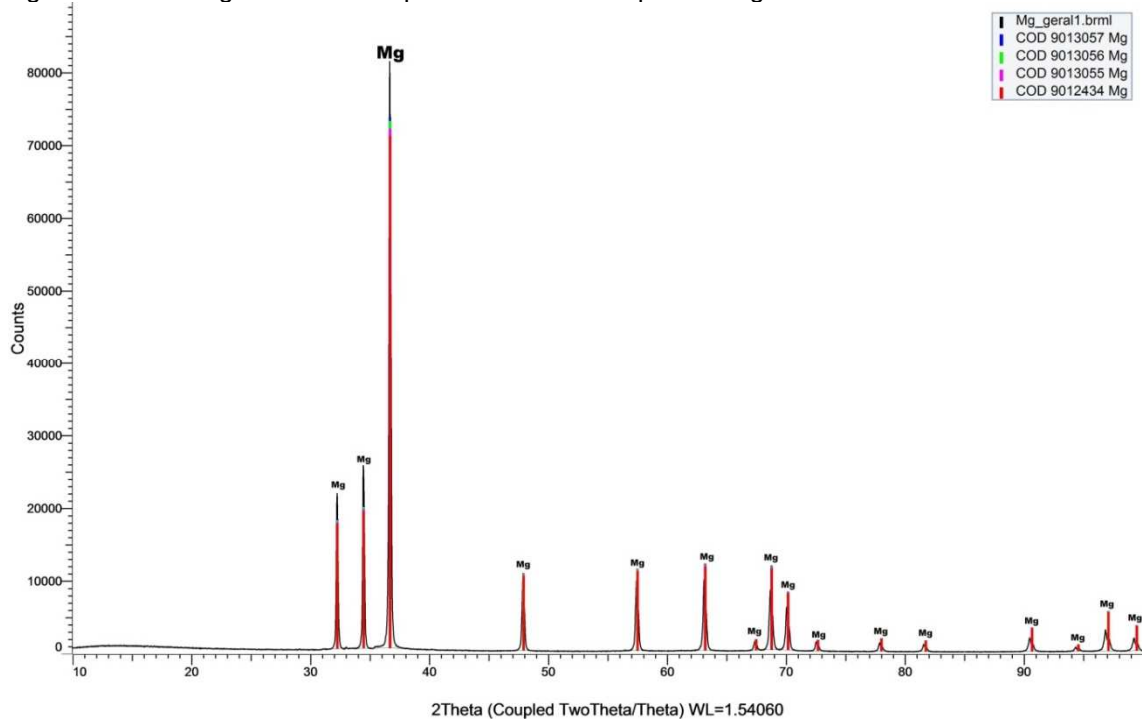
Figura 18 - Micrografia (MEV 100X) das Partículas densas de Mg.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

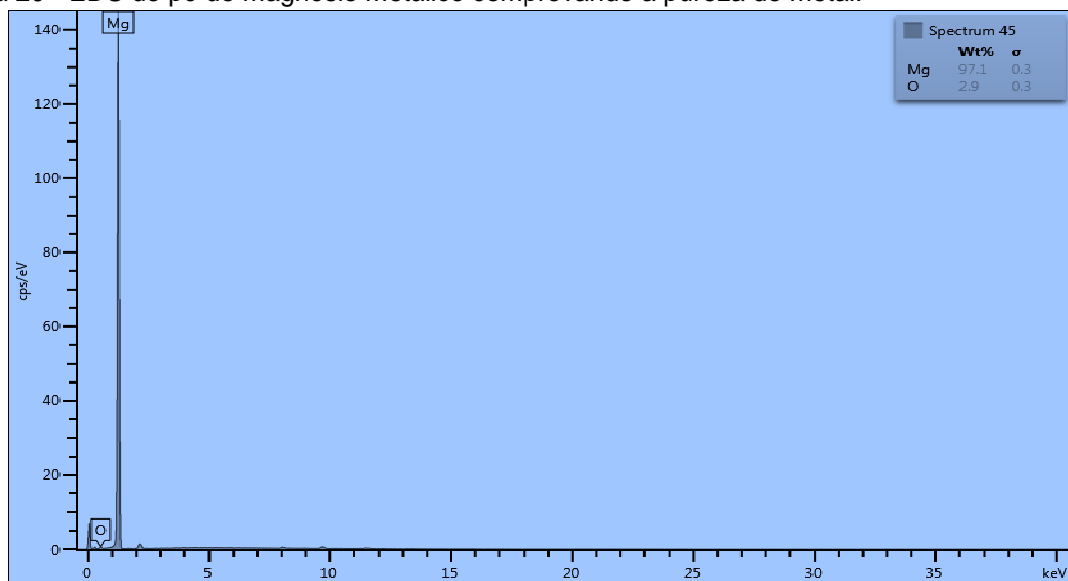
Por meio do difratograma da figura 19 obtido a partir da análise do pó de magnésio, pode se evidenciar a pureza de tal produto. A figura 20 mostra o EDS do magnésio onde praticamente não há oxidação, o que é fundamental para garantia de que a redução magnesiotérmica possa ocorrer.

Figura 19 - Difratograma obtido a partir da análise do pó de magnésio.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Figura 20 - EDS do pó de magnésio metálico comprovando a pureza do metal.

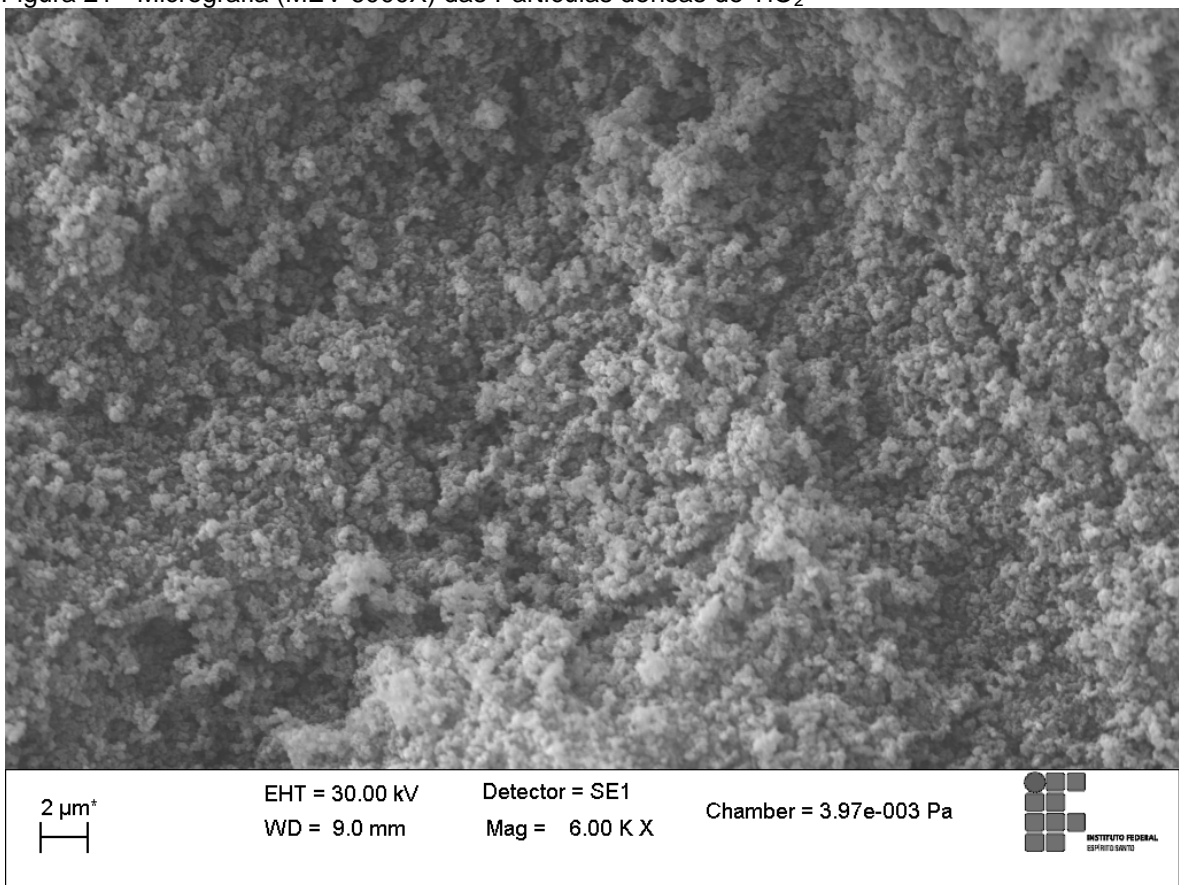


Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

b) Dióxido de titânio (TiO_2)

A figura 21 mostra a micrografia MEV, feita com um aumento de 6000X do pó utilizado como fonte de TiO_2 . Essas partículas apresentam uma forma densa, com tamanhos aproximadamente idênticos. Observa-se que o pó de TiO_2 possui granulometria bem mais fina que o pó de Mg. Isso permitiu um melhor contato entre os pós na mistura, verificou-se que os grãos de magnésio ficaram completamente envolvidos pelo TiO_2 .

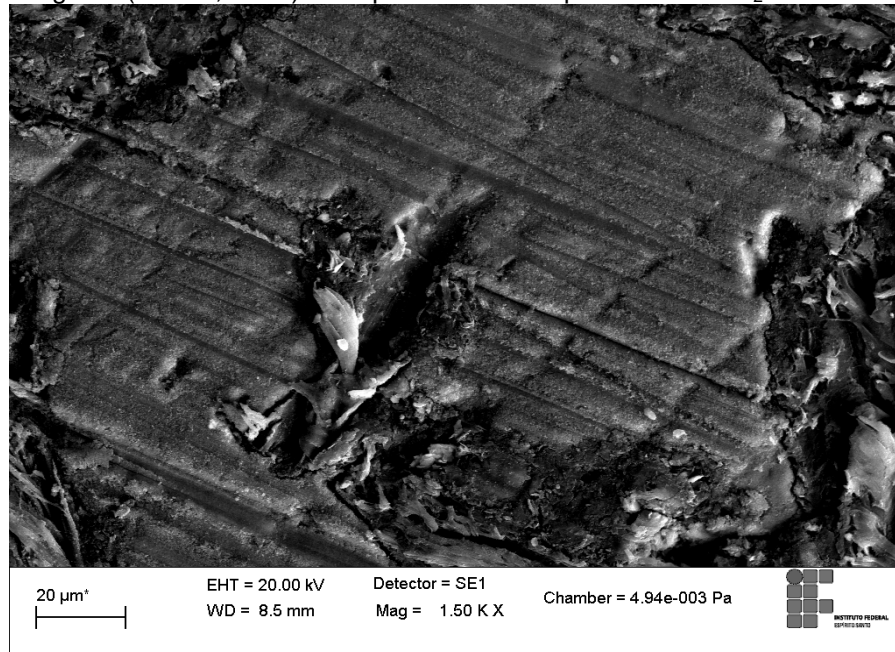
Figura 21 - Micrografia (MEV 6000X) das Partículas densas de TiO_2



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

A figura 22 mostra a superfície de uma partícula do pó de TiO_2 que foi embutida em baquelite e lixada. Na imagem observa-se que as partículas são densas.

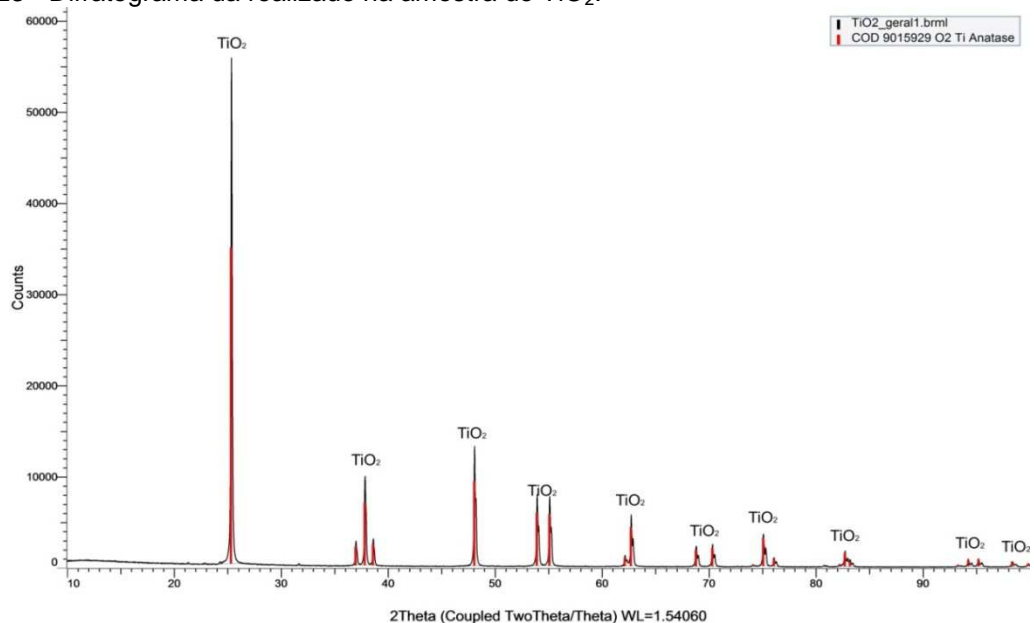
Figura 22 - Micrografia (MEV 1,50 kX) da superfície de uma partícula de TiO_2



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

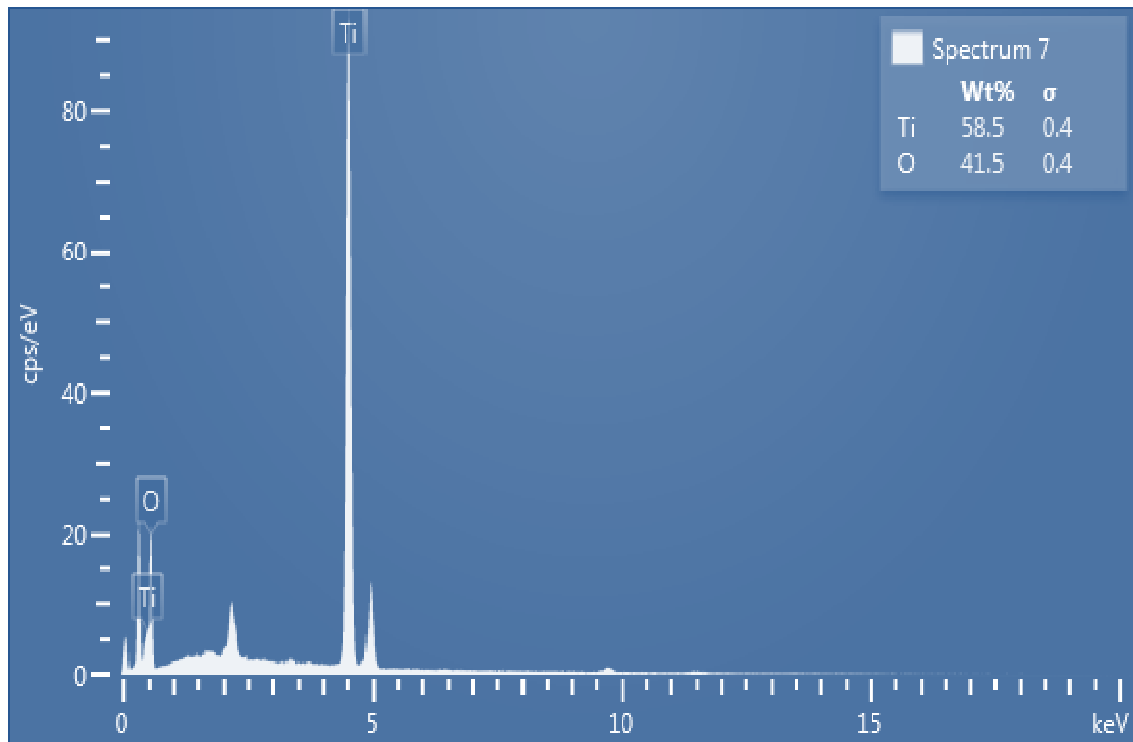
O difratograma da figura 23, realizado na amostra de TiO_2 , comprova a pureza do óxido de titânio. Também foi feita a análise EDS, mostrada na figura 24, que também atesta a qualidade da matéria prima utilizada.

Figura 23 - Difratograma da realizado na amostra de TiO_2 .



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Figura 24 - Análise de EDS da superfície dos grãos de TiO_2 .



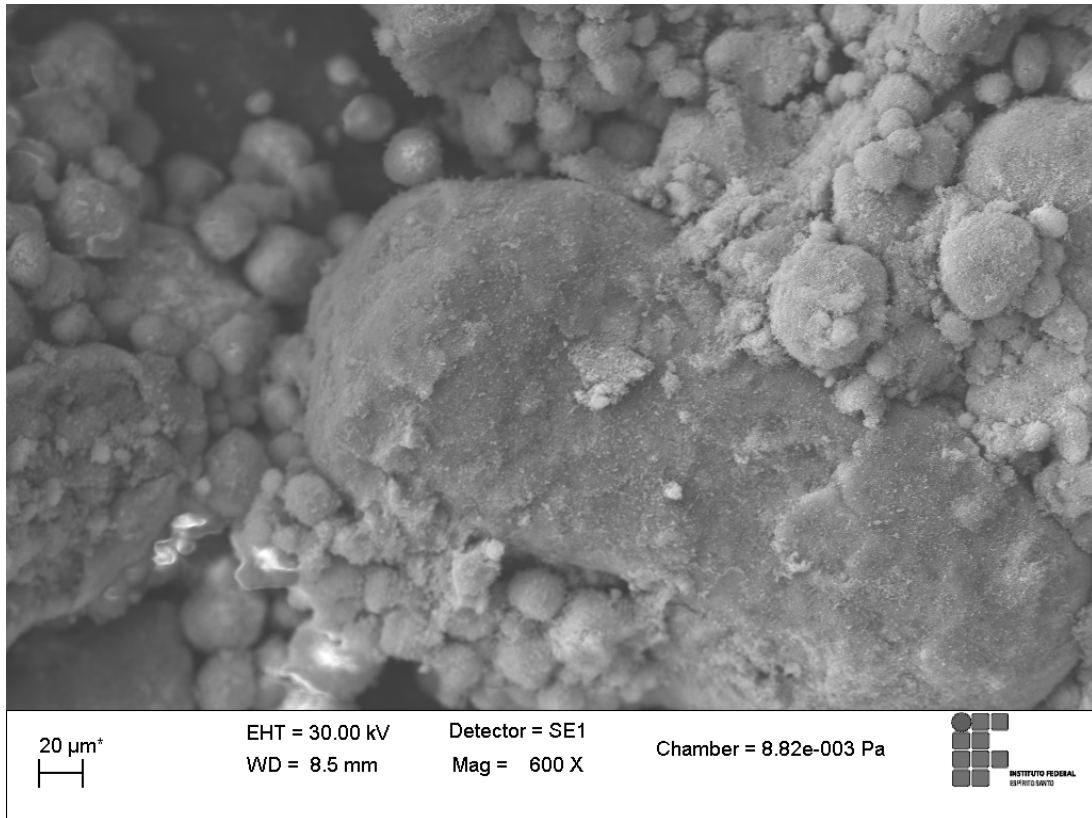
Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

c) Mistura TiO_2 -Mg.

A mistura do pó de dióxido de titânio com o magnésio metálico é mostrada na figura 25. Nela podemos perceber que os grãos de magnésio estão completamente envolvidos pelo TiO_2 , que apresenta uma composição granulométrica inferior.

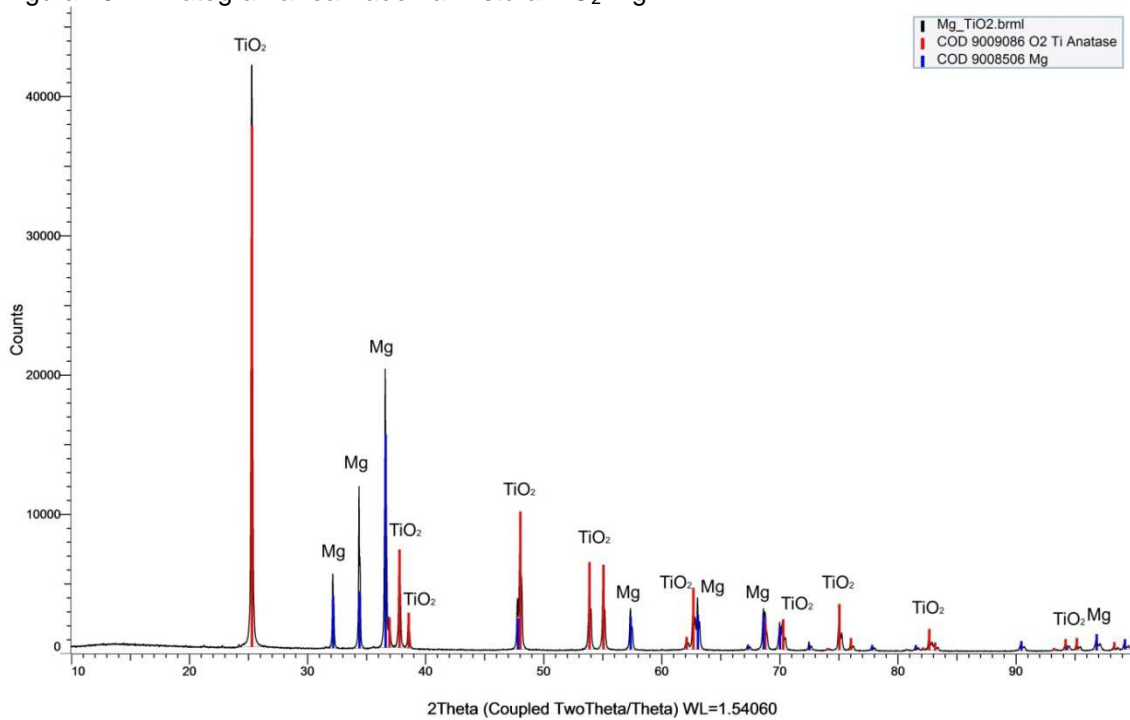
O envolvimento das partículas de magnésio com o pó de TiO_2 , proporciona um aumento da área de contato, que favorece o processo de redução. O difratograma da figura 26 comprova que as partículas de Mg estão cobertas por TiO_2 .

Figura 25 - Micrografia (MEV 600X) mostrando as partículas de Mg completamente envolvidas em TiO_2 .



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Figura 26 - Difratoograma realizado na mistura TiO_2 -Mg.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

5.2 REAÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DAS MISTURAS TiO₂-Mg

O processo se inicia com a evacuação do reator a plasma até uma pressão de aproximadamente 0,35 torr. Em seguida, inicia-se o fornecimento de energia ao sistema por meio de uma fonte de tensão. O gás hidrogênio é fornecido ao sistema em um fluxo de 200 sccm. Procede-se com o aumento da tensão, até que a descarga luminescente do plasma se torna cada vez mais intensa, e finalmente, em aproximadamente 50s de tratamento a mistura reage de maneira explosiva, com lançamento de partículas para o exterior do cilindro utilizado como cátodo oco.

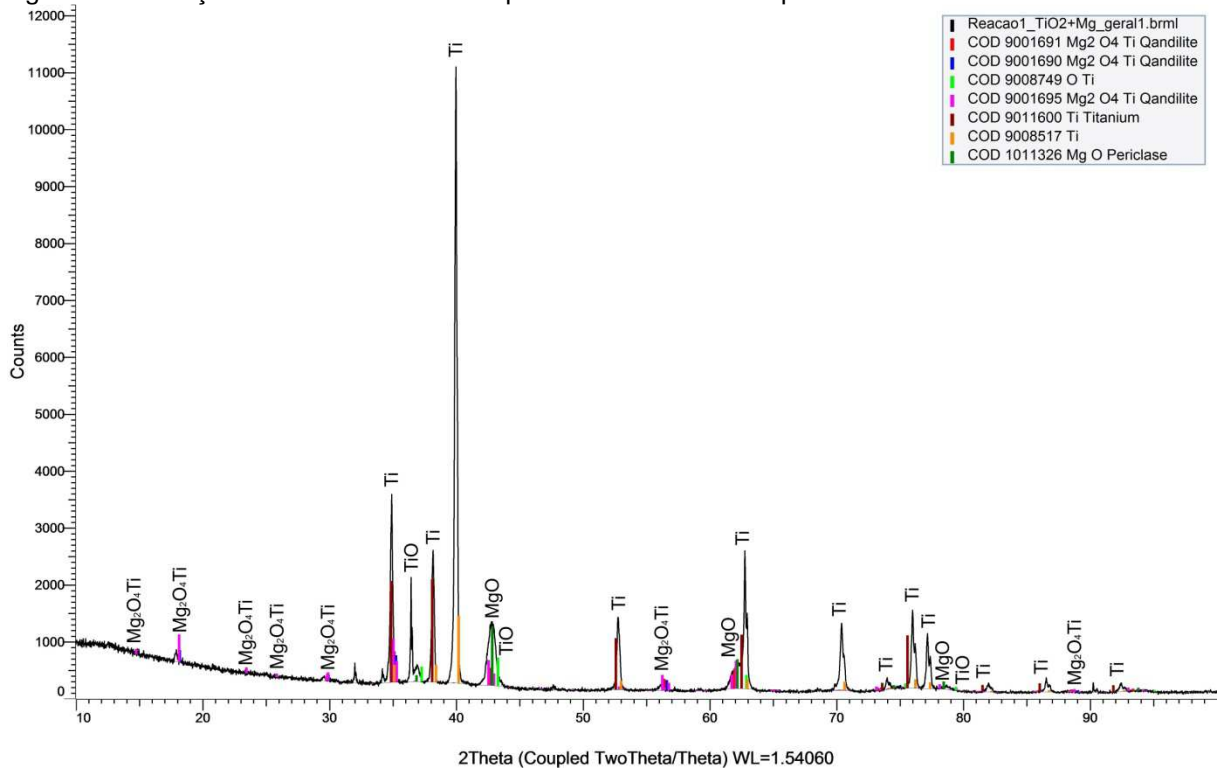
Quando a reação é finalizada e o fornecimento de energia é interrompido, a mistura passa por uma etapa de resfriamento em atmosfera de H₂, sob o mesmo fluxo utilizado durante a reação. Alguns testes foram realizados e observou-se que a reação magnesiotérmica para as misturas TiO₂-Mg ocorre de forma explosiva. O que se observa é que o pó adquire um aspecto incandescente no interior do cátodo oco, com fusão pontual de material em algumas regiões da amostra, provavelmente associadas à fusão do magnésio presente na mistura.

5.3 DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DAS FASES PRESENTES APÓS A REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA.

5.3.1. Misturas TiO₂-Mg

Por meio do difratograma da figura 28, obtidos para a misturas TiO₂-Mg aquecida até 750 °C, nota-se a presença de intensos picos de titânio, além de picos de pequena intensidade relativos às fases Mg₂O₄Ti, MgO e TiO. Para o caso da reação 3, que foi aquecida acima do ponto de fusão do magnésio, não são observados os componentes iniciais TiO₂ e Mg no produto da reação, indicando que o magnésio em excesso foi lançado para fora do cátodo durante a reação. O percentual dessa redução e, conseqüentemente, a quantidade da fase titânio produzida são influenciados significativamente pela temperatura final atingida no forno.

Figura 27 - Difração de raio x da amostra que foi submetida à temperatura de 750°C.



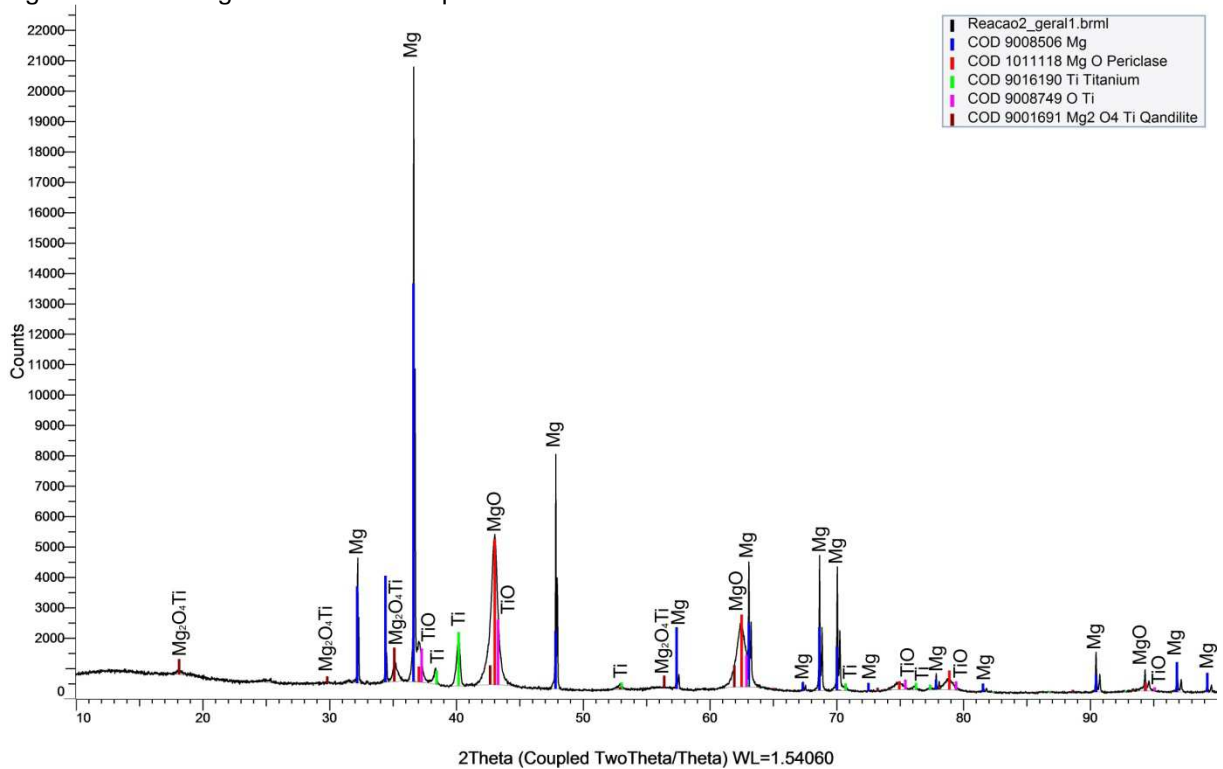
Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

O processo de magnesioterma ocorre por reação exotérmica e para o caso da ignição a plasma, a propagação não ocorre necessariamente em todo o volume do material, mas nos volumes individuais das partículas. Essa propagação é dependente do contato ou interação entre as fases $\text{TiO}_2\text{-Mg}$. A figura 27 mostra o resultado da difração de raio x da amostra que foi submetida à temperatura de 750°C.

Veem-se os produtos da reação magnesiotérmica da mistura estequiométrica e para um ângulo 2θ igual a 40° verifica-se um enorme pico de titânio.

No caso da reação 2 (figura 28), cuja temperatura do forno foi elevada até 550° C, observa-se que grande parte do magnésio metálico não reage. Com isso, é possível afirmar que, para um resultado melhor no processo de redução, é necessário que a temperatura ultrapasse o ponto de fusão do magnésio que é 650°C.

Figura 28 - Difratoograma da mistura que foi elevada a 550° C.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

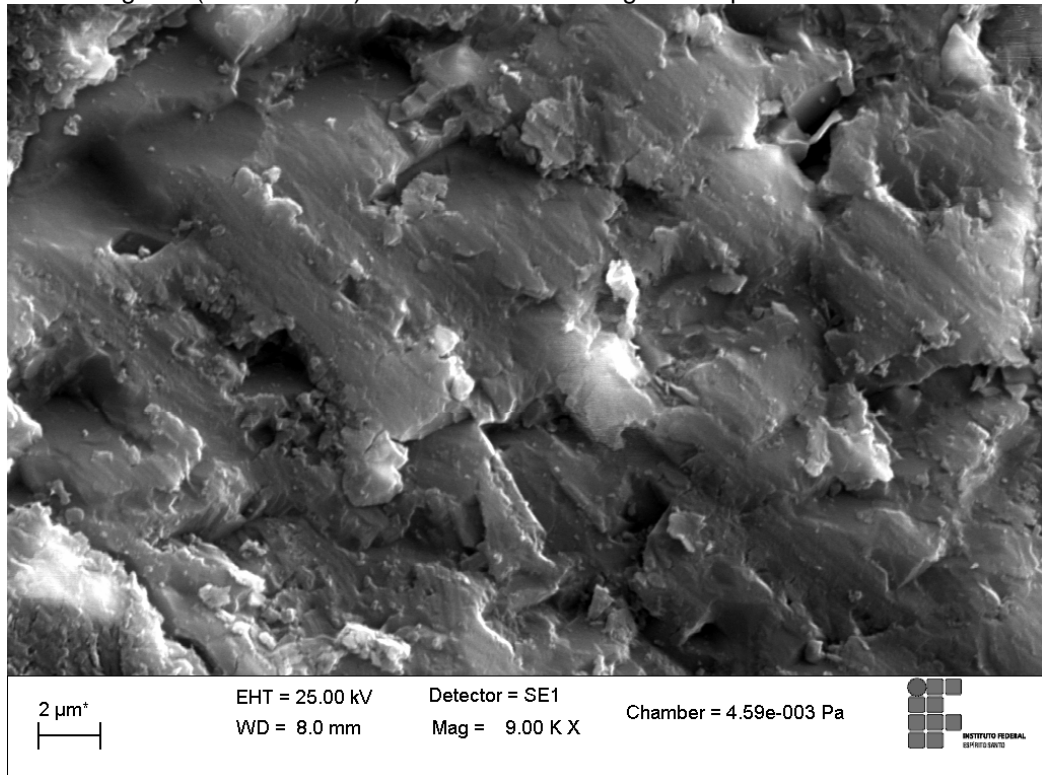
Para a reação 1, com o forno aquecido até 350°C, não ocorreu o processo de redução. Com isso, pode-se concluir que em temperaturas mais elevadas, existe um aumento da energia inicial para a ativação do processo, o que é imprescindível para que para a redução magnesiotérmica a plasma de hidrogênio.

5.3.2 Produtos da reação da mistura TiO₂-Mg

O aspecto morfológico dos produtos obtidos nas reações magnesiotérmicas das misturas TiO₂-Mg está apresentado abaixo. Os pós produzidos apresentam aspectos morfológicos diferentes dos pós de partida, TiO₂ e Mg.

Nas Figuras 29 e 30, observa-se a superfície dos pós reagidos, onde se evidencia a eficiência do processo de redução magnesiotérmica a plasma. Nota-se a presença integral do titânio metálico, que foi embutido em baquelite e lixado para observação no MEV.

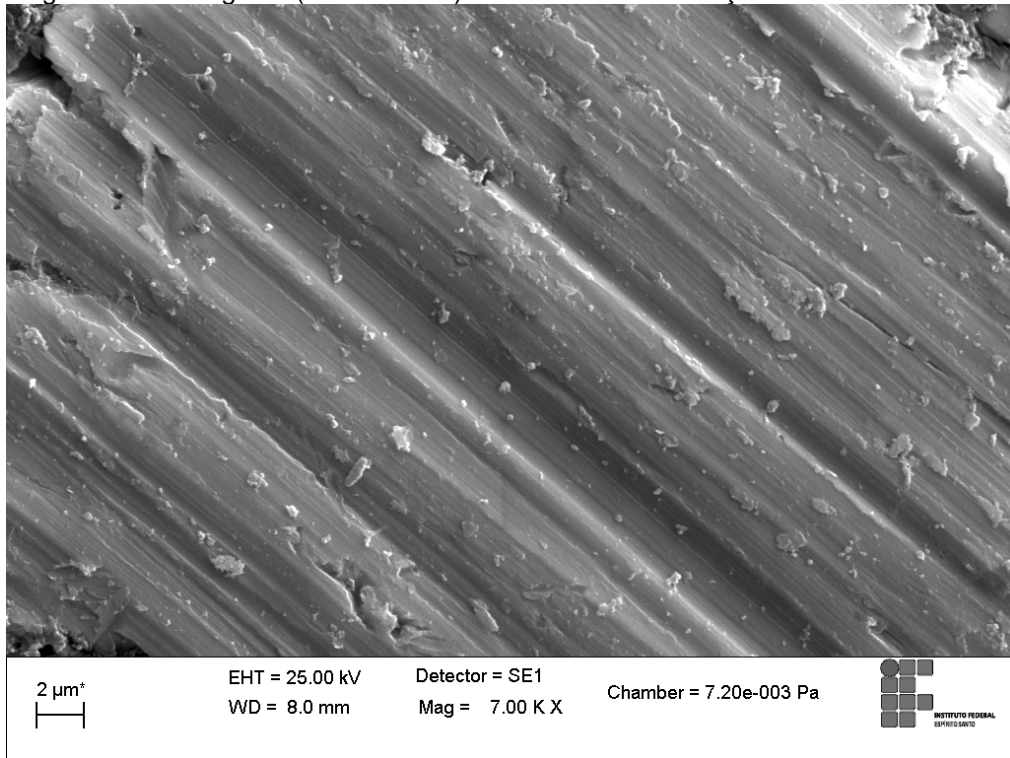
Figura 29 - Micrografia (MEV 9000 X) mostrando a morfologia da superfície.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

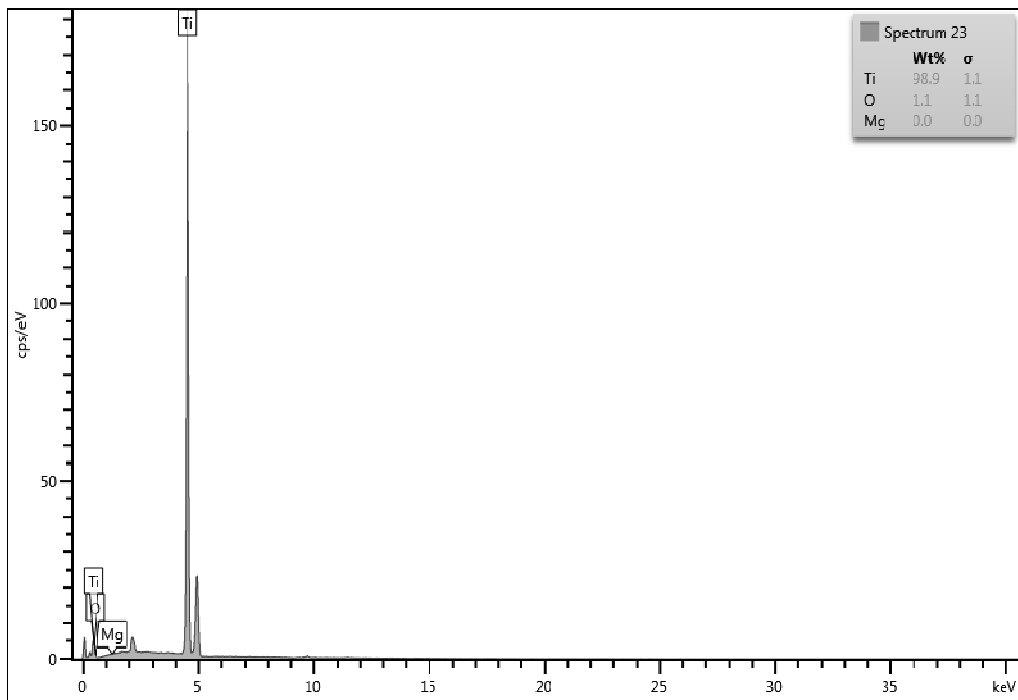
A Figura 31 apresenta uma análise de EDS realizada na superfície desses grãos colunares. Observa-se que esses cristais apresentam uma elevada concentração de Ti presente no produto da reação magnesiotérmica a plasma.

Figura 30 - Micrografia (MEV 7000 X) evidenciando a obtenção de titânio metálico.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

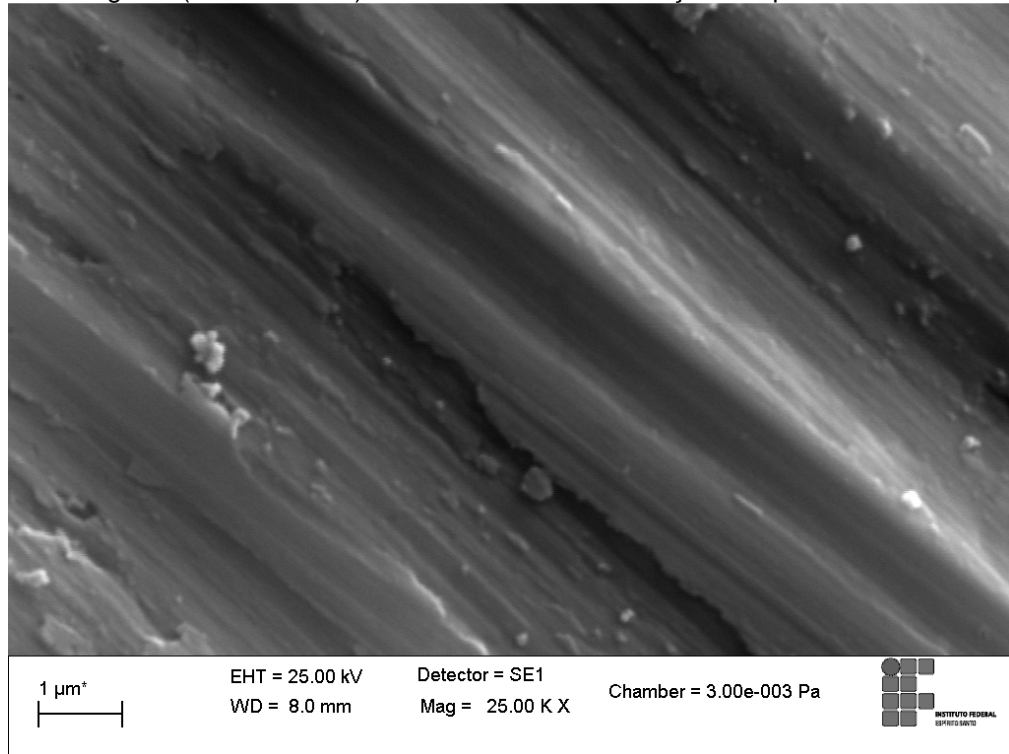
Figura 31 - Análise de EDS da superfície dos grãos com estrutura colunar presentes. no produto da reação magnesiotérmica, evidenciando uma elevada concentração de Ti.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

Na figura 32, há uma imagem em alta resolução da superfície dos pós reagidos, mostrando que o titânio metálico obtido no processo de redução magnetotérmica a plasma.

Figura 32 - Micrografia (MEV 25.000X) mostrando em alta resolução a superfície do titânio.



Fonte: (Elab. pelo autor, 2015)

6 CONCLUSÕES

- Conclui-se que é possível a obtenção de titânio metálico por meio da reação magnesiotérmica do dióxido de titânio com o magnésio metálico. Um método desenvolvido com base nessa reação poderá se constituir em rota atrativa, bem menos poluente que o processo convencional Kroll, que, como se sabe, é altamente agressivo ao meio ambiente.
- Em escala laboratorial, a redução magnesiotérmica a plasma é capaz de produzir pós contendo Ti metálico a partir das misturas $\text{TiO}_2\text{-Mg}$.
- Observa-se uma significativa eficiência na reação da mistura $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ quando a temperatura final do forno for elevada até $750\text{ }^\circ\text{C}$. foram observadas as fases Ti metálico, $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Ti}$, MgO e TiO, não sendo encontradas nenhuma das fases iniciais.
- O titânio metálico obtido se apresenta na forma de estruturas aciculares bem definidas, que foram comprovadas a partir de ensaios de MEV e EDS. Esses tipos de estrutura podem se originar devido às altas taxas de resfriamento após a reação, ou pelo transporte de fases gasosas oriundas da intensa desgaseificação do produto pelas altas temperaturas desenvolvidas durante a reação.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar o experimento em forno a gás e comparar os resultados obtidos com o processo de redução a plasma de hidrogênio.
- Efetuar a Quantificação das fases obtidas pelo método de Rietveld.
- Desenvolver um método de separação das fases obtidas.
- Desenvolver um processo que permita a produção de forma contínua.
- Pós podem ser mexidos e peneirados para uma mesma granulometria.
- Variar a pressão do sistema, mantendo a mesma potência da fonte, de modo a variar a energia por íon.

REFERÊNCIAS

- AHMED, N. **Ion plating technology: developments and applications**. John Wiley & Sons, Inc., 1987, p. 171, 1987.
- ALVES JR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: Edfrn, 2001.
- BARANKOVA, H.; BÁRDOŠ, L.; BERG, S. **The radio frequency hollow cathode plasma jet arc for the film deposition**. Journal of Vacuum Science & Technology A, v. 14, n. 6, p. 3033–3038, 1996.
- BÁRDOŠ, L.; BARÁNKOVÁ, H. **Hollow cathode PVD of nitride and oxide films at low substrate temperatures**. Surface and Coatings Technology, v. 146, p. 463–468, 2001.
- BENTO, C. A. S. **Estudo da Interface Ti 6Al 4V/TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura**. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2000.
- BLUMBERGS, E. **Method and apparatus for continuous producing of metallic titanium and titanium-based alloys** Google Patents, , 10 mar. 2010. Disponível em: <<http://www.google.com.na/patents/EP2074235B1?cl=en>>
- BRITO, R. A. DE. **Estudo sobre a redução aluminotérmica de Ta₂O₅ e TiO₂ usando descarga de cátodo oco**. 2011. BRITO, R. A. D. E. Dissertação de mestrado. 2007.
- CANCAREVIC, M.; ZINKEVICH, M.; ALDINGER, F. **Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase**. Calphad, v. 31, n. 3, p. 330–342, 2007.
- CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W. **Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride**. v. 2590, n. 1989, p. 361–364, 2000.
- DOITPOMS, **Software para simulação de processo de redução**, Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php> Acesso em: 8 nov. 2013
- FEIL, A. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por DC Magnetron Sputtering reativo: transição estrutural** Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, , 2006.
- FENN, A. J. et al. **Exploiting the FFC cambridge process**. Advanced materials & processes, v. 162, n. 2, p. 51–53, 2004.
- GERDEMANN, S. J. **Titanium process technologies**. Advanced materials & processes, v. 159, n. DOE/ARC-2002-007, 2001.

HASHIGUCHI, S. **Numerical calculations for the electron energy distribution in a helium, hollow-cathode glow discharge.** Plasma Science, IEEE Transactions on, v. 19, n. 2, p. 297–300, 1991.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** Process biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

KOLOBOV, V. I.; TSENDIN, L. D. **Analytic model of the hollow cathode effect.** Plasma Sources Science and Technology, v. 4, n. 4, p. 551, 1995.

KROLL, W. **The production of ductile titanium.** Transactions of the Electrochemical Society, v. 78, n. 1, p. 35–47, 1940.

MAKINO, A. **Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process.** Progress in energy and combustion science, v. 27, n. 1, p. 1–74, 2001.

MARTINS, B. A. F. **Desenvolvimento de um forno de indução para fusão e vazamento de ligas de titânio e outras ligas reactivas.** 2012.

MERZHANOV, A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings. **Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials**, p. 1–53, 1990.

NETO, A. A. A. **Sumário Mineral 2013.** Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9007>.

NORGATE, T. E.; JAHANSHAHI, S.; RANKIN, W. J. **Assessing the environmental impact of metal production processes.** v. 15, p. 838–848, 2007.

OESTREICH, D. H. **REVISÃO DA LITERATURA SOBRE A USINABILIDADE DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.** Conference, Brazilian Manufacturing, O N, n. 2, 2011.

OLIVEIRA, L. L. DE. **Investigação das propriedades fotocatalíticas de filmes finos de TiO₂ depositados por solução orgânica de citratos.** 2013.

OOSTHUIZEN, S. J. in **Search of Low Cost Titanium** : the Fray Farthing Chen(Ffc) Cambridge Process. Light Metals Conference 2010, v. 111, n. MARCH, p. 1–11, 2010.

PESSOA, R. S. **Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais.** ITA, Tese de Doutorado, SJ dos Campos-SP, 2009.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering** Volume 1 Principles. Bristol and Philadelphia Institute of Physics publishing, , 1995.

SILVA, M. A. M. et al. **Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge**. Surface and Coatings Technology, v. 200, n. 8, p. 2618–2626, 2006.

STEMPO, M. J. **Industrial Gases/Combustion-The Ellingham Diagram: How to Use it in Heat-Treat-Process Atmosphere Troubleshooting**. Industrial Heating, v. 79, n. 4, p. 55, 2011.

VON ENGEL, A. **Electric plasmas-Their nature and uses**. London, Taylor and Francis, Ltd., 1983, 254 p., v. 1, 1983.

WANG, W.-E.; KIM, Y. S. **A thermodynamic evaluation of the titanium–oxygen system from O/Ti=0 to 3/2**. Journal of Nuclear Materials, v. 270, n. 1-2, p. 242–247, abr. 1999.

WILHELM, K. **Method for manufacturing titanium and alloys thereof** Google Patents, , 25 jun. 1940. Disponível em:
<<http://www.google.com/patents/US2205854>> Acesso em:12 nov. 2014.