



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Síntese e Caracterização de TaC e Óxido Misto de Tântalo e
Cobre Nanoestruturados a Partir do Precursor Oxálico de
Tântalo Através de Reações Gás-sólido e Sólido-Sólido a
Baixa Temperatura

Maria José Santos Lima

Orientador: Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes

Co-Orientador: Carlson Pereira de Souza

Natal/RN
Junho de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Síntese e Caracterização de TaC e Óxido Misto de Tântalo e
Cobre Nanoestruturados a Partir do Precursor Oxálico de
Tântalo Através de Reações Gás-sólido e Sólido-Sólido a
Baixa Temperatura**

Maria José Santos Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Natal/RN
Junho de 2013

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Lima, Maria José Santos.

Síntese e caracterização de TaC e óxido misto de tântalo e cobre nanoestruturados a partir do precursor oxálico de tântalo através de reações gás-sólido e sólido-sólido a baixa temperatura / Maria José Santos Lima. – Natal, RN, 2013.

71 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

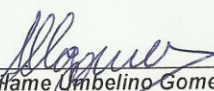
1. Nanotecnologia - Dissertação. 2. Materiais nanoestruturados - Dissertação. 3. Carbeto tântalo nanoestruturado - Dissertação. 4. Precursores oxálicos – Dissertação. 5. Composto de tântalo e cobre - Dissertação. I. Gomes, Uílame Umbelino. II. Souza, Carlson Pereira de. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

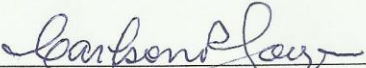
CDU 620.3

ATA Nº 128/2013 - REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO **Maria José Santos Lima** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

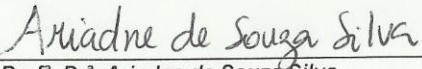
Ao vigésimo dia do mês de junho dois mil e treze, às oito horas na sala de aulas do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "Síntese e Caracterização de TaC e Óxido Misto de Tântalo e Cobre Nanoestruturados a Partir do Precursor Oxálico de Tântalo Através de Reações Gás-sólido e sólido-sólido a Baixa Temperatura" da mestrandia Maria José Santos Lima, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como orientador o Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Uilame Umbelino Gomes (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Carlson Pereira de Souza (Examinador Interno) – UFRN; Ariadne de Souza Silva (Examinadora Interna) – UFRN e Roberlúcia Araújo Candeia (Examinadora Externa) – UFCG. Inicialmente, o orientador expôs ao público presente o roteiro formal da Defesa de Dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra ao candidato, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição do candidato, o Presidente da Banca passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e ao mestrando que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O orientador solicitou o retorno do candidato e do público e em seguida foi comunicado que a aluna Maria José Santos Lima foi APROVADA, na Defesa de Dissertação de Mestrado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Dissertação deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 30 dias; contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, o candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Dissertação de Mestrado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo candidato ao título.




Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes
Orientador e Presidente da Banca



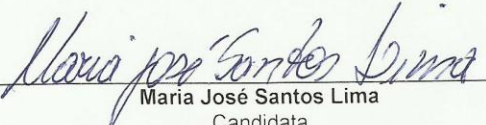
Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Examinador Interno



Prof. Dr. Ariadne de Souza Silva
Examinadora Interna



Prof. Dr. Roberlúcia Araújo Candeia
Examinadora Externa



Maria José Santos Lima
Candidata

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha filha, Maria Luiza Santos Lima, razão de todo o meu esforço e dedicação a essa causa.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por suas bênçãos em minha vida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, através do PPGCEM, pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação em nível de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Ao Professor Dr. Uílame Umbelino Gomes pela confiança, amizade, incentivo e orientação deste trabalho.

Ao professor Carlson Pereira de Souza pelo apoio e pela coorientação desse trabalho.

Ao Professor Dr. Rubens Maribondo Nascimento, pelo apoio e colaboração como coordenador do PPGCEM.

Aos membros da banca examinadora, pela predisposição em avaliar este trabalho e pelas valiosas sugestões.

A professora Ariadne de Souza Silva pela atenção, paciência e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A professora Roberlucia Araújo Candeia pela colaboração neste trabalho.

Ao professor Edalmyr Oliveira de Almeida pela atenção e dedicação no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Ao professor Lucio Fontes e aos funcionários da oficina mecânica pela atenção com que me atenderam quando foram solicitados.

A todos os professores do curso PPGCEM que proporcionaram momentos enriquecedores para minha formação durante todo curso.

A todos os professores da minha graduação, principalmente aqueles que foram incentivos para a minha formação acadêmica.

Ao laboratório de cerâmica e metais especiais - LMCME e a todos os que nele trabalham, pela ajuda e dedicação.

Ao laboratório de materiais nano estruturados e reatores catalíticos – LAMNRC e a todos os colegas que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho.

A minha mãe Rita Maria da Silva Santos, por todo amor e preocupação dedicados a mim.

Aos meus familiares, em especial ao pai da minha filha, Creones e minha filha Maria Luiza, pela paciência em todos os momentos.

Ao colega de laboratório André Luiz Lopes Moryama pela atenção e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A amiga e colega de curso Maria Veronilda Macedo pela amizade, companheirismo e colaboração no desenvolvimento desse trabalho de pesquisa.

Ao amigo e colega de curso Cleonilson Mafra pela colaboração e companheirismo no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos que direta ou indiretamente colaboraram com todas as pesquisas desenvolvidas no meu período de mestrado que, com certeza, contribuíram na minha formação geral.

*“Posso, tudo posso naquele que me fortalece,
nada e ninguém no mundo vai me fazer desistir.
Quero tudo quero sem medo entregar meus projetos
deixar-me guiar nos caminhos que Deus desejou pra
mim e ali estar. Vou perseguir tudo aquilo que Deus já
escolheu pra mim, vou persistir”.*

Celina Borges

RESUMO

LIMA, M. J. S. **Síntese e Caracterização de TaC e Óxido Misto de Tântalo e Cobre Nanoestruturados a Partir do Precursor Oxálico de Tântalo Através de Reações Gás-Sólido e Sólido-Sólido a Baixa Temperatura.** 71 f. 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2013.

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados vêm crescendo significativamente nos últimos anos. Estes materiais apresentam propriedades significativamente modificadas em comparação às dos materiais convencionais, devido às dimensões extremamente reduzidas dos cristalitos. O carbeto de tântalo (TaC) é um material extremamente duro, apresentando elevada dureza, elevado ponto de fusão, elevada estabilidade química, boa resistência ao ataque químico e choque térmico e excelente resistência à oxidação e corrosão. Os compostos de Tântalo impregnados com Cobre também possuem excelentes propriedades dielétricas e magnéticas. Desta forma este trabalho teve como objetivo a obtenção de TaC e do óxido misto de tântalo e cobre nanoestruturado a partir do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado, através de reação gás-sólido e sólido-sólido, respectivamente, a baixa temperatura (1000°C) e curto tempo de reação. Os materiais obtidos foram caracterizados através de Difração de Raios-X (DRX), Refinamento Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Termogravimétrica (TG), Análise Termodiferencial (DTA) e BET. Através das análises de DRX e do refinamento Rietveld para o TaC com $S = 1,1584$ observou-se a formação do carbeto de tântalo puro com estrutura cúbica e tamanho médio de cristalitos na ordem de 12,5 nanômetros. Para a síntese realizada do óxido misto de tântalo e cobre houve a formação de duas fases distintas: $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ e Ta_2O_5 , embora esta última tenha sido formada em menor quantidade.

Palavras-Chaves: Carbeto tântalo nanoestruturado, precursores oxálicos, composto de tântalo e cobre,

ABSTRACT

LIMA, M. J. S. Synthesis and characterization of TaC and Mixed Oxide Nanostructured Tantalum and Copper From The Precursor Oxalic Tantalum Through Reactions Gas-Solid and Solid-Solid Low Temperature. 71 f. In 2013. Master's Dissertation - Graduate Program of Science and Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2013.

The research and development of nanostructured materials have been growing significantly in the last years. These materials have properties that were significantly modified as compared to conventional materials due to the extremely small dimensions of the crystallites. The tantalum carbide (TaC) is an extremely hard material that has high hardness, high melting point, high chemical stability, good resistance to chemical attack and thermal shock and excellent resistance to oxidation and corrosion. The Compounds of Tantalum impregnated with copper also have excellent dielectric and magnetic properties. Therefore, this study aimed to obtain TaC and mixed tantalum oxide and nanostructured copper from the precursor of tris (oxalate) hydrate ammonium oxitantalato, through gas-solid reaction and solid-solid respectively at low temperature (1000 ° C) and short reaction time. The materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, Scanning Electron Microscopy (SEM), Spectroscopy X-Ray Fluorescence (XRF), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric (TG), thermal analysis (DTA) and BET. Through the XRD analyses and the Rietveld refinement of the TaC with $S = 1.1584$, we observed the formation of pure tantalum carbide and cubic structure with average crystallite size on the order of 12.5 nanometers. From the synthesis made of mixed oxide of tantalum and copper were formed two distinct phases: $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ and Ta_2O_5 , although the latter has been formed in lesser amounts.

KEY WORDS: nanostructured tantalum carbide, oxalic precursors, composite tantalum and copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema tântalo-carbeto de tântalo. (COSTA, 1996)	30
Figura 2 - Fluxograma de síntese de TaC e $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$	36
Figura 3 - Forno resistivo bipartido com reator de leito fixo utilizado. 1) Rotâmetro do gás Metano) Rotâmetro do gás hidrogênio; 3) Rotâmetro do gás argônio; 4) Navícula de alumina e amostra do precursor; 5) Forno resistivo bipartido; 6) Reator de leito fixo de alumina; 7) Flanges para a vedação; 8); Borbulhadores, Bolhometro.(Adaptado de GOMES, 2006).	39
Figura 4 - Espectro de infravermelho do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado.	45
Figura 5 - TG/DTG do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado	46
Figura 6 - DTA do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado	47
Figura 7 - TG/DTA do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado	48
Figura 8 - Difratoograma de Raios-X do óxido de tântalo comercial	49
Figura 9 - Difratoograma de Raios-X do complexo oxálico de tântalo.....	49
Figura 10 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do precursor oxálico de tântalo (1500x e 5000x).....	50
Figura 11 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do precursor oxálico de tântalo (15000x).....	51
Figura 12 - Difratoograma de Raios-X do óxido de tântalo com cobre	52
Figura 13 - Espectro de EDS do óxido de tântalo com cobre	54
Figura 14 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (1500x e 5000x).....	55
Figura 15 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (10000x e 15000x).....	56
Figura 16 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (27000x).....	56
Figura 17 - Difratoograma de Raios-X do TaC sintetizado.....	58
Figura 18 - Espectro de Difração de Raios-X refinado pelo Método Rietveld	59
Figura 19 - (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carbeto de tântalo (2000x e 7000x).....	61
Figura 20 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carbeto de tântalo (10000x e 20000x).....	61

Figura 21 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carbeto de tântalo (27000x)	62
Figura 22 - Isoterma de adsorção-dessorção do carbeto de tântalo	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos tradicionais de síntese de carbetos de metais de transição (TOTH, 1971)...	26
Tabela 2 – Temperaturas de síntese de alguns carbetos de metais de transição (TOTH, 1971)...	27
Tabela 3 – Etapa 1: Tratamento para análise de BET	41
Tabela 4 – Etapa 2: Análise de BET.....	41
Tabela 5 – Resultados da TG do $(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	46
Tabela 6 – Percentual dos elementos constituintes no $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ por FRX.....	53
Tabela 7 – Percentual dos elementos constituintes no composto de tântalo com cobre por EDS	54
Tabela 8 – Ângulos de difração e intensidades do TaC obtido	57
Tabela 9 – Dados do refinamento do carbeto de tântalo pelo Software Maud.....	59
Tabela 10 – Resultados do tamanho médio de cristalito obtido pelo Método de Scherrer.	60
Tabela 11 – Resultados do tamanho médio de cristalito e microdeformação obtido pelo Método de Williamson-Hall.	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CH₄ – Metano

CO₂ – dióxido de carbono

CO – monóxido de carbono

DRX – Difração de Raios X

DSC – Análise Térmica Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

EDS – Microanálise Química por Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de raios X

H₂ – Hidrogênio

IV – Infra Vermelho

Md – Microdefotmação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NbC – Carbetto de niobio

nm – nanômetros

TaC – Carbetto de tântalo

Ta₂O₅ – Pentóxido de tântalo

Tm – Tamanho de Grão

VC – Carbetto de vanádio

Å – ângstrom

d – distância perpendicular entre os planos

θ – ângulo de Bragg

n – número inteiro de comprimento de onda

λ – comprimento de onda dos raios-X

a – parâmetro da célula unitária

b – parâmetro da célula unitária

c – parâmetro da célula unitária

α – ângulo entre os eixos b e c

β – ângulo entre os eixos c e a

γ – ângulo entre os eixos a e b

BET – Brunauer, Emmett e Teller

S_{BET} – Área superficial específica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 – Tântalo	21
2.1.1 – Ocorrência	22
2.1.2 – Aplicação do tântalo	22
2.2 – Processamentos de materiais pela rota da metalurgia do pó	23
2.2.1 – Métodos de obtenção de pós	24
2.3 – Carbetos de metais de transição.....	24
2.4 – Métodos de obtenção de carbetos	25
2.4.1 – Métodos tradicionais utilizados para produção de carbetos	25
2.4.2 – Reação gás-sólido	27
2.5 – Carbeto de tântalo - TaC.....	28
2.5.1 – Aplicações do carbeto de tântalo	29
2.5.2 – Diagrama de fase do carbeto de tântalo.....	29
2.5.3 – Síntese de carbeto de tântalo	30
2.6 – Materiais nanoestruturados.....	31
2.6.1 – Propriedades dos materiais nanoestruturado	32
2.7 – Cobre	33
2.8 – Compostos de tântalo com cobre.....	34
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1– Síntese do precursor oxálico de tântalo	37
3.1.1 – Método.....	37
3.2 – Síntese do óxido de tântalo impregnado com cobre.....	38
3.2.1 – Métodos.....	38
3.3 – Síntese do TaC.....	38
3.3.1 – Métodos	38
3.4 – Caracterização dos materiais obtidos	39
3.4.1 – Análises Térmicas (TG e DTA).	39
3.4.2 – Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
3.4.3 – Análise por Difração de Raios-X – DRX	40
3.4.4 – Refinamento Rietveld	40
3.4.5 – Análise da área superficial específica.....	41
3.4.6 – Análise morfológica dos pós	42
3.4.7 – Espectroscopia de Infravermelho – IV	42
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCURSÃO	43
4.1 – Caracterização do precursor oxálico de tântalo.....	44
4.1.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do precursor.....	44
4.1.2 – Análise Termogravimétrica (TG e DTA) do precursor	45

4.1.3 – Análise por Difração de Raios-X do precursor	48
4.1.4 – Análise por Microscopia Eletronica de Varredura(MEV) do precursor.....	50
4.2 Caracterização do óxido de tântalo impregnado com cobre.....	51
4.2.1 – Análise por Difração de Raios-X (DRX).....	51
4.2.2 – Análise Química por Fluorescência de Raios-X	52
4.2.3 – Análise por MEV e EDS	53
4.3 Caracterização do carbetos de tântalo	57
4.3.1 – DRX e Método Rietveld dos carbetos.....	57
4.3.2 – MEV do carbetos de tântalo	60
4.3.3 – Área superficial específica	62
CAPÍTULO 05 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	64
5.1 – Conclusões.....	65
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	66
REFERÊNCIAS	67

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A inovação no campo da ciência dos materiais tem acelerado a busca por materiais avançados com novas propriedades e desempenhos superiores aos existentes. Para isto investe-se no desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de materiais utilizando-se dos mesmos elementos, mas com novas composições, e novos processamentos, envolvendo principalmente as variáveis como tempo e energia. O desafio é atender as necessidades do mercado tecnológico, desenvolvendo novos materiais que apresentem outras propriedades específicas, com os elementos químicos conhecidos e disponíveis.

O tântalo é um metal que pode ser obtido por meio da redução do minério Tantalita-Columbita. Andrade, Cunha e Silva; 2002 afirmam em seus relatos que o tântalo possui um elevado valor devido suas propriedades intrínsecas, como: excelente ductilidade, resistência à corrosão, elevado ponto de fusão e ebulição, e boas condutividades térmicas e elétricas. Segundo Balaji et al., 2002; Kim Cha, 2005; Torrea et al., 2005, o tântalo é um material muito importante na produção de carbetos (TaC), os quais são utilizados na produção de ferramentas de corte e na indústria química para a produção de catalisadores.

Os carbetos são compostos binários de carbono os quais são classificados de acordo com o tipo de ligação química que ocorre na sua formação, podendo, assim, serem iônicos, covalentes ou metálicos. Esses carbetos possuem grande importância tecnológica, pois tem elevado ponto de fusão, boa resistência ao desgaste e extrema dureza. Devido a esses fatores, possuem grandes aplicabilidades como matrizes especiais nas indústrias aeroespacial, bélica, metalúrgica e química, e na constituição de carbetos cimentados, que são constituídos por carbetos de elevada dureza e possuem um metal ligante como aglomerante (Vasconcelos,2010).

Carbeto de tântalo (TaC) é um material extremamente duro; é frequentemente adicionado ao compósito WC/Co para melhorar as propriedades físicas da estrutura sinterizada; atua como um inibidor de crescimento de grãos prevenindo a formação de grandes grãos e produzindo um material de excelente dureza; é usado como revestimento para moldes de aço na moldagem por injeção de ligas de alumínio; na produção de instrumentos cortantes com extrema resistência mecânica e dureza, é utilizado em brocas para ferramentas de corte. Tem a aparência de um pó marrom-cinza metálico com brilho e é altamente resistente à corrosão. Apresenta estrutura cristalina CFC, alta dureza, comparável com a do NbC e VC, e alto ponto de fusão (cerca de 3880 ° C). Pode ser produzido ou pelo aquecimento de uma mistura de Ta e C (reação dependente de difusão no estado sólido) ou

por aquecimento de uma mistura de C e Ta₂O₅ (redução de resíduos sólidos reagentes seguidos de carburação), sendo que este último é o método mais comum. O método tradicional de obtenção de carbetos é a partir dos seus óxidos metálicos, o que exige temperaturas elevadas e condições apropriadas que dificultam a obtenção desses carbetos com propriedades adequadas a catalise heterogênea.

Atualmente tem crescido significativamente os estudos para a produção e caracterização de materiais ultrafinos e nanoestruturados, o qual tem atraído à pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria que as diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais. Esses novos métodos tem sido também aplicados a síntese de carbetos de metais refratários, os quais estão sendo desenvolvidos procurando produzir carbetos com propriedades adequadas para o uso na produção de carbetos cementados de alta qualidade e catalisadores mais seletivos.

Langbein, et al. 1997, aborda que no campo dos materiais cerâmicos, a preparação química dos pós oferece possibilidades na adaptação de materiais que resultam em elevado grau de pureza, elevada homogeneidade e temperaturas mais baixas de processamento. A pesquisa científica é também dirigida para a preparação de novos materiais, os quais normalmente não podem ser obtidos utilizando métodos de síntese clássicos. Em muitos casos, as fases metaestáveis são obtidas. Recentemente, os compostos binários de tântalo tem se mostrado candidatos promissores para aplicações em dispositivos de microndas, ferroelétricos e eletrocromicos. Entre esses compostos, destaca-se os compostos impregnado com cobre os quais apresentam excelentes propriedades dielétricas, além de baixa temperatura de sinterização, T=1000°C. Ao inserir o Cu na matriz do tântalo sua atividade catalítica é aumentada quando o mesmo é usado nos processos de oxidação de hidrogênio. Os íons de Cu²⁺ modificam as propriedades magnéticas exibidas pelos compostos, assim como, o mecanismo de transporte elétrico, o efeito de magnetorresistência colossal e o efeito magnetocalórico. Dentre as rotas disponíveis para obtenção desses compostos, o método sólido-sólido se destaca na síntese de pós nanoestruturados por ser de fácil obtenção e utilizar baixas temperaturas. Os compostos de tântalo e cobre não são acessíveis em via padrão de preparação de CuO e Ta₂O₅. Porém, este material tem sido preparado com êxito através de uma decomposição cuidadosa de precursores oxálicos em baixas temperaturas.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar o carbeto de tântalo e o óxido misto de tântalo e cobre nanoestruturado a partir do precursor oxálico de tântalo por meio de reação gás-sólido em reator tubular e solido-sólido respectivamente a baixa temperatura e tempo de

reação. O desenvolvimento deste trabalho teve como objetivos específicos: Produzir o precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado- $(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e caracterizá-lo por meio Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTA) e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV); síntese através de reação gás-sólido do TaC nanoestruturado e sua caracterização, por Difração de Raios-X (DRX), Refinamento Rietveld e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e BET; produção do óxido de tântalo impregnado com cobre através dos métodos sólido-sólido e decomposição com oxalato e sua caracterização por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); EDS e Fluorescência de Raios-X.

No capítulo 2 será apresentado a revisão bibliográfica realizada neste trabalho. No capítulo 3 serão descritos os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, como também o método de síntese e caracterização dos materiais obtidos. O capítulo 4 discutirá os resultados obtidos nas caracterizações dos produtos finais das reações e o capítulo 5 refere-se à conclusão.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tântalo

O estudo de materiais novos aplicáveis no cotidiano é extremamente importante, pois promove melhoria em obras, produtos, e reduz custos em longo prazo. O tântalo é um elemento químico metálico tem ganhado um espaço muito importante na área tecnológica, especialmente na engenharia, pois, com o avanço da eletrônica, seu uso se tornou mais frequente em capacitores, lentes de câmeras e em lugares que recebem elevadas temperaturas, além de aplicações cirúrgicas nos seres humanos. A aplicabilidade na forma de ligas também vem crescendo, o que traz o interesse no estudo de suas características, propriedades e aplicações.

O tântalo (do grego “Tântalo”, pai de Níobe na mitologia grega) foi descoberto em 1802 por Anders G. Ekeberg em minerais provenientes da Suécia e da Finlândia e isolados em 1820 por Jons Berzelius. Até 1844, muitos químicos acreditavam que o nióbio e o tântalo eram os mesmos elementos. Os pesquisadores Rowe e Jean Charles Galissard de Marignac demonstraram que os ácidos nióbico e o tantálico eram compostos diferentes. Posteriormente, os investigadores puderam isolar somente o metal impuro, e o primeiro metal dúctil relativamente puro foi produzido por Werner Von Bolton em 1903. Em 1922, um engenheiro de uma usina de Chicago conseguiu obter industrialmente o tântalo com 99,9% de pureza. Os filamentos feitos com o metal tântalo eram usados em lâmpadas incandescentes até serem substituídos pelo tungstênio.

O tântalo é um elemento químico de número atômico 73, símbolo Ta com massa atômica 181 u que se situa no grupo 5 da classificação periódica dos elementos. Trata-se de um metal de transição raro, azul grisáceo, duro, pesado, muito dúctil, bom condutor de calor e eletricidade, apresenta brilho metálico e resiste muito bem à corrosão. Na temperatura ambiente o tântalo encontra-se no estado sólido. Apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado. Possui um raio atômico de 0,1430 nm, é encontrado no mineral tantalita. Em temperaturas abaixo de 150°C, é quase completamente imune ao ataque químico. Somente é atacado pelo ácido fluorídrico. Tem um ponto de fusão apenas menor que o do tungstênio e o rênio. Tem a maior capacitância por volume entre todas as substâncias. Assemelha-se ao nióbio, podendo ser encontrados nos minerais columbita-tantalita.

2.1.1 Ocorrência

O minério de tântalo é encontrado principalmente na Austrália, Canadá, Brasil e África Central, com quantidades significativas na Ásia e na China. Existe o interesse pela exploração desse elemento em várias regiões do mundo, como Egito e Arábia Saudita. O minério de tântalo possui mais de 70 diferentes compostos químicos identificados. Destes, os de maior importância econômica são a tantalita, microlita e wodginita. Entretanto, é comum chamar qualquer mineral contendo tântalo, de 'tantalita'. Os minerais são concentrados por métodos físicos na própria área de mineração, para aumentar a porcentagem de óxido de tântalo e óxido de nióbio.

As reservas mundiais em 2009, segundo o Mineral Commodity Summary (USGS, 2010), são de aproximadamente 110 mil toneladas. Brasil e Austrália são os países com as maiores reservas de tântalo do mundo com 61% e 38%, respectivamente. O tântalo (Ta) ocorre principalmente na estrutura dos minerais da série columbita-tantalita (Mg, Mn, Fe), $(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$, presentes em rochas graníticas/pegmatitos e alcalinas.

As reservas brasileiras de tântalo estão localizadas principalmente na Mina do Pitinga (Mineração Taboca), localizada no município de Presidente Figueiredo, AM, de propriedade do grupo peruano MINSUR S.A. As reservas lavráveis são de cerca 175 Mt de minério (columbita-tantalita), com 35 mil toneladas de Ta_2O_5 contido Também existem ocorrências relacionadas à província pegmatítica de Borborema, situada na Região Nordeste, destacando-se os Estados da Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará. Na Bahia, as ocorrências estão associadas a xistos e pegmatitos da Faixa de Dobramentos Araçuaí. No Estado do Amazonas podem ser citadas inúmeras ocorrências no Alto e Médio Rio Negro situadas nos municípios de Barcelos e de São Gabriel da Cocheira. Existem também ocorrências nos Estados de Roraima, Rondônia, Amapá, Minas Gerais e Goiás. As reservas brasileiras de tântalo contido estão estimadas em 87 mil t.

A Austrália é o principal produtor da substância, com 46,7% da produção mundial, seguido pelo Brasil, com 18,2% do total. Em 2009, a produção diminuiu 2,6% em relação a 2008.

2.1.2 Aplicação de Tântalo

O principal uso do tântalo é como óxido, um material dielétrico, para a produção de componentes eletrônicos, principalmente capacitores, que são muito pequenos em relação a sua capacidade. Por causa desta vantagem do tamanho e do peso, os principais usos para os

capacitores de tântalo incluem telefones celulares, pagers, computadores pessoais, e eletrônicos automotivos.

O tântalo também é usado para produzir uma série de ligas que possuem altos pontos de fusão, alta resistência e boa ductilidade. Ele também é usado para produção de carbetos de tântalo, empregado como inibidor de crescimento de grãos em materiais para ferramenta de corte (BALAJI et al., 2002) e na obtenção de catalisadores nanoestruturados (GRUNSKY et al., 2006). O tântalo em superligas é usado para produzir componentes de motores de jatos, equipamentos para processos químicos, peças de mísseis e reatores nucleares. Filamentos de tântalo são usados para a evaporação de outros metais como o alumínio. Por ser não irritante e totalmente imune à ação dos fluidos corporais, é usado extensivamente para produzir equipamentos e implantes cirúrgicos em medicina e odontologia. O óxido de tântalo é usado para elevar o índice de refração de vidros especiais para lentes de câmera. O metal também é usado para produzir peças eletrolíticas de fornalhas de vácuo. O tântalo é largamente usado como material para capacitores elétricos, os quais reduzem o fluxo de eletricidade nos circuitos integrados da indústria eletrônica. Isto se deve as suas excelentes propriedades de alto ponto de fusão, alta resistência à corrosão, boa ductilidade e atrativas condutividades térmica e elétrica (ANDRADE; CUNHA; SILVA, 2002).

A combinação de um metal refratário como o Ta e um metal de transição como Cu produz um material compósito Ta-Cu. Esse sistema, assim como os compósitos W-Cu, Mo-Cu e WC-Cu, possui excelente condutividades térmica e elétrica, elevada resistência a corrosão e seu coeficiente de expansão térmica pode ser ajustado para igualar aqueles dos substratos cerâmicos usados como dispositivos de semicondutor. Portanto, esse compósito pode ser usado também como dissipador de calor e absorvedor de microondas.

2.2 Processamento de Materiais pela Rota da Metalurgia do Pó

A técnica de metalurgia do pó é um processo empregado para transformar pós metálico e não metálicos em peças ou componentes acabados, sendo muitas vezes uma rota alternativa na confecção de produtos e, em alguns casos, a única alternativa de produção. Neste trabalho, a rota utilizada para obtenção do material TaC foi a metalurgia do pó. Esta rota compete com a técnica de fundição convencional e possui como vantagem a economia de energia, por ser realizada a temperatura inferior ao ponto de fusão de todos ou de alguns dos componentes, por obter produtos semi-acabados, pela facilidade de automação do processo, pela economia de matéria-prima, além da possibilidade de controle da porosidade e da estrutura de grão, de acordo com a finalidade e emprego do produto final. As principais

desvantagens com relação à técnica de fundição convencional estão ligadas, principalmente, ao maior custo do maquinário e à limitação de tamanho e formas das peças obtidas.

O processamento de materiais via rota da metalurgia do pó é dividido em etapas que partem da produção do pó e vão ao acabamento do produto final. Evidentemente, dependendo do produto que se queira obter, nem todas as etapas são necessárias.

Na metalurgia do pó, o ponto de partida para os vários estágios envolvidos no processo é a obtenção do pó. O processamento de metalurgia do pó é dividido em três etapas:

- Preparação e caracterização do pó;
- Consolidação do pó;
- sinterização de compostos do pó.

2.2.1 Métodos de obtenção de pós

O pó é o produto inicial do processo de obtenção de peças e, devido à interdependência entre as etapas do processo, a produção do pó deve ser bem controlada para garantir o bom prosseguimento das etapas posteriores. As características apropriadas do pó são obtidas de acordo com os métodos utilizados na preparação do pó e estes devem estar comprometidos com fatores que confirmam boas características as partículas do pó tais como: tamanho, forma, distribuição de tamanho, densidade e superfície específica, etc; de modo que, o material a ser processado possa adquirir as melhores propriedades físico-químicas.

Há diversas técnicas de produção de pó e, as vezes, mais de uma pode ser utilizada para obter o mesmo tipo de pó. As principais técnicas de produção de pós-metálicos incluem cominação mecânica, síntese química, decomposição ou precipitação, deposição eletrolítica e atomização de metal fundido. A escolha da técnica é determinada pelas propriedades do metal, a aplicação considerada, a pureza desejada e a economia do processamento.

2.3 Carbetos de Metais de Transição

Além dos óxidos cerâmicos, os carbetos como os de silício, titânio, nióbio, tungstênio, tântalo e outros metais de transição são materiais importantes em diversas aplicações. Esses materiais foram desenvolvidos a tais níveis de desempenho, que o seu uso não se limita apenas a componentes estruturais com resistência ao desgaste ou em motores automotivos e de maquinários. (SWAN, 1996)

Os carbetos com relevância tecnológica são aqueles formados a partir de elementos das famílias IIIA, IVA, VA e VIA. Estes materiais apresentam alta dureza e condutividade

elétrica. Dentre os carbetos do grupo IIIA e IVA, pode-se destacar o B_4C e o SiC que possuem propriedades próximas às do diamante, dureza excepcionalmente alta e semicondutividade.

As propriedades características, observadas nos carbetos de metais de transição, resultam do tipo de ligação química apresentada por estes compostos - uma mistura de ligações covalentes, iônicas e metálicas simultâneas.

A estrutura cristalina dos carbetos metálicos é geralmente governada pela razão do raio atômico do metal e do átomo de carbono. Iniciando com a rede de empacotamento fechada do elemento metálico, a incorporação sucessiva de átomos de carbono nas posições octaédricas resulta na formação de estruturas com várias camadas ocupadas por carbono (NECKEL, 1990).

2.4 Métodos de Obtenção de Carbetos

Estudos realizados por Oyama (1992) revelam que os métodos de preparação de carbetos podem ser divididos em três categorias, dependendo da forma física e composição dos produtos. Dependendo das condições empregadas na síntese, estas categorias são únicas e podem haver “sobreposições” entre elas. Estas categorias são:

- Métodos que empregam altas temperaturas (produzem materiais com baixa área específica);
- Métodos para produção de pós, partículas e materiais suportados;
- Métodos para produção de filmes e revestimentos.

Os primeiros métodos de síntese empregados na fabricação de carbetos foram realizados através da primeira categoria, fato que lhe garante importância histórica, enquanto a segunda é a empregada na síntese de carbetos utilizados como catalisadores.

2.4.1. Métodos Tradicionais Utilizados para a Produção de Carbetos

No século XIX Henri Moisson desenvolveu os primeiros métodos de síntese de carbetos de metais de transição que tinham como foco aplicações em metalurgia, área na qual esses materiais são amplamente empregados. Estes métodos são usados até os dias atuais, tanto em trabalhos de pesquisa como industrialmente para produção em larga escala. O método tradicional de obtenção desses carbetos é a partir dos seus óxidos metálicos, o que exige temperaturas elevadas e condições apropriadas que dificultam a obtenção desses

carbeto com propriedades adequadas. Na Tabela 1 são apresentados os principais métodos enquadrados nessa categoria.

Tabela 1- Métodos tradicionais de síntese de carbeto de metais de transição (TOTH, 1977)

MÉTODO	REAÇÃO
1. Reação direta por fusão ou sinterização entre o elemento metálico ou hidreto metálico em atmosferas inertes ou vácuo.	$\text{Me} + \text{C} \rightarrow \text{MeC}$ $\text{MeH} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$
2. Reação entre o óxido metálico e excesso de carbono em atmosfera inerte ou redutiva.	$\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}$
3. Reação entre o metal e um gás carburante	$\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$ $\text{Me} + \text{CO} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$
4. Precipitação da fase gasosa por reação de um haleto ou carbonila metálica em presença de hidrogênio	$\text{MeCl}_4 + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + \text{HCl} + (\text{CmHn})$ $\text{Me-CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$

Apesar desses métodos serem utilizados em larga escala para produzir compostos destinados à indústria metalúrgica, os mesmos não são adequados para produção de catalisadores por levarem à formação de materiais com baixa área específica. O fator que melhor explica isso são as elevadas temperaturas normalmente necessárias, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas de síntese de alguns carbeto de metais de transição (TOTH, 1977)

REAÇÃO	TEMPERATURA (°C)
$\text{Ti}(\text{TiH}_2) + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$.	1700 – 2100
$\text{Zr}(\text{ZrH}_2) + \text{C} \rightarrow \text{ZrC}$	1800 – 2200
$\text{Hf}(\text{HfH}_2) + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$	1900 – 2300
$\text{V} + \text{C} \rightarrow \text{VC}$	1100 – 1200
$\text{Nb} + \text{C} \rightarrow \text{NbC}$	1300 – 1400
$\text{Ta} + \text{C} \rightarrow \text{TaC}$	1300 – 1500
$\text{Cr} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_2\text{C}_3$	1400 – 1800
$\text{Mo} + \text{C} \rightarrow \text{MoC}$	1200 – 1400
$\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$	1400 – 1600

Cálculos termodinâmicos indicam que a formação de carbeto a partir dos elementos é favorável à temperaturas mais baixas, mas as altas temperaturas e tempos de reação são necessários para vencer limitações de difusão no estado sólido. As reações dos óxidos com carbono também são termodinamicamente favoráveis e ocorrem ou pela redução do óxido a metal com posterior difusão do carbono ou pela redução do óxido a um subóxido seguida pela formação de um oxicarbeto (OYAMA, 1996). Um bom controle do teor de carbono na formação do carbeto é de fundamental importância, pois uma pequena variação na quantidade ideal de carbono pode influenciar na ocorrência de carbono livre indesejáveis, comprometendo às propriedades do produto final. Assim, a quantidade de carbono deve ser mantida dentro de estreitos limites para obter um carbeto com propriedades adequadas.

2.4.2 Reação Gás-Sólido

As reações gás-sólido pertencem à classe das reações heterogêneas, requerendo considerações importantes, tais como, a modificação das expressões cinéticas resultantes da transferência de massa entre as fases e os modelos de contato entre as fases e os reagentes. Um fator importante neste tipo de reação não catalítica, é que a taxa de reação é uma função do tempo e da posição. Na maioria dos casos, nos reatores de leito fixo ocorrem às reações gás-sólido, líquido-sólido, dependendo da reação e das condições dos reatores. Para promover uma determinada reação química é importantes controlar vários fatores como temperatura, pressão, tempo, massa entre outros. Mas durante uma reação ocorrem diversos outros

fenômenos físicos e químicos, além de fenômenos de transferência de massa e de difusão intra e/ou extapartícula.

Não se encontra muitos relatos na literatura a respeito do estudo da cinética das reações gás-sólido principalmente quando se trata das reações de carbonetação de metais refratários. Silva; Schmal; Oyama(1996) realizaram um estudo sobre a síntese, a cinética e o mecanismo de transformação do estado sólido da produção de NbC, a partir do Nb₂O₅ na atmosfera de metano e hidrogênio. A evolução da reação foi acompanhada por espectrofotometria de massa, sendo os produtos gasosos obtidos na reação analisados e identificados. A reação de redução ocorre através do mecanismo de nucleação com uma energia de ativação de 100KJ mol⁻¹.

2.5 Carbeto de Tântalo - TaC

Os carbetos são classificados, de acordo com o tipo de ligação química que ocorre na sua formação em carbetos iônicos, covalentes ou metálicos (SHRIVER, et al, 1992). Os carbetos de metais refratários têm grande importância tecnológica (TOTH, 1977). Eles também podem ser denominados como cerâmicos não óxidos ou cerâmicas covalentes (WEIMER, 1997). Os carbetos metálicos, quando formados com metais refratários (do 4º ao 6º grupo e do 4º, 5º e 6º período da tabela periódica), são denominados de cerâmica avançada ou carbeto de metais refratários. Esta denominação deve-se ao fato que estes compostos têm o ponto de fusão extremamente alto (2000 °C – 4000°C), extrema dureza e boa resistência ao desgaste (CAHN, 1993).

Em função do baixo custo dos materiais de partida, o carbeto de tântalo (TaC) era inicialmente produzido a partir da redução carbotérmica do óxido de tântalo (Ta₂O₅) misturado com o carbono sob temperaturas elevadas (>1500°C) e tempos longos em atmosfera a vácuo ou não. Essas condições de síntese por um lado asseguram uma reação rápida e completa para a produção do carbeto. Mas, por outro causam um significativo crescimento no tamanho das partículas obtidas no carbeto de tântalo sintetizado. Estudos desenvolvidos recentemente mostram que a redução do tamanho das partículas desse carbeto melhora significativamente as propriedades mecânicas do material. Aumento na tenacidade sem deterioração da dureza de cerâmicas industriais podem ser obtidos (BAN, SHAW, 2002). Uma nova técnica foi desenvolvida para sintetizar TaC em baixa temperatura através de uma reação gás-sólido, ou seja uma reação entre um precursor contendo tântalo e uma mistura de gases CH₄ e H₂. Partículas muito finas de TaC sintetizadas na temperatura de 1000°C e tempo de 2 hora foram obtidas (SOUZA et al, 1999).

2.5.1 Aplicações do Carbeto de Tântalo

Uma das mais importantes aplicações do carbeto de tântalo é como constituinte do metal duro para melhorar as propriedades físicas da estrutura sinterizada. Ele também atua como um inibidor de crescimento de grãos, prevenindo a formação de grandes grãos e produzindo um material de dureza ideal, sendo usado como material estrutural a altas temperaturas. (STORMS, 1967)

O carbeto de tântalo é comumente usado como revestimento para moldes de aço na moldagem por injeção de ligas de alumínio. Embora apresentando uma superfície dura, resistente ao desgaste, mas também fornece uma superfície de baixa fricção. Possui aplicação na produção de instrumentos cortantes com extrema resistência mecânica e dureza e em brocas para ferramentas de corte. Recentemente tem-se estudado a aplicação de carbetos como TaC, em catalise, pois os carbetos de metais de transição tem atraído a atenção por causa de suas atividades semelhantes àquelas dos metais nobres, em varias reações como: síntese de amônia, hidrogenação, metanação entre outras.

2.5.2 Diagrama de Fase do Carbeto de Tântalo

O carbeto de tântalo é similar aos demais dos elementos do grupo VA, o qual apresenta uma fase Ta₂C além da fase monocarbeto. A fase Ta₂C apresenta duas estruturas cristalinas (α – Ta₂C e β – Ta₂C) que são formadas em altas temperaturas, onde a fase β – Ta₂C é formada decompondo-se periteticamente, formando uma fase líquida e monocarbeto; e a fase α – Ta₂C ocorre na temperatura em torno de 1500°C. A fase β – Ta₂C ocorre a temperaturas elevadas em torno de 2400°C. Temperaturas superiores a 2000°C por varias horas garantem uma boa homogeneidade do produto final.

O carbeto de tântalo assim como os demais monocarbetos possui ampla faixa de composição. Com o aumento da temperatura a 2400°C, a tendência é formar carbetos com teor de carbono baixo, quando a temperatura é diminuída há uma tendência a elevar o teor de carbono. A baixa velocidade de difusão do carbono é um dos obstáculos encontrados para obter composições mais elevadas, com isso é necessário muitas horas de aquecimento.

Portanto, vários pesquisadores chegaram a conclusão que a altas temperaturas a velocidade da reação é suficiente para permitir a precipitação do TaC, mas a baixas temperaturas, a fase Ta₂C cresce com a fase TaC_{1-x}. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do sistema tântalo-carbeto de tântalo.

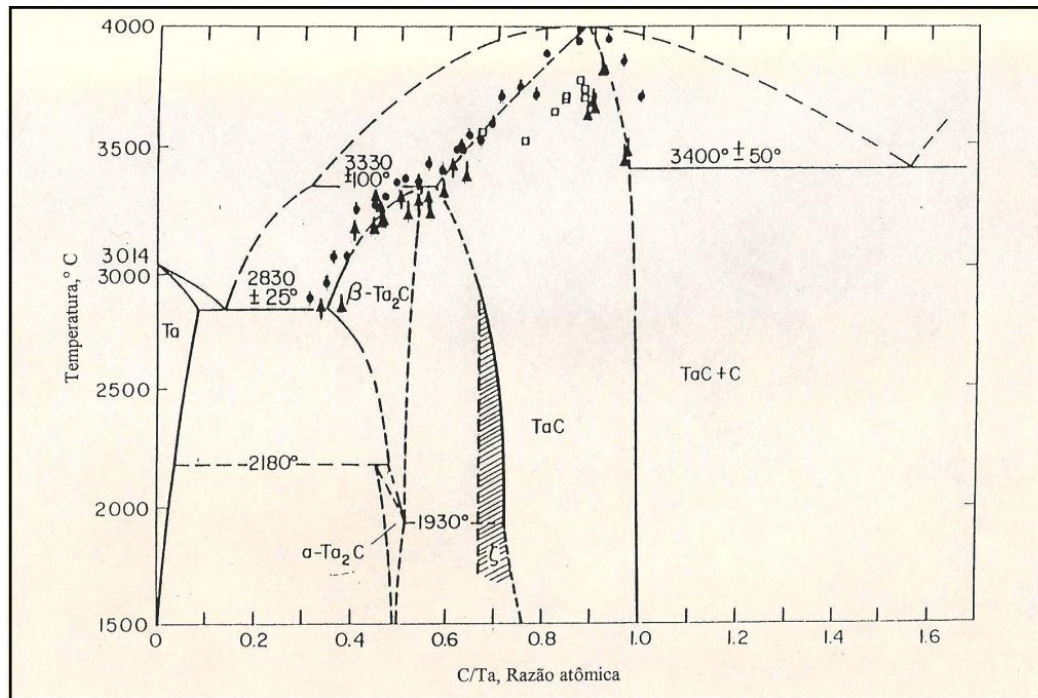


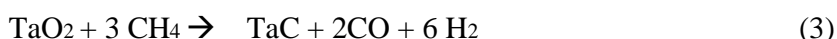
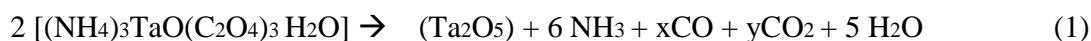
Figura 1- Diagrama de fases do sistema tântalo-carbeto de tântalo. (COSTA, 1996)

2.5.3 Síntese de Carbeto de Tântalo

As técnicas de preparação do carbeto de tântalo são semelhantes às usadas para obtenção do carbeto de nióbio, porém encontra-se muito pouco relato na literatura para esse tipo de carbeto. No método convencional, o carbeto de tântalo pode ser obtido a temperaturas variando de 1300°C a 1500°C, no entanto, para que se tenha uma boa homogeneidade do produto final são necessárias elevadas temperaturas em torno de 2000°C por um tempo muito longo. A técnica convencional de preparação dos carbetos, herdada pela indústria metalúrgica, envolve a reação do metal, seu hidreto ou o óxido do metal com quantidades apropriadas de carbono.

Recentemente, Medeiros (2002) apresentou um novo método de produção de carbetos de metais refratários (W e Nb) em baixa temperatura, a partir de precursores mais reativos, através de reação gás-sólido. Os precursores utilizados na síntese desses carbetos foram o paratungstato de amônio (APT) e o tri(oxalato)oxiniobato de amônio mono-hidratado. Segundo Medeiros (2002), a alta reatividade ocorre porque estes precursores sofrem decomposição, produzindo grande quantidade de produtos gasosos cuja liberação produz material poroso como resíduo, aumentando a área de contato entre o resíduo e o reagente gasoso, favorecendo assim, a obtenção de materiais bastante porosos e de área superficial elevada.

Com base em estudos da redução de carbonetação do precursor de nióbio e do estudo termoanalítico realizados por Medeiros (2002), é possível propor as etapas de reações de decomposição-redução carbonetação envolvidas na síntese do TaC, como descrita nas equações seguintes:



Na equação 2, o óxido formado (Ta_2O_5) é reduzido pelo hidrogênio em TaO_2 , em seguida carburado pelo metano produzindo o carbeto de tântalo (TaC). Segundo Silva et al, (1996) no processo de formação do TaC, o metano participa da reação de redução reagindo com o TaO_2 formando CO e simultaneamente reagindo com o tântalo produzindo o TaC.

2.6 - Materiais Nanoestruturados

A nanociência é uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico do século.

Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais podemos citar nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos, etc. Na realidade, todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de cristalito na ordem de nanômetros ($10^{-9}m$) – nm (tipicamente menores que 100 nm) (ANDRIEVSKI e GLEZER, 2001).

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias. A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Este tipo de nanoestrutura pode ser obtido por várias técnicas, tais como: deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido.

A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, “nanoclusters” de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto (JIAO e SERAPHIN, 2000).

Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser, sendo este último o procedimento mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica.

A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material. Existem várias técnicas para se obter este tipo de estrutura, desde a mistura mecânica (moagem) até a deposição química ou física de vapor.

Os materiais nanoestruturados também podem ser classificados de acordo com a composição química e dimensionalidade (forma) dos cristalitos (elemento estrutural) (GLEITER, 1995).

Uma das grandes vantagens da nanotecnologia é o aumento da área superficial dos materiais na escala nano o que torna estes materiais muito mais reativos. Como resultado, os materiais com tamanhos nano absorvem calor facilmente e a temperatura de fusão diminui no caso de sólidos. Este é apenas um exemplo de como os nanomateriais diferem dos demais materiais. A meta da nanotecnologia é utilizar estas novas propriedades como o aumento da área superficial para preparar novos materiais denominados nanomateriais. Estes materiais não possuem necessariamente tamanho nanométrico, mas possuem em sua composição estruturas nanométricas que geraram novas propriedades e aplicações.

2.6.1 - Propriedades dos Materiais Nanoestruturados

A diferença entre os materiais nanoestruturados e os materiais policristalinos está no tamanho das unidades estruturais em que são compostas, e nas propriedades que são diferentes daquelas dos materiais convencionais quando comparados para a mesma composição química. Estas mudanças incluem um aumento na condutividade elétrica em cerâmicas e magnéticas em nanocompósitos, aumento na resistividade dos metais, aumento na coercitividade magnética abaixo de um tamanho de partícula crítico no regime de nanoescala, e abaixo deste tamanho crítico a ocorrência do comportamento de superparamagnetismo. (GOMES, 2006). Segundo Gleiter (2000) estes materiais apresentam um aumento na dureza/resistência e melhora na ductilidade/tenacidade de metais e ligas, com também uma alta atividade catalítica e um aumento na eficiência luminescente de semicondutores.

As propriedades desses materiais são determinadas através da microestrutura, dimensão e distribuição dos cristalitos, morfologia de contorno de cristalito, contorno de interfaces e arranjo atômico formados nos produtos finais.

2.7 Cobre

O cobre é um metal dotado de excelentes propriedades elétricas, térmicas e corrosivas. Possui pouca resistência mecânica e à abrasão, e alta conformabilidade. Suas aplicações principais são componentes para as indústrias eletrônica, marítima e automotiva, como a produção de eletrodos (TOKUMITSU, 1997 e FERREIRA, 2002).

O metal cobre encontra-se na mesma família na tabela periódica que a prata e o ouro, sua estrutura eletrônica pode-se comparar com a da prata e do ouro, pois são semelhantes em muitos aspectos como alta condutividade térmica e elétrica e maleabilidade. Entre os metais puros na temperatura ambiente, o cobre tem a segunda maior condutividade elétrica e térmica, depois da prata, com uma condutividade de $59,6 \times 10^6$ S/m e uma densidade de carga de $13,6 \times 10^9$ C/m. Sendo um metal confiável para ser utilizado em condutores elétricos, por apresentar resistência mecânica, flexibilidade e resistência à corrosão, estas propriedades torna o cobre ideal para ligações a conectores, realização de soldas etc. Normalmente quanto mais resistente é um metal, menos flexibilidade ele terá. No entanto isto não ocorre com o cobre, fato que lhe garante maior durabilidade e ductilidade quando especificado como material condutor.

Possui uma rica variedade de compostos com estados de oxidação de +1 e +2. Ele não reage com água, mas reage lentamente com o oxigênio atmosférico, formando uma camada marrom escura de óxido de cobre. O cobre reage com o sulfeto de hidrogênio e com o sulfeto contendo soluções, formando sulfetos de cobre diversos em sua superfície. Cobre dissolve lentamente em oxigênio e soluções contendo amoníaco para dar vários complexos solúveis em água com cobre. O cobre reage com uma combinação de oxigênio e ácido clorídrico para formar uma série de cloretos de cobre.

As ligas de cobre contêm uma porcentagem inferior a 3% de algum elemento adicionado para melhorar alguma das características do cobre como a maquinabilidade, resistência mecânica e outras, conservando a alta condutibilidade elétrica e térmica do cobre. Os elementos utilizados são estanho, cádmio, ferro, telúrio, zircônio, crômio e berílio. Outras ligas de cobre importantes são latões, bronzes, cuproalumínios, cuproníqueis, cuprosilícios e alpacas.

O óxido de cobre exibe excelentes propriedades térmicas, elétricas, ópticas e magnéticas e que possui um baixo custo de produção. É usado na produção de compósitos com matriz polimérica para aplicações em células fotovoltaicas e dispositivos para o

armazenamento de dados. É um material usado como agente oxidante na produção de materiais compósitos com matriz metálica (WU, LI, 1999; GUO et. al., 2007).

2.8 Compostos de Tântalo com Cobre

Recentemente, os compostos binários de tântalo tem se mostrado candidatos promissores para aplicações em dispositivos de microondas, ferroelétricos e eletrocromicos. Entre esses compostos, Os compostos de cobre e tântalo apresentam excelentes propriedades dielétricas e magnéticas, além de baixa temperatura de sinterização, $T=1000^{\circ}\text{C}$.

A dopagem com Cu aumenta a atividade catalítica em processos de oxidação de hidrogênio. Os íons de Cu^{2+} modificam as propriedades magnéticas exibidas pelos compostos, assim como o mecanismo de transporte elétrico, o efeito de magnetorresistência colossal e o efeito magnetocalórico.

No entanto os compostos cerâmicos de cobre e tântalo a base de óxidos não são muitos relatados na literatura, porém o CuTa_2O_6 é o composto mais relatado o qual possui cadeia em ziguezague com extremidades compartilhando octaedros CuO_6 . Os átomos de Cu possuem valência +2 e formam um sistema de spin quântico quase-unidimensional com o spin $S = 1 / 2$. Para este composto, são encontradas duas fases polimórficas, uma ortorrômbica e uma monoclínica. (VASCONCELOS, 2010)

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O carbeto de tântalo e o óxido de tântalo e cobre foram sintetizados através de reação gás-sólido e sólido-sólido, respectivamente, precedidas de fusão e complexação em meio oxalato, segundo o fluxograma descrito na Figura 2.

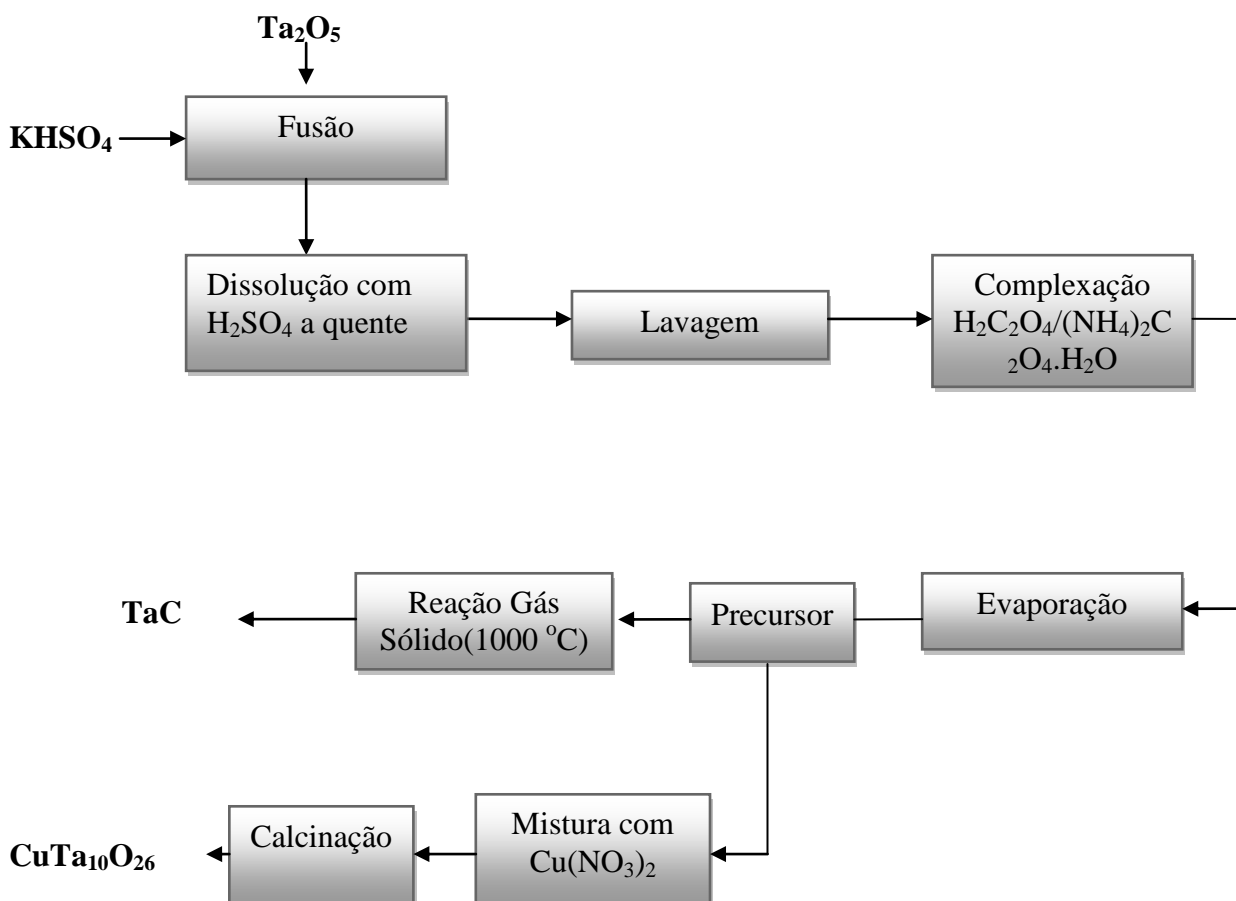


Figura 2- Fluxograma de síntese de TaC e CuTa₁₀O₂₆.

Como está descrito acima no fluxograma o procedimento experimental foi dividido em três partes: preparação do precursor oxálico, síntese do TaC e do CuTa₁₀O₂₆, através de reação gás-sólido e sólido-sólido respectivamente.

Foram utilizados neste trabalho para a preparação do precursor oxálico, do carbeto de tântalo e óxido de tântalo e cobre os seguintes materiais:

- Ta₂O₅ (99.9%, Aldrich),
- KHSO₄ (99%, Aldrich),
- H₂C₂O₄. H₂O (99.5%, Aldrich),
- (NH₄)₂C₂O₄. H₂O (99.5%, Aldrich),
- Cu(NO₃)₂.3H₂O (98%, Synth),

- H_2SO_4 (99,6%, Synth),
- CH_3COOH (99,7%, Synth),
- NH_4OH (99,5%, Synth),
- Gás hidrogênio (H_2 - 99,9% – White Martins),
- Gás metano (CH_4 – 99,9% - LINE),
- Argônio (Ar – 99,9% -LINE).

3.1 Síntese do Precursor Oxálico de Tântalo

3.1.1 Método

Com base na metodologia de Medeiros, 2002, o precursor tris(oxalato)oxitalato de amônio hidratado foi produzido a partir de 4 g de óxido de tântalo e 40 g de bissulfato de potássio pesados numa balança analítica, e misturando Nb_2O_5 e KHSO_4 numa razão de 1:10 através de almofariz e pistilo. Posteriormente, fez-se a fusão num cadinho de platina, resistente a altas temperaturas, com auxílio do bico de Bunsen. Durante a fusão, o KHSO_4 decompõe-se em pirossulfato de potássio como intermediário e em trióxido de enxofre. Após a finalização da fusão foi obtido um líquido homogêneo de coloração rubra. O líquido foi transferido para um recipiente de porcelana a fim de ser resfriado e cristalizado. O material solidificado foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó homogêneo de baixa granulometria.

Em seguida, adicionou-se 80 mL de ácido sulfúrico concentrado e quente (80°C), o que resultou na formação das seguintes espécies: K^+ , SO_4^{2-} , e $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Para que o $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitasse foi adicionado 325 mL de hidróxido de amônio com auxílio de uma bureta até o pH atingir uma faixa entre 8 e 9. Posteriormente, houve lavagem com uma solução de ácido acético a 1%, para eliminar os íons: K^+ , SO_4^{2-} e NH_4^+ . Em seguida, foi feita a complexação com uma solução a 65°C de ácido oxálico e oxalato de amônio com razão de 1:3 entre o tântalo e os íons oxalato, após a complexação a solução resultante ficou em repouso por 18 horas. A água da solução foi evaporada a uma temperatura de 80°C , dando origem ao precursor, um sólido cristalino que foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó homogêneo de baixa granulometria e seco em estufas por 24 horas.

3.2 Síntese do Óxido de Tântalo Impregnado com Cobre

3.2.1 - Método

Para a preparação do óxido de tântalo impregnado com cobre foi utilizada a metodologia de Vasconcelos, 2010 em que 5g de precursor oxálico foi então misturado com 0,2g de nitrato de cobre via sólido-sólido com auxílio de almofariz e pistilo e em seguida, submetido à calcinação a uma temperatura de 1000°C e taxa de aquecimento de 5°C/min, controlada de forma que o grão não tenha crescimento elevado com tempo de calcinação de 180 min.

3.3 Síntese do TaC

3.3.1 - Método

O carvão de tântalo foi produzido em baixa temperatura (1000°C) a partir do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado macerado em almofariz. O hidrogênio (H₂) e o metano (CH₄) foram utilizados como gases redutores e fonte de carbono respectivamente. As reações entre o precursor e a mistura de metano e hidrogênio foram efetuadas em um forno resistivo, composto de um reator de leito fixo de alumina. Para acomodar a amostra de precursor no reator de leito fixo foi utilizada uma barquinha de alumina, utilizando para todos os ensaios uma massa de 2 gramas, que foi introduzida no tubo de alumina até a parte central do forno. Após o fechamento do tubo, o mesmo foi lavado por alguns minutos com argônio a fim de eliminar todo o oxigênio presente. Em seguida, foram ajustados os fluxos dos gases reagentes (metano e hidrogênio) e a mistura gasosa foi circulada através do reator. As reações de decomposição-redução-carbonetação foram feitas na temperatura de 1000°C e no tempo de isoterma de 120 minutos. Foi utilizada uma vazão de fluxo de 1L/h de metano referente a 5% e 19L/h de hidrogênio, referente a 95% da mistura do fluxo gasoso (Medeiros, 2002). Ao final da reação de decomposição-redução-carbonetação, o fluxo de gases reagentes foi trocado por um fluxo de argônio (10 L/h) e este fluxo foi mantido até a temperatura ambiente, quando as amostras foram retiradas. A figura 3 mostra o esquema de funcionamento do forno utilizado nas sínteses.

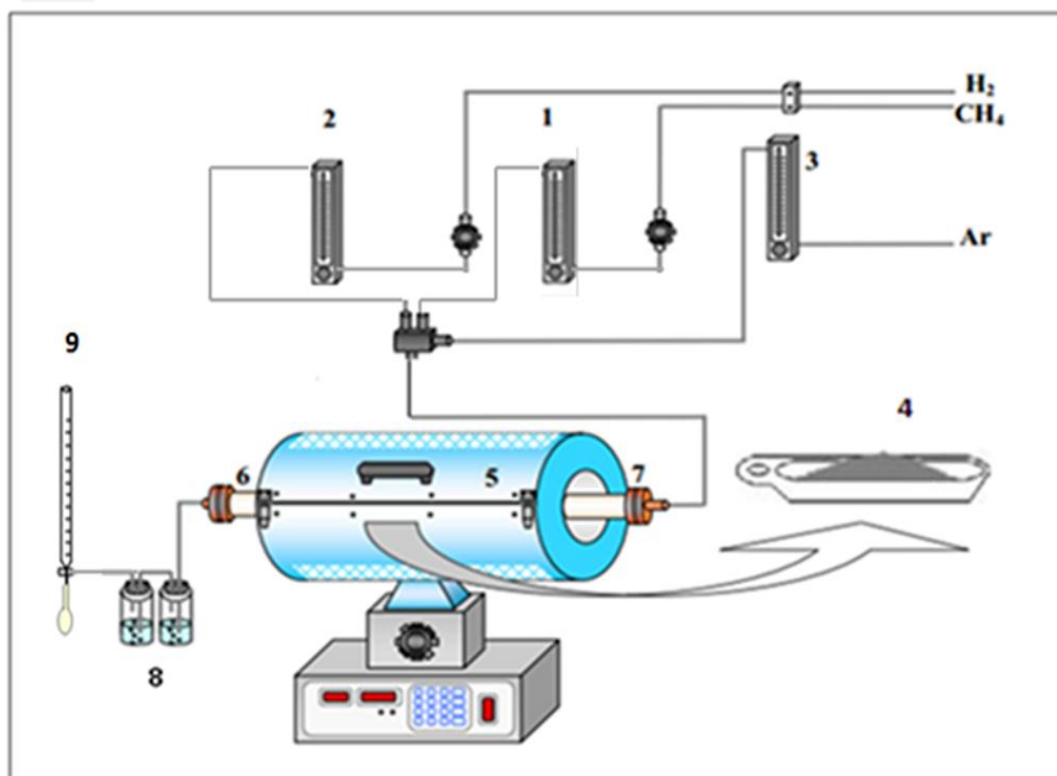


Figura 3 - Forno resistivo bipartido com reator de leito fixo utilizado. 1) Rotâmetro do gás Metano) Rotâmetro do gás hidrogênio; 3) Rotâmetro do gás argônio; 4) Navícula de alumina e amostra do precursor; 5) Forno resistivo bipartido; 6) Reator de leito fixo de alumina; 7) Flanges para a vedação; 8); Borbulhadores, Bolhometro. (Adaptado de GOMES, 2006).

3.4 Caracterização dos Materiais Obtidos

Os materiais obtidos foram caracterizados através de DRX, MEV, EDS, FRX, Espectroscopia IV, TG, DTA e BET.

3.4.1 – Análises térmicas (TG e DTA).

O comportamento térmico do pó precursor $(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi observado por meio das análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA). As análises de TG/DTG e DTA foram feitas em um equipamento SDT-Q600 de marca TA Instruments. Sob atmosfera N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; patamar: 120 minutos da temperatura ambiente à 1100°C com uma vazão do gás $50 \text{ mL}/\text{min}$ em um Cadinho de platina com 5 mg de amostra. Este estudo foi realizado para caracterizar o precursor $(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ o qual objetivou analisar o comportamento do precursor na etapa de reação referente a decomposição que ocorre com perda de massa.

3.4.2 - Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química das amostras do precursor e do óxido de tântalo impregnado com cobre é expressa em porcentagens de óxidos. Na realização dessa análise foi utilizado um equipamento do tipo EDX-720 da marca Shimadzu.

As análises de FRX foram realizada para confirmar a presença do cobre no composto de tântalo impregnado com cobre e também para identificar a presença de possíveis contaminantes no precursor $(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ após o processo de síntese.

3.4.3 -Análise por Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho a utilização desta técnica permitiu identificar as fases cristalinas presentes nos compostos sintetizados, e calcular a micro deformação da rede cristalina e o tamanho de cristalito através das medidas do alargamento de todos os picos apresentados nos padrões de difração de Raios-X. Para separar os efeitos de micro deformação e tamanho de dos cristalitos presentes no alargamento de um pico de difração, foi usada uma eficiente técnica conhecida como o gráfico Williamsom-Hall. O tamanho do cristalito também foi medido através da equação de Scherrer: $D = (0,9\lambda)/(\beta\cdot\cos\theta)$, onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação empregada, β é a largura das linhas de difração à meia altura e θ é o ângulo de Bragg

As análises foram realizadas em um difratômetro de Raios-X do tipo (DRX -7000) da SHIMADZU com radiação de Cu-K α , tensão de 40KV, com corrente de 30mA com faixa de varredura (2θ) de 10° a 80°. Para as análises dos TaC a faixa de varredura utilizada foi de (1 θ) a fim de facilitar a análise pelo método de Refinamento Reitveld.

3.4.4 - Refinamento Rietveld

O refinamento de Rietveld permite realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial. Uma das grandes vantagens deste método é a independência do uso de padrão interno na obtenção de uma análise quantitativa de fases.

É um método de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons. Os parâmetros estruturais e instrumentais são refinados, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado, ou seja, quando o ajuste for “o melhor possível”, diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam

a melhor solução para o refinamento e/ou os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real.

O método de Rietveld utiliza a técnica de mínimos quadrados para ajustar o perfil de um difratograma de raios X. Ele é baseado no refinamento simultâneo da estrutura cristalina, difração de efeitos ópticos, fatores instrumentais e parâmetros estruturais (posições atômicas, parâmetros de rede, etc). O ajuste é feito até que seja obtida a menor diferença entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado, que pode ser inferido a partir dos índices de concordância fornecidos pelo programa. Em geral, para inferir a cerca da qualidade do refinamento o programa é executado até o valor da qualidade do ajuste (S) que estar compreendido entre 1 e 1,5.

3.4.5 – Análise da Área Superficial Específica

Para gerar os valores correspondentes de área específica, neste trabalho os dados foram tratados de acordo com o modelo derivado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), o qual considera a formação de multicamadas, isto é, a variação da fração de cobertura da superfície em função da pressão numa determinada temperatura. As medidas foram realizadas num equipamento ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry System, no qual o experimento considerou 2 etapas: Tratamento da amostra para a retirada de umidade e impurezas (etapa 1), e Análise de Área Superficial pelo método BET (15 pontos) Tabela 3.

Tabela 3 - Etapa 1: Tratamento para análise de BET

Etapa	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
Tratamento 1	T _{ambiente}	90	10
Tratamento 2	90	350	10

E o volume de poros pelo método BJH (30 pontos), com adsorção de N₂ a aproximadamente -196°C (etapa 2) tabela 4.

Tabela 4 - Etapa 2: Análise de BET

Gás de adsorção	Temperatura de análise	Intervalo de equilíbrio	Massa da amostra
Nitrogênio	-195,8°C	10 segundos	0,2g - 0,3g

3.4.6- Análise Morfológica dos Pós

Neste trabalho a morfologia dos pós obtidos foi examinada em um microscópio de varredura (MEV) convencional da Shimadzu modelo SSX-550, o qual opera com elétrons secundários e retroespalhados. Para uma melhor resolução foi feito o recobrimento da amostra com ouro. Foi realizado, também, em algumas amostras a microanálise química por energia dispersiva (EDS) acoplado a um microscópio de varredura (MEV) de bancada, modelo TM-3000. A técnica de microanálise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia), foi utilizada para identificar os elementos presentes e a distribuição do cobre e do tântalo nas partículas de pó resultantes da síntese do óxido impregnado com cobre.

O objetivo desta análise consistiu no acompanhamento da morfologia dos pós. Para isto, as amostras obtidas foram colocadas em suporte (porta-amostras), aderidas por uma fita de carbono de dupla face.

3.4.7 Espectroscopia de Infravermelho – IV

A fim de se fazer medidas complementares de caracterização do precursor, um feixe de radiação infravermelha foi passado pela amostra, e a quantidade de energia transmitida foi registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), um gráfico foi construído, com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical. Esta técnica costuma ser usada para a identificação de misturas bem complexas, como é o caso do precursor misto sintetizado nesse trabalho, a fim de comprovar a formação deste complexo. A análise foi realizada no Instituto de Química da UFRN com o Espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR, modelo 16PC com pastilhas de KBr.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do precursor oxálico de tântalo

O precursor oxálico de tântalo foi caracterizado por análise termogravimétrica (TG), termodiferenciais (DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), difratograma de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do Precursor

A Figura 4 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do precursor oxálico de Ta. O espectro apresenta uma banda de absorção larga e de intensidade média na região de 3400cm^{-1} a 2950cm^{-1} em aproximadamente 3150cm^{-1} a qual pode ser atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{OH})$ da água de hidratação (ALMEIDA et al., 1990). A banda apresentada na região de 1800cm^{-1} a 1550cm^{-1} em aproximadamente 1790cm^{-1} refere-se aos grupos oxalatos coordenados ao tântalo. Os modos de estiramento simétrico e assimétrico observados em $1790 - 2925\text{cm}^{-1}$ correspondem aos modos vibracionais do grupo oxalato. Nas regiões de 1235cm^{-1} e 1360 as bandas referem-se aos grupos iônicos C-O e C=O fato que acentua as coordenações dos grupos oxalato ao tântalo. Duas bandas intensas em 690 e 890cm^{-1} são também observadas nos espectros e podem ser atribuídos a coordenação entre os íons metálicos, neste caso Ta, com os sítios do íon oxalato (Ta-O e Ta=O) (WADA et al., 2004). Entretanto a espectroscopia de infra-vermelho revelou as bandas de vibrações dos grupos O-H, C=O, C-O, O-C=O e Ta-O.

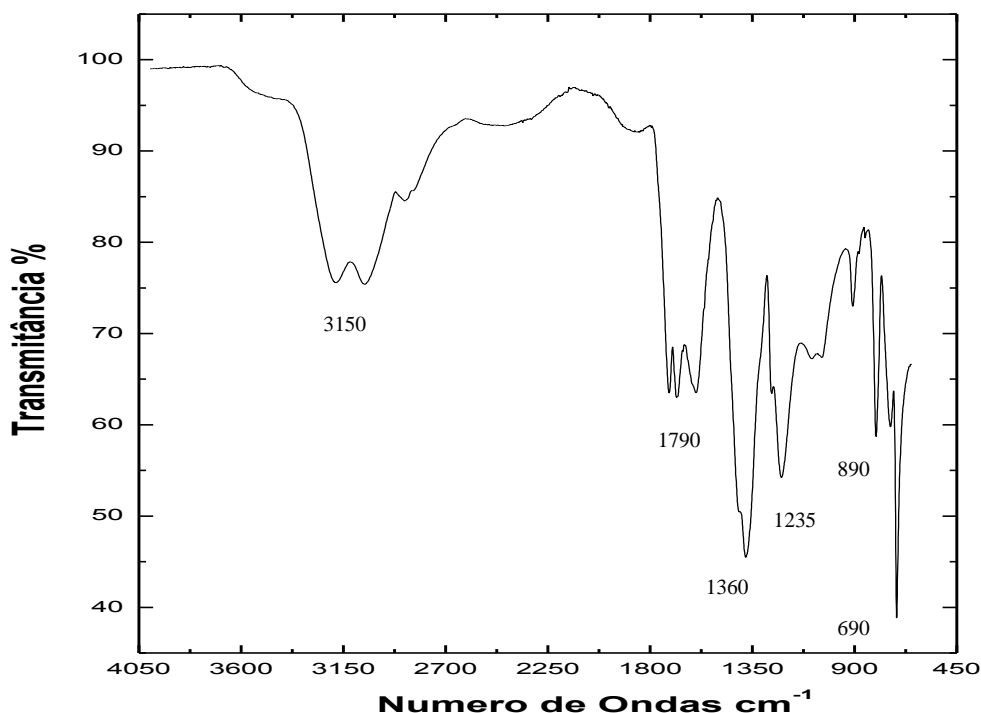


Figura 4 - Espectro de infravermelho do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado.

4.1.2 Análise (TG) e (DTA) do Precursor

Através dos resultados TG/DTG apresentados, na figura 5 e na tabela 5, para o precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado podem-se observar que ocorreu a perda de massa em três etapas principais. A primeira perda de massa ocorre na faixa de 25°C a 110°C que é correspondente ao processo de desidratação (2,065 % em massa que equivale a 0,1097mg). De 110°C até 800°C ocorrem mais duas perdas principais equivalentes a 61,39 % em massa, correspondente a 3,26 mg de massa. A segunda perda de massa que ocorre entre 110°C e 400°C é correspondente à decomposição oxalato com a liberação de CO, CO₂ e NH₃. O terceiro evento de perda de massa ocorre no intervalo de 650°C a 800°C com uma pequena perda de massa de 1,7 % correspondente a 0,09 mg a qual pode se atribuída à evolução do CO₂ e à cristalização do material decomposto, porém esta evolução não é resultado da decomposição do complexo de tântalo segundo Marta, Zaharescu e Macarovic (1983). Desta forma, este evento pode ser atribuído a dessorção deste gás produzido em baixa temperatura e adsorvido na superfície do material. A partir de 800°C não se observa nenhuma perda de

massa significativa. Portanto, o estudo da decomposição térmica por meio da TG/DTG apresenta uma perda de massa total de 65,66 % com um total de 3,488 mg.

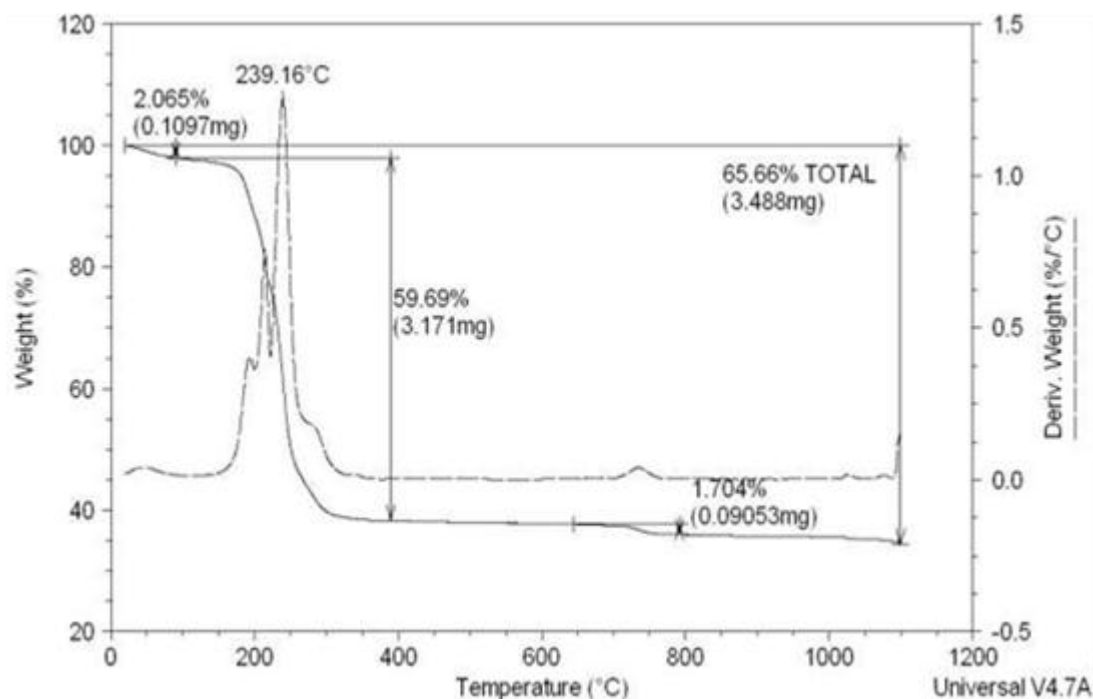


Figura 5- TG/DTG do precursor tris(oxalato)oxitanalato de amônio hidratado.

Tabela 5 - Resultados da TG do $(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Material	Etapas	T _i (°C)	T _f (°C)	Δ Massa (%)
$(\text{NH}_4)_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1	25	110	2,065
	2	110	400	59,69
	3	625	800	1,704

A Figura 6 mostra a curva DTA do precursor tris(oxalato)oxitanalato de amônio hidratado, na qual pode-se observar que há dois eventos endotérmicos, o primeiro evento endotérmico ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 110°C e o segundo evento ocorre nas temperaturas de 193,13 °C, 215,56 °C e 244,08, esses eventos estão acompanhados por uma diferença de temperatura de 0,6203°C.min/mg. O terceiro evento corresponde a um pico exotérmico observado no intervalo entre 722,63°C e 738,79 °C o qual corresponde a uma pequena diferença de temperatura de 0,003442°C.min/mg.

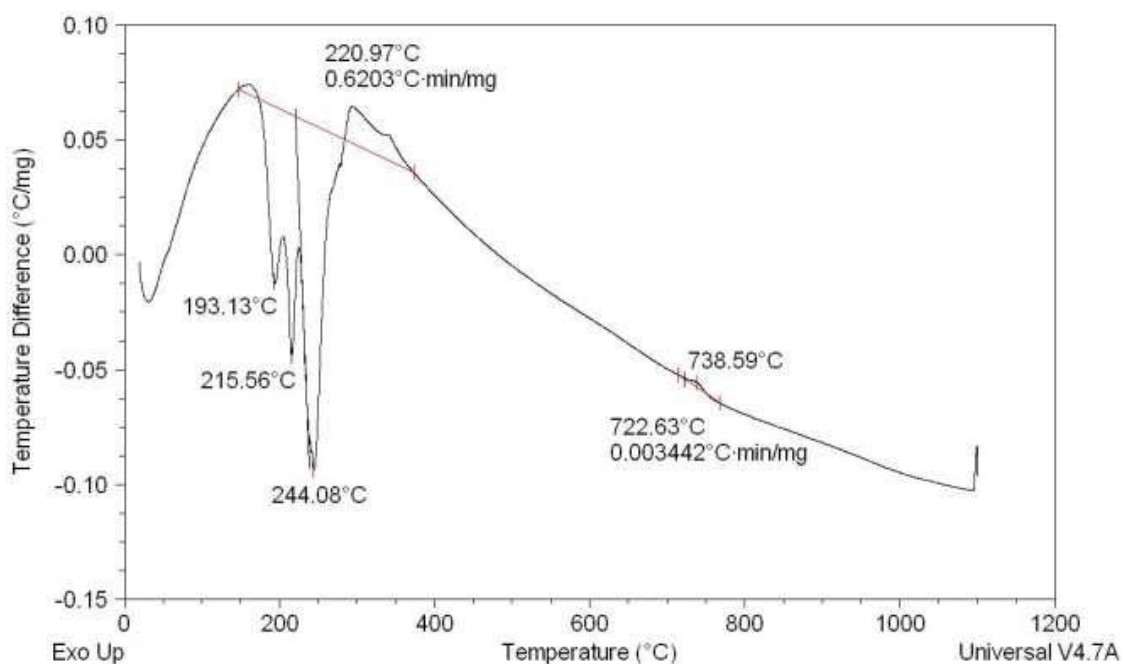


Figura 6 - DTA do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado.

A Figura 7 mostra as curvas TG/DTA do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado, nas quais cada evento de perda de massa na curva TG corresponde a um pico na curva DTA. A análise TG/DTA mostra que a decomposição térmica do precursor, com aquecimento de 10 °C/min até 1100°C sobre fluxo de nitrogênio respectivamente, estão associadas a fenômenos endotérmicos e exotérmicos, nos quais o complexo é decomposto em água, amônia, monóxido de carbono e dióxido de carbono, formando o óxido de tântalo. A primeira perda de massa na curva TG que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 110°C, correspondente a desidratação do complexo, está associada ao primeiro pico endotérmico na curva DTA, e a segunda perda de massa correspondente a decomposição do complexo com a liberação de CO, CO₂ e NH₃, equivale ao segundo evento endotérmico na curva DTA nas temperaturas de 193,13 °C, 215,56 °C e 244,08, esse evento esta acompanhado por uma perda de massa relativa de 59,69 % na curva TG. A terceira perda de massa na curva TG correspondente a decomposição do oxalato com cristalização do complexo e formação do óxido corresponde a um pico exotérmico na curva DTA.

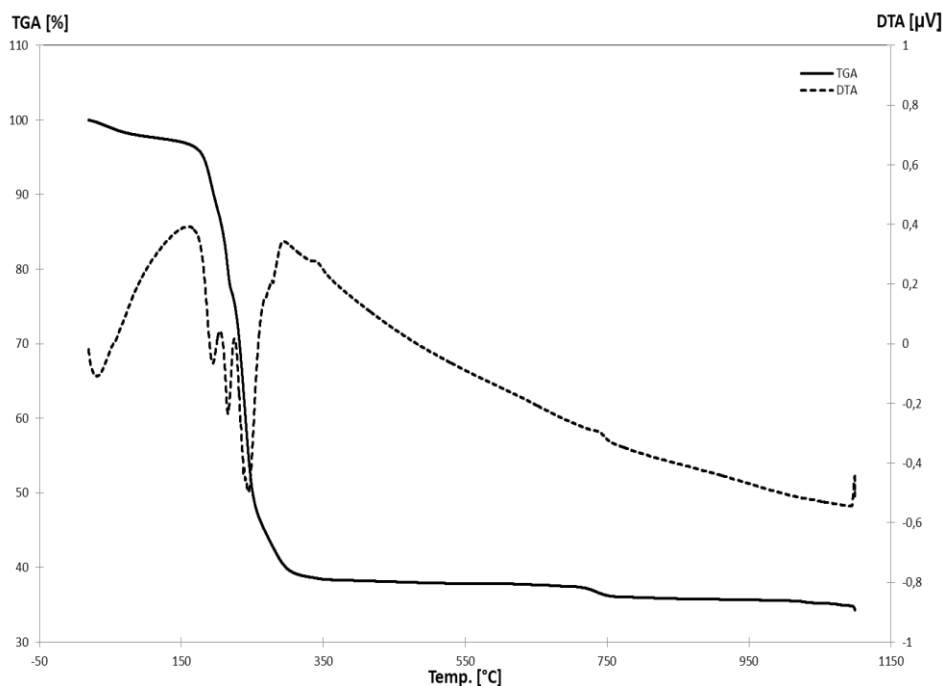


Figura 7 – TG/DTA do precursor tris(oxalato)oxitanalato de amônio hidratado

4.1.3 Análise por difração de Raios-X do precursor

A Figura 8 e 9 ilustram os difratogramas de Raios-X do óxido de tântalo comercial e do complexo oxálico de tântalo que foi usado como material de partida, respectivamente. O método de difração de Raios-X para o complexo oxálico de tântalo analisado mostra a presença de vários planos na amostra, o que torna possível concluir que o material apresenta-se cristalizado, porém com uma leve aparência amorfa. Comparando o difratograma de Raios-X do pó de partida Ta_2O_5 com o complexo oxálico $(NH_4)_3[TaO(C_2O_4)_3].H_2O$ pode-se perceber que há um aumento significativo na quantidade de ruídos para o $(NH_4)_3[TaO(C_2O_4)_3].H_2O$, fato que confirma a característica amorfa do material. Pode-se observar também que a intensidade dos picos do complexo é bem menor em relação à do óxido comercial. Desta forma, o método de precursor oxálico utilizado é satisfatório, pois há uma diminuição das partículas melhorando assim a reatividade do precursor em processos posteriores de síntese.

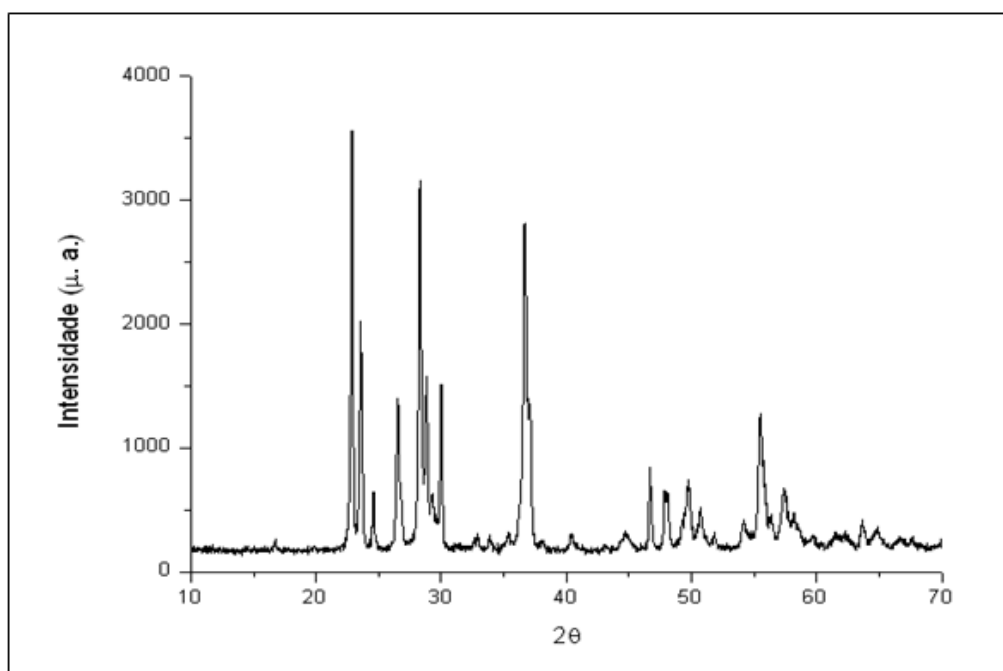


Figura 8- Difratoograma de Raios-X do óxido de tântalo comercial.

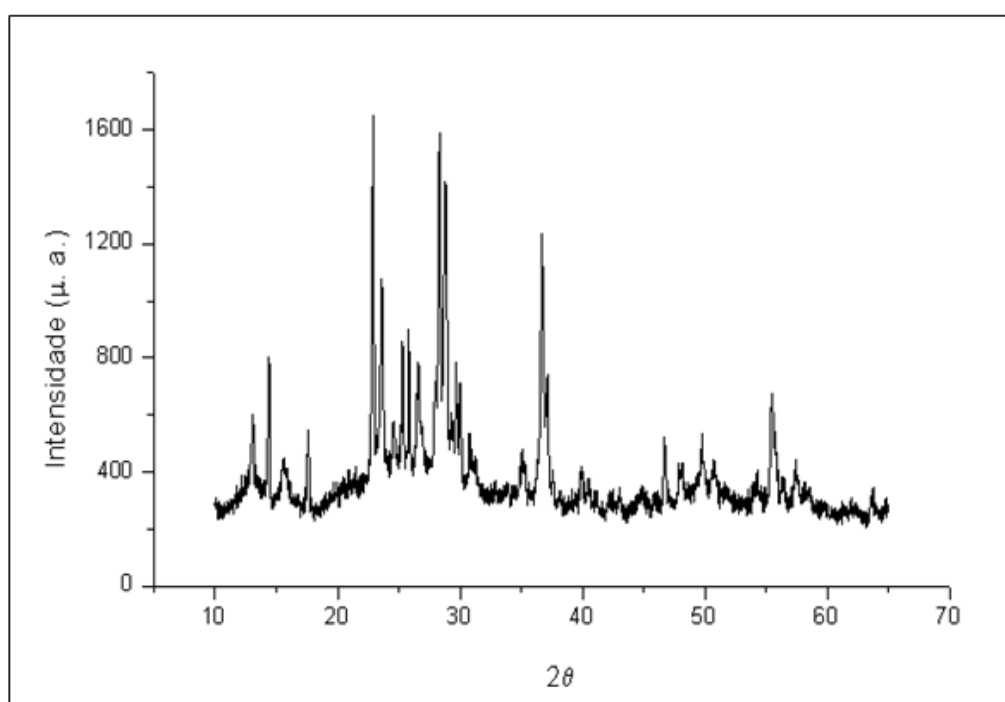


Figura 9- Difratoograma de Raios-X do complexo oxálico de tântalo.

4.1.4 Análise por Microscopia de Varredura (MEV) do Precursor

Os aspectos físicos do precursor de tântalo foram observados através da Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o aumento de imagens de 1500x, 5000x e 15000x, mostrados nas Figuras 10 (a) e (b), 11 (a) e (b). Estes aspectos dependem da forma com que o produto sólido, proveniente da solução complexante, é cristalizado, sendo possível a obtenção do complexo com formas das partículas, porosidade e tamanho dos aglomerados variados (MEDEIROS, 2002). Através das imagens do MEV mostradas nas figuras 10 (a) e (b), pode-se observar, que o pó do precursor obtido neste trabalho apresenta partículas grandes formadas de aglomerados, constituídos de pequenos cristalitos.

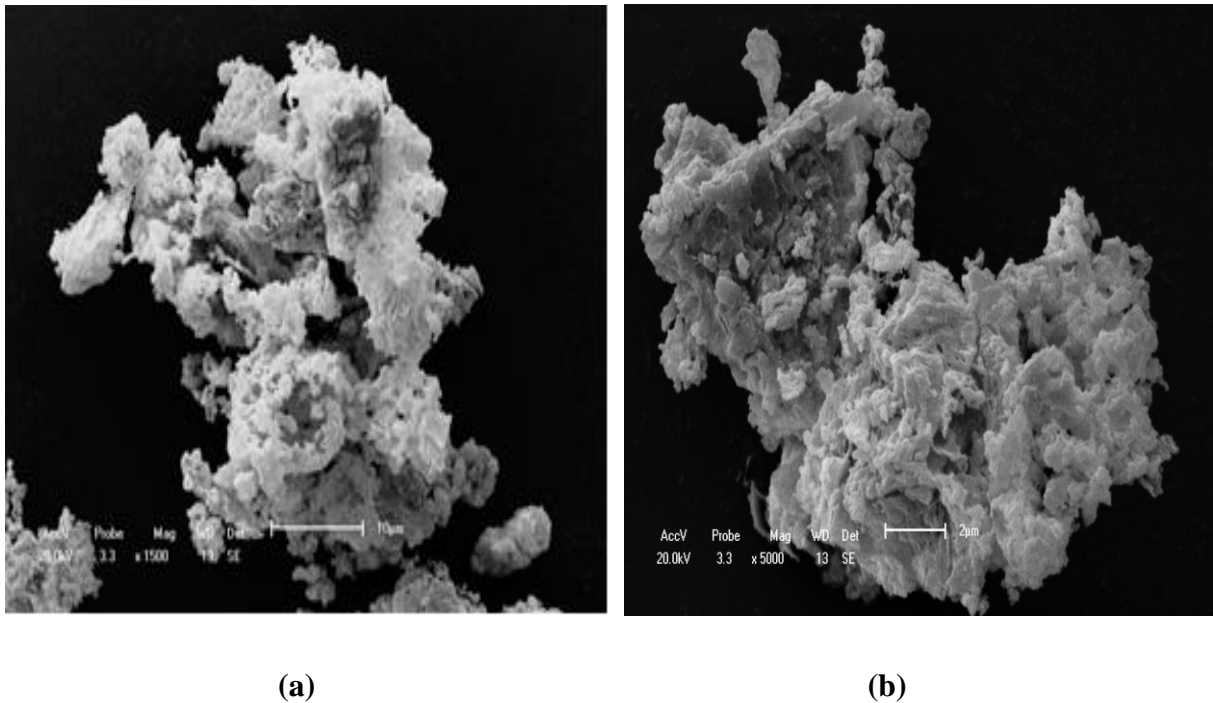
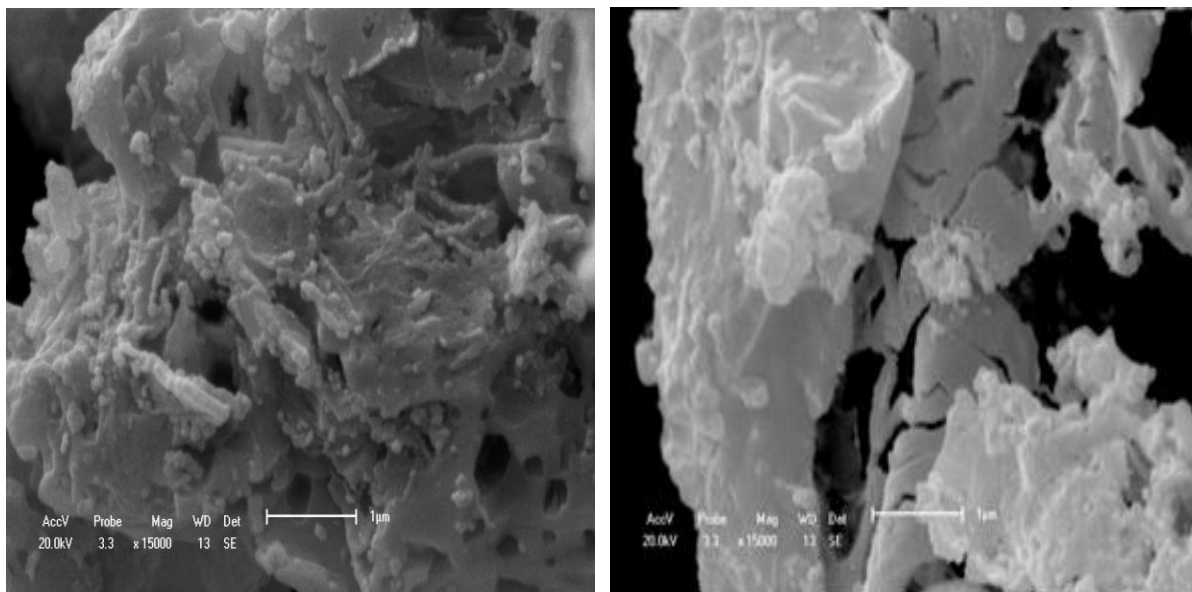


Figura 10 (a) e (b) - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do precursor oxálico de tântalo (1500x e 5000x).

Nas Figuras 11 (a) e (b) pode-se observar que algumas partículas que se encontram aglomeradas apresentam formas variadas, algumas em forma esféricas e outras em forma de placas finas com algumas trincas, como se pode observar na figura 11(b), também é perceptível a presença de poros bem definidos na Figura 11(a). Esta porosidade é responsável pelo aumento da área de contato entre o sólido e o gás promovendo a reação de carbonetação com mais rapidez e em uma temperatura bem inferior as utilizadas no método clássico, quando este é utilizado com o precursor para a produção de carvão.



(a)

(b)

Figura 11 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do precursor oxálico de tântalo (15000x).

4.2 Caracterização do Óxido de Tântalo Impregnado com Cobre

O óxido de tântalo com cobre foi sintetizado com uma porcentagem de Cu de 3,5% em mol. O óxido produzido foi caracterizado por DRX, MEV, EDS e FRX.

Após a calcinação o pó obtido foi retirado do forno, pesado e calculado o rendimento da reação. O pó apresenta cor verde esmeralda, com aspecto uniforme e partículas bem finas. Foi colocado 5g de precursor, o rendimento foi calculado por meio da seguinte equação:

$$\% \text{Rendimento} = \text{massa final (pó obtido)} / \text{massa inicial (precursor)} \times 100.$$

O rendimento das reações ficou em torno de 35 %, que foi o esperado, levando em conta a análise de TG, a qual foi realizada com uma amostra inicial de 5mg de precursor, chegando a uma massa final de 1,512 mg, o que corresponde a 30,24 % de rendimento.

4.2.1 – Análise por Difração de Raios-X – DRX

Através da análise de difração de Raios-X do pó de $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ referente à Figura 12, pode-se observar que houve a formação de duas fases distintas: $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ (ICCD: 37-0205) e Ta_2O_5 (ICCD:25-0922), porém, a fase formada de $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ corresponde aos picos mais intensos do difratograma e o Ta_2O_5 aos de menor intensidade. Também através desta análise, percebeu-se ainda a presença de picos bem característicos e a ausência de grandes ruídos que

indicam que houve uma boa cristalização das amostras e a formação da fase desejada. Acredita-se que, com um excesso de nitrato de cobre possa se chegar à formação da fase desejada pura. Com base no difratograma de Raios-X foi calculado o tamanho médio de cristalitos através da equação de Scherrer o qual corresponde a 29,23 nm.

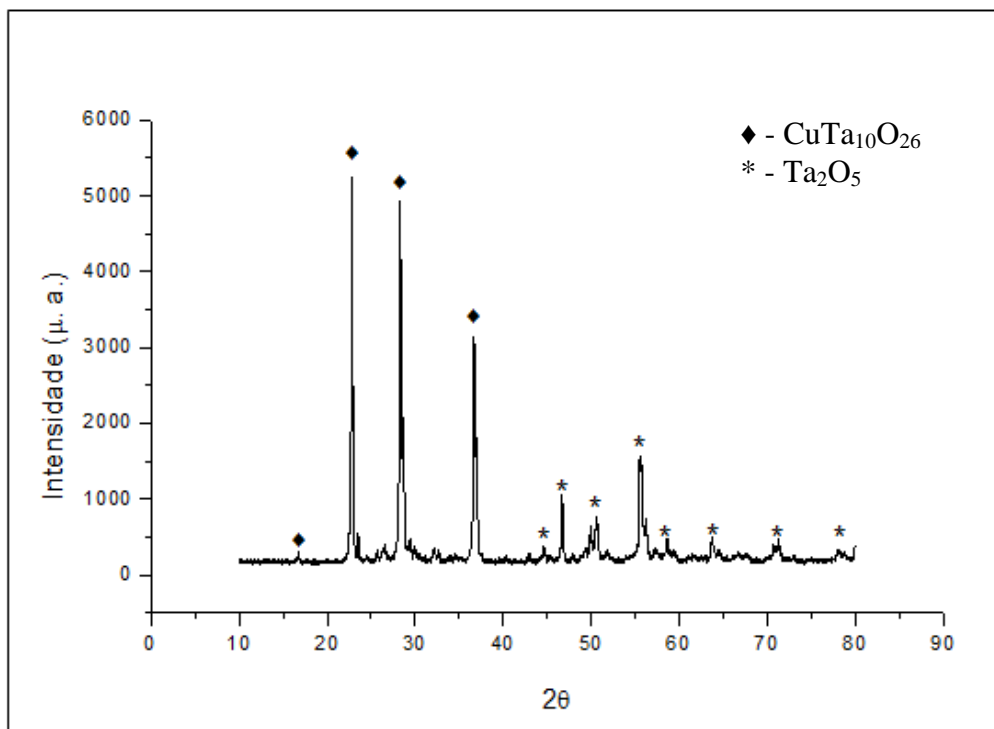


Figura 12- Difratograma de Raios-X do óxido de tântalo com cobre.

4.2.2 – Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A Tabela 6 demonstra valores em percentagem em forma de óxidos presentes no complexo de tântalo com cobre, com uma quantidade expressiva de óxido de tântalo e de cobre. Há também uma pequena e inexpressiva quantidade de outros óxidos, espera-se que esses óxidos sejam referentes a impurezas ou erros experimentais durante análise. As análises de fluorescência de Raios-X aliada à difração de Raios-X fornecem como resultados as fases presentes na amostra e a relação dos elementos constituintes da mesma com a sua proporção na forma de óxidos. Através da combinação da análise química, qualitativa e quantitativa, têm-se informações suficientes para determinar a composição das fases presentes nas amostras, o que foi observado durante a realização dessa análise. A presença do CuO comprova a impregnação do cobre no óxido de tântalo, fato que leva a confirmação de que o Cu encontra-se na estrutura do complexo na percentagem indicada na Tabela 6.

Tabela 6 - Percentual dos elementos constituintes no no $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ por FRX.

Analito	Resultado(%)	Std.dev.	Proc.-calc.	Linha	Int.(cps/ua)
Ta ₂ O ₅	94,897	(0.145)	Quan-FP	TaLa	393.9943
CuO	3,593	(0.037)	Quan-FP	CuKa	56.1093
PbO	0,538	(0.015)	Quan-FP	PbLb1	1.8537
SO ₃	0,466	(0.040)	Quan-FP	S Ka	0.0338
As ₂ O ₃	0,408	(0.009)	Quan-FP	AsKa	3.7074
Cr ₂ O ₃	0,098	(0.007)	Quan-FP	CrKa	0.4620

4.2.3 Análise por MEV e EDS

Os resultados do EDS na Tabela 7 e na Figura 13 revelam também que o cobre encontra-se presente na estrutura do composto $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$. Os aspectos físicos do composto de tântalo com cobre foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumentos de 1500x, 5000x, 10000x, 15000 e 27000x.

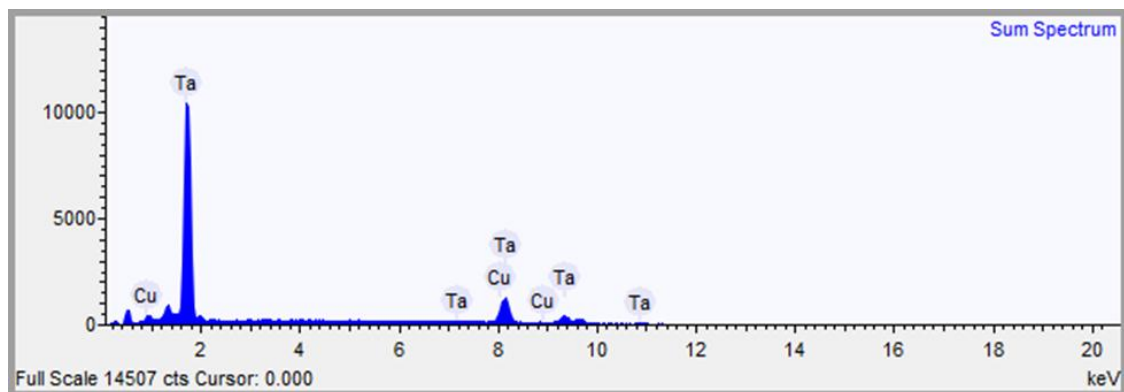
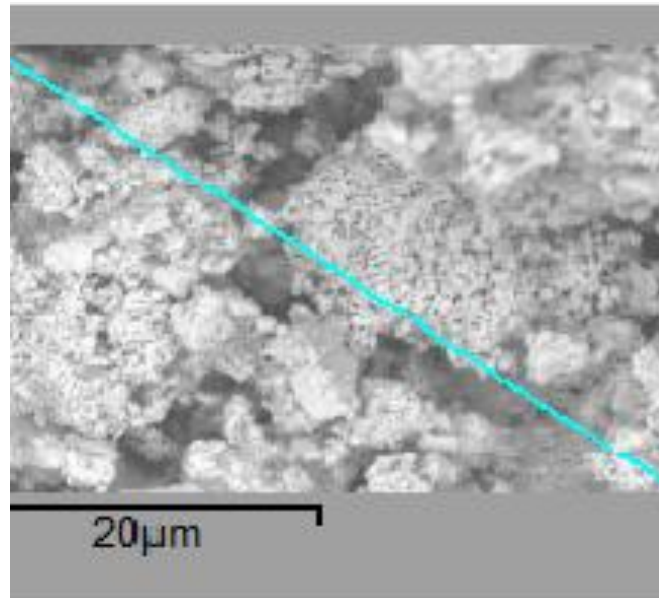


Figura 13 - Espectro de EDS do óxido de tântalo com cobre.

Tabela 7- Percentual dos elementos constituintes no composto de tântalo com cobre por EDS.

Elemento	Massa %	Massa % σ	Atômico %
Cobre	3.182	0.220	8.558
Tântalo	96.818	0.220	91.442

Através das imagens que revelam a morfologia do pó de $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ obtida por MEV apresentada nas Figuras 14 (a) e (b) pode-se observar que o pó de $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ é composto inicialmente de aglomerados, sendo que, estes por sua vez é composto por agregados de partículas finas de diferentes tamanhos. A aglomeração refere-se á adesão de partículas que

ocorrem devido às força de atração de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas. (FAN, 1991). O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais podem ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, fazendo com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução da área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio (TONIOLO, 2004).

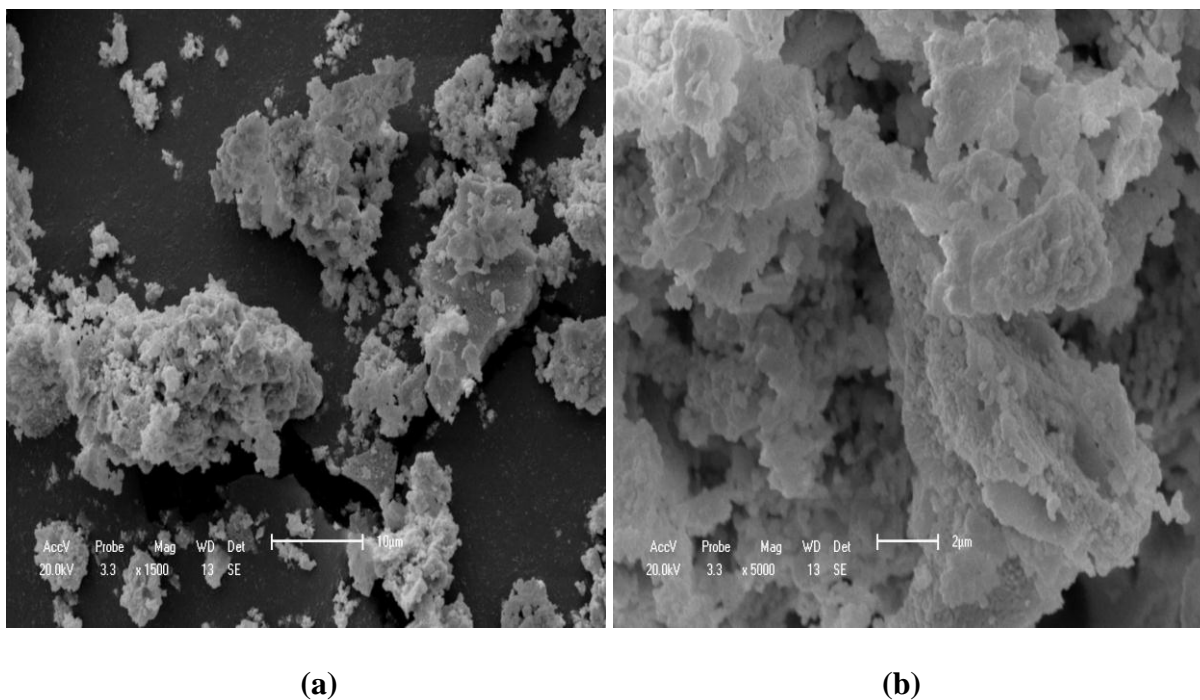
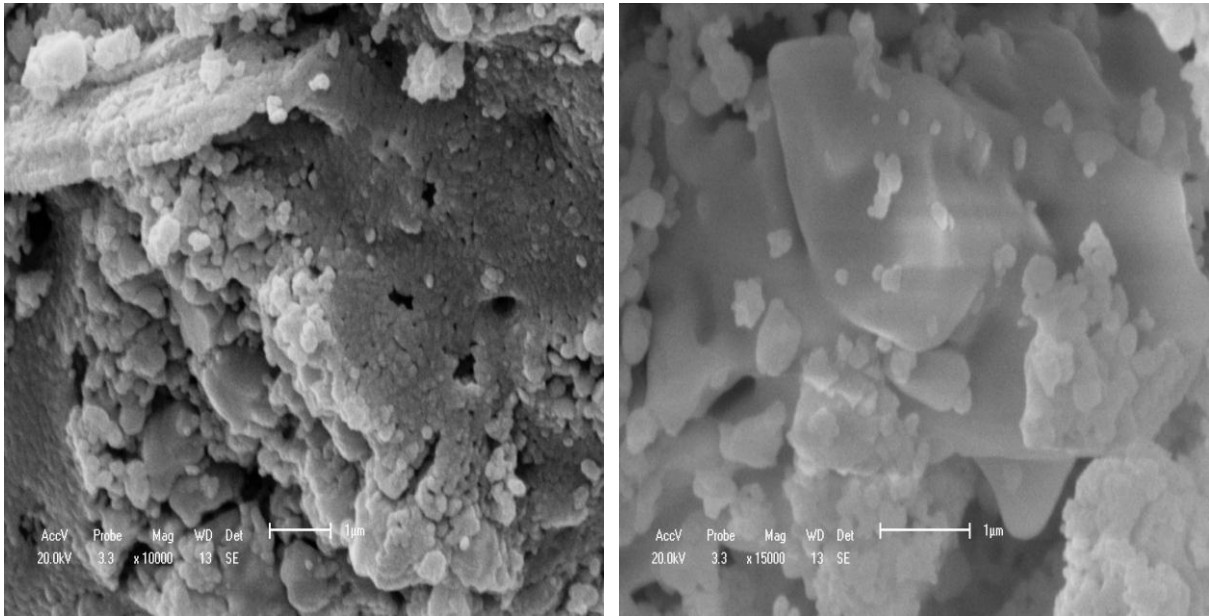


Figura 14 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (1500x e 5000x).

Nas imagens apresentadas nas Figuras 15 (a) e (b), é possível perceber que os óxidos formados apresentaram poros. No entanto, com formato irregular, distribuídos aleatoriamente, pois esta é umas das características deste composto.

Nas Figuras 15 (a) e (b), é perceptível a formação de aglomerados com tamanho variados aglomerados, os quais apresentam-se com morfologia irregular na forma de placas grosseiras da fase majoritária identificada através de difração de raios X como $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ as quais são constituídas de pequenas partículas em escala nanométrica. Sobre a superfície dos aglomerados da fase $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$, é possível observar pequenos aglomerados e pequenas partículas de fases secundárias, também identificadas pela difração de Raios X (como Ta_2O_5). Na Figura 15b observa-se a superfície de um grande aglomerado formado pela fase majoritária (com coloração mais escura) e sobre a mesma, pequenos aglomerados de fase secundária (com coloração mais clara).

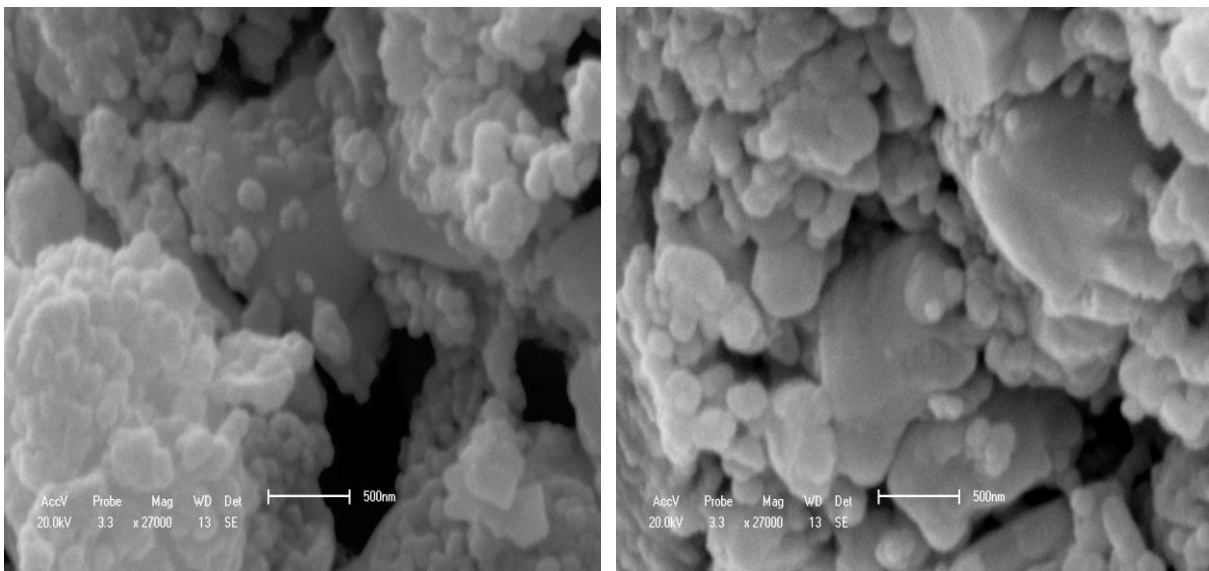


(a)

(b)

Figura 15 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (10000x e 15000x).

Através das Figuras 16 (a) e (b), podem-se observar uma desordem dos grãos e partículas com tamanhos variados, alguns maiores que 500nm e outras bem menores com morfologia arredondada.



(a)

(b)

Figura 16 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (27000x).

4.3 Caracterização do Carbeto de Tântalo

Após a reação de carbonetação, o pó obtido foi retirado do forno, pesado e calculado o rendimento da reação. O pó apresentou aparência preto-cinza metálico com brilho e partículas pequenas bem aglomeradas. O rendimento foi calculado por meio da seguinte equação:

$$\% \text{ Rendimento} = \text{massa final (pó obtido)} / \text{massa inicial (precursor)} \times 100$$

O rendimento das reações ficaram em torno de 32 %, fato confirmado pela análise de TG, a qual foi realizada com uma amostra inicial de 5mg de precursor e chegando a uma massa final de 1,512 mg, o que corresponde a 30,24 % de rendimento.

4.3.1 DRX e Método Rietveld do Carbeto

Os resultados obtidos por DRX após o processo de carbonetação indicaram a formação do carbeto de tântalo, apresentando intensidades nos ângulos de difração, mostrando que os TaC produzidos experimentalmente são puros, como pode ser visto na Tabela 8. O refinamento Rietveld, indicou a presença do carbeto de tântalo de estrutura cúbica de face centrada (CFC), e permitiu determinar os parâmetros cristalográficos das amostras e o desvio em relação aos dados da literatura e o tamanho médio das partículas.

Na Figura 17, são apresentados os padrões experimentais de difração de Raios-X dos carbetos, identificando-se bem os picos característicos de TaC. Isso mostra que o processo de síntese via gás-sólido adotado nesse trabalho é eficaz. Como pode ser visto, a síntese de TaC apresenta picos característicos e estrutura CFC. Além disso, observa-se picos bem largos. Fato que caracteriza a formação do carbeto de tântalo nanoestruturado.

Tabela 8 - Ângulos de difração e intensidades do TaC obtido

Ângulo de difração (2 Θ)	Intensidade (%)
34,85	100
40,48	61,82
58,62	36,31
70,07	30,74
73,63	11,85

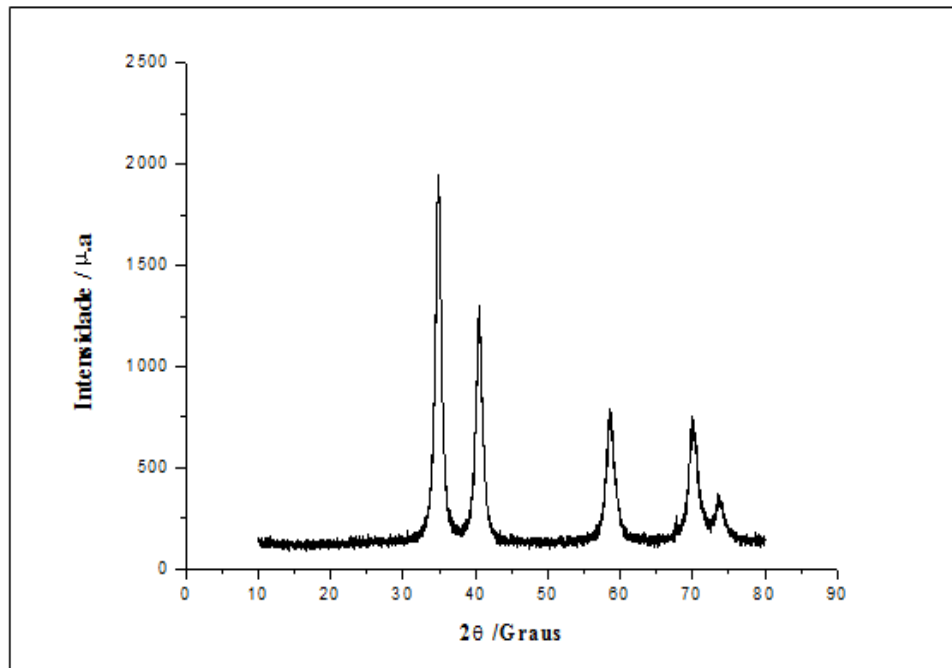


Figura 17- Difratoograma de Raios-X do TaC sintetizado

Na Figura 18 é apresentado os padrões de difração de Raios-X do carbeto de tântalo refinado pelo método Rietveld. O refinamento para as amostras revelaram a formação do cristal na forma cubica e com os seguintes parâmetros cristalográficos: a (Å) = 4,4495564 b (Å) = 4,4495564, c (Å) = 4,4495564, Alpha (°) = 90,0000, Beta (°) = 90,0000, Gama (°) = 90,0000, Volume da célula = 4,4495564, obteve um desvio igual a $S = 1,1584$ e tamanho médio de cristalito igual 12,9 nm. Na Tabela 9 são apresentados alguns dos principais dados referentes ao refinamentos realizado para o carbeto de tântalo.

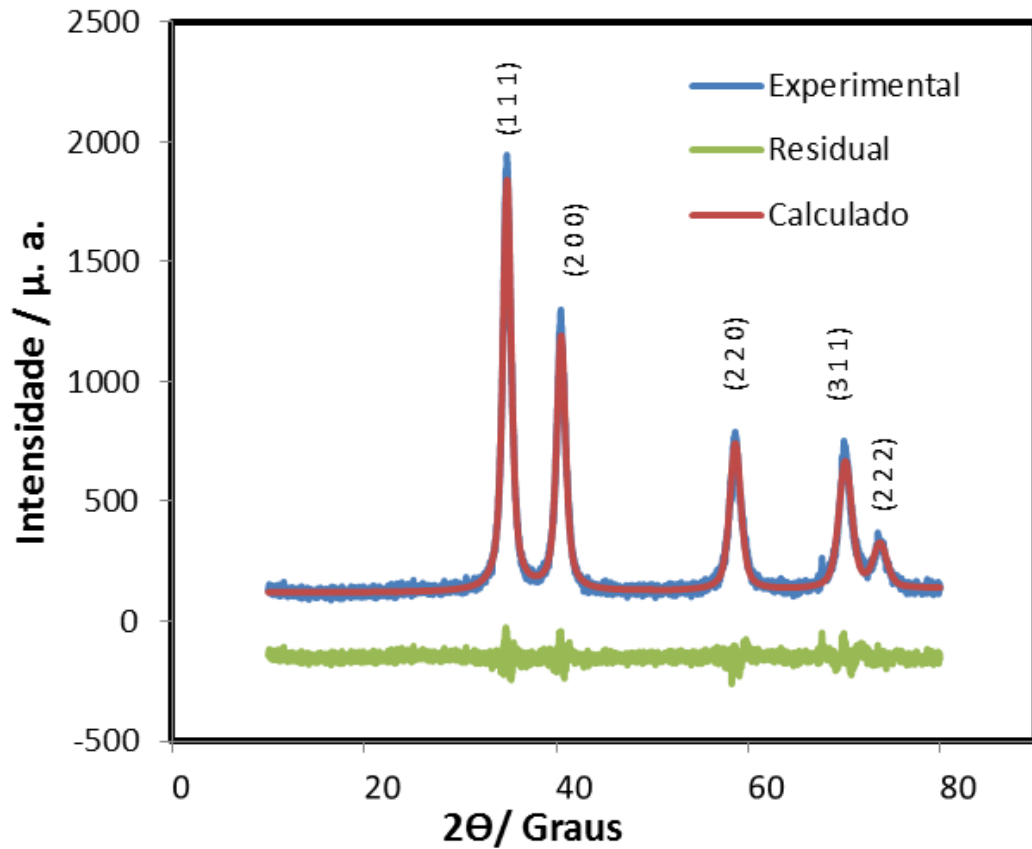


Figura 18 - Espectro de Difração de Raios-X refinado pelo Método Rietveld

Tabela 9 – Dados do refinamento do carbeto de tântalo pelo Software Maud

Densidade (g/cm ³)	Volume de Célula (Å)	Tamanho de cristalito (nm)	Estrutura	Fase
14,5	4,4496	12,9	CFC	44497-ICSD

Foram realizadas medidas do tamanho de cristalito e microdeformação do pó de TaC. Os resultados obtidos dessas medidas são apresentados nas Tabelas 10 e 11. Como pode ser visto, o TaC sintetizado apresenta um tamanho de cristalito na ordem de nanômetros. Além disso, os valores de microdeformação são desprezíveis.

Tabela 10: Resultados do Tamanho médio de Cristalito obtido pelo Método de Scherrer.

Material		TaC				
Posição (2θ)	34,856	40,478	58,617	70,078	73,697	Tm (nm)
TC(nm)	9,192934661	8,813669579	7,911484591	7,536157011	7,440182122	8,179

Obs: Tm = Tamanho médio de Cristalito, TC = tamanho de cristalito.

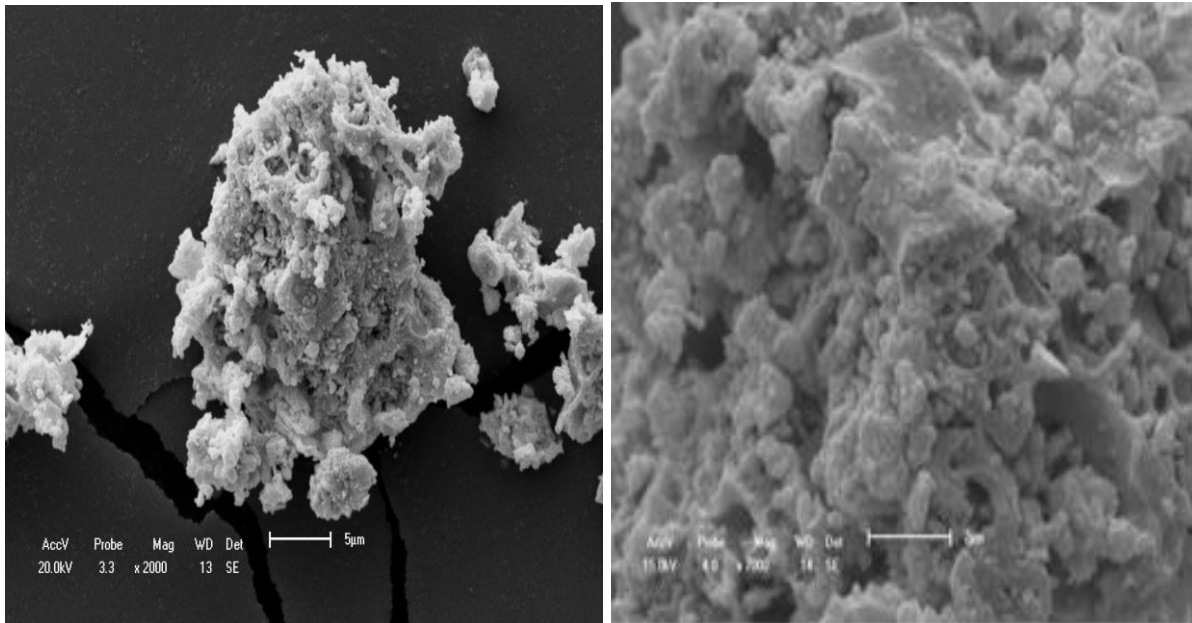
Tabela 11 - Resultados do Tamanho médio de Cristalito e Microdeformação obtido pelo Método de Williamson-Hall

Material	Tm (nm)	Md (%)
TaC	12,05	0,003250

Obs: Tm = Tamanho médio de Cristalito; Md= Microdeformação.

4.3.2 MEV do Carbetto de Tântalo

Através das micrografias do carbetto de tântalo experimental obtidas pelo MEV, Figura 19 (a) e (b), pode-se observar que, o produto resultante da carbonetação do precursor a partir de reação gás-sólido apresenta uma morfologia na sua maioria uniforme com partículas grandes formada de pequenas e finas partículas, algumas interligadas e outras não. Partículas finas, normalmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficial e frequentemente, na tentativa de minimizar a superfície total ou a energia de interface do sistema, aglomeram-se formando partículas secundárias (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

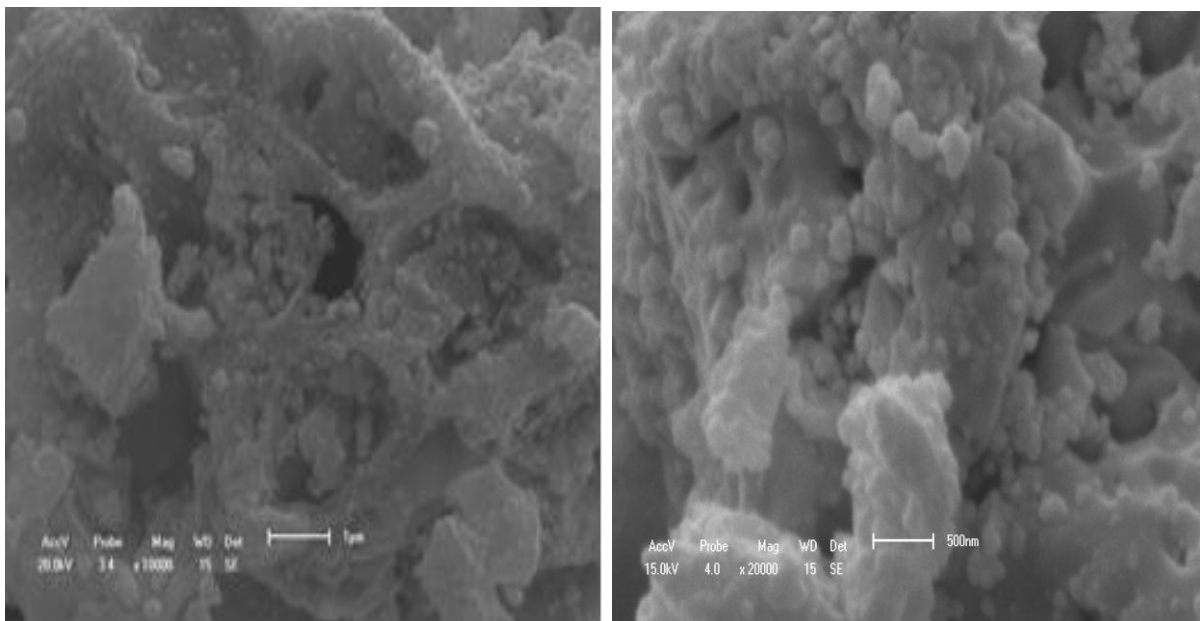


(a)

(b)

Figura 19 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbeto de tântalo (2000x e 7000x).

Nas Figuras 20 (a) e (b), observa-se que as partículas são grandes e porosas formadas de aglomerados de pequenas partículas. Esta análise concorda com o resultado obtido pelo refinamento de estrutura que apresenta o TaC com tamanho médio de cristalito de 12,9 nanômetros conforme, resultados apresentados na Tabela 10.



(a)

(b)

Figura 20 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbeto de tântalo (10000x e 20000x).

A partir da Figura 21 (a) e (b) pode-se observar que a morfologia das partículas na sua maioria apresenta grãos desordenados, fato característico dos materiais nanométricos. Pode-se também perceber uma morfologia com aspecto de pequenas placas aglomeradas e também dispersas.

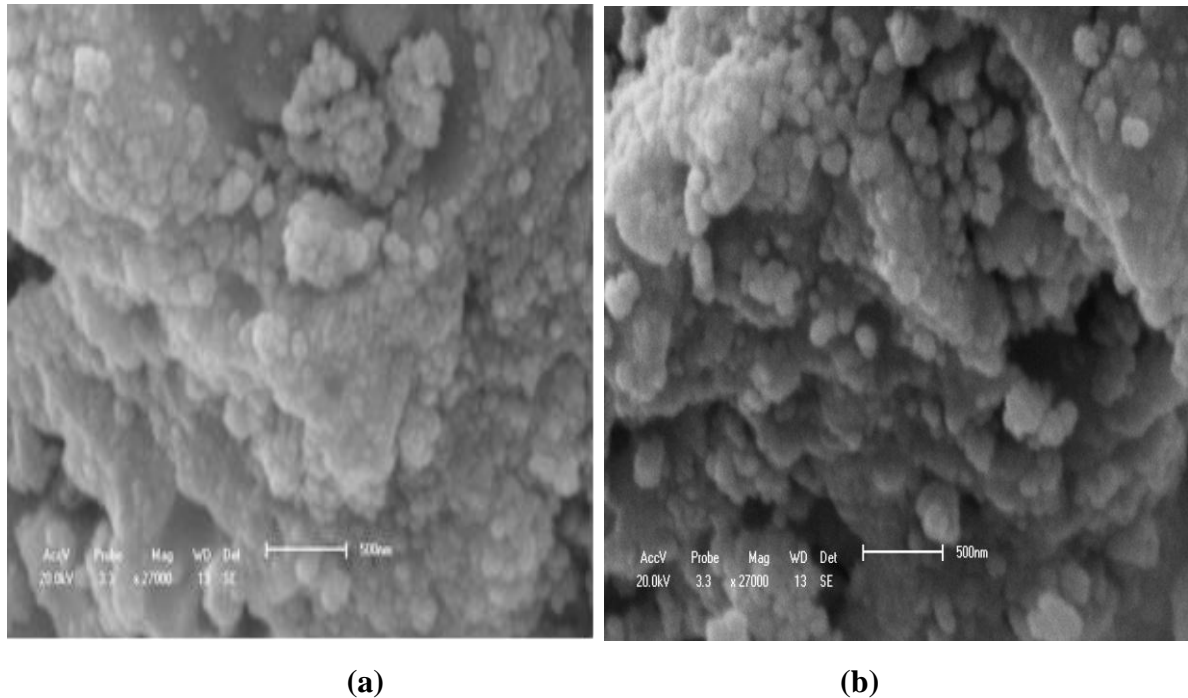


Figura 21 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do caboto de tântalo (27000x).

4.3.3 Área Superficial Específica

Através da isoterma de adsorção de N_2 , foi determinada a área superficial específica do TaC de $19 \text{ m}^2/\text{g}$ (método BET) e o volume de poros (método BJH) de $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$. A Figura 22 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção do TaC. Pode-se observar que o TaC apresenta histerese do tipo H3, característico de materiais porosos que consistem de aglomerados de partículas em formas de placas, que dão lugar a poros em formas de fendas, com distribuição de tamanho de poros não uniforme, fato este observado nas imagens do MEV.

Desta forma, o TaC apresenta uma boa área superficial específica quando comparado com o TaC (H.C. Starck) que apresenta área superficial específica de $3,09 \text{ m}^2/\text{g}$, segundo Tonello, 2010.

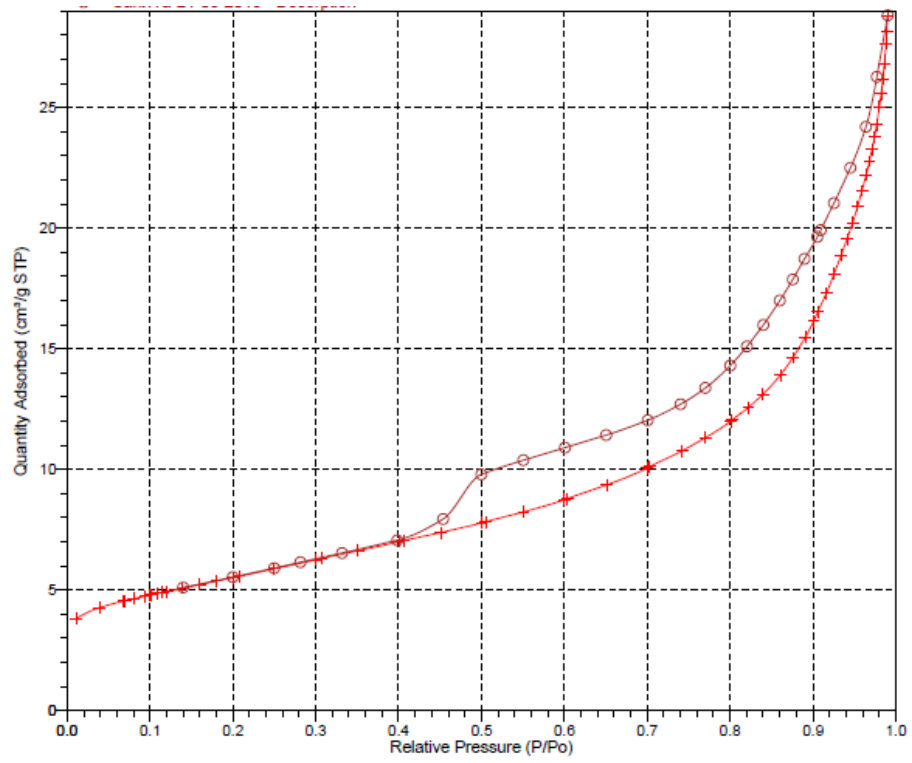


Figura 22 – Isotherma de adsorção-dessorção do carbeto de tântalo.

CAPÍTULO 05 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.0 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

- O uso do precursor oxálico desenvolvido neste trabalho apresenta maior reatividade comparado ao óxido de tântalo comercial para a síntese de TaC. Sendo assim este precursor pode ser usado na síntese de TaC em temperaturas e tempos de reação bem inferiores aos usados em síntese convencionais.
- O estudo Termogravimétrico do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado mostra que sua decomposição produz os compostos NH_4^+ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e vapor de água. Os íons de amônia se volatilizam na forma de NH_3 e água e o íon oxalato se decompõe em CO e CO_2 . Com o espectro de difração de raio-X pôde-se confirmar a característica amorfa do precursor.
- O aspecto físico do precursor de tântalo observado através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que o pó do precursor apresenta partículas grandes bastante aglomeradas, com aspecto morfológico de pequenas placas. Desta forma o método de síntese do precursor oxálico de tântalo mostra-se adequado, aumentando a reatividade durante a reação de carbonetação para a produção do TaC e para a síntese do óxido misto de tântalo e cobre.
- A viabilidade do método sólido-sólido utilizado para a produção do CuTa_2O_6 é revelada através dos dados obtidos, devido a rapidez do procedimento e a obtenção em boa quantidade da fase desejada, $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$. Apesar da formação da fase de interesse, houve ainda a presença do Ta_2O_5 indicando que a incorporação deste com cobre não foi completa.
- Os resultados apresentados para TaC revelaram a formação de fase pura com características diferentes daqueles obtidos convencionalmente, como tamanho de partículas e tamanho médio de cristalitos na ordem de nanômetros chegando a 12,05nm e área superficial específica de $19 \text{ m}^2/\text{g}$. Estas características permitem o uso desse carbetto não apenas como reforço em metal duro e fabricação de ligas, mais também como catalisador. No entanto testes para trabalhos futuros devem ser realizados para comprovar sua possível aplicação em catálise.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente estudo abre a possibilidade para diversos trabalhos futuros, o qual é possível prever algumas caracterizações a serem realizadas para os pós preparados por esta estratégia de síntese.

- a) Estudo as propriedades elétricas e magnéticas das amostras obtidas neste trabalho.
- b) Aplicação deste método de síntese para obtenção do TaC- Cu e estudar suas propriedades e aplicações.
- c) Fazer um estudo dos efeitos de difusão e transferência de massa visando à redução de possíveis resistências na formação do carbetto puro.
- d) Otimizar o processo de síntese do oxido misto de tântalo e cobre, visando o aumento da porcentagem de cobre para que se chegue a fase pura e estudar sua propriedades elétricas e magnéticas.
- e) Verificar a sua reatividade catalítica para reações de oxidação e outras reações de obtenção de gás de síntese como, reforma a vapor, reforma com CO₂ e autotérmica.
- f) Fazer impregnação do carbetto de Tântalo em vários suportes, como: Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, TiO₂ e outros, para poder avaliar a influencia do suporte e o desempenho do carbetto de tantalo suportado na reação de oxidação parcial e na reforma com CO₂.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. M. e PANTANO, C. G. **Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy**. Journal of Applied Physics. V. 68, p. 4225- 42232, 1990 (b).
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; SILVA, M. C.; **Tântalo: A relevância da Produção Brasileira. Boletim Mineração e Metalurgia da parceria entre BNDES, FINAME e BNDESPAR**, Nº 04, 2002.
- ANDRIEVSKI, R. A.; GLEZER, A. M. **Size effects in properties of nanomaterials**. Scripta Materials, v. 44, p. 1621-1624, 2001.
- BALAJI, T.; GOVIDAIAH, R.; SHARMA, M. K.; PURUSHOTHAM, Y.; KUMAR, A.; PRAKASH, T. L. **Sitering and eletrical properties of tantalum anodes for capacitor applications**. Materials Letters, v.56, p.560-563, 2002.
- BAN, Z. G.; SHAW, L. L.; **Synthesis and Processing of Nanostructured WC-Co Materials**. Journal of Materials Science, n 37, p. 3397- 3403. 2002.
- CAHN, R. W.; HAANSEN. P.; KRAMER, E. J.; **Materials science and technology**. New York: VCH publishers. Inc. 13. Struture and Properties of Composites. 1993.
- COSTA, G.R.L.X.; **Obtenção de Carbetto de Tântalo**, 1996. 74p. Disertação Mestrado em Engenharia Química – (Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal).
- EDELSTEIN, A.S. e CAMMARATA, R. C., **Nanomaterials: synthesis, properties and aplications**, Physics Publishing, London, 1996.
- FAN, M.; **Ceramic and glasses**, Engineered Materials Handbook, v. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p 270.
- FERREIRA, J.M.G.C. **Tecnologia da pulverometalurgia**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- GLEITER, H. **Nanostructured materials: state of the art and perspectives**. Nanostructured Materials, v. 6, p. 3-14, 1995.

GLEITER, H.; **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**. Acta Materials, v. 48, p. 1-29, 2000.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização do carbetto de molibdênio nanoestruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GOODENOUGH, J.B.; HONG, H.P.Y. and KAFALAS, J.A., Mater. Res. Bull. II. 203. 1976.

GUO, Z.; LIANG, X.; PEREIRA, T.; SCAFFARO, R.; HAHN, H.T. **CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: fabrication, characterization and property analysis**. Composites Science Technology, v. 67, p. 2036–20474, 2007.

GRUN GLEITER, H. **Nanostructured materials: state of the art and perspectives**. Nanostructured Materials, v. 6, p. 3-14, 1995.

GRUNSKY, D.; KUPICH, M.; HOFFERBERTH, B.; SCHROEDER, B. **Investigation of the tantalum catalyst during the hot wire chemical vapor deposition of thin silicon films**. Thin Solid Films, v.501, p. 322 – 325, 2006.

GUEDES, B. C. F. **Moagem de pós compósitos para sinterização de aços reforçados por adição de carbeto**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz de Iguaçu. 2006

HAINES, P. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002.

IZÁRIO H. J.; VERNILLI F.; PINTO D. V. B. S.; BACCAN N.; SARTORI A. F. **Tratamentos para obtenção de TaC em superfície de grafite. Parte III: Imersão em suspensão Aquosa de Ta e Ta₂O₅** Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci>. Acesso em: 20 de Maio de 2012.

JIAO, J.; SERAPHIN, S. **Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 61, p. 1055-1067, 2000.

KIM, S. K.; CHA, B. C. **Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering.** Thin Solid Films, v.475, p.202-207, 2005.

LANGBEIN, H.; BREMERB, M.; G-ABBES, I.; "CuX,O, and Ba,CuX,O, (X = Nb, Ta): influence of the preparation conditions on phase formation and phase composition"; Journal of Solid State Ionics v.101-103, p579-584, 1997.

LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e Análise Térmica.** Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MARTA, L.; ZAHARESCU M.; MACAROVIC C. **Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes 3. strossium tris(oxalato)oxiniobate.** Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 24, p. 87-94, 1983.

MEDEIROS, F.F.P. **Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo.** 2002. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

NECKEL, A., "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Proc.NATO, Manchester, 1990.

NGUYEN, N.H.; PETITBON, F.; FABRY, P. **Investigations on the mixed conductivity of copper tantalate Solid State Ionics.** 92, p. 183-192, , 1996.

OYAMA, S. T. **Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides.** Catalysis Today, v. 15, p. 179-200, 1992.

OYAMA, S. T., 1996, "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". In: OYAMA, S. T. (ed), The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, 1 ed, Chapter 1, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professiona.

PARK et al., "Tantalum Powder Production by Magnesiothermic Reduction of TaCl₅ Through an Electronically Mediated Reaction (Emr)", Journal of alloys and compounds, 280(1-2), p. 265-272, 1998.

RAGHU, T.; SUNDARESAN, R.; RAMAKRISHNAN, P.; RAMA MOHAN, T. R. **Synthesis of nanocrystalline copper–tungsten alloys by mechanical alloying.** Materials Science and Engineering, v. 304-306, p. 438-441, 2001.

RIETVELD, H. **Profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** J. Appl. Cryst., v. 2, n. 10, p. 65–71, 1969.

SILVA, T. V. L. S.; SCHMAL, M.; OYAMA, S. T. **Niobium carbide synthesis from niobium oxide: study of the synthesis conditions, kinetics, and solid-state. Transformation mechanism.** Journal of State Chemistry: Academic press123, p.168-182, 1996.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C.H. **Inorganic chemistry.** 2ª edição. Oxford university Press. 11, p. 489-491, 1992.

SKY, D.; KUPICH, M.; HOFFERBERTH, B.; SCHROEDER, B. **Investigation of the tantalum catalyst during the wire chemical vapor deposition of thin silicon films.** Thin Solid Films, 2006.

SOUZA, C. P.; FAVOTTO, C.; SATRE, P.; HONORÉ, A.; **Preparation of Tantalum Carbide from an Organometallic Precursor.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 16. n 1, p. 1-6, 1999.

STORMS, K. E. **Refractory Carbides – A series of monographs.** New York: Academic Press, v. 2, p. 61 – 73. 1967.

SWAN,W.V., "**Material Science and Technology**", vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, Cap.4 - Boride and Carbide Ceramics, Ed.VCH, USA, 1996.

TONIOLO, J. C.; **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em solução,** Dissertação de Mestrado, PPGCEM, 2004.

TOTH, L. E. **Transition Metal Carbides and Nitrides – A Series of Monographs.** New York and London: Academic Press, v. 2, 1977.

TOKUMITSU, K. **Reduction of metal oxides by mechanical alloying method.** Solid State Ionics, v. 101–103, p. 35–31, 1997.

TONELLO, K. P.S.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. **Sinterização de Compósitos à Base de Alumina com Adições de TaC e NbC**. In: 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Campos do Jordão, SP 2010. Anais... Campos do Jordão. CBECiMat, 2010. 1 CD.

TORREA, L. L.; WINKLERB, B.; SCHREUERB, J.; KNORRC, K.; BORJAD, M. A. **Elastic properties of tantalum carbide (TaC)**. Solid State Communications, v.134, p.245-250, 2005.

U.S.G.S, Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2010, Disponível em: < <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2010/mcs2010.pdf> >. Acesso em: 16 de fevereiro de 2013.

VASCONCELOS, B. R.; MORAIS, A. M. V.; LOPES, F. W. B.; SOUZA C. P. **Estudo da variação da concentração de Cu na/no CuNb₂O₆ sintetizado a partir de reação sólido-sólido**. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ. Paraná. 2010. Anais... COBEQ, 2010. 1 CD.

WADA, N.; KUBO, M.; MAEDA, N.; AKIRA, M.; KOJIMA, K. **Fluorescence property and dissolution site of Er³⁺ in Ta₂O₅ film prepared by sol-gel method and dip-coating technique**. Journal of Materials Research. V. 19, p. 667, 2004.

WEIMER, W. A. **Carbide Nitride and Boride Materials, Synthesis and approcessing**. 1ª edição. UK: chpman & Hall. 1997.

WEST, A. **Solid State Chemistry and Its Applications**. Chincewster: John Wiley and Sons, 1997.

WU, J.M.; LI, Z.Z., **Nanostructured composite obtained by mechanically driven reduction reaction of CuO and Al powder mixture**. Journal of Alloys and Compounds, v. 299, p. 9–16, 1999.