



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE  
MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Marcos Lopes Guerreiro**

**ESTUDO DA DISSOCIAÇÃO DA ILMENITA  
NATURAL INDUZIDA POR MECANOSÍNTESE E  
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

**Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos**

**Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá para  
a obtenção do título de mestre em Física.**

---

**Maringá-PR.29, março 29 de 2006.**

Dedico com muito amor e carinho este trabalho, a minha adorada esposa Albiana, por seu apoio incondicional, e por me proporcionar a felicidade de ser pai.

## **Agradecimentos**

Por ter muitas pessoas a agradecer, desde já gostaria de pedir desculpas àquelas que se sentirem injustiçadas, ou que por algum motivo venham a ser esquecidas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer de coração a minha esposa Albiana que sempre esteve ao meu lado, incentivando-me e dando força nos momentos mais difíceis desta longa caminhada, nunca esmorecendo mesmo nos momentos mais árduos. Sem o seu apoio e incentivo, provavelmente, nada disso teria acontecido. Ao meu pai Sabino e a minha mãe Maria Lucia, por ter me dado a vida e por serem também responsáveis por eu estar completando mais um passo importante da minha vida.

Quero também agradecer pelo profissionalismo do prof. Dr Ivair Aparecido dos Santos, ao me orientar nesta jornada, dando-me toda liberdade necessária para que pudesse realizar meu trabalho. Agradeço também por ele ter confiado na minha capacidade, mesmo em situações adversas, com paciência e compreensão, e ainda por não ter desistido mesmo com tantas dificuldades.

Outra pessoa de suma importância para que este trabalho viesse a se concretizar é o Prof. Dr Andrea Paesano Junior. Quero agradecer-lo pela oportunidade que me foi oferecida, dando-me um voto de confiança e mostrando que acreditava que eu era capaz de realizar o trabalho que aqui está exposto.

Aos amigos do grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá pelo companheirismo, amizade e compreensão em muitos momentos. Nem vou citar nomes para não incorrer no terrível erro de vir a esquecer alguém.

A todos que me deram suporte técnico, ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic, do Departamento de Química, que muito gentilmente sempre se mostrou disposto a nos ajudar com as análises de microscopia eletrônica de varredura; e ao Prof. Dr. Maurício A. C. de Meio, pela ajuda nas caracterizações por DRX, dedico meus sinceros agradecimentos.

A direção do Instituto de Pesos e Medidas do Estado do Paraná, que possibilitou a realização deste feito, mesmo sabendo que não tomaria proveito dos meus novos conhecimentos, por se tratar de áreas distintas de atuação profissional.

Por fim, agradeço à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná, ao CNPq e a CAPES por, de alguma forma, terem possibilitado a realização deste trabalho. A Minerais do Paraná S.A., por ter fornecido as amostras do Mineral Ilmenita, com as informações técnicas necessárias para sua utilização neste trabalho.

## SUMÁRIO

Resumo	1
Abstract	3
Introdução	4
1. Fontes Naturais de $\text{TiO}_2$	6
1.1 Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ )	6
1.2. Rutilo	9
1.3. Anatásio	11
1.4. Perovskita	13
1.5. Processo de obtenção do $\text{TiO}_2$	15
2. Técnicas de Caracterização de Amostra	18
2.1. O Efeito Mössbauer	18
2.1.1. Introdução	18
2.1.2. Absorção Ressonante	18
2.1.3. Largura Natural da Linha	19
2.1.4. Energia Ressonante	20
2.1.5. O Fator f	22
2.1.6. Interações Hiperfinas	23
2.1.7. Interações Eletrostáticas	24
2.1.8. Deslocamento Isomérico	26
2.1.9. Desdobramento Quadrupolar	28
2.1.10. A Interação Magnética Hiperfina	29
2.1.11. Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados	31
2.2. Difração de raios-X	32
2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	34
3. MOAGEM	38
3.1. Introdução	38
3.2. A Física da Moagem em Alta Energia	39
3.3. Parâmetros que Influenciam a MAE	44
3.4. Agentes Controladores do Processo (ACP)	46
3.5. Tipos de Aparelhos de Moagem	47
4. Procedimento Experimental	52
4.1. Preparação Das Amostras	52

<b>4.2. Técnicas De Análise</b>	<b>54</b>
4.2.1. Difração de Raio X	54
4.2.2. Espectroscopia Mössbauer	54
<b>5. Apresentação dos Resultados e Discussão</b>	<b>57</b>
5.1. Caracterização do Precursor Ilmenita Natural	57
5.2 Ilmenita Natural (FeTiO <sub>3</sub> )	61
5.2.1. Difratoograma de Raios_X	62
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	67
5,2,3 Espectroscopia Mössbauer	72
5.3. Sistema FeTiO <sub>3</sub> – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
5 .3.1. Difractometria de Raios X	81
5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	88
5.3.3. Espectroscopia Mössbauer	96
<b>6. Conclusões e Expectativas de Trabalhos Futuros</b>	<b>105</b>
6.1. Conclusões	108
6.2. Perspectivas de trabalhos futuros	106
<b>7. Bibliografia</b>	<b>108</b>

## Resumo

O titânio foi descoberto em 1791, por William Gregor, no minério ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), após tratamento com ácido clorídrico e ácido sulfúrico concentrado, obtendo o  $\text{TiO}_2$  em uma forma impura. M. H. Klaproth, quatro anos depois, redescobriu o elemento, de forma independente, obtendo o que chamamos de rutilo com a forma estrutural  $\text{TiO}_2$ . Este elemento desperta grande interesse devido as suas propriedades de tenacidade, leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química, toxicidade nula, elevado ponto de fusão, brancura, alto índice de refração e alta capacidade de dispersão. O titânio não ocorre livre na natureza e sim em compostos, principalmente na forma de rutilo e ilmenita. Ele é um metal de abundância significativa, sendo o nono mais abundante entre todos os elementos da crosta terrestre e o segundo entre os metais de transição.

Para a fabricação de pigmentos a base de  $\text{TiO}_2$ , existem dois processos comerciais bem estabelecidos: o processo “sulfato” e o processo “cloreto”. O processo sulfato, mais antigo, utiliza a ilmenita ou escória titanífera (*slag*) para reação com ácido sulfúrico, sendo removida uma porção do sulfato de ferro formado. Posteriormente, o hidróxido de titânio é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado. O processo “cloreto”, mais recente, utiliza o rutilo como matéria-prima ideal, podendo utilizar o rutilo sintético, a escória titanífera e o anatásio como opções. Poucos problemas de poluição ambiental são encontrados na produção de pigmentos a partir do rutilo, ao contrário da ilmenita. De fato, o processo por cloretação, utilizando alimentação de rutilo, gera cerca de 0,2 tonelada de rejeito por tonelada de  $\text{TiO}_2$  produzido, enquanto o processo por sulfatação, usando ilmenita, gera 3,5 t de rejeitos por tonelada do produto. Todavia, a utilização de minério de ilmenita para se obter o  $\text{TiO}_2$  justifica-se uma vez que este é um mineral de grande abundância na natureza, ao contrário do minério de  $\text{TiO}_2$  que tem uma ocorrência muito escassa, com previsão para esgotar-se brevemente.

Considerando o exposto acima, duas linhas de pesquisa foram seguidas neste trabalho de dissertação de mestrado. A primeira consiste na moagem em altas energias, em atmosfera livre (ar), do minério de ilmenita (ilmenita natural). A segunda consiste na moagem em altas energias, em atmosfera livre e inerte (Ar), da ilmenita natural com a adição de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) numa proporção de 1:1.

Em ambos os casos as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos pós-moagem por diferentes tempos e temperaturas.

Na abordagem experimental, com vistas à determinação das propriedades estruturais e microestruturais da amostras obtidas, foram empregadas as técnicas de Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Mössbauer. Os resultados obtidos indicam que tanto para a ilmenita natural pura, quanto para a ilmenita misturada com hematita, a completa dissociação da carga de moagem em dióxido de titânio e demais compostos se dá em tratamentos efetuados em atmosfera redutora ( $H_2$ ) a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , por 20 h. Para tanto, é necessário que em ambos os casos as amostras sejam previamente submetidas à moagem em altas energias, um intervalo de tempos de 24 h, em ar. Além da redução do tamanho de grãos, introdução de defeitos na rede cristalina e do tensionamento mecânico; a moagem em altas energias promove um contato íntimo entre a carga e o oxigênio contido no ar, o qual contribui muito para a reação de dissociação dos compostos durante o tratamento térmico, o que não acontece quando as amostras são termicamente tratadas em atmosfera inerte (Ar). De fato, na amostra de ilmenita natural com hematita, ao ser tratada em atmosfera de Ar a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, também ocorrem mudanças na estrutura e microestrutura da carga de moagem, porém, a dissociação esperada não ocorre.

## Abstract

The titanium metal shows high technological importance, considerable natural abundance, being the ninth in terrestrial crust, and the third among the transition metals. Nevertheless, it is only naturally found as oxide, mainly as ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) or titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ).

The discovery of the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), done in 1791, can be credited to William Gregor, which used chemical procedures employing sulfur and chloride acid. After four years, H Klaproth had independently discovered the titanium oxide in rutile form ( $\text{TiO}_2$  –  $P4_2/mnm$  point group, tetragonal symmetry). The rutile have attracted an immense technological interest due to its interesting physical and chemical properties, as tenacity, corrosion resistance, opacity, chemical inertia, low toxicity, lightness, elevated fusion point and refraction index, among others.

The pigments based on titanium dioxide can be obtained, in industrial scale, by two distinct methods, i. e., the chloride and sulfur processes. The older method, sulfur, employs both ilmenite and slag as precursors in chemical reactions. The disadvantage in this method is its high environmental impact, with the generation of 3,5 T tones of rejections by ton of rutile. On the other side, the chloride method uses rutile mineral or slag as precursors, causing low environmental impact in comparison with the sulfur one. In this way, new process and procedures have been used and proposed for processing titanium dioxide from ilmenite, mainly focusing the diminishment of the environmental impacts.

Taking into account the high technological and environmental appeals for alternative methods to process natural ilmenite, in this work the high-energy ball milling technique, associated with thermal treatments after milling under controlled atmosphere, was employed to dissociate natural ilmenite. X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy were continuously employed in the analysis of the obtained samples. Concerning to samples preparation protocol, two distinct research lines were employed: milling of natural ilmenite and natural ilmenite plus hematite in 1:1 molar ratio. The results point to the total dissociation of natural ilmenite in  $\alpha$ -Fe and titanium dioxide for samples high-energy ball milled for 24 h in air and annealed in  $\text{H}_2$  by 20 h, in both samples preparation lines.

## Introdução

Nas últimas décadas, tem ocorrido um aumento gradual no interesse sobre as fontes naturais de titânio, impulsionado por um consumo cada vez maior deste elemento químico, consumo este, que está ligado às suas amplas aplicações tecnológicas em vários ramos da indústria e até mesmo na medicina. O grande interesse surgiu quando se descobriu que o titânio poderia substituir metais já conhecidos com larga vantagem, e ainda ser utilizado para várias finalidades industriais na forma de óxido.

Mas o titânio não é encontrado na natureza em sua forma pura, apesar de se tratar de um elemento que tem uma ocorrência muito grande na natureza, esta ocorrência se dá associada a outros elementos, dando origem a vários minérios de titânio. Os mais conhecidos são os óxidos de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), a Perovskita, o Rutilo, o Anatásio e o mineral Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), devido à quantidade encontrada na natureza, sendo a ilmenita a fonte de Titânio mais abundante na crosta terrestre.

Levando-se em conta que a ilmenita é a fonte mais abundante e que o titânio tem sua aplicação maior na forma de óxido, a proposta desta dissertação de mestrado, é propor novas técnicas de obtenção do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) a partir do mineral denominado Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), pois os métodos existentes atualmente em escala industrial trazem problemas ambientais muito grandes, pois tais métodos empregam ácido sulfúrico (sulfatação) ou ácido clorídrico (cloretação). Ciente do problema a comunidade científica vem estudando novos métodos de obtenção do  $\text{TiO}_2$ , tendo como fonte natural a ilmenita, e se utilizando de técnicas de moagens e tratamentos térmicos.

A apresentação deste trabalho foi organizada em capítulos. Na primeira parte (capítulo 1) temos a apresentação da principal fonte natural de titânio, que é a ilmenita. Mostrando sua estrutura cristalina, características físicas, origem, principais reservas mundiais e brasileiras. Também é abordado os principais tipos de óxidos de titânio, suas características, diferenças e semelhanças, estruturas cristalinas, reservas naturais, principais aplicações, etc. E ainda os métodos mais utilizados em escala industrial, bem como as novas linhas de investigação existentes para a obtenção do titânio em forma de óxido.

No capítulo 2 é apresentada a técnica de caracterização de amostra, na qual temos a Espectroscopia Mössbauer, com um breve relato histórico e seu princípio de funcionamento. Neste capítulo temos uma breve explanação da técnica de Raio-X, também usada para a caracterização das amostras. Também abordamos a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, mostrando seu princípio de funcionamento e suas vantagens comparadas a outras técnicas de microscopia.

Para o preparo das amostras se utilizou da técnica de moagem em alta energia, aliado a tratamentos térmicos em atmosfera de Argônio e Hidrogênio. Esta técnica esta descrita no capítulo 3. Para moagem temos os princípios físicos de funcionamento, suas aplicabilidades e tipos de equipamentos existentes. Já os procedimentos de aplicação desta técnica no preparo de amostra esta descrito no capítulo 4.

A conclusão do trabalho com a apresentação de resultados e suas discussões esta descrito no capítulo 5, comparando os resultados obtidos por cada técnica de caracterização (análise) utilizada nas amostras.

## 1. Fontes Naturais de TiO<sub>2</sub>

### 1.1. Ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>)

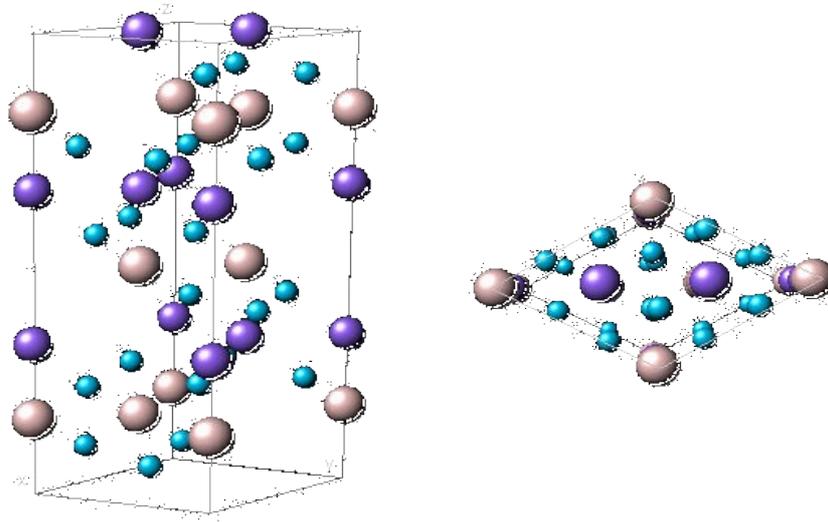
Esta palavra provém da denominação geográfica, montanhas de Ilmen [1], na Rússia, que tem como principal mineral a ilmenita. (Figura1)



**Figura 1**– Fotografia de uma rocha de Ilmenita [5].

A ilmenita possui uma estrutura cristalina hexagonal derivada da hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparável ao do corundum  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas com dois elementos (Fe e Ti), que desempenham papéis idênticos na sua formação, alternando-se em pares na forma de íons Ti<sup>4+</sup> e Fe<sup>2+</sup> em camadas alternadas entre as camadas de átomos de O, com coordenação octaédrica, e perpendiculares aos eixos ternários, formando assim camadas alternadas de cátions perpendiculares a estes eixos [2]. Possui uma rede com simetria romboédrica correspondente ao grupo espacial R3, ou seja, com uma simetria inferior ao do grupo espacial R3c (hematita) [1]. Os parâmetros de rede dos cristais estão próximos dos da hematita em função de suas similaridades estruturais [1].

Este mineral, com estrutura ilustrada na figura 2, tem como propriedades físicas um brilho submetálico, é opaco e possui a cor preta do ferro a vermelho-acastanhado e densidade entre 4.10 a 4.80 g/cm<sup>3</sup>. Com parâmetros de rede; a = 5.09 Å e c = 14,08 Å, e composição é de 53% de TiO<sub>2</sub> e 47% de FeO [1].



**Figura 2-** Estrutura cristalina da Ilmenita, vista de lateralmente e de sua base respectivamente.

Comparando a  $\text{FeTiO}_3$  com a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  observa-se uma diminuição constante das dimensões da célula unitária da ilmenita com relação a hematita. O corundum e a geiquelite ( $\text{MgTiO}_3$ ), também possuem estruturas semelhantes, embora a entrada de Al e Mg diminua os parâmetros da rede, especialmente na direção do eixo c, enquanto que a pirofanita ( $\text{MnTiO}_3$ ) tem uma rede de maiores dimensões [3].

A fórmula química da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) pode ser representada de uma forma mais completa como  $(\text{Fe,Mg,Mn})\text{TiO}_3$ , havendo uma extensa solução sólida entre ilmenita e geiquelite (até 70% em moles de  $\text{MgTiO}_3$ ) e entre a ilmenita e a pirofanita (até 64% em moles de  $\text{MnTiO}_3$ ). Embora pareçam existir variações contínuas entre a ilmenita pura e as ilmenitas naturais com composição química, pelo menos até aos limites referidos, a maior parte das ilmenitas terrestres, lunares e condriticas que ocorrem naturalmente contêm até 5% em moles de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e apenas pequenas quantidades de MgO e MnO [3]. É importante citar que, para ilmenitas e magnetitas coexistentes em rochas ígneas e metamórficas, o magnésio se encontra sempre preferencialmente na ilmenita. A presença do magnésio e do manganês no lugar do ferro na estrutura da ilmenita se dá devido ao valor do raio atômico semelhante ao do ferro e por serem ambos cátions bivalentes.

Foi observado experimentalmente que, a altas temperaturas, ocorre uma solução sólida completa entre ilmenita e hematita, mas que, a baixas temperaturas, se desenvolve uma lacuna na miscibilidade, diminuindo a solubilidade da hematita na ilmenita com a diminuição da temperatura [1]. Nas

ilmenitas naturais, a quantidade de hematita na solução sólida depende da temperatura de cristalização, da velocidade de resfriamento e do grau de reequilíbrio do subsólido. A relação complica-se pela transição antiferromagnética/paramagnética no membro extremo rico em hematita [3].

A ilmenita é encontrada, freqüentemente, em filões ou massas grandes como um produto de segregação magmática, associada com a magnetita. Também é frequentemente encontrada como mineral acessório em muitas rochas e também como um dos constituintes das areias pretas, associada com a magnetita, o zircão e a monazita [1].

Este mineral não pode ser usado como minério de ferro devido às dificuldades em sua fundição, mas serve como principal fonte de obtenção do óxido de titânio, que vem apresentando uma demanda mundial crescente, principalmente para ser empregado como pigmento em tintas, substituindo outros pigmentos a base de chumbo.

Por se tratar de um mineral litífero suas maiores reservas se encontram na região litorânea do Brasil. Tendo como principal reserva a de Mataraca, na Paraíba, responsável por 64% da ilmenita e 52% de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), podendo ser produzidas, 120.000 t/ano de ilmenita, com vida útil de aproximadamente 18 anos. Outras reservas importantes estão localizadas no litoral norte do Estado do Rio de Janeiro, nos municípios de Itabapoana e Guaxindiba; no Espírito Santo, em Guarapari e Aracruz; e na Bahia, municípios de Prado e Cumuruxatiba, no município de São José do Norte, Rio Grande do Sul [4].

A ilmenita é encontrada em grandes quantidades em países como a Noruega (Kragero); na Finlândia; Rússia (em forma de cristais em Miask, nas Montanhas Ilimen), Estados Unidos, (Washington, no Estado de Connecticut; em Orange County, no de Nova Iorque e em muitos depósitos de magnetita da região de Adirondack, notadamente em Tahawus, no Essex County, onde é explorada ativamente). A ilmenita também é explorada em quantidades consideráveis a partir das areias das praias, notadamente na Índia e no Brasil. É encontrada também na baía de St. Paul e no lago Allard, em Quebec [1].

Os principais estados brasileiros que possuem reservas de Ilmenita e os valores estimados do minério, bem como o teor de  $\text{TiO}_2$  estão listados na tabela 1.

**Tabela 1-** Estados que possuem reservas de Ilmenita. Quantidade em toneladas. e teor de  $TiO_2$  em porcentagem encontrada na  $FeTiO_3$ .

UF	Minério de Ilmenita (ton.)	Teor (%) $TiO_2$ *
PB	6.419.661	73,00
BA	2.669.004	55,00
GO	167.284	70,00
MG	716.510	47,00
PE	2.117.950	22,74
RJ	629.994	53,40
RN	16.653.240	0,82
SC	13.382	40,01
Total	29.387.105	-

\* ( $TiO_2$ ) Óxido de titânio genérico

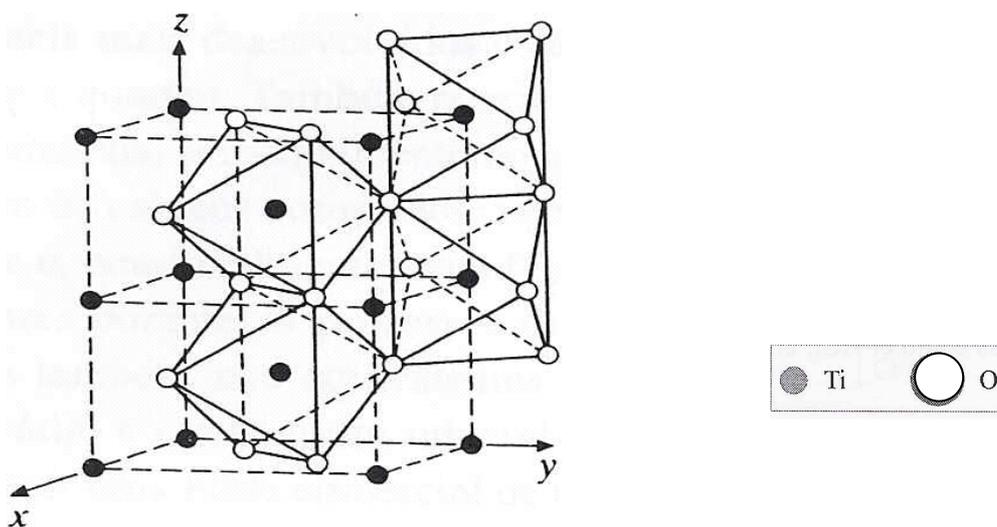
## 1.2. Rutilo

O rutilo é o óxido de titânio mais comum, apresenta-se nas cores violeta amarelado ou verde em lâminas delgadas, tipicamente amarelado ou castanho avermelhado a preta (Figura 3) [3]. Cristaliza-se no sistema tetragonal, tem brilho adamantino a submetálico, densidade 4,23 a 5,5  $g/cm^3$ . É um mineral subtranslúcido, podendo ser transparente, composto quase que essencialmente de  $TiO_2$ , podendo conter até 10% de impurezas [3].



**Figura 3-** Fotografia do minério de Rutilo [5].

Cada íon de Ti está rodeado por seis íons de O situados nos vértices de um octaedro regular ligeiramente distorcido, enquanto que, por sua vez, cada O está rodeado por três íons de Ti situados num plano definido pelos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero (Figura.4)



**Figura 4-** Estrutura Cristalina do Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) [3].

Embora a sua composição seja essencialmente  $\text{TiO}_2$ , alguns rútilos contêm

quantidades consideráveis de ferro e teores importantes em Nb e Ta. A estreita semelhança entre os raios iônicos do  $Ti^{4+}$  e do  $Nb^{5+}$  e  $Ta^{5+}$  torna possível à entrada destes últimos íons nos minerais de titânio, sendo a estrutura compensada electrostaticamente, quer pela não ocupação de algumas posições da rede, quer pela substituição complementar de íons divalentes tais como o  $Fe^{2+}$ ; a variedade niobífera  $(Nb,Ta)TiO_2$  de rutilo denomina-se de ilmeno-rutilo. Nas variedades ricas em Ta encontra-se frequentemente estanho em quantidade média, e o crômio e o vanádio também podem estar presentes [3].

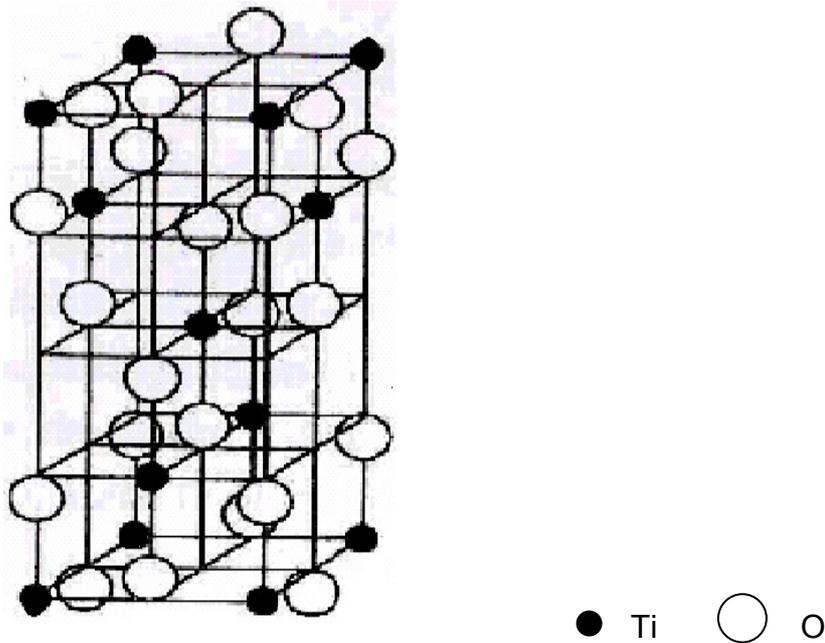
O  $TiO_2$  pode ser produzido artificialmente por aquecimento de uma solução de  $TiCl_4$  a  $950\text{ }^\circ C$ . Os cristais isolados de rutilo puros são produzidos por métodos de fusão à chama. O ponto de fusão de  $TiO_2$  puro é  $1825\text{ }^\circ C$ . O rutilo também é produzido por aquecimento do anatásio acima de  $730\text{ }^\circ C$ .

O rutilo é a forma mais freqüente de  $TiO_2$  na natureza, sendo o polimorfo de alta temperatura; uma vez que é o polimorfo de  $TiO_2$  de menor volume molecular, tende a ocorrer em associações mineralógicas de pressão e temperatura elevadas. Pode ser muito encontrado disseminado sob a forma de grãos minúsculos em muitas rochas ígneas, principalmente em rochas de origem vulcânica, e também ocorre como mineral acessório em rochas metamórficas [3]

### 1.3. Anatásio

O anatásio, também conhecido como octaedrita, é um produto de alteração do rutilo ( $TiO_2$ ), cristaliza-se no sistema tetragonal, contém de 98,4 a 99,8% de  $TiO_2$ . com grupo espacial  $I4/amd$  e parametros de rede  $a = 3,78\text{ \AA}$ ,  $c = 9,51\text{ \AA}$  e  $Z = 4$ , com uma densidade de 3,82 a  $3,97\text{ g/cm}^3$  [3].

O anatásio também possui a fórmula estequiométrica  $TiO_2$  como o rutilo, formando assim um polimorfismo com o mesmo. Da mesma forma que o rutilo, cada íon de Ti está rodeado por seis íons de oxigênio e cada íon de oxigênio está entre três íons de  $Ti^{4+}$  (Figura 5). A diferença estrutural está na disposição mútua dos octaedros de oxigênio; no anatásio as arestas comuns do topo e da base do octaedro são perpendiculares entre si, enquanto que no rutilo as duas arestas comuns são paralelas e diametralmente opostas.



**Figura 5-** Estrutura Cristalina do anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) [3]

Apesar de sua composição química ser essencialmente  $\text{TiO}_2$ , podem ocorrer pequenas quantidades de Fe e Sn; também se conhecem variedades ricas em nióbio e tântalo. O anatásio pode ser sintetizado por hidrólise de soluções de óxido de titânio ou de  $\text{TiCl}_4$  em ácido sulfúrico a cerca de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . A produção de cristais isolados é conseguida pela adição de 0,2 - 0,5% em moles de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . A velocidade de transformação, por aquecimento, de anatásio para rutilo depende da espessura do material, e também da temperatura, pressão e duração: é lenta para temperaturas inferiores a cerca de  $600\text{ }^\circ\text{C}$

O anatásio apresenta de modo típico, tonalidades de amarelo ou azul, amarela, variando para o alaranjado, castanho-avermelhado, verde-azulado, (preta Figura 6) e castanha no estado natural [3]. Embora seja normalmente uniaxial, conhecem-se cristais biaxiais com um pequeno ângulo dos eixos ópticos ( $2V$ ); alguns cristais apresentam zonamento.



**Figura 6**– Fotografia de um fragmento de Anatásio [5]

O Anatásio distingue-se do rutilo e da brookita pelo seu caráter uniaxial opticamente negativo; comparada com os outros minerais tem um relevo muito elevado e a sua cor e forma tetragonal permitem muitas vezes a sua identificação [3].

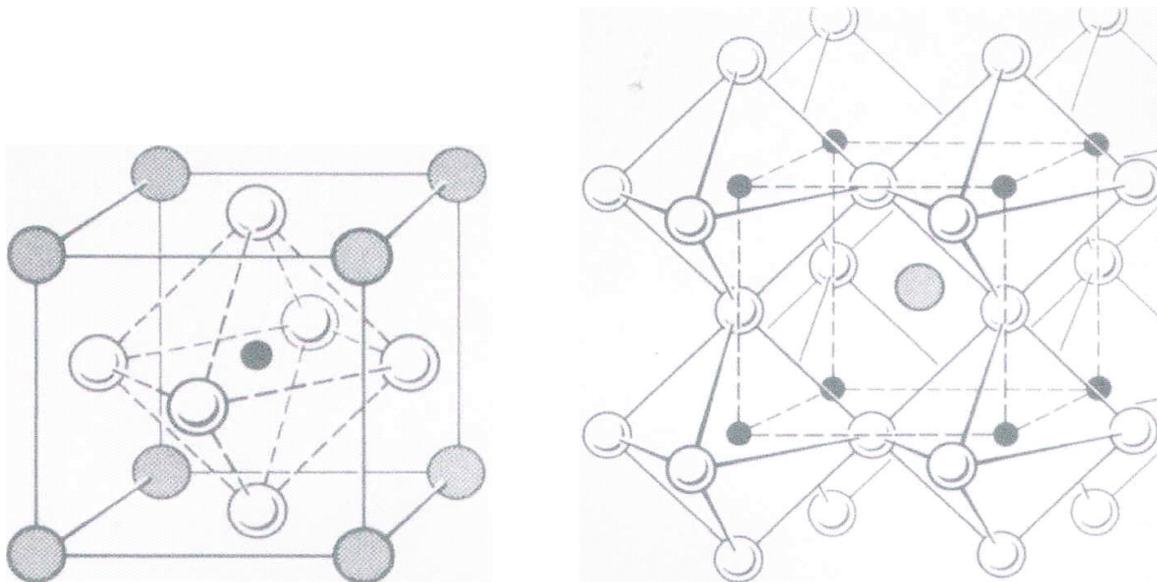
O anatásio é o polimorfo de  $\text{TiO}_2$  de baixa temperatura e encontra-se como um constituinte acessório de rochas ígneas e metamórficas e em filões [3].

Esse mineral era até pouco tempo atrás conhecido apenas em termos acadêmicos em nosso país. Contudo essa situação foi auterada com a descoberta de importantes ocorrências de reservas de anatásio no Brasil [4].

#### **1.4. Perovskita**

A estrutura perovskita (grupo espacial  $\text{Pcnm}$ ) possui uma fórmula estequiométrica geral característica do tipo  $\text{ABO}_3$ , em que A são os íons maiores e ocupam as posições do vértice do cubo, e B são os íons menores que ocupam as posições octaedrais no centro do cubo. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. A estrutura real está relacionada com o cubo ideal por um deslocamento segundo (010) ficando  $b \sim 7,64 \text{ \AA}$  e uma face rômbrica  $a : c$  com  $\beta = 90^\circ$ . Desta forma, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de

oxigênio ligados pelo vértice. A figura 8 ilustra como os íons estão distribuídos na estrutura perovskita [3].



**Figura 7**– Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal [3].

A estrutura da perovskita apresenta um arranjo extremamente compacto e, por consequência, tem muito interesse nos estudos das fases de altas pressões do interior do manto terrestre. Pode ser formada por titanatos ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ ), Zirconatos ( $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ), entre outras. Os Fluoretos, cloretos, hidretos, nitretos, carbetos e sulfetos também podem formar uma estrutura similar a perovskita.

A perovskita descrita neste trabalho é um mineral denominado perovskita, conhecido também como Titânato de Cálcio, tendo como cátion A o Ca e no lugar do cátion B o Ti, possuindo a seguinte fórmula molecular ( $\text{CaTiO}_3$ ). Encontrado usualmente nas rochas metamórficas. Apresenta-se na cor preta, vermelha ou amarela, castanha escura a incolor em lâminas delgadas, contém de 38 a 58% de  $\text{TiO}_2$ . Possui uma densidade de 3,98 a 4,84  $\text{g/cm}^3$ , cristaliza-se no sistema ortorrômbico ou monoclinico, mas pode ocorrer no sistema pseudo-isométrico. Possui, usualmente, os seguintes parâmetros de rede:  $a = 5,367 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,644 \text{ \AA}$  e  $c = 5,444 \text{ \AA}$ .

Apesar que a composição química da perovskita seja essencialmente  $\text{CaTiO}_3$ , a maior parte das análises apresenta uma substituição considerável do Ca por elementos do grupo das terras raras ou dos álcalis e, frequentemente, do

Ti por Nb ou Ta.[3].

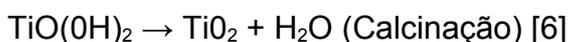
A perovskita ocorre como mineral acessório nas rochas ígneas básicas e alcalinas, nas quais aparece muitas vezes como mineral deutérico [3].

### 1.5. Processo de obtenção do TiO<sub>2</sub>

Para a obtenção (fabricação) de pigmentos de TiO<sub>2</sub>, existem dois processos comerciais: o processo “sulfato” e o processo “cloreto” [4]. O processo sulfato envolve todos os processos químicos clássicos exceto a destilação, é o mais antigo. Utiliza a ilmenita ou escória titanífera (*slag*) para reação com ácido sulfúrico, sendo removida uma porção do sulfato de ferro formado. O hidróxido de titânio é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado, este é um processo industrial complexo e de muitos estágios [4]. Já o processo “cloreto”, mais recente, utiliza o rutilo como matéria-prima ideal, podendo utilizar o rutilo sintético, a escória titanífera e o anatásio como opções. Poucos problemas de poluição ambiental são encontrados na produção de pigmentos a partir do rutilo, ao contrário da ilmenita. O processo por cloretação, utilizando alimentação de rutilo, gera cerca de 0,2 tonelada de rejeito por tonelada de TiO<sub>2</sub> produzido e o processo de sulfatação, usando ilmenita, gera 3,5 t de rejeitos por tonelada do produto [4]

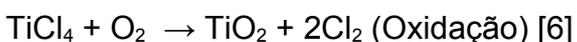
O pó fino de ilmenita, é fundido na chama redutora com carbonato de sódio, pode ser dissolvida, no ácido sulfúrico, tornando-se a solução amarela, ao juntar-se peróxido de hidrogênio e o sulfato de titânio obtido é hidrolisado, obtendo-se um óxido hidratado que é calcinado a 900 °C para produzir o dióxido de titânio pigmentar. Após esse processo o produto pode ser moído, e embalado ou sofrer tratamento superficial para lhe conferir melhorias em suas propriedades, como dispersibilidade e durabilidade [6].

O esquema das reações envolvidas no processo de sulfatação segue o representado logo abaixo.



O processo cloreto foi desenvolvido a nível de laboratório no início dos anos 20, mas apenas aplicado em escala industrial no final dos anos 50. Neste processo, rutilo mineral ou minério refinado é reagido com cloro gasoso em presença de CO que para formar tetracloreto de titânio líquido. Após destilação, este é oxidado na fase vapor produzindo dióxido de titânio pigmentar, que também pode passar por um processo de tratamento de superfície [6].

O esquema dos passos seguidos neste processo de cloretação esta representado a seguir.



Apesar das grandes evoluções, os métodos existentes empregados pelas indústrias de mineração para a obtenção do óxido de titânio, ainda provocam enormes danos ao meio ambiente, a ponto de em alguns casos impossibilitar sua instalação em algumas regiões. Por este motivo novas técnicas ainda estão sendo estudadas a fim de reduzir este problema ou até mesmo eliminá-lo.

Um deles propõe a moagem da ilmenita para aumentar a superfície de contato, criando defeitos na estrutura, facilitando assim à reação com os ácidos, propiciando a redução da concentração dos ácidos empregados, reduzindo também a quantidade de rejeitos tóxicos, e o seu grau de toxicidade [7]. Apesar de uma grande melhora na redução de resíduos tóxicos, esta técnica ainda não soluciona completamente o problema.

Outro método analisado utiliza o sistema de moagem da amostra a temperatura ambiente, no vácuo e no ar e seu aquecimento a temperaturas que variam de 600 °C a 1000 °C em atmosfera de oxigênio para obter uma oxidação da ilmeinita com objetivo de dissociar o oxido de titânio da ilmenita [8]. A desvantagem desta técnica é o fato de que

Apesar de alguns progressos as técnicas apresentadas até o momento, não substituem as que são usadas em escala industrial, devido o seu alto custo, por ser muito difícil sua aplicação em grande escala ou por não ser totalmente eficaz na obtenção do  $\text{TiO}_2$ .

O objetivo deste trabalho é estudar uma técnica de obtenção do óxido de titânio na sua forma mais usual ( $\text{TiO}_2$ ), que possa ser usado em escala industrial, e com a vantagem de não produzir rejeitos tóxicos, evitando assim problemas ambientais. Esta técnica usa sistemas de moagem, em alta energia, combinada com tratamentos térmicos em atmosferas de Hidrogênio e Argônio, como veremos nos capítulos que se seguem.

## **2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRA**

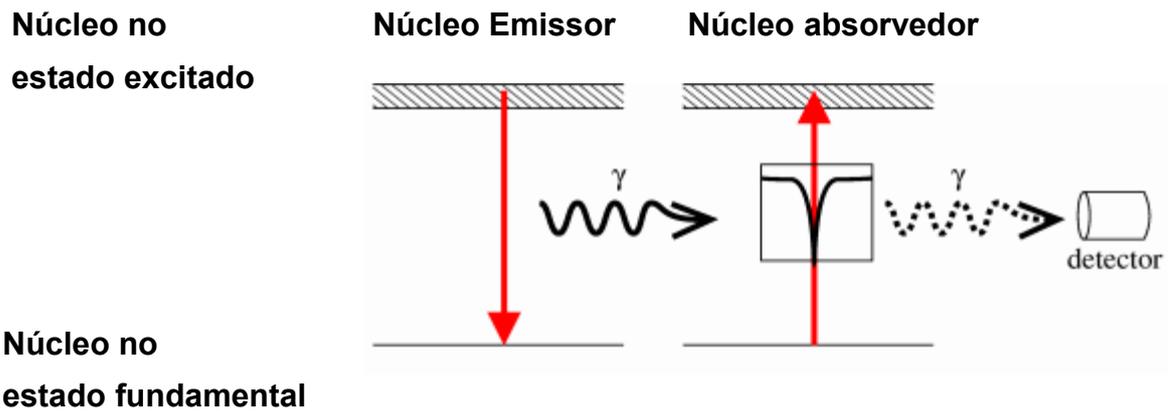
### **2.1. O Efeito Mössbauer**

#### **2.1.1. Introdução**

A técnica de caracterização de amostras conhecida por Espectroscopia Mössbauer (EM) foi descoberta em 1957, no instituto Max Planck, pelo cientista Rudolf Ludwig Mössbauer durante um experimento onde bombardeava uma amostra de  $\text{Ir}^{191}$  com raios- $\gamma$  do mesmo elemento, com energia de 129 keV. Mössbauer notou que com a diminuição da temperatura o espalhamento diminuía (e absorção aumentava), contrariando as previsões clássicas da época. Mössbauer, corretamente, interpretou sua observação como sendo devido às emissões e absorções sem recuo dos átomos. Surgia, então uma nova técnica de caracterização de materiais, a qual o levou a ganhar o prêmio Nobel por suas pesquisas nesta área. Antes de descrevermos o Efeito Mössbauer, vamos entender alguns conceitos básicos relacionados a absorção ressonante e interações hiperfinas.

#### **2.1.2. Absorção Ressonante**

Quando um núcleo emissor que se encontra em um estado excitado (maior energia) efetua uma transição para estado fundamental (menor energia), este emite um fóton de radiação- $\gamma$ , liberando desta forma o excesso de energia ( $E = h\nu$ ). Em condições especiais, esta energia pode ser absorvida em seguida por um núcleo não excitado, desde que este seja idêntico ao núcleo emissor, ou seja, tenha o mesmo Z (número atômico) e mesmo N (número de nêutrons) (Figura. 8). Este núcleo é chamado de absorvedor, e efetuará uma transição para um estado energético idêntico àquele em que se encontrava o núcleo emissor. Este fenômeno é o que chamamos de Absorção Ressonante.



**Figura 8-** Representação esquemática da absorção ressonante

O fenômeno físico de absorção ressonante de fótons emitidos em transição nuclear só pode ser observado sob certas condições, devendo ser levado em consideração a existência de alguns fatores, tais como a largura de linha e a energia de recuo do átomo.

### 2.1.3. Largura Natural da Linha.

Através do princípio da incerteza de Heisenberg, sabemos que o nível de energia, não estacionário, possui uma determinada largura, isto é, a energia não é definida. Ela apresenta uma determinada distribuição caracterizada por uma largura, dada por:

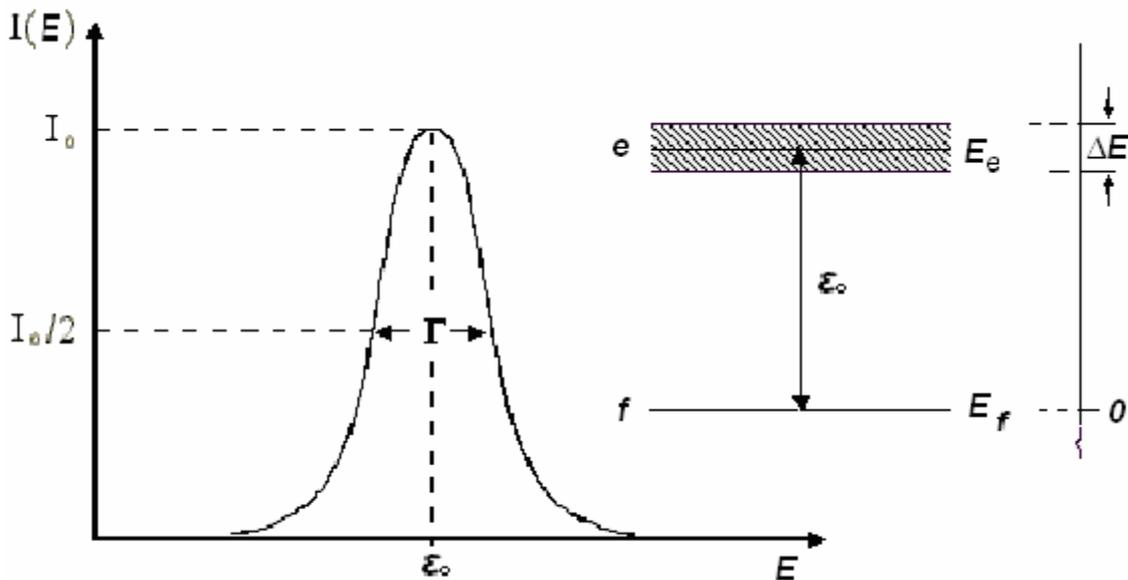
$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad 3.1$$

sendo  $\Gamma$  é a meia vida média do estado correspondente. ( ver figura 2.2)

Como os estados nucleares excitados não tem uma energia perfeitamente definida para o decaimento do estado excitado ( $E_e$ ) para o estado fundamental ( $E_f$ ), ou vice-versa, devem ser considerados todos os valores possíveis da energia no intervalo considerado  $E_f \pm \Gamma/2$ . Chamando de  $I(E)$  a probabilidade de que o decaimento ou excitação do núcleo ocorra, com energia  $E$ , com centro no valor mais provável da energia de transição  $E_o$  (figura.9), a linha espectral é dada pela chamada lei de Breit-Wigner [9,10], dando o valor mais provável de emissão na forma:

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - \varepsilon_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad 2.2$$

onde  $\varepsilon_0 = E_e - E_f$  é a diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental e  $\Gamma$  é o valor mais provável de emissão.



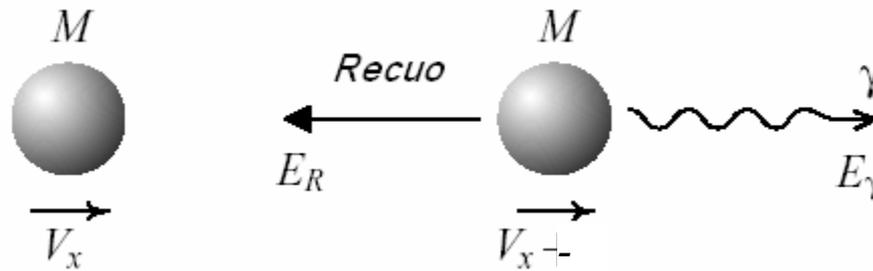
**Figura 9-** Intensidade  $I(E)$  como função da energia de transição  $E$ .  $\Delta E = \Gamma = \hbar/\tau$  é a largura da energia no estado excitado com um tempo de vida médio de  $\tau$ .

#### 2.1.4. Energia Ressonante

Para entender este fenômeno físico é necessário recordar do princípio da conservação do momento, no qual um átomo livre, de massa  $M$ , ao emitir ou absorver um fóton  $\gamma$ , sofre um recuo (figura 10) com uma certa energia, representada por:

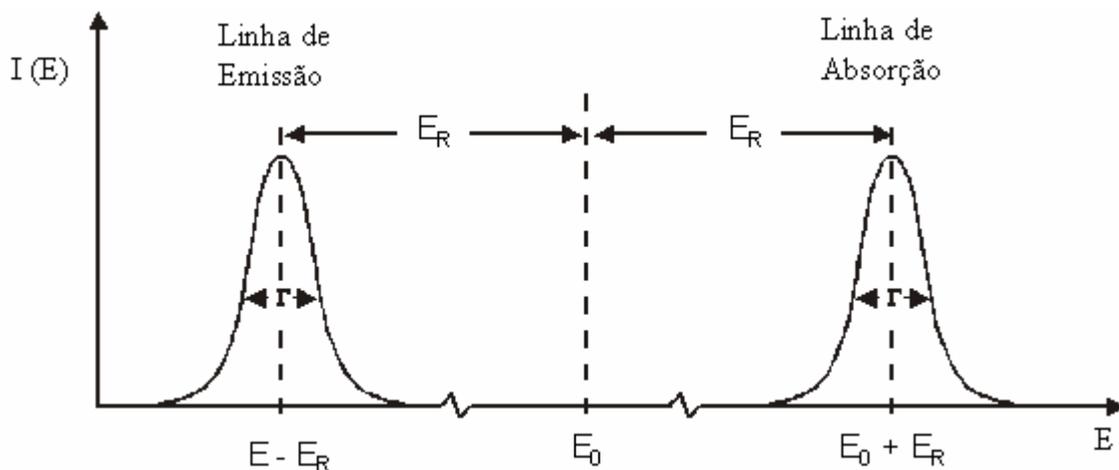
$$E_R = \frac{E_\gamma}{2Mc^2} \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad 3.3$$

$E_0$  em (3.3) representa a energia de transição,  $E_\gamma$  a energia efetiva do fóton gama emitido ou absorvido,  $c$  é o valor da velocidade da luz e  $M$  a massa do átomo.



**Figura 10-** Representação esquemática da emissão e recuo nuclear de um Raio- $\gamma$ .

Desta forma, quando o átomo sofre recuo, ocorre um deslocamento na centróide da linha de emissão de  $E_0$  para um valor  $E_0 - E_R$ . Por outro lado, para ocorrer o fenômeno de absorção ressonante, a energia de recuo do átomo absorvedor do raio gama deve ser necessariamente compensada, o que desloca a centróide da curva de emissão para um valor  $E_0 + E_R$ . Esse efeito está esposto esquematicamente na figura 11. Normalmente, os valores da energia de recuo são muito maiores que os valores da largura natural de linha.



**Figura 11-** O efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção, a largura média a meia altura de cada uma das linhas é  $\Gamma$ .

Para que ocorra o fenômeno de ressonância é necessário que ocorra a superposição das linhas de emissão e absorção, para que se obtenha valores de energia comuns para os processos de emissão e absorção. Mas como pode ser observado no esquema da figura 2.4, a distância entre as linhas é dada por  $2E_R$ ,

mostrando desta forma que  $E_R$  é muito maior que  $\Gamma$  para átomos “livres”. Vemos, assim, que a superposição entre duas linhas de transição e de absorção nuclear ressonante não é possível em átomos e moléculas isoladas no estado líquido ou gasoso. Além disto, mesmo em uma rede cristalina, onde os átomos se encontram “rigidamente” ligados, estes também podem sofrer recuo, transferindo energia para a rede através de fônon.

Sabe-se que quando um raio  $\gamma$  é emitido por um núcleo Mössbauer excitado, e que se encontra numa rede cristalina, a energia de recuo é constituída de duas partes [9,10].

$$E_R = E_{tr} + E_{vib} \quad 3.4$$

sendo  $E_{tr}$  é a energia translacional transferida através do momento linear ao cristal como um todo, que acomoda o núcleo Mössbauer em consideração e  $E_{vib}$  é a energia vibracional da rede transferida pela  $E_R$ .

Devido a grande massa do cristal quando comparada a massa de um único núcleo, a energia de recuo é várias ordens de grandeza menor que  $\Gamma$  e pode ser desprezada. Desta forma, quando ocorre recuo a maior parte da energia de recuo é convertida em energia vibracional da rede. Portanto, o decaimento do átomo Mössbauer que está na rede, devido ao recuo, dissipa  $E_{vib}$  por aquecimento dos átomos vizinhos. A energia de recuo causará uma mudança na energia vibracional dos átomos na rede por múltiplos inteiros da energia do fônon  $h\omega_E$  ( $\omega_E$  é a frequência de Einstein), isto é o  $h\omega_E \pm 1h\omega_E \pm 2h\omega_E$ , etc.

A absorção nuclear ressonante a zero fônon é o que chamamos de efeito Mössbauer e esse é um evento probabilístico, portanto, temos que considerar uma probabilidade  $f$  de que não ocorra excitação da rede durante o processo de emissão e absorção.

### 2.1.5. O Fator $f$

A probabilidade de emissão sem perda de energia por recuo de núcleos pertencentes a átomos ligados em um sólido é dado pelo fator  $f$  que pode ser expresso como [10].

$$f = \exp(-E_R/E_{vib}) \quad 3.5$$

A condição para que haja uma fração muito grande de emissão ou absorção dos raios  $\gamma$  é de que  $E_R / E_{\text{vib}} \ll 1$ , sendo este o fator base para o efeito Mössbauer.

Considerando que cada átomo do sólido vibra em torno de sua posição de equilíbrio, comportando-se como um oscilador harmônico, podemos escrever o fator  $f$  como:

$$f = \exp(-4\pi^2/\lambda^2 \langle x^2 \rangle), \quad 3.6$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do fóton gama emitido e  $\langle x^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor no sólido na direção de emissão do fóton gama. Verifique-se que, quanto menor for  $\langle x^2 \rangle$ , o que representa átomos rigidamente ligados à estrutura cristalina do sólido, maior será o fator  $f$ . Assim, grande número das emissões de raios gama desse núcleo ocorre sem recuo. Para o limite de baixas temperaturas, o valor do fator  $f$  pode ser expresso usando o modelo de Debye quando os átomos encontram-se fortemente ligados na rede cristalográfica, que é dado por [9,10]:

$$f = \exp \left[ \frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D} T^2 \right) \right] \quad \text{para } T \ll \Theta_D \quad 3.7$$

Em (2.6),  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Theta_D$  a temperatura de Debye, temperatura esta considerada como uma medida da energia de ligação entre o isótopo e a matriz na qual este está vinculado.

Guiando-nos pela equação 3.6, podemos verificar que uma redução na energia de recuo promove um aumento no valor do fator  $f$ . Também é possível observar que o decréscimo da temperatura induz um aumento no valor do fator  $f$ . Nota-se na equação que o aumento da temperatura de Debye acarreta um aumento do fator  $f$ .

### 2.1.6. Interações Hiperfinas

*As interações hiperfinas nucleares* se originam nos próprios elétrons e cargas das vizinhanças mais próximas originando perturbações. Assim sendo,

todo núcleo atômico está submetido a campos elétricos e magnéticos. Tal fato ocorre porque a carga positiva do núcleo traz junto vários tipos de momentos nucleares, que interagem com os campos elétricos e magnéticos que se encontram na interação hamiltoniana que é  $H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots$ , na qual as interações hiperfinas referem-se aos termos  $E_i$  e  $M_i$  e  $H_0$  a todos os outros termos da referida Hamiltoniana. Desta forma, interações do monopolo elétrico  $E_0$  deslocam os níveis nucleares. Por conseguinte a interação quadrupolar elétrica  $E_2$  separa os níveis nucleares degenerados em subníveis. Já  $M_1$  refere-se às interações dipolares magnéticas. Devido à invariância das forças nucleares relacionadas à mudança de sinal das coordenadas não ocorre a interação dipolar elétrica  $E_1$ . Sendo assim, as interações de ordem superior ( $M_3, E_4$ , etc.) são pequenas demais para interferirem num espectro Mössbauer.

### 2.1.7. Interações Eletrostáticas

É a interação entre o núcleo com carga  $Z$  e as cargas elétricas ao seu redor. A energia total desta interação é expressa por [10]:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad 3.7$$

Sendo  $\rho_n$  a densidade de carga nuclear em um ponto de coordenadas  $r = (x_1, x_2, x_3)$ ;  $V(r)$  é o potencial coulombiano gerado por todas as outras cargas vizinhas ao núcleo no ponto  $r = (x_1, x_2, x_3)$ ;  $d\tau = dx_1, dx_2, dx_3$  representa o elemento de volume.

Realizando uma expansão de  $V(r)$  em Série de Taylor em torno do ponto  $r = 0$ , obtém-se a expressão:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad 3.8$$

Levando esta expressão para 3.7 temos :

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 \cdot \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \cdot \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + \dots \quad 3.9$$

Assim, como  $eZ = \int \rho_n(r) d\tau$ , para a carga nuclear, fazemos o primeiro termo tornar-se  $eZV_0$ , o qual representa a interação eletrostática entre o núcleo com todas as cargas que se encontram ao seu redor. Devido à simetria esférica no núcleo, o segundo termo, que representa a interação elétrica de dipolo, não existe. Já o terceiro termo representa a interação quadrupolar. Como provocam variações muito pequenas nos níveis de energia, e a E.M. (Espectroscopia Mössbauer) não consegue detectar, os termos de ordem superior não são de interesse para espectroscopia Mössbauer.

Observando o terceiro termo, a quantidade  $(\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0 = V_{ij}$  é um tensor de segunda ordem, denominado gradiente de campo elétrico. Se escolhermos o sistema de coordenadas tal que todos os elementos do tensor se anulem, menos os da diagonal principal  $V_{ii}$ , podemos então colocar o terceiro termo na forma:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) x_i^2 d\tau = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) r^2 d\tau \quad 3.10$$

$$\text{onde } r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2.$$

Sendo os elementos da diagonal dados por:

$$Q_{ii} = \int \rho_n(r) (3x_i^2 - r^2) d\tau \quad 3.11$$

No ponto  $r = 0$  (centro do núcleo),

$$(\Delta V)_0 = \left( \sum_{i=1}^3 V_{ii} \right)_0 = 4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad 3.12$$

No qual  $\rho_e = -e |\Psi(0)|^2$  é a densidade de carga dos elétrons.

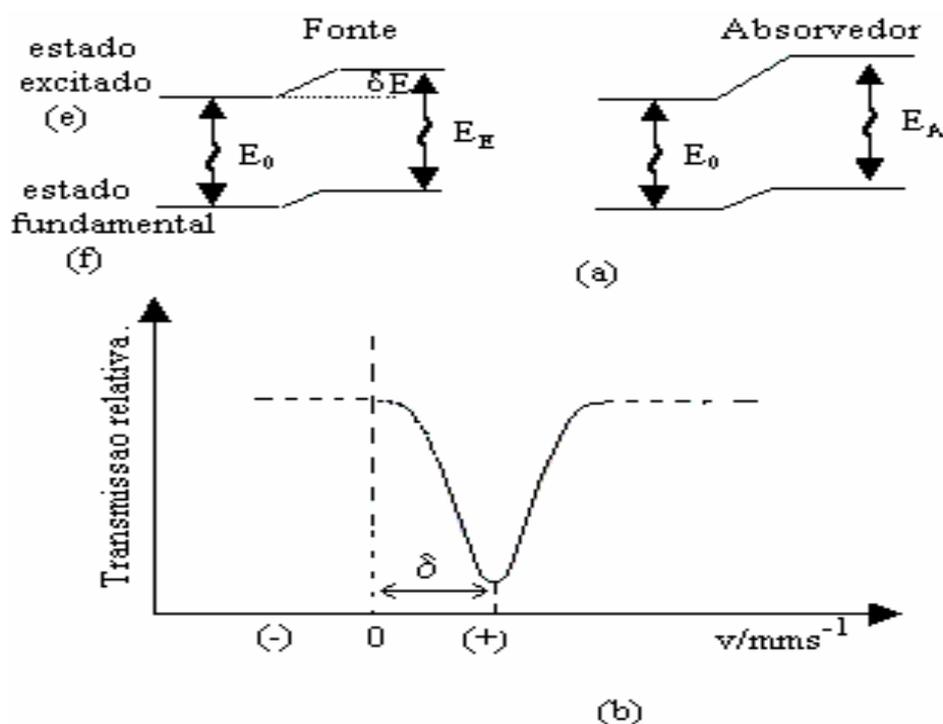
Substituindo do (3.12) em (3.10) obtém-se:

$$E = \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \equiv E_I + E_Q \quad 3.13$$

O primeiro termo da equação acima é a interação monopolar elétrica que dá origem ao deslocamento isomérico ( $\delta$ ). O segundo termo representa a interação quadrupolar elétrica, que resulta um desdobramento dos níveis de energia nuclear, originando assim o deslocamento quadrupolar  $\Delta E_Q$ .

### 2.1.8. Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico está relacionado com a interação eletrostática coulombiana entre a distribuição de carga do núcleo e os elétrons que possuem probabilidade diferente de zero de ocupar a região nuclear. Desta interação surgem deslocamentos de diferentes magnitudes dos níveis energéticos nucleares do estado excitados e do estado fundamental, como representado pela figura 12.



**Figura 12-** Diagrama representando o deslocamento isomérico. (a) desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental; (b) deslocamento isomérico num espectro Mössbauer.[31]

reescrevendo o primeiro termo da equação 3.13 e substituímos a igualdade

$$\int \rho_n(r)r^2 d\tau \equiv \langle r^2 \rangle Ze$$

3.14,

sendo,  $\langle r^2 \rangle$  o valor esperado do quadrado do raio nuclear e  $\int \rho_n(r)r^2 d\tau$  é a carga nuclear  $Ze$ , obtemos

$$E_I = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E$$

3.15

Onde  $E_I$  representa a energia de interação, pela qual um nível de energia de um estado nuclear é modificado devido, apenas, a interações coulombianas.

Como os raios atômicos médios  $\langle r \rangle$  e  $\langle r^2 \rangle$  do estado excitado e fundamental de energia de um núcleo são diferentes, o deslocamento isomérico também será diferente para cada nível energético nuclear. Assim, esta diferença de energia de um dado núcleo será:

$$: \quad \Delta E = E_e - E_f = (\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad 3.16$$

Na prática nunca se observa as variações de energias  $\Delta E_{Em.}$  e  $\Delta E_{Abs.}$  separadamente, mas somente a diferença entre estas quantidades. Desta maneira uma expressão mais geral, para a diferença de energia devido ao deslocamento isomérico (*Isomer shift*),  $\delta$ , entre a fonte e o absorvedor será:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_E = \frac{2}{3}\pi Ze^2 \left[ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad 3.17$$

Onde  $|\Psi(0)|^2$  é a densidade de elétrons na região nuclear e  $\langle r^2 \rangle$  se refere ao valor quadrático médio do raio nuclear.

Para  $\langle r^2 \rangle$ , considerando um núcleo com simetria esférica, raio  $R$  e densidade de carga constante  $\rho_n(r) = 3Ze/4\pi R^3$ , obtém-se:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_n(r)r^2 d\tau = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 d\tau \quad 3.18$$

Substituindo  $d\tau$  por um elemento de volume em coordenadas esféricas,  $r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$ , e fazendo a integração, chega-se à:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2 \quad 3.19$$

Logo, a expressão 3.17 fica:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left[ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] (R_e^2 - R_f^2) \quad 3.20$$

fazendo  $R_e - R_f = \delta R$  e  $R_e + R_f = 2R$ , a 3.20 fica na forma:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left\{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right\} \left( \frac{\delta R}{R} \right) \quad 3.21$$

Assim,  $\delta$  é uma medida de densidade eletrônica no absorvedor. Podendo ser extraída informações químicas importantes com relação a valência do átomo estudado.

### 2.1.9. Desdobramento Quadrupolar

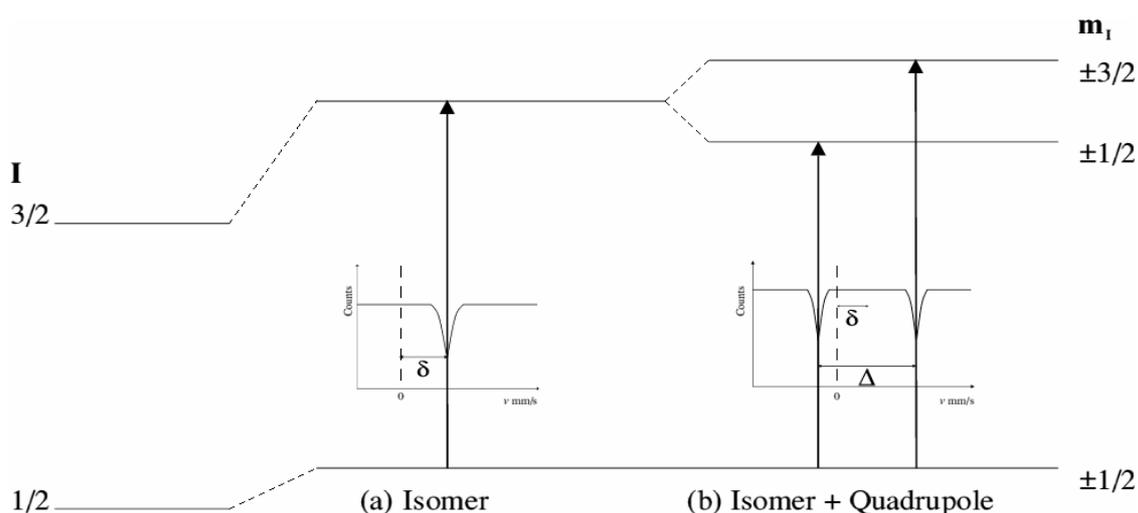
Na realidade, em muitas situações os núcleos apresentam uma distribuição da carga nuclear com diferente simetria esférica. Este desvio na simetria esférica de um núcleo pode se alterar de um estado excitado, ou mesmo do fundamental, para outro. Sendo diferente do observado em distribuição nuclear de carga que apresenta uma simetria esférica, onde o momento quadrupolar é nulo. Uma situação semelhante que gera o mesmo resultado é quando as cargas extra-nucleares, ou seja, elétrons e cargas da rede possuem simetria cúbica. De outra forma, haverá um gradiente de campo elétrico (G.C.E.) agindo no sítio atômico desse átomo, alterando assim a distribuição da carga e conseqüentemente a interação com o momento de quadrupolo nuclear, dando origem ao acoplamento quadrupolar nuclear, ocasionando um desdobramento nos níveis nucleares e elevando parcialmente sua degenerescência. Deste modo, medindo a energia de interação quadrupolar originada pela mudança do G.C.E

podem ser obtidas informações sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo

Para o cálculo da diferença de energia  $\Delta E_Q$  entre os dois subníveis utiliza-se a seguinte equação:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = -\frac{e^2 q Q}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.22$$

O estado fundamental tem spin  $1/2$  que não se desdobra, pois  $Q = 0$ . Já no primeiro estado excitado o spin é  $3/2$  que se separa em dois subníveis com separação  $\Delta E_Q$ . A distância  $\Delta$  entre as duas linhas de ressonância (Figura 13) corresponde a diferença de energia  $\Delta E_Q$  é chamado de desdobramento quadrupolar. É essa separação que um espectro Mössbauer detecta.



**Figura 13**– Diagrama ilustrando o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar para o  $^{57}\text{Fe}$  com  $I = 3/2$  no estado excitado e  $I = 1/2$  no estado fundamental. (a) deslocamento isomérico, (b) deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar.[31]

### 2.1.10. A Interação Magnética Hiperfina

Núcleos atômicos com spin  $I > 0$  e momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  são capazes de interagir com o campo magnético que eventualmente existe na região

nuclear,  $\vec{H}$ , originado pela vizinhança eletrônica. Esta interação é conhecida como interação magnética hiperfina ou, efeito Zeeman nuclear.

A Hamiltoniana que descreve esta interação magnética, sem campo magnético externo, é dada por:

$$\hat{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad 3.23$$

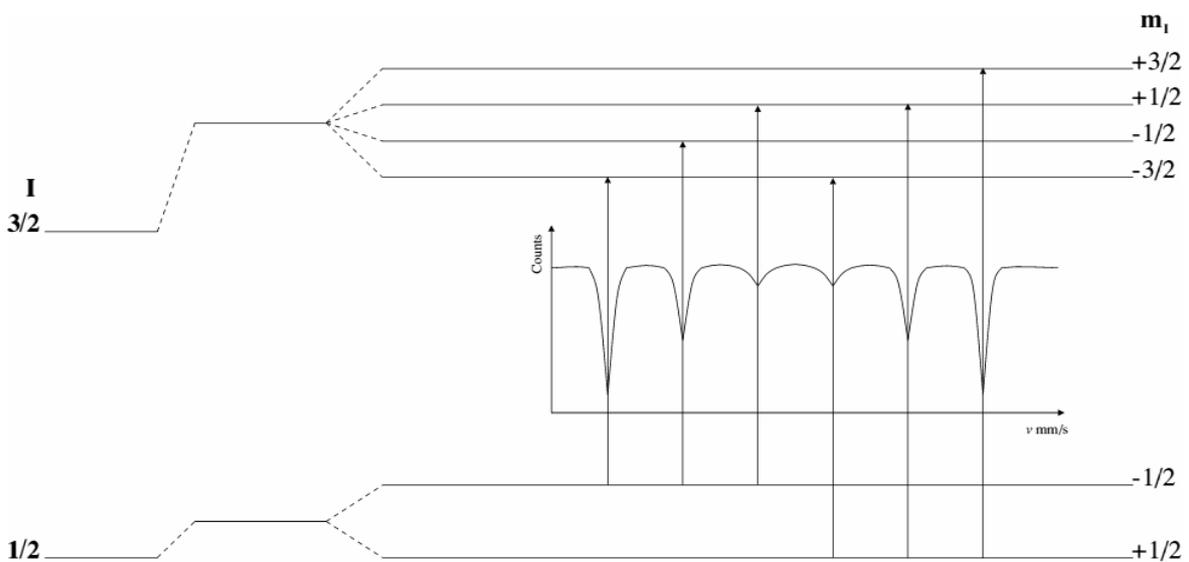
onde  $g_N$  é o fator nuclear de Landé e  $\beta_N = e \hbar / 2 M c$  (M massa do núcleo)  $\vec{\mu}$  é o magnéton nuclear de Bohr.

Considerando  $H$  constante e usando teoria de perturbação, os níveis de energia correspondentes (autovalores da Hamiltoniana) são dados por:

$$E_M(m_I) = - \mu H m_I \quad I = - g_N \mu_N \beta_N H m_I \quad 3.24$$

Tendo como consequência direta desta interação um desdobramento dos estados nucleares em  $(2I + 1)$  subestados não degenerados e igualmente espaçados  $|I, m_I\rangle$ , caracterizados por um número quântico magnético nuclear de spin  $m_I$ .

A Figura 14 mostra o efeito desta interação para o  $^{57}\text{Fe}$ , onde o nível excitado  $I_e = 3/2$  é desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental  $I_f = 1/2$  em dois subestados ..



**Figura 14-** Diagramas de níveis nucleares desdobrados, devida à interação hiperfina magnética e espectro Mössbauer resultante [31].

Observa-se apenas seis transições possíveis entre os subníveis do estado fundamental e excitado, as quais são descritas pela regra de seleção:  $\Delta l = 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Permitindo para cada transição associada uma probabilidade de ocorrência  $P(l, m)$ , que é a causa das linhas de diferentes intensidades. As probabilidades são [11]:

$$P(\pm 1/2, \pm 1/2) = \sin^2 \theta \quad 3.25 (a)$$

$$P(\pm 1/2, \pm 1/2) = 1/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad 3.25 (b)$$

$$P(\pm 3/2, \pm 1/2) = 3/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad 3.25 (c)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção dos raios  $\gamma$  e a direção do campo magnético  $H_{hip.}$ .

Pela 3.25 (a), se a direção dos raios  $\gamma$  for paralela a direção do campo hiperfino, as linhas referentes às transições  $(\pm 1/2, \pm 1/2)$  não aparecerão no espectro e as linhas referentes às transições  $(\pm 1/2, \pm 1/2)$  apresentarão intensidades relativas 1, já as intensidades das linhas das transições  $(\pm 3/2, \pm 1/2)$  terão intensidade 3. No caso da direção dos raios  $\gamma$  ser perpendicular à direção de  $H_{hip.}$ , ou seja,  $\theta = 90^\circ$ , as intensidades relativas serão 3:4:1:1:4:3.

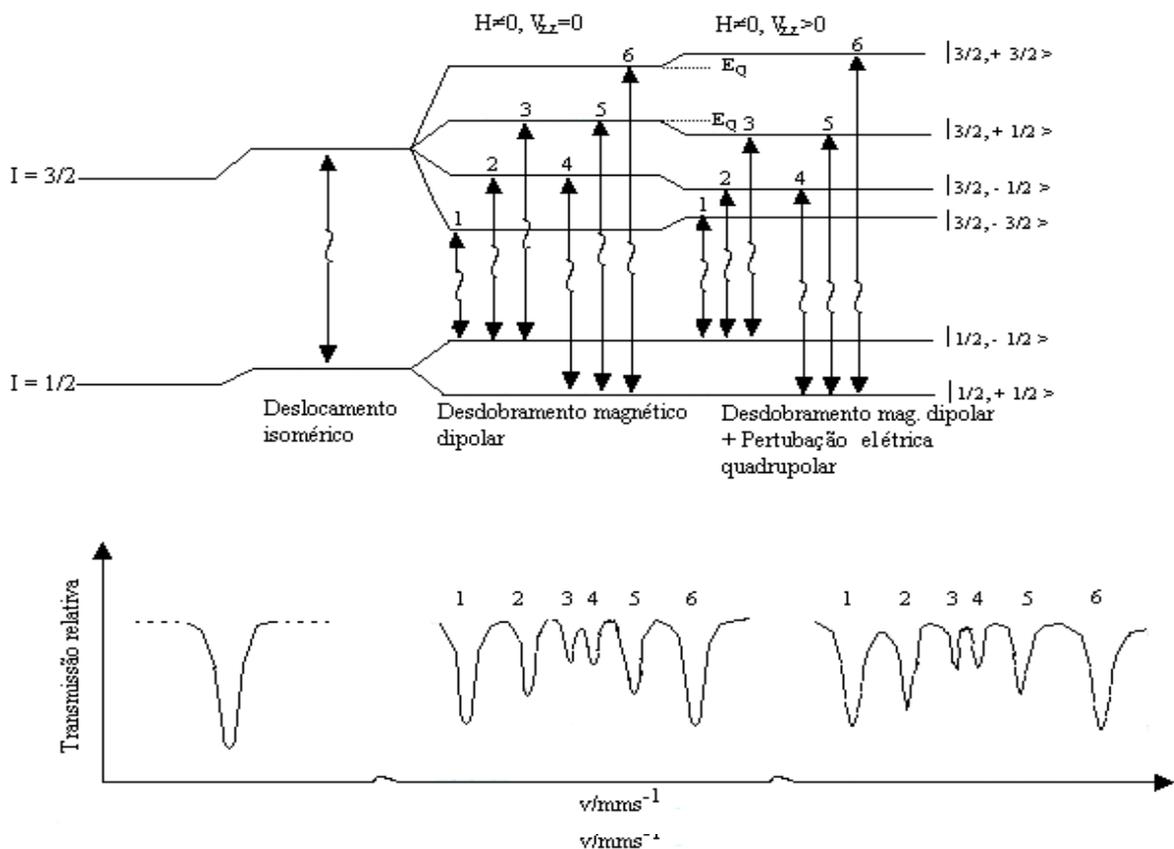
Geralmente a amostra absorvedora é policristalina e cujos domínios não possuem a mesma direção, fazendo com que as intensidades obtidas sejam uma média sobre todas direções, resultando em intensidades relativas do tipo 3:2:1:1:2:3.

### 2.1.11. Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados

Interações magnéticas puras ao lado do deslocamento isomérico (o qual está sempre presente) raramente são encontrados em aplicações do Efeito Mössbauer. O ferro metálico é uma exceção.

Na maioria das vezes a perturbação do estado nuclear ocorre por três tipos de interações hiperfinas: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interação magnética (ou monopolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico). Para o caso do diagrama de níveis energéticos nucleares pode ser construído por um tratamento de perturbativo para  $EM \ll EQ$  ou  $EQ \ll EM$ .

Os subníveis  $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$  são desviados por um valor  $EQ (\pm m) = \Delta/2$  para as energias mais altas, e os subníveis  $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$  desviados para energias menores, contanto que  $V_{zz}$  tenha sinal positivo, como pode ser observado através da figura 14. Já na figura 15 se vê que os subníveis não são mais igualmente espaçados, e sim, assimétricos ( $H \neq 0, V_{zz} > 0$ ). A direção do deslocamento de energia é revertida se  $V_{zz}$  for negativo, o que possibilita a determinar o sinal de  $V_{zz}$ .



**Figura 15-** Diagrama de níveis energéticos da interação quadropolar com a interação magnética [31]

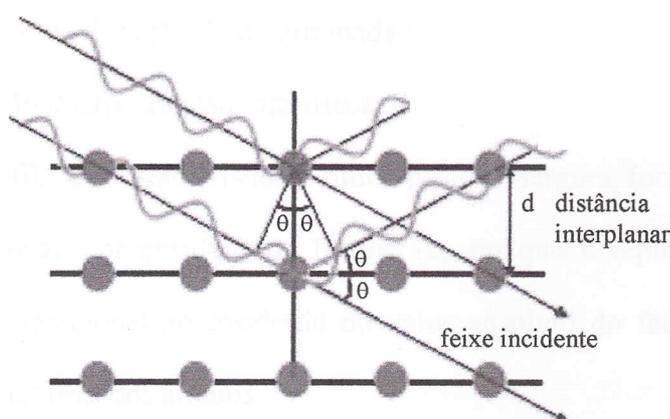
## 2.2. Difração de raios-X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não

fosse ainda bem conhecida (daí o nome raios-X), eles foram, quase que imediatamente utilizados para estudar a estrutura interna dos objetos opacos, devido à sua alta penetração. Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X [12].

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1 Å (Ångstron). O seu comprimento de onda é, portanto, da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Esta é uma técnica muito importante na análise estrutural dos compostos, pois torna possível através da observação do fenômeno da difração a obtenção de informação sobre a estrutura cristalina dos materiais que anteriormente não era possível por apresentarem dimensões muito pequenas, da ordem de Ångstrons [13].

A Figura 16 ilustra a difração de raios-X. Um feixe de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ . O ângulo de incidência é  $\theta$ . Os feixes refletidos por dois planos de átomos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios-X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, logo não se observará qualquer sinal de raios-X



**Figura 16-** Difração de Raios-X em um cristal [14].

No caso de um cristal, a difração é feita pelos átomos da rede cristalina, de modo que a radiação difratada é no entanto mais intensa segundo determinadas direções. A lei de Bragg estabelece essas direções utilizando o princípio de interferência construtiva. Observando a Figura acima e recorrendo à geometria temos a equação conhecida como lei de Bragg:

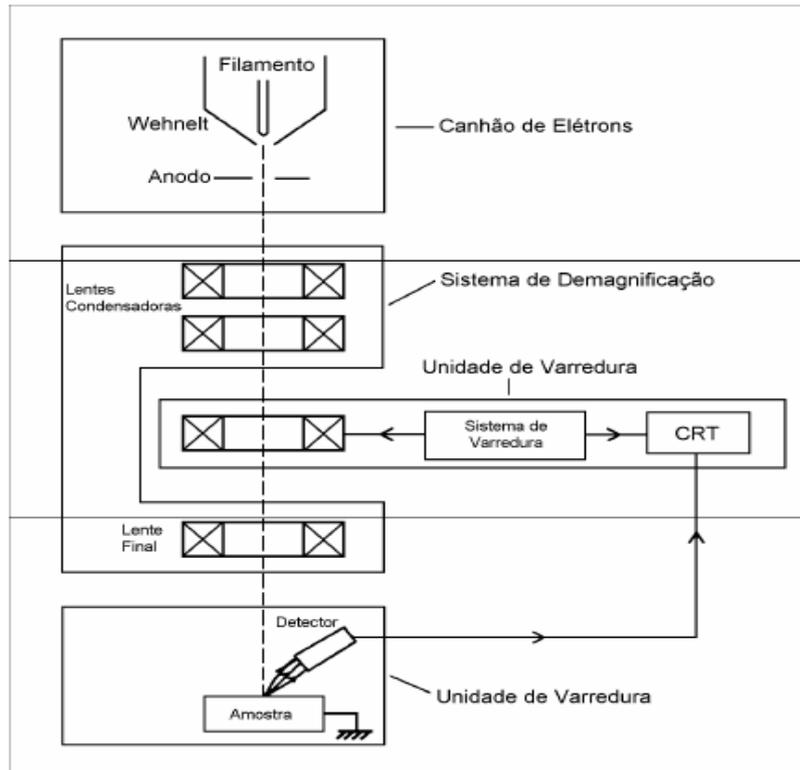
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 3.2.1$$

onde  $n$  é múltiplo inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência.

### 2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito importante pois permite conhecer a intimidade da matéria, seus defeitos (micro-fissuras, impurezas, etc.), contorno de grãos e suas propriedades. A vantagem do MEV é o seu poder de resolução da ordem de 1 a 5 nm (20 – 50 Å), aliada a capacidade de se obter imagens tridimensionais da amostra.

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito versátil. É usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação [15]. Este equipamento consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem como ilustra a figura 17.



**Figura 17-** Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura [16].

No microscópio eletrônico de varredura a imagem é gerada por feixes de elétrons incidentes na amostra, produzidos por um canhão de elétrons, o qual tem seu princípio de funcionamento baseado no efeito termoiônico de emissão de elétrons, por utilizar-se de um filamento de tungstênio (cátodo) que é aquecido resistivamente a uma temperatura de 2700 K, passando a emitir elétrons. A voltagem aplicada, na maioria dos casos, varia entre 200 V e 30 KV. O feixe de elétrons emitidos deve ser estável e com intensidade suficiente para que ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal.

O controle dos elétrons produzidos e a focalização do feixe para o interior do canhão é feito por um cilindro e estes são acelerados dentro da coluna devido a diferença de potencial entre o cátodo e o anodo, que é uma placa perfurada no centro que só permite a passagem de parte dos elétrons, que formam o feixe, por ser necessário obter um feixe muito colimado (50 a 200 Å de diâmetro).

Lentes eletromagnéticas obrigam o feixe de elétrons produzido a atingir a superfície da amostra. O feixe é obrigado a varrer a superfície da amostra por bobinas de varredura na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de

televisão [12]. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor do que o do microscópio óptico (MO) e um pouco mais que uma ordem de grandeza pior do que a do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto em MO a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com o auxílio de réplicas podem-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Desta forma, materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor [12] para que possam ser analisados por MEV.

O feixe de elétrons ao incidir na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *Auger* e absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência [12]. A imagem eletrônica de varredura é representada em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários ESE e retroespalhados ERE emitidos pelo material analisado.

A imagem de ESE fornece detalhes da superfície ionizada da amostra em tons de cinza. Os tons mais claros representam as faces da amostra orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas da amostra. A resolução obtida em imagens de ESE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de ESE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo [12].

A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. O volume da região ionizada depende do número atômico ( $Z$ ) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons. As imagens BSE

são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros [17]

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural (backscatter) com a microanálise química são fatores que contribuem muito para o amplo uso desta técnica, e o motivo principal do seu uso neste trabalho.

### 3. MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS

#### 3.1. Introdução

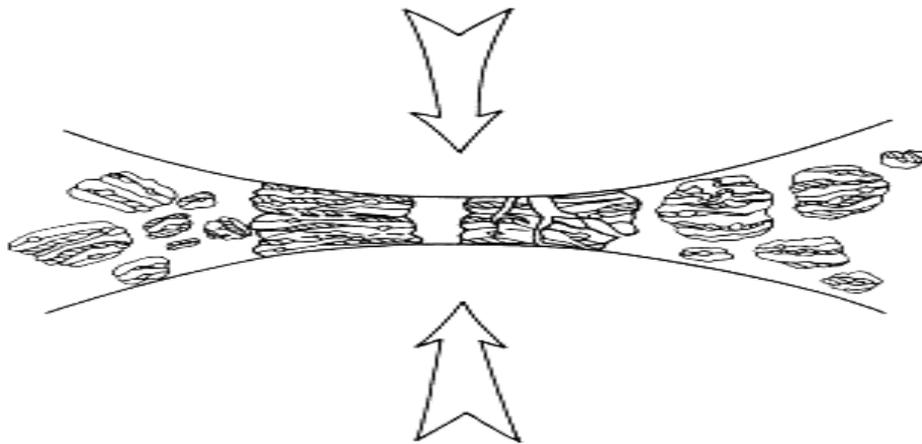
A técnica de moagem em altas energias foi desenvolvida em 1968 pela International Nickel Company (INCO). Mas somente por volta de 1980, investigações foram feitas visando a síntese de fases estáveis e não-estáveis, incluindo soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias cristalinas e quase-cristalinas, e ligas amorfas. Em 1981, foi sintetizada uma fase amorfa de um composto intermetálico Y-Co e em 1983, reconheceu-se que o método é um processo de não-equilíbrio. Assim, foi na década de 80 que a aplicação comercial da técnica realmente se desenvolveu, e o entendimento da física envolvida no processo se tornou mais conhecido [19].

A Moagem em Altas Energias (MAE) é uma técnica internacionalmente conhecida, e apesar de inicialmente ser desenvolvida para a indústria aeroespacial, com a evolução tecnológica tornou-se uma técnica laboratorial. A qual consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, inserido em um recipiente conhecido como vaso (cadinho), com esferas de aço ou outro material duro, em enérgico movimento. Podendo ser por vibração ou rotação do vaso produzindo um número muito grande de impactos envolvendo as esferas, as paredes do frasco, e o pó. A cada impacto, ocorre repetidamente solda, fratura e resolda no material, levado-o assim, num intenso processo de transferência de energia, o qual possibilita mudanças estruturais de várias classes, como é o caso da nanoestruturação [12, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Por se tratar de uma técnica que facilita a produção de materiais nanoestruturados, ela é muito utilizada. Neste processo são introduzidas grandes deformações nas partículas, tais como lacunas, deslocamentos e outros defeitos da estrutura cristalina, além de um maior número de contornos de grãos, aumentando desta forma a difusividade dos elementos sólidos na matriz. Assim, a microestrutura refinada que é produzida diminui as distâncias percorridas pelos elementos de difusão. Conseqüentemente, o pequeno aumento na temperatura durante a moagem auxilia na difusão, e conseqüentemente, o processo de ligação química pode ter lugar entre os elementos constituintes.

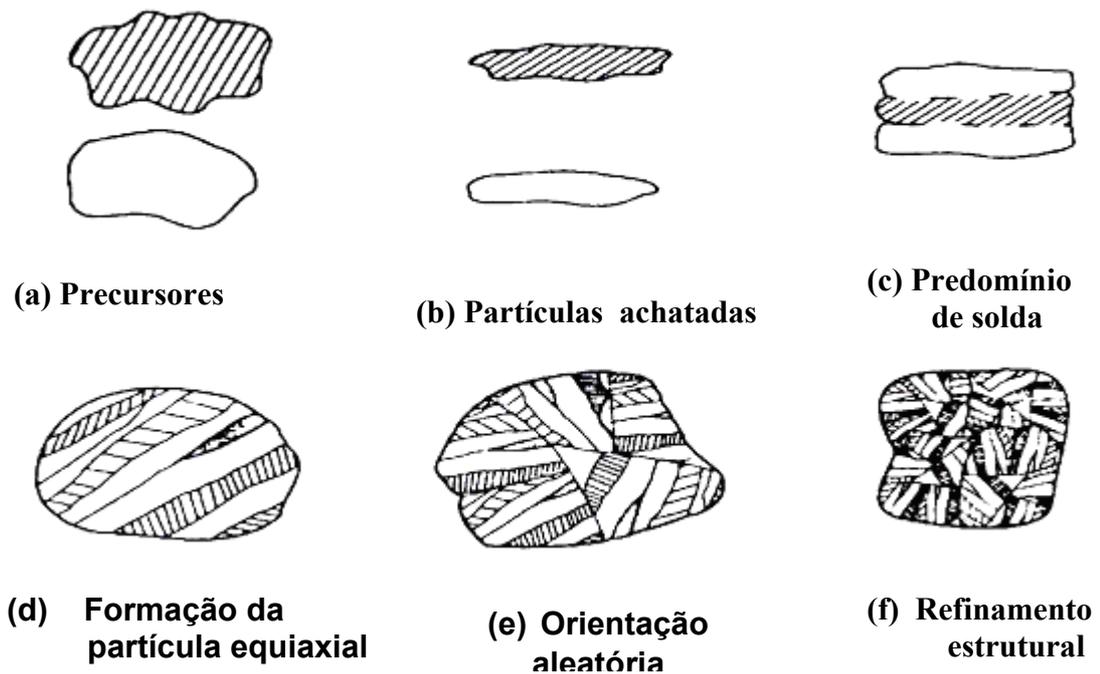
### 3.2. A Física da Moagem em Altas Energias

O primeiro ponto a se destacar é que a maior parte da energia transferida no processo é transformada em calor. O máximo da energia transformada em trabalho útil fica bem abaixo dos 1% (e para um moinho convencional, pouco acima de 0,1%). O mecanismo de quebra e solda a frio de partículas está representado na figura 18.



**Figura 18-** Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de MAE [19].

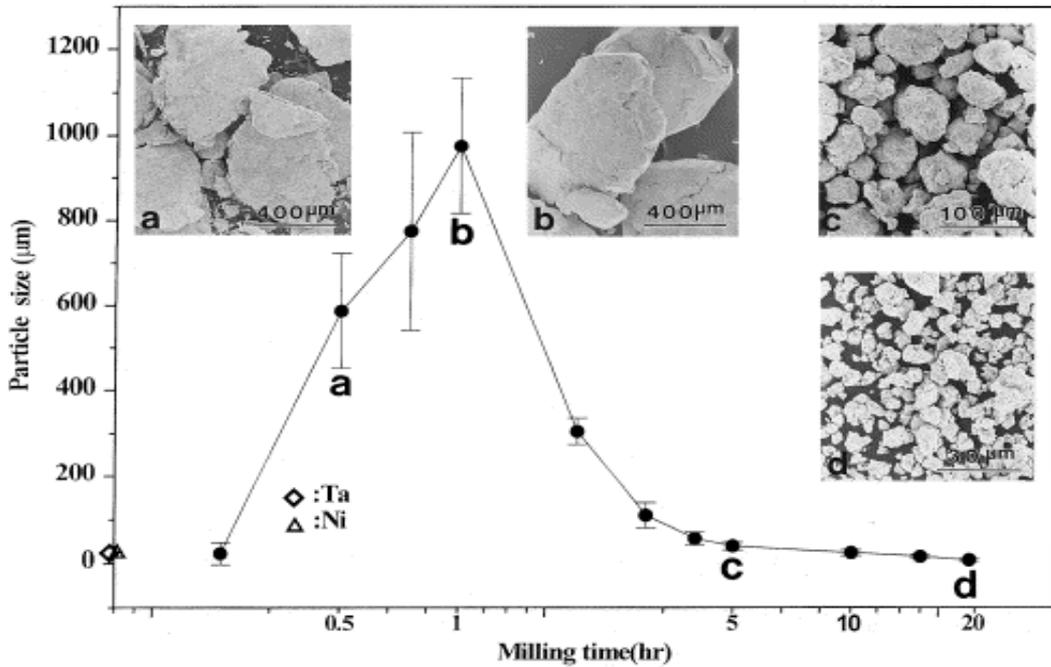
Pode-se observar que o impacto gera deformação plástica e trituração, e se duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas, podem se agregar por um mecanismo de solda a frio que, num primeiro estágio, resulta numa partícula que será maior do que as duas iniciais, se não houver quebra. Como a quebra também ocorre, forma-se um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estrutura consistindo de combinações dos pós iniciais. Já num segundo estágio, com a repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura derivadas das colisões, as partículas são levadas a um trabalho de endurecimento e quebra por fadiga do material ou por fragmentação dos flocos frágeis. A figura 19 ilustra este processo.



**Figura 19-** Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem [19].

Na ausência de fortes forças de aglomeração os fragmentos gerados por este processo podem continuar a serem reduzidos de tamanho. Neste estágio, a tendência para fratura predomina sobre a solda a frio. Já com impactos sucessivos, a fragmentação e a solda a frio se equilibram, com o tamanho médio das partículas até atingir um estágio estável, um limite de saturação com relação ao tamanho. Como o volume das partículas se estabiliza, mas o processo de deformação continua e o número de camadas em cada partícula aumenta continuamente. Gerando assim no final do processo partículas que apresentam uma estrutura refinada e que obedecem a média das proporções dos pós inicialmente utilizados.

A explanação com microfotografias do material para 4 tempos de moagem diferentes, e o gráfico da figura 20, ilustra com clareza a diminuição do tamanho de partículas (no caso do tântalo e do níquel) com o aumento do tempo de moagem.



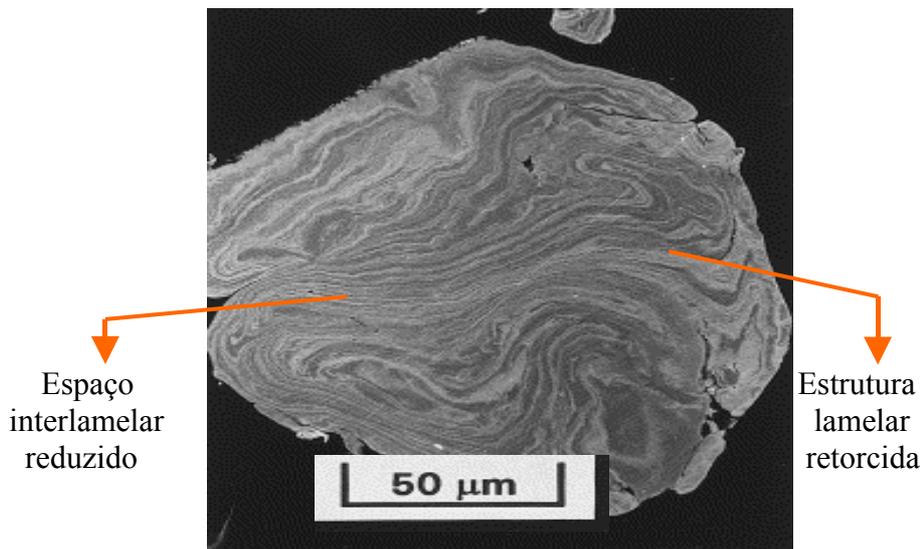
**Figura 20-** Distribuição típica do tamanho das partículas num procedimento de moagem em moinho de alta energia [19]

O estado estável do processamento das partículas em relação à forma e ao tamanho ocorreu com cinco horas de moagem, já para tempos de moagem superiores não ocorrem reduções significativas em relação ao tamanho de partícula e sim um refinamento contínuo da estrutura interna dos pós obtidos. Sabendo que a taxa de diminuição das partículas é aproximadamente logarítmica com o tempo de processamento. Isto facilita na sinterização de materiais nanoestruturado utilizando a técnica de MAE [17,18,19].

Como já foi visto, o processo de moagem é caracterizado por repetidos processos de soldagem e fraturas das partículas de pó que estão entre as bolas ou entre bola e parede do vaso durante a colisão (figura 18). Os mecanismos de formação de liga dependem do comportamento mecânico dos materiais constituintes da mistura. Os componentes do pó são classificados em três sistemas: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil.

Na combinação dúctil-dúctil, composta por uma mistura de dois elementos dúcteis, o mecanismo de formação da liga pode ser convenientemente descrito em cinco estágios [30]. No primeiro, as partículas do pó desses elementos são achatadas, assumindo uma forma de placa, pelo mecanismo de microforjamento. No segundo estágio, inicia-se a soldagem a frio das partículas, formando-se

partículas maiores com uma estrutura lamelar dos componentes. No terceiro estágio, com o progresso da moagem, as partículas são endurecidas por deformação e começam a fraturar, assim as partículas de pó tornam-se refinadas e equiaxiais. No quarto estágio colônias de lamelas com orientação aleatória se desenvolvem dentro das partículas, a formação de liga se inicia através da difusão atômica entre as lamelas, ajudada pelo aquecimento e pela grande quantidade de defeitos. No quinto estágio, a dureza e o tamanho das partículas tendem a atingir um estado estacionário, ocorrendo a formação completa da liga, como ilustra a figura 21.



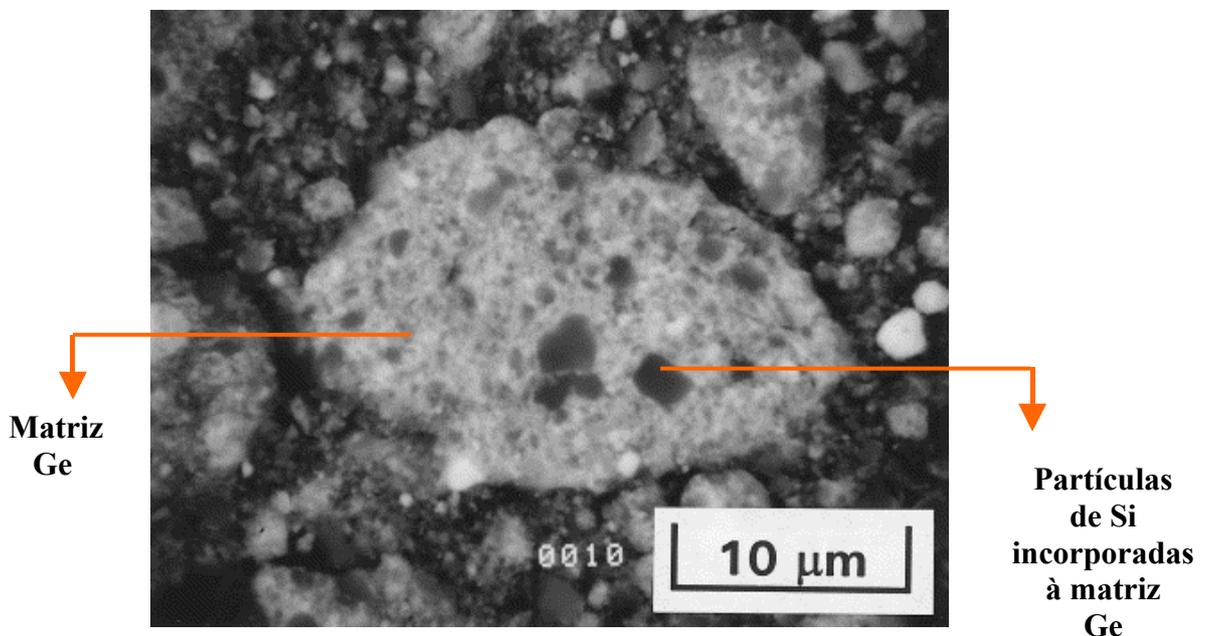
**Figura 21-** Aspecto final típico da estrutura lamelar de uma partícula submetida à moagem, em uma combinação do tipo dúctil-dúctil [19].

Nesta etapa não ocorre mudanças de tamanho, pois o material se encontra num estado estacionário de processamento e, devido à menor distância entre contorno de grãos e espaços interlamelares, a ligação passa a ocorrer em nível atômico, podendo-se então obter soluções sólidas, intermetálicos e até fases amorfas. Segundo Benjamin (1984) [19], em sua pesquisa foi necessário o mínimo de 15% de material dúctil para que ocorresse a formação de ligas, pois, segundo ele, para ocorrer a solda a frio as partículas tem que ser dúcteis.

Neste tipo de sistema, as partículas metálicas dúcteis são achatadas e soldadas a frio umas nas outras enquanto que as partículas frágeis são fragmentadas e dispersas nos contornos entre as partículas do material dúctil. Com o progresso da moagem, as camadas da fase dúctil se aproximam enquanto

que a fase frágil é uniformemente distribuída na forma de partículas finas na matriz da fase dúctil. Ao final do processo, se os materiais não formam solução sólida, a microestrutura se constitui de uma fina dispersão do componente frágil na matriz do componente dúctil [19].

A partir de um ponto de vista intuitivo, pode parecer que não é possível ocorrer formação de liga num sistema que consista de dois ou mais componentes frágeis, pois a ausência de um componente dúctil impossibilita a ocorrência de soldagem a frio e, na sua ausência, não seria esperada a formação da liga. Entretanto, a formação de liga tem sido observada em sistemas formados por componentes frágeis, tais como Si-Ge e Mn-Bi, como está ilustrado na figura 22 [19].



**Figura 22- Partículas duras de Si incorporadas na matriz menos dura Ge, em 12 horas de moagem [19].**

Os componentes frágeis são fragmentados durante o processo de moagem e seus tamanhos de partículas são diminuídos continuamente. Entretanto, quando em tamanhos muito pequenos as partículas do pó se comportam de forma dúctil e não é mais possível a redução posterior de tamanho, chegando ao limite de diminuição [19].

Durante a moagem de sistemas de componentes frágeis, tem sido observado que o componente mais duro (mais frágil) é fragmentado e disperso pelo componente mais "macio" (menos frágil). Apesar da difusão parecer ser indispensável em todos os tipos de sistemas, ela parece assumir uma importância maior no caso do sistema frágil/frágil, pois a formação de liga não ocorre em temperaturas muito baixas neste sistema. Isto pode ser decorrente dos longos caminhos de difusão requeridos na morfologia granular do sistema frágil/frágil em comparação com a morfologia lamelar do sistema dúctil/dúctil que apresenta mais caminhos de difusão devidos a deformação plástica severa que ocorre neste sistema. [19].

Muitos parâmetros influenciam no produto final da moagem, até mesmo o próprio processo de moagem, o qual passa a ser rotineiro e complexo\_[19]. Estes parâmetros serão abordados e discutidos a seguir.

### **3.3. Parâmetros que Influenciam a MAE**

*Razão Bola/Massa da amostra:* A razão bola/massa está diretamente ligada com o tempo de moagem. Quanto menor a carga de bolas, maior deverá ser o tempo de moagem, pois neste caso a taxa de transferência de energia é muito pequena. Se a carga for grande, a razão de transferência de energia é alta, conseqüentemente o tempo poderá ser menor. Neste caso ocorre aquecimento excessivo, podendo ser alterada a constituição dos pós em razão da temperatura. Para tentar evitar este fenômeno recomenda-se uma razão bola/massa de amostra baixa, para moinhos de baixa capacidade como o "Pulverisette", e uma razão maior para os de alta capacidade como um "Attritor" [19].

*Velocidade de Moagem:* É fácil imaginar que quanto maior a velocidade maior será a energia fornecida. Porém, depende muito do tipo de moinho utilizado, pois alguns aparelhos possuem uma velocidade crítica em que o movimento adequado das bolas pode não ocorrer. Logo a velocidade máxima de rotação deve ser ligeiramente menor que a crítica, para que possa proporcionar o máximo de transferência de energia para a amostra, além disso, altas velocidades implicam altas temperaturas. Este aumento na

temperatura pode ser utilizado para facilitar a homogeneização e/ou ligação dos pós através da difusão, mas em outros casos pode ocorrer a inutilização da amostra a ser trabalhada, tornando-se um problema para o processo [19].

*Contaminação do Pó:* A ação mecânica da moagem e a atmosfera utilizada são os principais fatores de contaminação. Na ação mecânica a escolha adequada do equipamento (bola, frasco, etc.) a ser utilizado é essencial. Pois o desgaste durante o processo contamina o pó com o material de que é constituído. Se o caso não for de equipamento frágil, a solução é otimizar o máximo a otimização da intensidade de moagem no sentido de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado [19]. Outro fator de contaminação é a atmosfera de moagem, a qual se dá por reação química por certos elementos, como o O e o N, com o material em pó. Soluciona-se este fator com a adoção de atmosferas de moagem apropriadas, tais como o vácuo ou gás inerte [19].

*Tempo de Moagem:* Os tempos devem ser escolhidos de acordo com sistema de pós a ser trabalhado e com a combinação dos demais parâmetros, e somente depois de conhecê-los pode-se determinar com exatidão o tempo de moagem apropriado para cada configuração. Devendo-se evitar tempos muito grandes de moagem, pois desgastam em demasia o equipamento e conseqüentemente podem contaminar o material sob moagem. É interessante ressaltar que o aumento do nível de contaminação, bem como o surgimento de fases indesejáveis podem ocorrer quando a moagem ultrapassa determinados tempos de moagem. Portanto, para obtenção de um produto final “puro” é importante determinar sistematicamente o teor de contaminantes em função do tempo de moagem.

*Atmosfera de Moagem:* Em muitos processos se faz necessário o controle da atmosfera para evitar reações químicas indesejáveis, como a oxidação de algum dos componentes da amostra. Para evitar ou minimizar este tipo de reação são utilizadas algumas atmosferas de moagem tais como o vácuo ou algum gás inerte como o argônio e o hélio. Em outros casos é necessário utilizar alguma atmosfera reagente para promover uma reação química que se queira obter. Um exemplo é a formação de nitretos, quando utilizado como atmosfera de moagem o nitrogênio [19].

*Temperatura de Moagem:* Este é outro fator muito importante na constituição do produto final. Uma vez que, a difusão está diretamente ligada ao

processo de formação de ligas. É esperado que a temperatura de moagem tenha efeito significativo sobre quaisquer sistemas de pós. Quando o aparelho utilizado não possui sistema de refrigeração, pode-se obter um controle relativamente bom da variação da temperatura com a inclusão de pausas, intercaladas no tempo total de moagem. Por exemplo, são muito utilizados 10 minutos de pausa a cada 30 minutos da ação de moagem, ou 30 minutos de intervalo a cada 2 horas de moagem. Nos casos em que o moinhos possuem controle de temperatura, o tempo de moagem pode ser reduzido em comparação aos equipamentos que não possuem este controle, pois não há necessidade de pausas [19].

*Intensidade de Moagem:* Este item é função de alguns dos fatores acima descritos. De acordo com experimentos realizados, verificou-se que a intensidade de moagem ( $I$ ) aumenta diretamente com a massa ( $M_b$ ) das bolas, a velocidade ( $v$ ) e a frequência de impacto ( $f$ ) das bolas, e de maneira inversamente proporcional com a massa ( $M_p$ ) do pó. Como um resultado empírico, obteve-se a equação [18]:

$$I = M_b \cdot v \cdot f / M_p \quad 4.1$$

O fato mais importante quanto à intensidade de moagem é que quanto mais intenso for este parâmetro menor será o tempo de moagem, e conseqüentemente a contaminação do pó pode ser bastante reduzida. Não se deve esquecer que para uma relação muito intensa de moagem, o aumento da temperatura do pó deve ser bastante intenso, e uma programação de um esquema de pausas adequado será necessária, se o aparelho não possuir um sistema de refrigeração [19].

### **3.4. Agentes Controladores do Processo (ACP)**

Em alguns casos um ACP, uma espécie de lubrificante, é colocado junto com o pó e o meio de moagem a fim de reduzir a soldagem a frio entre as partículas dos pós. A soldagem das partículas ocorre principalmente devido a maleabilidade destas e as deformações plásticas experimentadas por elas durante a moagem.

Alguns dos ACP contém C, H e O, estes dão origem à formação de óxidos, hidretos e carbetos, os quais tendem a ficar uniformemente dispersos na matriz

principal. Estes compostos podem se tornar desejáveis, pois aumentam a distribuição de forças internas nas partículas, gerando maior dureza e resistência dos materiais e podendo vir a ter interesse em aplicações tecnológicas ou não. Quando o aditivo não é inerte, e reage com o material, passando a fazer parte da liga, é necessário avaliar esta contaminação para determinar a interferência no produto final [33]. Pode-se utilizar, dependendo das características das partículas do pó, da estabilidade química e térmica do ACP e da quantidade de pó e meio de moagem, alguns agentes controladores, tais como:

1) Pós metálicos: o controle se efetua por deposição do material entre as superfícies das partículas, inibindo a ocorrência de solda e conseqüentemente de aglomerados de pó.

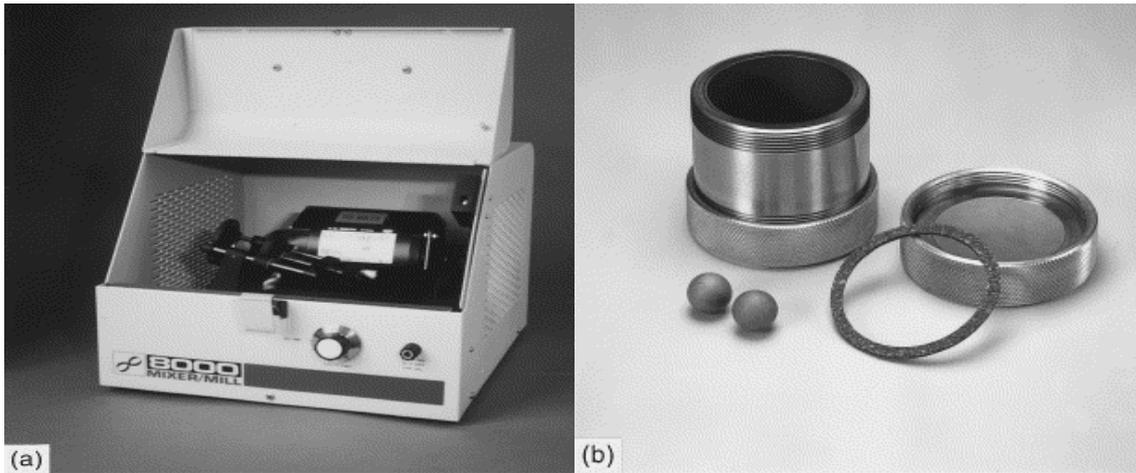
2) Pós cerâmicos: com este tipo de material é possível obter um comportamento inerte ou uma otimização do processo de amorfização. Os pós cerâmicos atuam como abrasivos no procedimento de moagem.

3) Compósitos orgânicos: geralmente, utilizam-se os mesmos que são empregados na metalurgia do pó (ceras, estearatos, etc.). Estes agentes controladores apresentam dois problemas: (a) Para grandes tempos de moagem o produto se evapora, podendo se formar vapores tóxicos. (b) A necessidade da eliminação do agente controlador do produto final, em que se deve proceder, por exemplo, a uma desgaseificação da amostra [19].

### **3.5. Tipos de Aparelhos de Moagem**

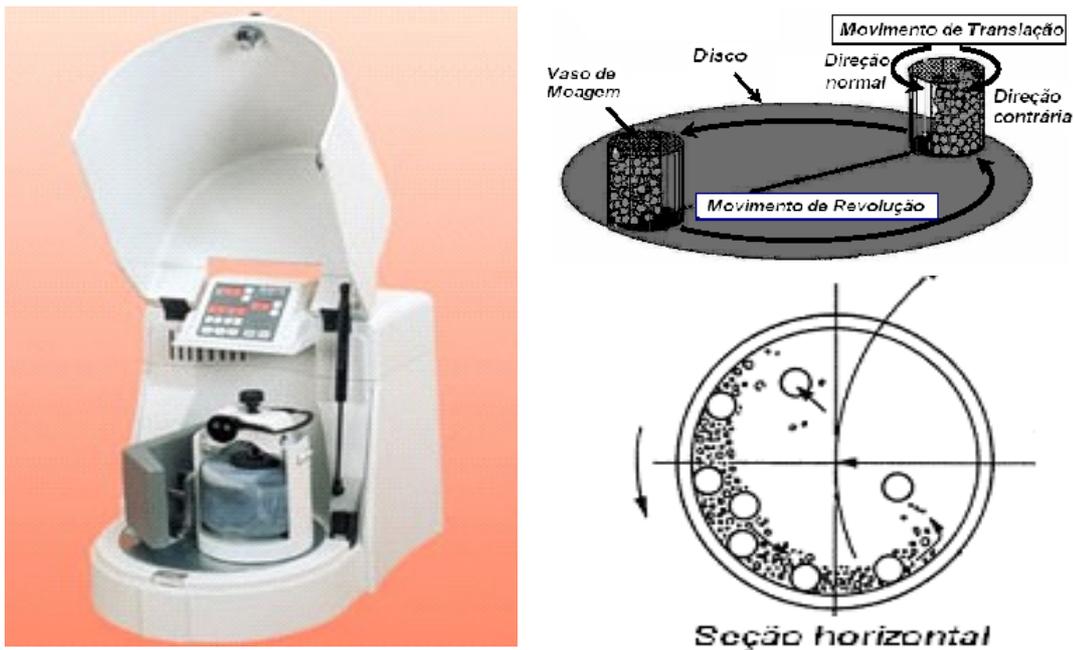
Os tipos de moinhos diferem basicamente em sua capacidade, velocidade de operação, habilidade de controlar a operação variando a temperatura e sua eficiência em inibir a contaminação da amostra. Os tipos de aparelhos mais utilizados são os vibratórios, planetário, *attritor*, *drummil*, e *simoloyer*.

O moinho vibratório é muito utilizado em laboratórios de pesquisa, por possuir a capacidade de processar em geral de 10 a 20 g de pó. O frasco é submetido a um enérgico movimento oscilatório lateral, levando as bolas a choques frontais entre si e com as paredes do recipiente, No modelo SPEX, é possível controlar a velocidade de impacto, podendo assim ser classificado como de alta energia. O modelo citado acima esta ilustrado na figura 23



**Figura 23-** (a) Moinho SPEX; (b) Frasco e acessórios de moagem [19].

No moinho planetário o vaso rotaciona a uma velocidade angular  $\omega$ , em um movimento oposto ao do suporte, que possui uma velocidade  $\Omega$  (de onde se originou o termo planetário). O modelo mais conhecido é o Pulverisette da *Fritsch GmbH* (figura 24), muito utilizado em laboratórios de pesquisas.

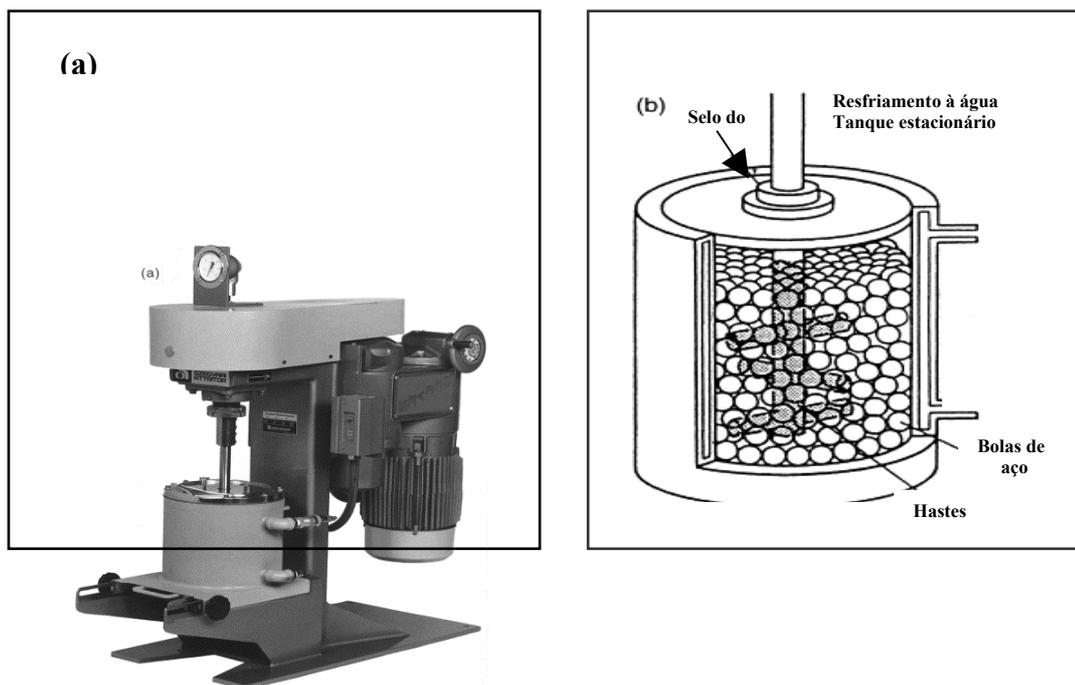


**Figura 24-** Moinho planetário de alta energia e dinâmica da moagem [31].

Como o vaso não costuma dispor de um sistema de refrigeração, se faz necessário funções onde pode-se programar o tempo de moagem, a velocidade de rotação e também as pausas e seus respectivos tempos, possibilitando desta forma controlar o aquecimento do sistema de moagem.

O princípio de funcionamento do moinho *attritor* difere do moinho planetário, pois neste modelo o vaso de moagem fica em repouso [32]. Este tipo de

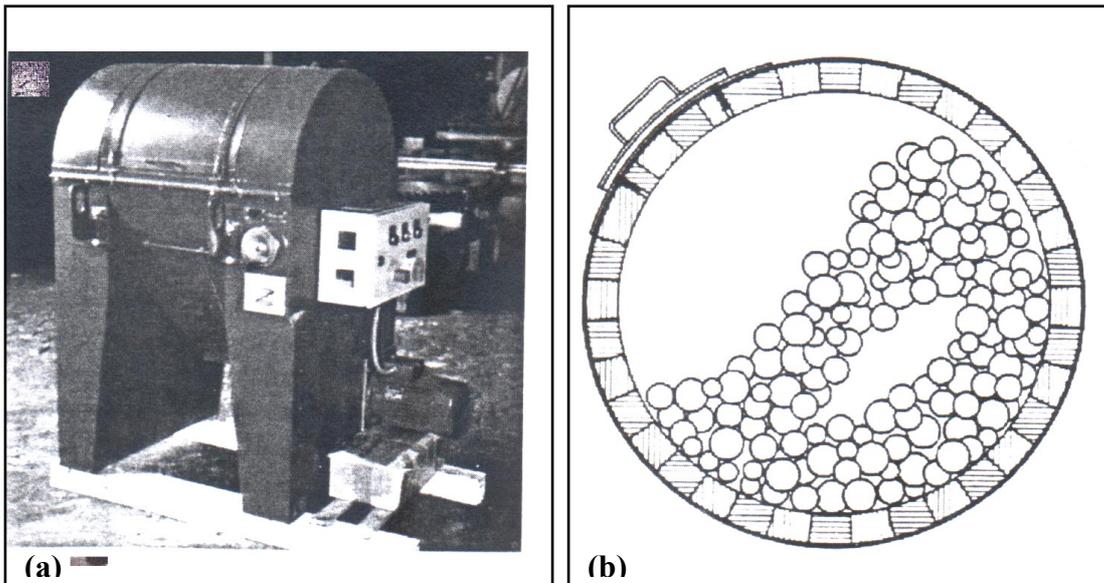
moinho consiste de um tambor vertical onde se insere o pó junto com as bolas e um ou mais agitadores, os quais giram a centenas de rotações por minuto, misturando assim as bolas e os pós precursores. Neste modelo de moinho a transferência de energia e conseqüentemente a moagem se dá através dos impactos das bolas com as astes de agitação e com as paredes do próprio recipiente e entre si. Um modelo comercial do aparelho que dispõe de sistema de refrigeração está ilustrado na figura 25.



**Figura 25- (a) Aparelho de moagem *attritor*, Modelo 1-S ; (b) Montagem do frasco de moagem, preenchido por bolas de aço [19].**

Como em outros moinhos, este aparelho permite programações do tempo de moagem. No entanto, as bolas não chegam a atingir a velocidade de 0,5 m/s, o que implica que o *attritor* é um moinho de baixa energia.

Temos o moinho *drummil* que é um aparelho de alta capacidade. O modelo Comb 03/A03 tem capacidade de 30 l, e revestimento de alumina. Depois de misturadas as bolas e o pó, em seguida o vaso rotaciona horizontalmente sobre seu eixo de revolução, no qual as partes das bolas e do pó é arrastado pelas paredes e cai devido à força da gravidade, com a velocidade exata para que ocorra o movimento representado pela figura 26 (b), sendo feita a moagem do pó.



**Figura 26-** (a) Um moinho Drumkil; (b) Ilustração da ação de moer da câmara de moagem [19].

E por fim temos o moinho *simoloyer* [33] que é uma máquina com características de moagem. Sendo que sua capacidade varia desde 0,5 até 400 l, as de menor capacidades específicas para laboratórios. A figura 27 especifica um aparelho *simoloyer*, no qual seu funcionamento se baseia em um rotor horizontal com hastes que transferem energia ao pó de forma homogênea, como energia cinética das bolas.



**Figura 27-** Um aparelho de moagem *simoloyer* em funcionamento [19].

Normalmente há possibilidade de controlar a atmosfera por uma entrada de gás possibilitando um mecanismo de resfriamento, que consiste nas paredes

duplas em que circula água. Assim sendo, a operação horizontal do *simoloyer* não deixa criar zonas mortas, especialmente por gravidade. Sendo que a transferência de energia ao pó pode ser controlada pela variação da velocidade do rotor. O aparelho especificado, mostra que as bolas podem alcançar velocidades acima de 14 m/s, o que o insere na categoria dos moinhos de alta energia.

Sendo assim, outro ponto a ser observado num procedimento de moagem é a contaminação do pó, que pode se ocasionado por meio de dois fatores: O primeiro consiste na ação mecânica da moagem no qual esferas e vasos se desgastam durante o processo, vindo a contaminar o pó sob processamento. A solução para este fator de desgaste se dá através da chamada otimização da intensidade de moagem, que procura diminuir o tempo necessário para se alcançar o resultado desejado. O segundo fator de contaminação é por reações químicas do material em pó com a atmosfera. A solução proposta relaciona-se com a adoção de atmosferas de moagem apropriadas.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e métodos utilizados para a preparação das amostras cuja caracterização foi realizada neste trabalho de mestrado. Especificaremos as concentrações nominais das amostras, bem como as técnicas de análise empregadas para caracterização das mesmas.

### 4.1. Preparação Das Amostras

O preparo das amostras se deu de várias maneiras, utilizando-se de moagem em atmosfera livre e de Argônio, e tratamentos térmicos em atmosfera de Hidrogênio e Argônio.

Visando a dissociação da ilmenita, foram utilizadas basicamente duas linhas de investigação, uma empregando somente a Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e a outra Ilmenita mais Hematita ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ambas aliadas a moagem em altas energias e ao tratamento térmico pos-moagem.

Na primeira linha de investigação as amostras de Ilmenita foram processadas em um moinho de bolas, do tipo planetário, a uma razão massa de bolas/massa amostra de 30:1, a 300 rpm, por um tempo que variou de 1 h a 24 h. As amostras foram tratadas termicamente em um forno resistivo a 1000 °C, por 20 h em atmosfera de Hidrogênio ou Argônio.

Na segunda linha de investigação, foi utilizada uma mistura de Ilmenita com Hematita a uma proporção molar de 50%. As amostras foram preparadas (moídas) da mesma forma que as amostras anteriores, e foram também tratadas termicamente em um forno resistivo a 1000 °C, por 20 h em atmosfera de Hidrogênio ou Argônio.

As massas dos elementos e compostos precursores foram medidas em uma balança Bosh modelo S2000 (cuja precisão de 4 dígitos), objetivando-se produzir 1 g de amostra a cada moagem.

O moinho de bolas utilizado é do tipo planetário, da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6. Este equipamento pode aplicar ao vaso de moagem, onde está a amostra, uma rotação de até 600 rpm. Entretanto, nas amostras preparadas utilizamos uma única rotação, de 300 rpm,

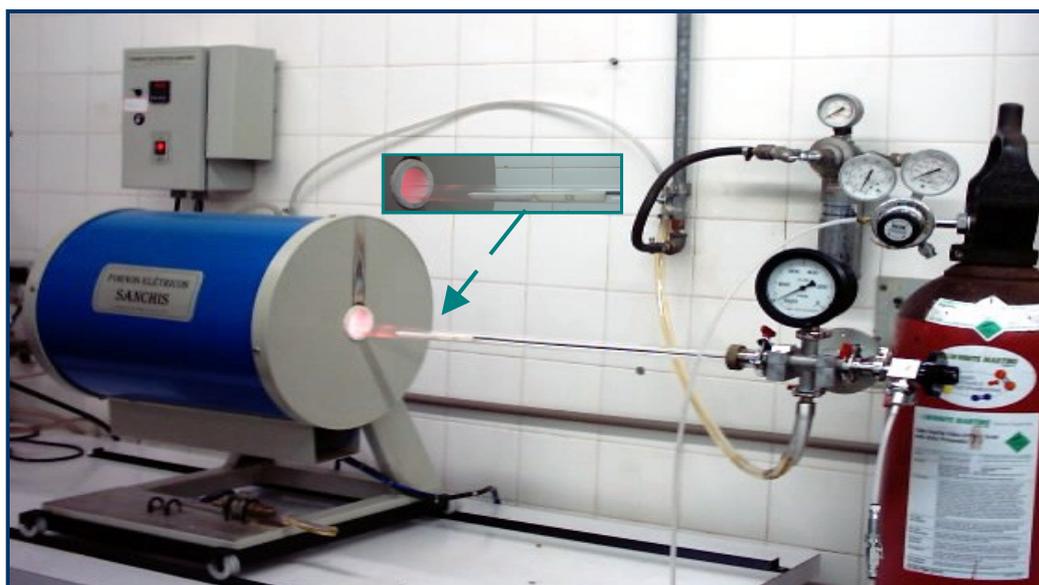
Em ambas amostras: foram utilizadas atmosfera livre (ar) e atmosfera inerte (argônio) durante a moagem

A figura 28 apresenta uma fotografia do moinho de bolas utilizado



**Figura 28-** Moinho de bolas Fritsch, modelo Pulverisette 6.

Para o tratamento térmico de amostras, foi utilizado um forno resistivo tubular da marca Sanchis, com montagem para suporte de um tubo de quartzo e controle da atmosfera, conforme ilustra a foto da figura 29. O controle da temperatura foi realizado por meio de um controlador do tipo PID (Novus 1100).



**Figura 29-** Montagem experimental do sistema de tratamento térmico empregado.

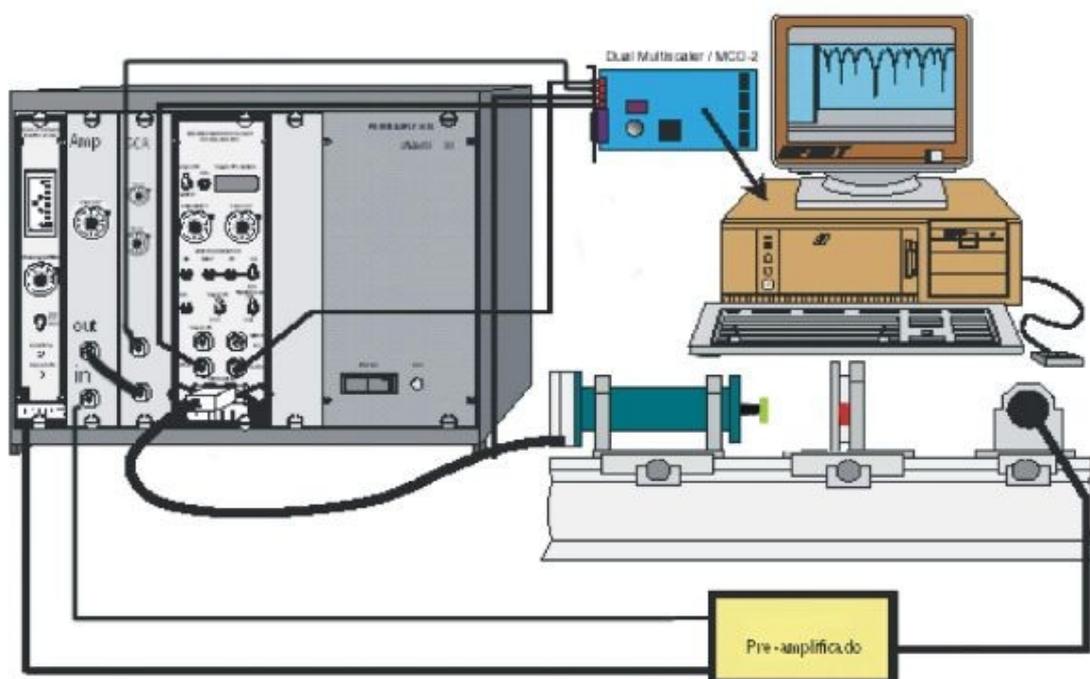
## 4.2. Técnicas De Análise

### 4.2.1. Difração De Raios – X

Realizamos as medidas em um difratômetro automatizado da marca SIEMENS, modelo D-500, operando na geometria convencional  $\theta-2\theta$ . A radiação utilizada foi a  $K \alpha$  do cobre ( $\lambda_1=1.54060\text{\AA}$  e  $\lambda_2=1.54439\text{\AA}$ ) e todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente. No procedimento de análise dos difratogramas obtidos e na indexação dos picos de reflexão das várias fases observadas utilizou-se as fichas do arquivo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### 4.2.2. Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro utilizado para as medidas Mössbauer está esquematicamente representado na figura a seguir:

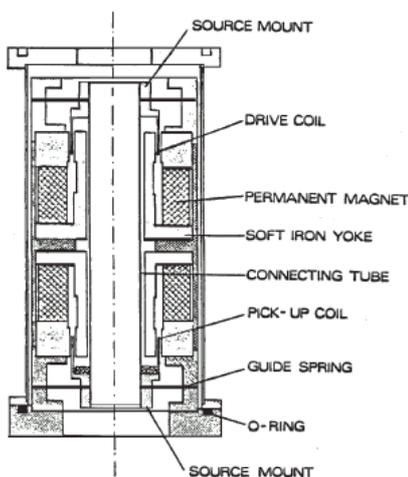


**Figura 30-** Ilustração esquemática do espectrômetro Mössbauer [34]

O espectrômetro utilizado operou na geometria de transmissão, com a fonte radioativa sendo movimentada por um transdutor de velocidades MA-250,

sujeito a um controlador de transdutor com uma onda de excitação triangular. A fonte radioativa empregada nos experimentos é de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, fornecida pela Ritverc GmbH-V. G. Khlopin Radium Institute – Rússia, cuja atividade nominal inicial era de 25mCi.

O transdutor utilizado para realizar a modulação da energia da fonte foi um modelo MA-250 (figura 31), da Halder Elektronik GmbH. O controlador do transdutor, fabricado pela mesma empresa, é um modelo MR – 351.



**Figura 31-** Vista de um corte longitudinal do transdutor MA-250 [34].

Para realizar a detecção da radiação transmitida utilizou-se um detector do tipo contador proporcional, modelo 4541, adquirido também da Halder. Este detector possui em seu interior um gás que é composto de 97% de Kr e 3 % de  $\text{CO}_2$ . Cada fóton gama detectado faz o detector emitir um pulso elétrico da ordem de milivolts. Para poder contabilizar este sinal de baixa intensidade junto ao sistema de aquisição de contagens, utiliza-se na saída do contador (4541), um pré-amplificador (Halder – Modelo PEA6). Este fornece um sinal já conformado ao amplificador (Halder – Modelo 575A), o qual tem como função amplificar o pulso elétrico até que este possua uma intensidade que seja capaz de ser tratada pelo restante dos equipamentos. O próximo módulo no caminho do sinal é o analisador monocal, marca EG&G – ORTEC, modelo 550A. Neste estágio da aquisição, faz-se uma discriminação da energia através de uma janela de energia, fazendo com que a maioria das contagens seja da emissão de 14,4 keV. A seguir, os pulsos são enviados ao analisador multicanal, que no presente espectrômetro é uma placa PCI, fabricada pela ORTEC – EG&G – (Modelo MCS – Plus). Durante a realização da medida o multicanal armazena em cada canal um número de

contagens que representa o número de raios- $\gamma$  transmitidos através da amostra enquanto a fonte estiver em um dado intervalo de velocidade.

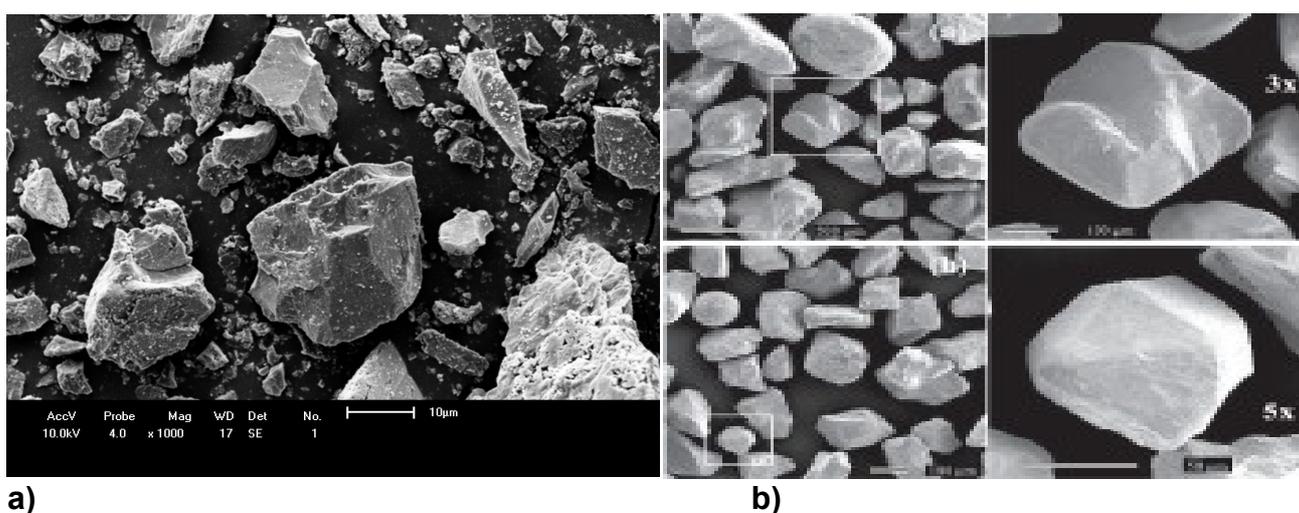
A análise dos dados obtidos através da espectroscopia Mössbauer foi realizada usando programa de ajuste por mínimos quadrados que usa equações Lorentzianas.

## 5. Apresentação dos Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões de Difratometria de Raios X, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura para as amostras de ilmenita pura e ilmenita com hematita só moídas e moídas e tratadas termicamente, e ainda Espectros de Fluorescência de Raio-X para o precursor ilmenita natural utilizado no trabalho.

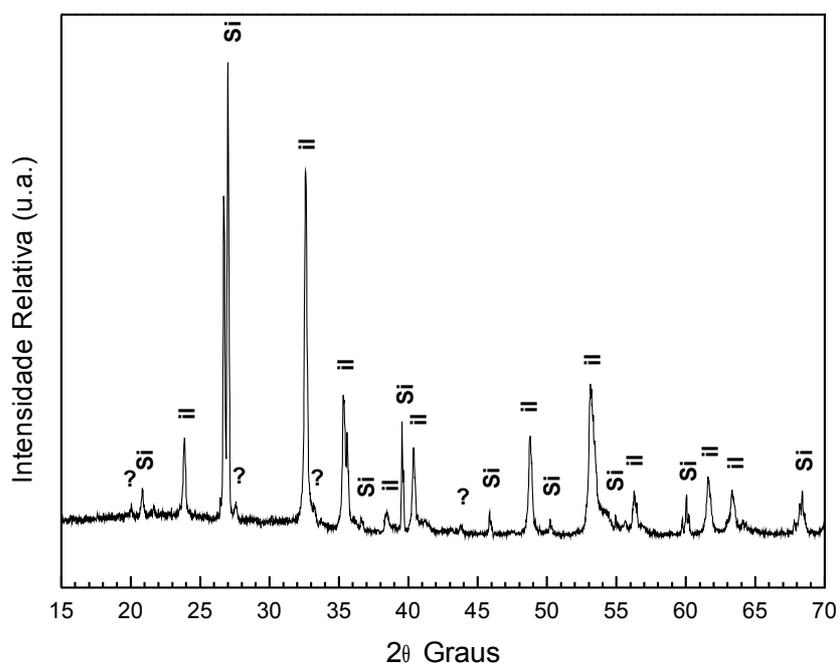
### 5.1. Caracterização do Precursor Ilmenita Natural

A amostra ilmenita natural (rotulada como MG00), utilizada como principal precursor nesta dissertação de mestrado, nos foi fornecida pela Empresa Paranaense de Mineração (Mineropar). A mesma foi extraída de uma reserva mineral de Ilhas das Pescas, Guaraqueçaba, região litorânea do Estado do Paraná. A Figura 32(a) ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura efetuada na amostra MG00 macerada/pulverizada em almofariz de ágata. Suas características morfológicas são semelhantes a que foi apresentada na seção 2.1, figura1, sendo também comparável e de amostras obtidas em Guarapari e Iriri, ES; analisadas e reportadas por Coelho e colaboradores (Figura 32(b)) [35].



**Figura 32** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de ilmenita natural extraídas (a) em Ilhas das Pescas, Guaraqueçaba, Paraná (MG 00 – Amostra precursora neste trabalho) (b) amostra de Guarapari, ES (Coelho e colaboradores [1]).

O difratograma de raio-X da amostra MG 00 está ilustrado na Figura 33. Nele foram identificados os picos referentes as fases  $\text{FeTiO}_3$  (JCPDS 29-0733) e  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 46-1045). Com relação à disposição dos picos referentes a ilmenita, podemos observar que estes não possuem a mesma posição daqueles apresentados na literatura [36,7]. Essa diferença entre compostos teoricamente iguais pode estar relacionada às impurezas contidas no composto, assim como às proporções das mesmas [37]. Estas impurezas, por sua vez, estão relacionadas à origem da ilmenita (seção 2.1). A presença de impurezas, tais como o dióxido de silício, certamente influenciam o comportamento da ilmenita quando submetida a hidrogenação ou MAE.

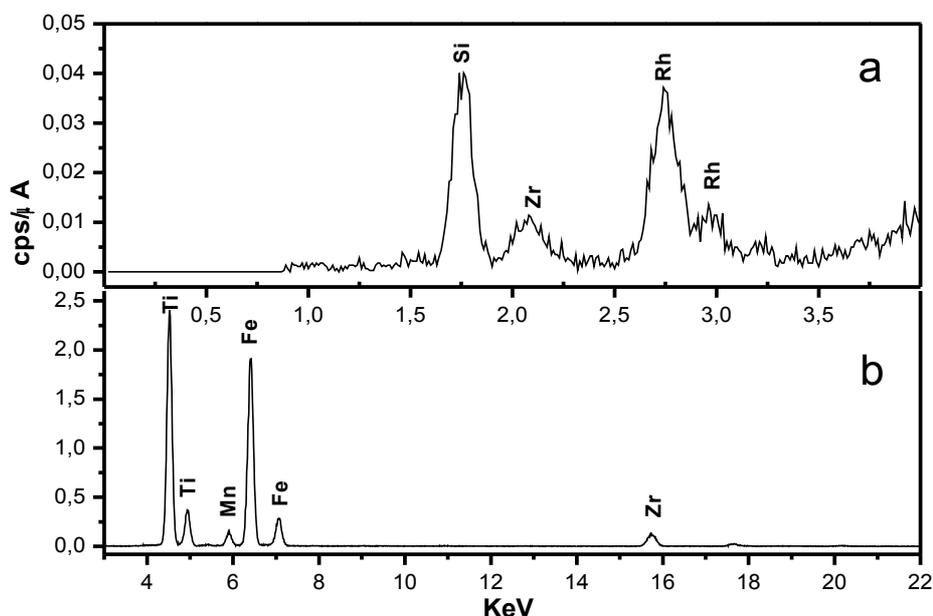


**Figura 33-** Difratograma de raios-X da Ilmenita natural (MG 00) extraída das Ilhas das Pescas em Guaraqueçaba, Paraná. il =  $\text{FeTiO}_3$  e Si =  $\text{SiO}_2$  e ? = não identificado.

Com o objetivo de realizar um levantamento estequiométrico de nosso principal precursor, submetemos a amostra de ilmenita natural à análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Estas medidas foram realizadas em um equipamento micro-EDX 1300, Shimadzu, com detector de Si (Li) e fonte de Ródio, a uma voltagem 50 kV e uma corrente 100  $\mu\text{A}$ . Na faixa de energias de 0,00 a 4,40 keV, (canal de análise de Na a Sc) detectou-se a presença de Si e Zr (Figura 34(a)), e na faixa de energias de 4,40 a

40,00 keV (canal de análise de Ti a U) detectou-se a presença de Fe, Ti, Zr e Mn (Figura 34(b)). Por se tratar de um material óxido, os picos referentes a cada elemento listado acima (ver Figura 34), são usualmente atribuídos aos óxidos mais comuns que contêm o elemento indicado na análise por EDX. Os percentuais dos elementos contidos na amostra estão listados na Tabela 2. Vale ressaltar que as fases contendo Fe totalizam 33,5%, ou seja, esse percentual pode ser atribuído a fases que contêm tanto  $Fe^{2+}$  quanto  $Fe^{3+}$ , sendo que as mais comuns são  $Fe_2O_3$  e  $FeO$ .

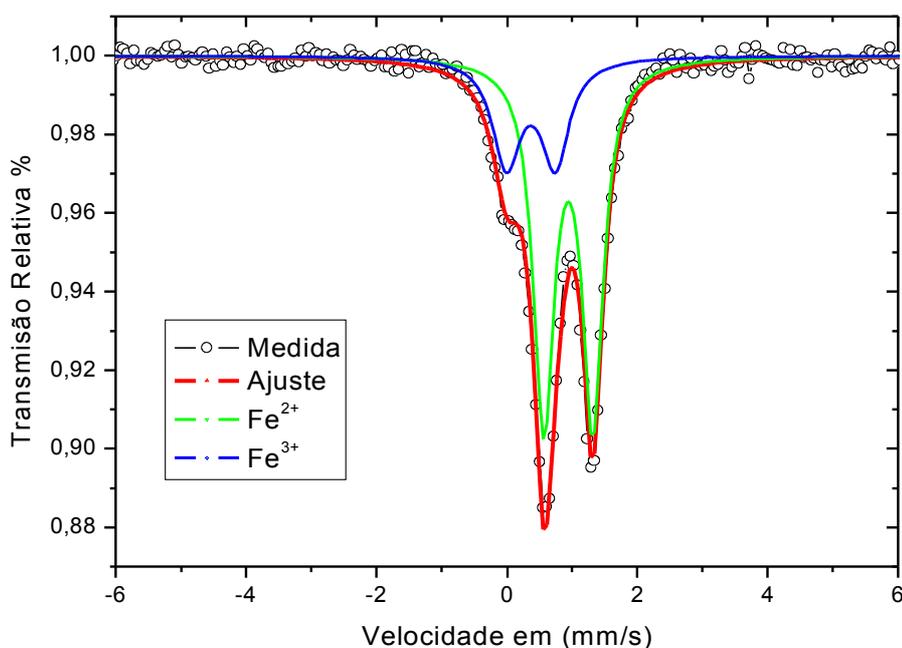
Como podemos perceber, os mesmos elementos contidos nas fases identificadas na análise por DRX também foram identificados individualmente na análise por EDX, com exceção das fases Zr e Mn que, devido as suas quantidades, não foram detectadas por DRX. Ou seja, nosso precursor ilmenita natural apresenta uma grande quantidade de fases que podemos denominar como “fases espúrias” frente aos objetivos de nossa dissertação, ou seja, dissociar ilmenita em  $TiO_2$  e Fe (ou óxido de ferro). A presença dessas fases se deve fundamentalmente à região de prospecção do minério, posto que (ver detalhes na seção 2.1), ilmenitas provenientes de regiões litorâneas ou monazíticas podem apresentar os contaminantes listados acima (Zr, Mn e Si) em quantidades apreciáveis [7].



**Figura 34**– Espectros de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) da Ilmenita Natural extraída em Guaraqueçaba, Paraná. a) EDX em baixas energias, canal

para detectar elementos compreendidos entre Na – Sc. b) EDX em altas energias, canal para detectar elementos compreendidos entre Ti-U.

A Figura 35 ilustra o espectro Mössbauer da amostra MG 00. Este espectro, como podemos observar, foi ajustado utilizando-se dois dubletos discretos característicos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que por sua vez podem ser associados a dois sítios distintos de Fe na amostra (ver seções 3.1). O dubleto ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), de maior área e menor simetria, pode ser associado à Ilmenita. Seus parâmetros hiperfinos, listados na Tabela 3, estão muito próximos daqueles reportados por Chen e colaboradores ( $\delta = 1,01 \text{ mm/s}$  e  $Q_s = 0,66 \text{ mm/s}$  (amostra doada pela Westralian Sands Ltd) [7] e por Coelho e colaboradores ( $\delta = 0,92 \text{ mm/s}$  e  $\Delta\epsilon = 0,79 \text{ mm/s}$ ,  $\delta = 1,03 \text{ mm/s}$  e  $\Delta\epsilon = 0,69 \text{ mm/s}$  - amostras oriundas de Guarapari e Iriri, litoral do Estado do Espírito Santo – Brasil) [35]. Por outro lado, o dubleto férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), com área menor e deslocamento isomérico maior, pode ser associado a fase  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  (pseudo-rutilo), que usualmente não é detectada nas análises por DRX [35]. Seus parâmetros hiperfinos, que também apresentam valores muito próximos aos reportados por Chen e colaboradores [36,37] ( $\delta = 0,32 \text{ mm/s}$  e  $\Delta\epsilon = 0,52 \text{ mm/s}$ ) e por Coelho e colaboradores [35] ( $\delta = 0,38 \text{ mm/s}$  e  $\Delta\epsilon = 0,65 \text{ mm/s}$ ,  $\delta = 0,43 \text{ mm/s}$  e  $\Delta\epsilon = 0,67 \text{ mm/s}$ ), estão listados na Tabela 3.



**Figura 35-** Espectro Mössbauer da Ilmenita Natural, extraída de Ilhas das Pescas em Guaraqueçaba, Paraná.

**Tabela 2** – Resultados quantitativos dos elementos constituintes detectados na caracterização por EDX na Ilmenita Natural (MG 00).

<b>Resultado Quantitativo de EDS</b>	
Elementos	Porcentagem
TiO <sub>2</sub>	42,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ou FeO)	33,5
SiO <sub>2</sub>	17,4
ZrO <sub>2</sub>	4,2
MnO	2,1

**Tabela 3-** Parâmetros hiperfinos para a amostra Ilmenita Natural (MG00) utilizada neste trabalho.  $B_{hf}$  = campo magnético hiperfino,  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente,  $\Delta\epsilon$  = desdobramento quadrupolar,  $\Gamma$  = largura de linha e A = área subspectral relativa.

<b>Amostra</b>	<b>Subespectro</b>	<b><math>B_{hf}</math></b> (mm/s)	<b>ISO (<math>\delta</math>)</b> (mm/s)	<b>QUA (<math>\Delta\epsilon</math>)</b> (mm/s)	<b>Área</b> %	<b><math>\Gamma</math> (WID)</b> (mm/s)
<b>MG 00</b>	Fe <sup>2+</sup>	-	0,93	0,76	71,3	0,41
	Fe <sup>3+</sup>	-	0,34	0,53	28,7	0,33

## 5.2 Ilmenita Natural (FeTiO<sub>3</sub>)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes as amostras de ilmenita natural, submetidas à moagem em altas energias em moinho de bolas tipo planetário (ver detalhes na seção 3.5). Estudos relacionando tempo de moagem (com variação de 0 h a 24 h) e tratamentos térmicos pós-moagem (1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub> por intervalos de tempo distintos) foram conduzidos empregando difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Mössbauer. O processo inverso, no qual aplicamos primeiro o tratamento térmico e depois a moagem em altas energias, também foi conduzido. O foco principal destes estudos é, por sua vez, a dissociação da ilmenita, segundo a reação sugerida: FeTiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → TiO<sub>2</sub> + Fe + H<sub>2</sub>O.

Na tabela 4 esta listada a relação de amostras com os seus respectivos códigos de identificação, utilizadas neste trabalho, bem como as condições de preparo e os tipos de análises realizadas nas mesmas

**Tabela 4-** Tabela das amostra de FeTiO<sub>3</sub> utilizadas.

Amostra	Moagem		Trat. Termico		Mossbaue r	DRX
	Tempo (h)	Atm	Tempo (h)	Atm		
MG 001	3	livre (ar)	-	-	Ok	
MG 019	6	livre (ar)	-	-	Ok	
MG 030	3	livre (ar)	-	-		Ok
MG 018	12	livre (ar)	-	-	Ok	Ok
MG 020	24	livre (ar)	-	-		Ok
MG 008	24	livre (ar)	-	-	Ok	
MG 003	24	livre (ar)	3	H <sub>2</sub>	Ok	Ok
MG 017	12	livre (ar)	20	H <sub>2</sub>	Ok	Ok
MG 010	24	livre (ar)	20	H <sub>2</sub>	Ok	Ok
MG 005	-	-	20	H <sub>2</sub>	Ok	
MG 009	24	H <sub>2</sub>	20	livre (ar)	Ok	

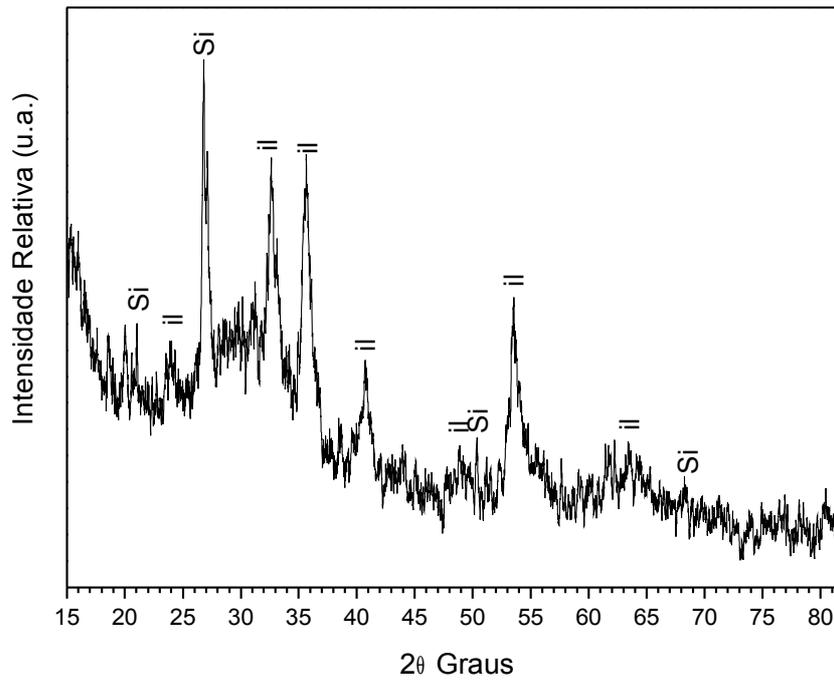
### 5.2.1 Difractometria de Raio X

Os resultados de DRX estão apresentados nas figuras 36 a 41. Nas figuras 36 a 38 estão ilustradas os difratogramas de raio X das amostras moídas por 3, 12 e 24 h em ar, nos quais foram indentificados e indexados os picos referentes a FeTiO<sub>3</sub> (JCPDS 29-0733) e SiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276). A análise destes difratogramas nos leva a inferir que com o aumento do tempo de moagem ocorre uma diminuição dos tamanhos de partícula e um aumento na tensão mecânica das redes cristalinas, o que proporciona um alargamento nas linhas dos picos dos difratogramas [26,32] A figura 39 ilustra o difratograma para a amostra moída por 24 h em atmosfera livre (ar) e tratada termicamente a 1000 °C por 3 h em atmosfera de H<sub>2</sub>. Neste difratograma foram indexados os picos referentes a FeTiO<sub>3</sub> (JCPDS 29-0733), SiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276), TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276) e α-Fe (JCPDS 06-0696).

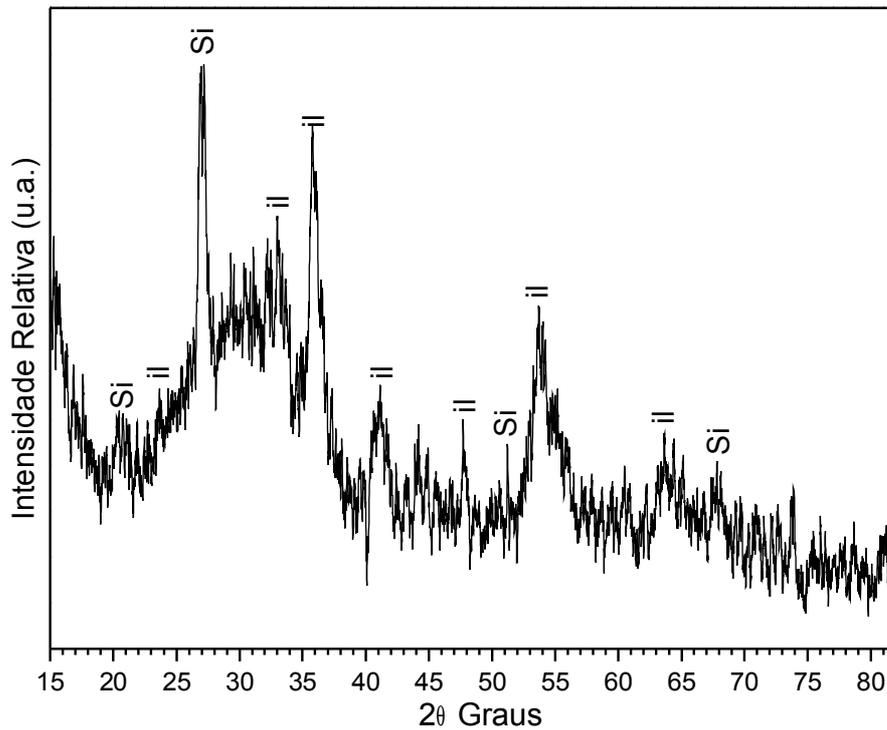
Quando a amostra é submetida a 12 h de moagem e tratada termicamente a 1000 °C em H<sub>2</sub> por 20 h (figura 40), o nível de dissociação da ilmenita natural diminui consideravelmente a despeito de termos aumentado o tempo de tratamento termico. No difratograma da figura 40 indexamos todos os picos referentes a amostra anterior, com o detalhe de termos detectado um diminuição acentuada na intensidade dos picos

referentes ao de Fe, indicando que a conversão de ilmenita em ferro e óxido de titânio não ocorreu satisfatoriamente. Ou seja, podemos inferir que a moagem é mais efetiva para a dissociação do que o tempo demandado no tratamento térmico. De fato o aumento da área superficial do pó moído certamente contribui para aumentar a taxa de dissociação da amostra. Na figura 41, podemos observar a completa dissociação da ilmenita natural, com o conseguinte aumento das intensidades dos picos referentes ao  $\alpha$ -Fe. Neste difratograma identificamos, além do  $\alpha$ -Fe, picos referentes ao  $\text{TiO}_2$  e ao  $\text{SiO}_2$ . Estes resultados estão de acordo com os resultados reportados na literatura por Chen e colaboradores [37], em trabalhos onde diversos tipos de aditivos foram moídos com a ilmenita com objetivo de dissociá-la. Como a quantidade de sílica é muito grande na ilmenita natural utilizada neste trabalho, é plausível obtê-la também como subproduto da reação final. Além disso, esse resultado corrobora com nossa afirmação anterior a respeito da efetividade da moagem para a dissociação da ilmenita natural. Ainda, o maior tempo de tratamento térmico (20 h neste caso), proporciona uma interação maior entre a ilmenita moída e o  $\text{H}_2$ , levando a completa dissociação do material.

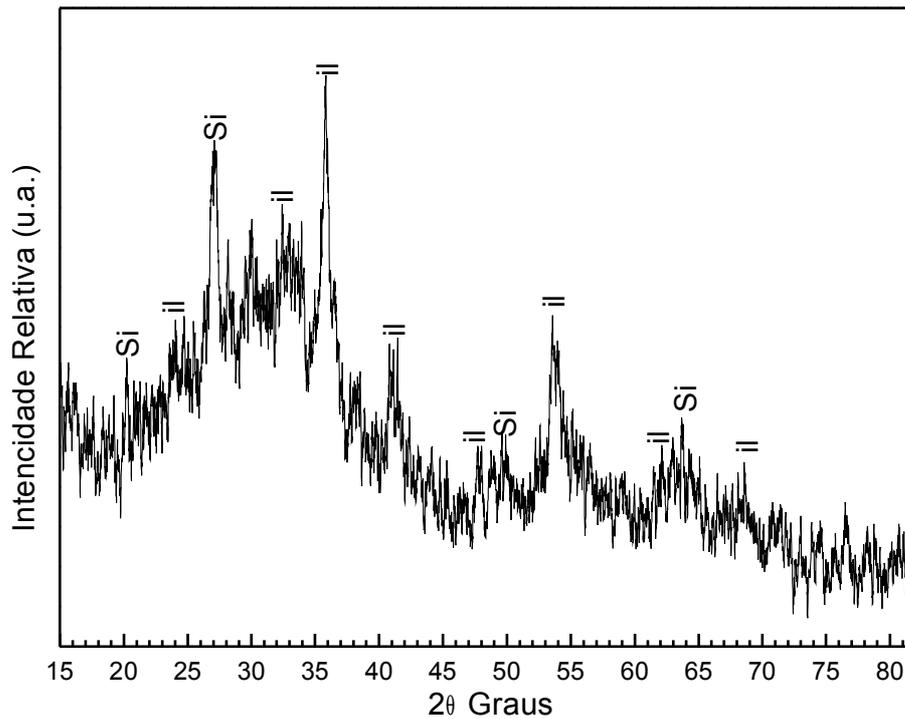
Quando as amostras são submetidas à moagem em altas energias ocorrem mudanças estruturais, que de certa forma desestabilizam a rede cristalina, fazendo com que os oxigênios da amostra tornem-se mais expostos, principalmente devido a redução do tamanho de partícula e o conseqüente aumento da área superficial das amostras [7,26,27,32,37,38]. Além disso, o aparecimento de (nano) micro trincas contribui para diminuir a resistência para a difusão do  $\text{H}_2$  na amostra, o que faz com que reação entre o composto e o gás seja facilitada ou até mesmo intensificada [38]. Esta reação, por sua vez, facilita a dissociação da ilmenita natural nas fases identificadas no difratograma da figura 36. Contudo, para a amostra moída por 24 h o tratamento térmico de 3 h ainda não é suficiente para uma completa dissociação da Ilmenita natural, devendo ser estendido à 20 h para que esta se complete. Por outro lado, tempos curtos de moagem (até 12 h) ainda não são suficientes para provocar as mudanças estruturais necessárias para facilitar a difusão do  $\text{H}_2$  na amostra, e desta forma, promover sua dissociação, mesmo em prolongados tratamentos térmicos (20 h).



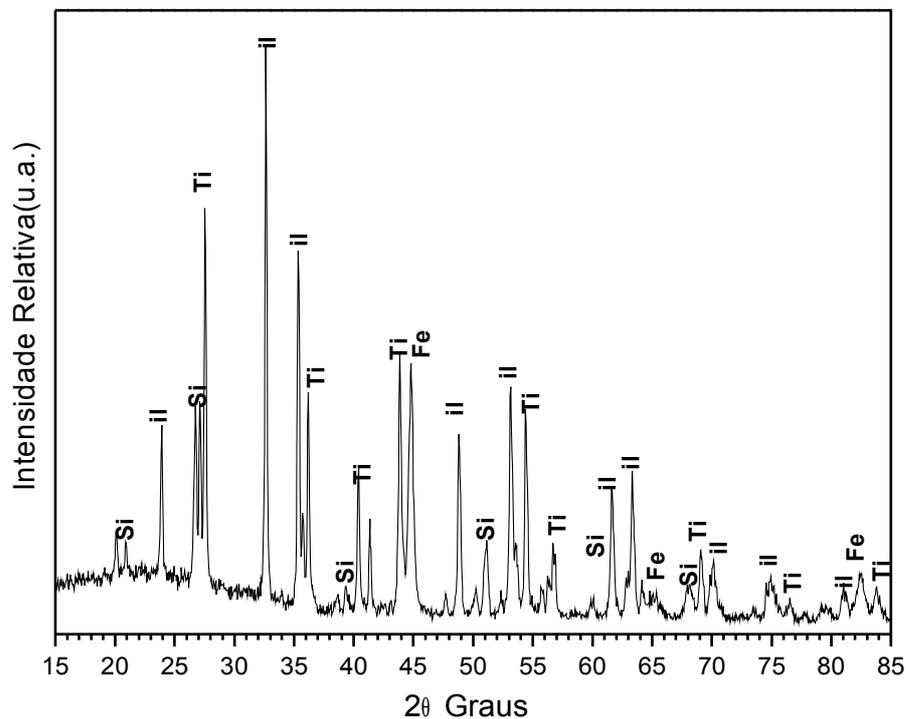
**Figura 36-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 030, moída em atmosfera livre (ar) por 3 h, il =  $\text{FeTiO}_3$  e Si =  $\text{SiO}_2$ .



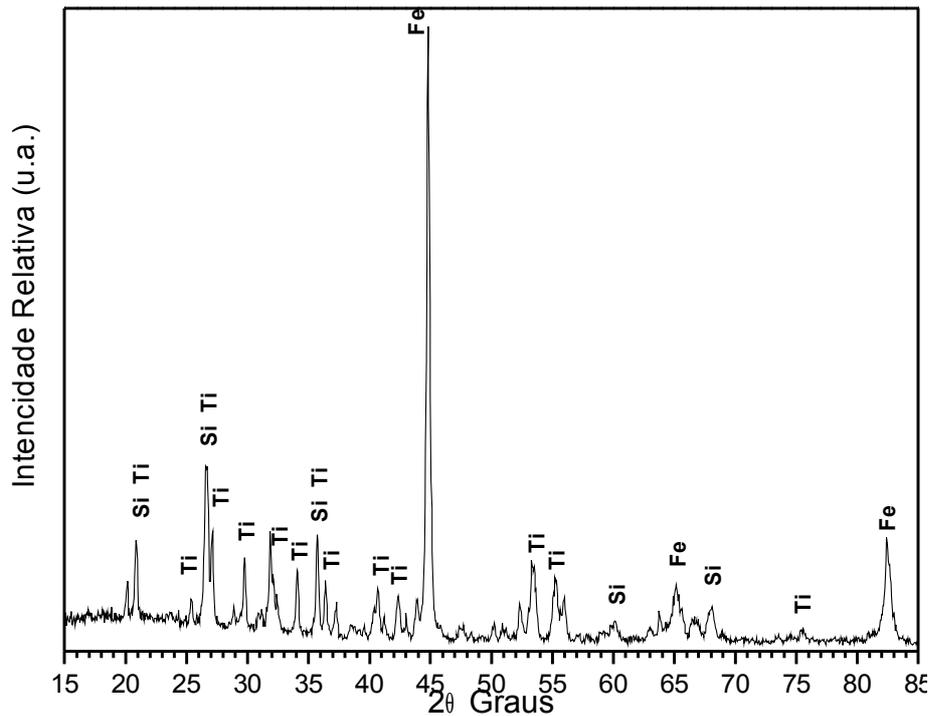
**Figura 37-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 018, moída em ar por 12 h, il =  $\text{FeTiO}_3$  e Si =  $\text{SiO}_2$ .



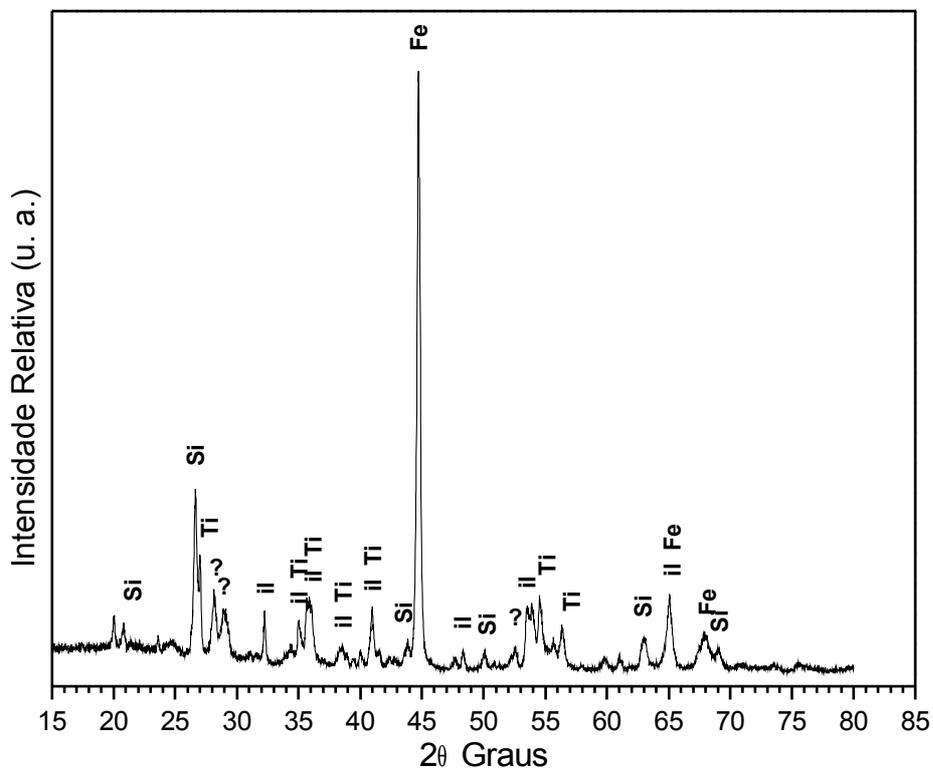
**Figura 38-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 020 moída em ar por 24 h, il =  $\text{FeTiO}_3$  e Si =  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 39-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 003, Ilmenita moída 24 h em ar e tratada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h em  $\text{H}_2$ . il =  $\text{FeTiO}_3$ , Ti =  $\text{TiO}_2$ , Fe =  $\alpha\text{-Fe}$ , e Si =  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 40-** Difratograma de Raios-X da amostra MG 017, Ilmenita moída 12 h em ar e tratada por 20 h em H<sub>2</sub>. Ti = TiO<sub>2</sub>, Fé = α-Fe, e Si = SiO<sub>2</sub>.



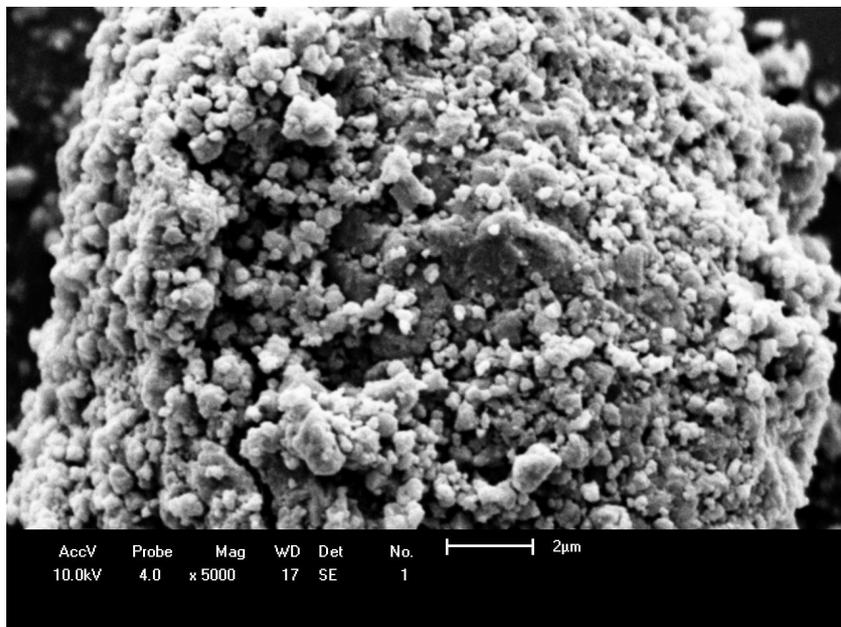
**Figura 41** - Difratograma de Raios-X da amostra MG 010, Ilmenita moída 24 h em ar e tratada a 1000 °C por 20 h em H<sub>2</sub> . il = FeTiO<sub>3</sub> , Ti = TiO<sub>2</sub>, Fé = α-Fe, e Si = SiO<sub>2</sub>.

## 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

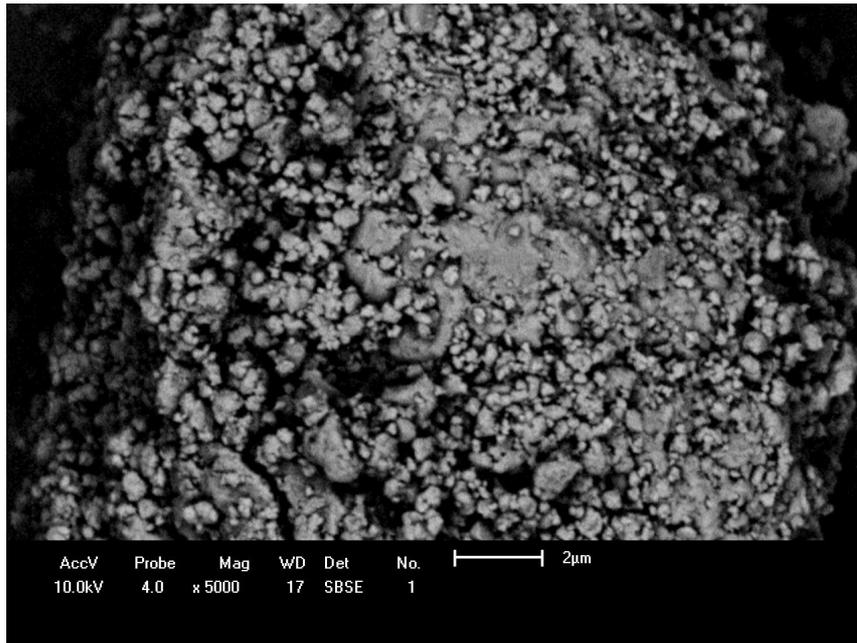
Nesta seção apresentamos as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de ilmenita natural ( $\text{FeTiO}_3$ ), submetidas à moagem em altas energias por 24 h em ar (figuras 42 e 43), e tratadas termicamente após a moagem a 1000 °C por 3 e 20 h em  $\text{H}_2$  (figuras 44 a 47). Nas amostras moídas (figuras 42 e 43), podemos observar uma redução acentuada do tamanho de partículas quando comparamos essas micrografias com aquelas das amostras tratadas termicamente, e com a microscopia referente a ilmenita natural ilustrada na figura 32 seção 5.1. Este resultado, de forma geral, está de acordo com outros reportados na literatura para amostras submetidas à moagem em altas energias, onde uma considerável mudança nos tamanhos de partículas já é observada para tempos de moagem relativamente curtos [26,37,<sup>39</sup>]. Outro aspecto importante a ser observado é que a análise por elétrons retro-espelhados (figura 43) não revela contrastes de cores distintas na amostra, o que assegura uma mistura homogênea entre os componentes da mesma, ou seja, não há segregação ou mesmo dissociação de fases nas amostras como moídas. As figuras 44 e 45 ilustram as micrografias da amostra ilmenita natural tratada termicamente por 3 h a 1000 °C em  $\text{H}_2$ , após ter sido submetida à moagem por 24 h em ar. Nestas micrografias observamos um razoável aumento no tamanho de grãos, com uma distribuição de tamanhos razoavelmente uniforme, porém, com a presença de aglomerados de grãos. Mais uma vez, a análise por elétrons-retroespelhados (figura 45) não revela segregação ou dissociação de fases nesta amostra. Essa tendência para o crescimento de grãos se acentua com o aumento do tempo de tratamento térmico, como de fato observamos na microestrutura da amostra tratada termicamente por 20 h (figuras 46 e 47). Contudo, o aumento do tempo de tratamento térmico leva ao aparecimento de grãos macrocrescidos e de morfologia bem diferente das anteriormente apresentadas. A despeito das análises de DRX indicarem a completa dissociação desta amostra com o tratamento térmico e mecânico empregados, a análise composicional (figura 47) também não revela contrastes de cores distintas nesta amostra. Este resultado pode indicar que a dissociação ocorrida se dá em nível microestrutural, ou seja, ocorre a dissociação mas não há a separação de fases na amostra.

Quando invertemos o procedimento de preparação de amostra, ou seja, quando submetemos a amostra ao tratamento térmico por 20 h em  $\text{H}_2$  e depois à moagem em

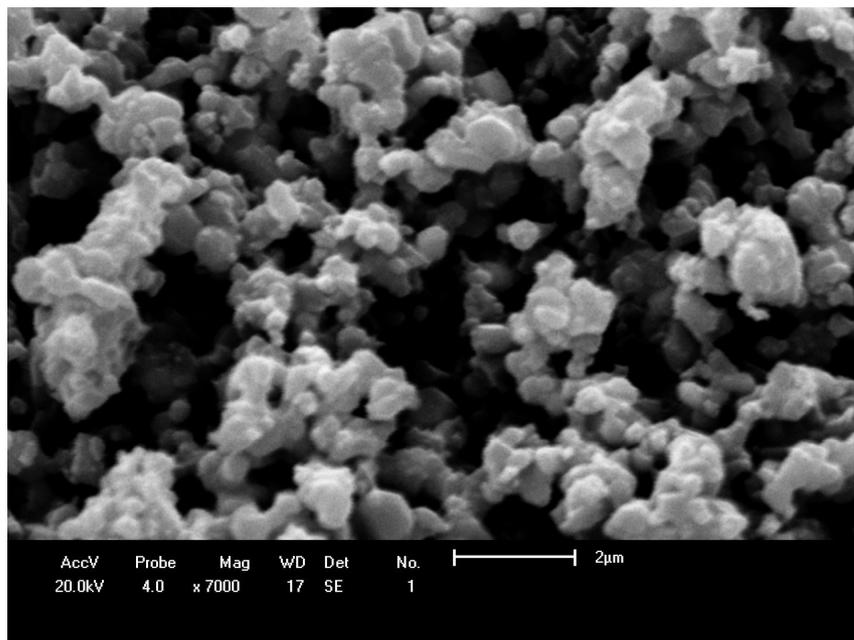
altas energias por 24 h, uma microestrutura completamente diferente das até então é claramente observada (figuras 48 e 49). Este procedimento foi empregado fundamentalmente visando detectar a real necessidade de ser efetuar a moagem em altas energias da ilmenita natural antes de levá-la ao tratamento térmico em atmosfera redutora. Nas micrografias desta amostra observamos grandes aglomerados de pequenos grãos relativamente bem amalgamados em função da moagem. Quando o processo de moagem é aplicado antes do tratamento térmico, ocorre uma redução de tamanho de partículas, pois a ilmenita natural pode ser classificada como um material duro e quebradiço, que ao sofrer tratamento térmico torna-se dúctil, passando a ser mais difícil a sua quebra durante o processo de moagem. Mais uma vez, a análise composicional (figura 49) também não revela segregação de fases nesta amostra.



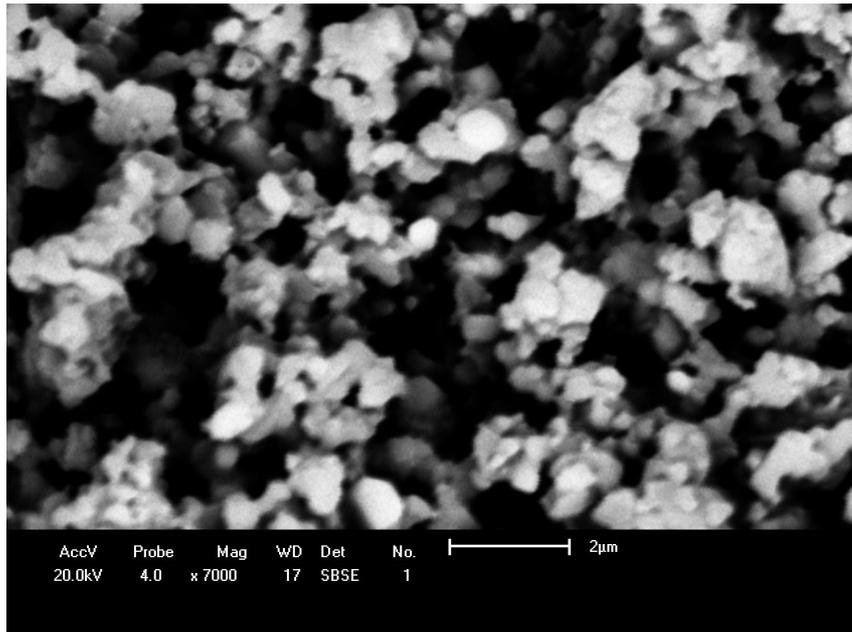
**Figura 42-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 020 ilmenita moída por 24 h em ar



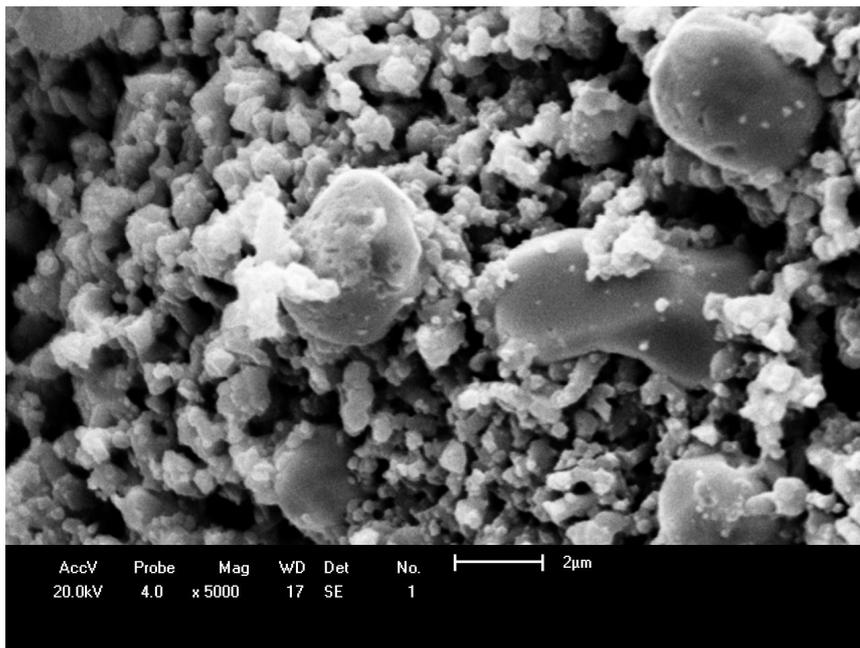
**Figura 43-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 020 ilmenita moída por 24 h em ar, retroespalhado.



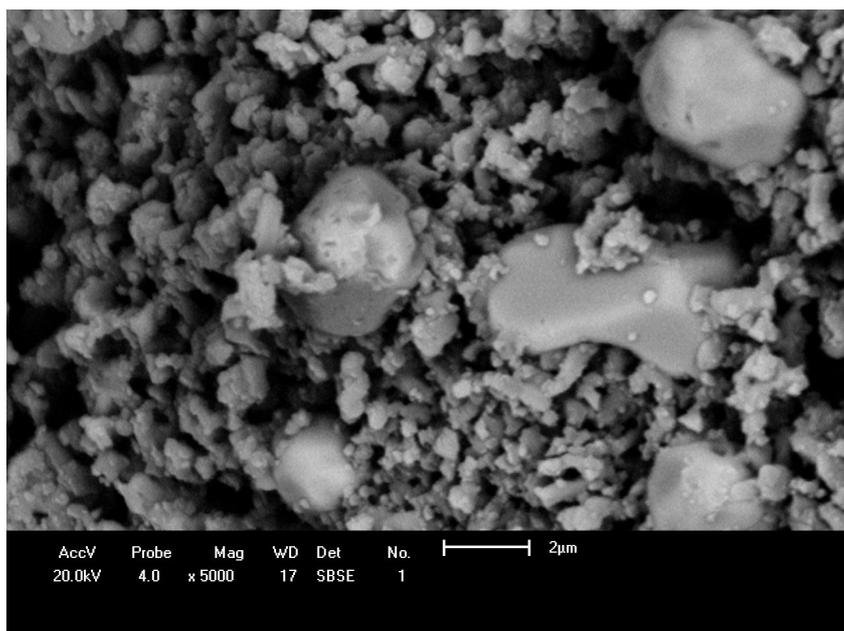
**Figura 44-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 003 ilmenita moída por 24 h em ar e tratada por 3 h a 1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub>.



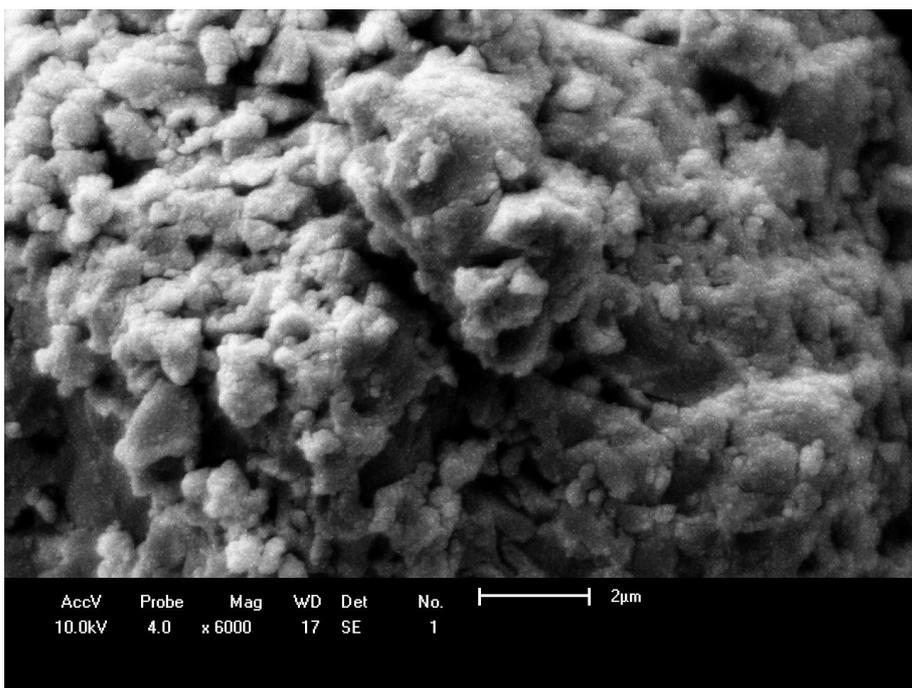
**Figura 45-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 003 ilmenita moída por 24 h em ar e tratada por 3 h a 1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub>, retroespalhado.



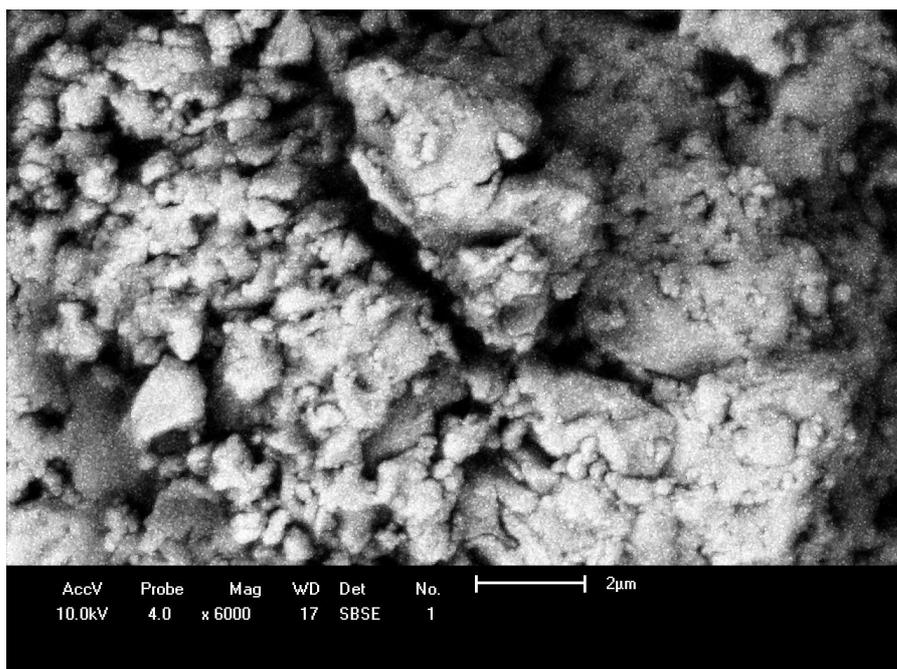
**Figura 46-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 010 ilmenita moída por 24 h em ar e tratada por 20 h a 1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub>.



**Figura 47-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 010 ilmenita moída por 24 h em ar e tratada por 20 h a 1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub> retroespalhado.



**Figura 48-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 009 ilmenita tratada por 24 h a 1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub> e moída por 24 h em ar.

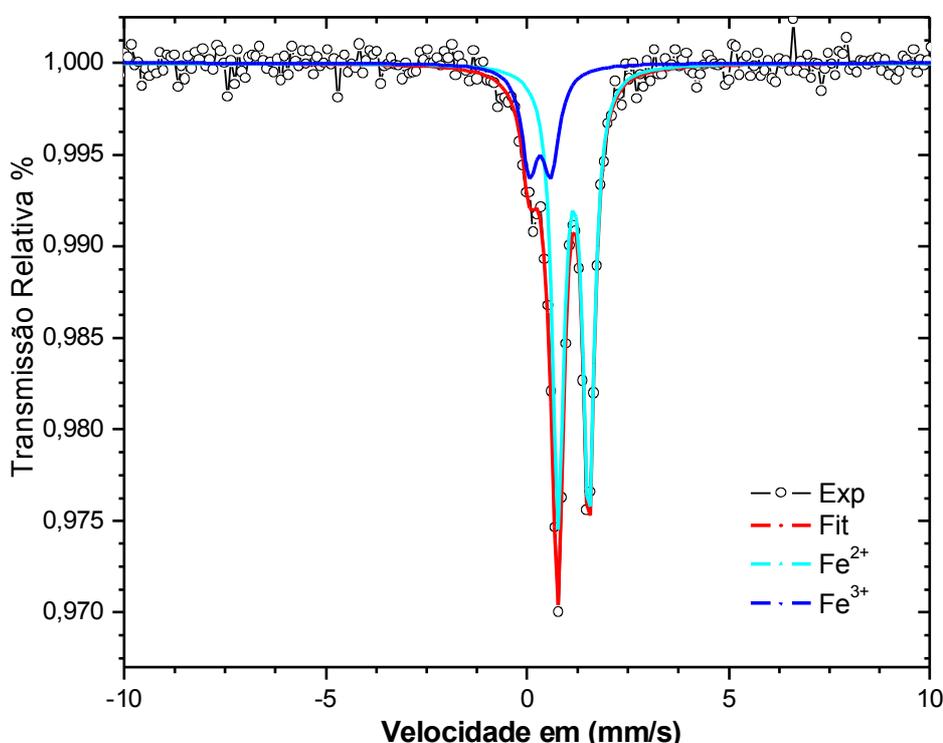


**Figura 49-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 009 ilmenita tratada por 24 h a 1000 °C em atmosfera de H<sub>2</sub> e moída por 24 h em ar, retroespalhado.

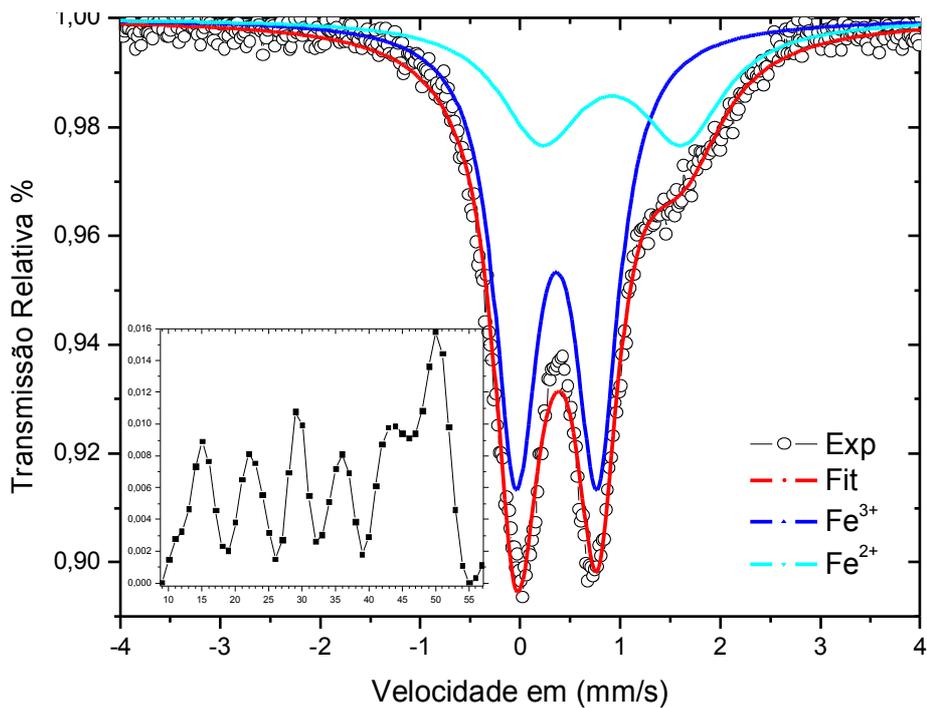
### 5.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização por Espectroscopia Mössbauer das amostras anteriormente apresentadas. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes estão listados na tabela 4 Na figura 50 está ilustrado o espectro Mössbauer da amostra ilmenita natural moída por 3 h em ar (MG 003). Este espectro foi ajustado utilizando-se dois dubletos referentes a dois sítios distintos de ferro: uma dubleto referente ao Fe<sup>2+</sup> que pode ser atribuído a ilmenita e um dubleto Fe<sup>3+</sup> que pode ser atribuído ao pseudorutilo (Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) que, segundo alguns autores, não é detectável por DRX [7]. Contudo, por se tratar de um minério natural, podem haver desbalanço de carga na ilmenita que, desta forma, levariam às flutuações na Valência do ferro. (vacâncias de Ti<sub>4+</sub> levam ao aparecimento de íon Fe<sup>3+</sup>). Este resultado nos indica que em tempos de moagem muito curtos (inferiores ou iguais a 3 h) não ocorrem mudanças significativas na estrutura da ilmenita natural. Nas figuras 51 a 52 estão ilustrados os espectros Mössbauer das amostras submetidas à moagem em

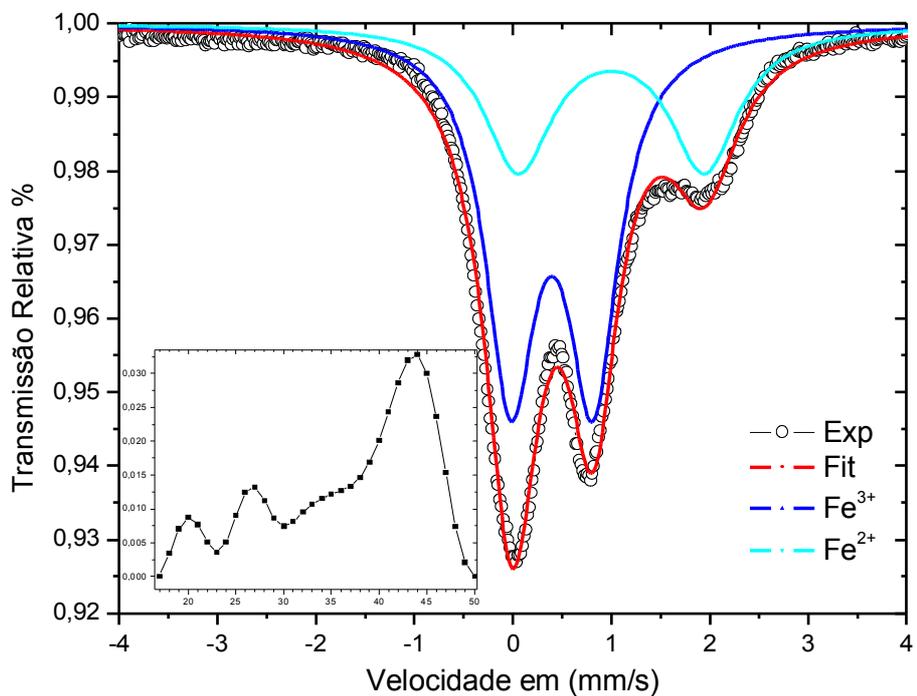
altas energias em ar por 6, 12 e 24 h. Nelas podemos observar uma gradativa alteração dos subespectros com o aumento do tempo de moagem. O ajustes foram efetuados utilizando os mesmos dubletos utilizados no ajuste da amostra moída por 3 h (figura 50), com as mesmas atribuições com relação a valência do íon ferro, mas com a diferença de termos usado uma distribuição de quadrupolos para um dos subespectros. As diferenças observadas estão relacionadas principalmente aos valores dos parâmetros hiperfinos de cada subespectro. Devido as características próprias do processo de moagem (vide capítulo 4, seção 4,2), estes subespectros apresentaram um acentuado alargamento de linha, seguido também de um aumento nos valores do desdobramento quadrupolar e de deslocamento isomérico, efeitos estes que podem ser atribuídos ao elevado nível de tensão mecânica e a diminuição do tamanho de partículas (com possível nanoestruturação) com o aumento do tempo de moagem, respectivamente [7,26,27,32,37-39]. De fato, a necessidade da utilização de uma distribuição de quadrupolos indica o elevado grau de desordem estrutural alcançado pelas amostras submetidas a moagem, assim como, do elevado nível de tenção mecânica (“stress”) das mesmas. Interessantemente, podemos notar (ver tabela 4) que houve uma inversão das áreas dos dubletos na amostra submetida a 24 h de moagem, indicando claramente uma oxidação das amostras quando moídas em atmosfera livre.



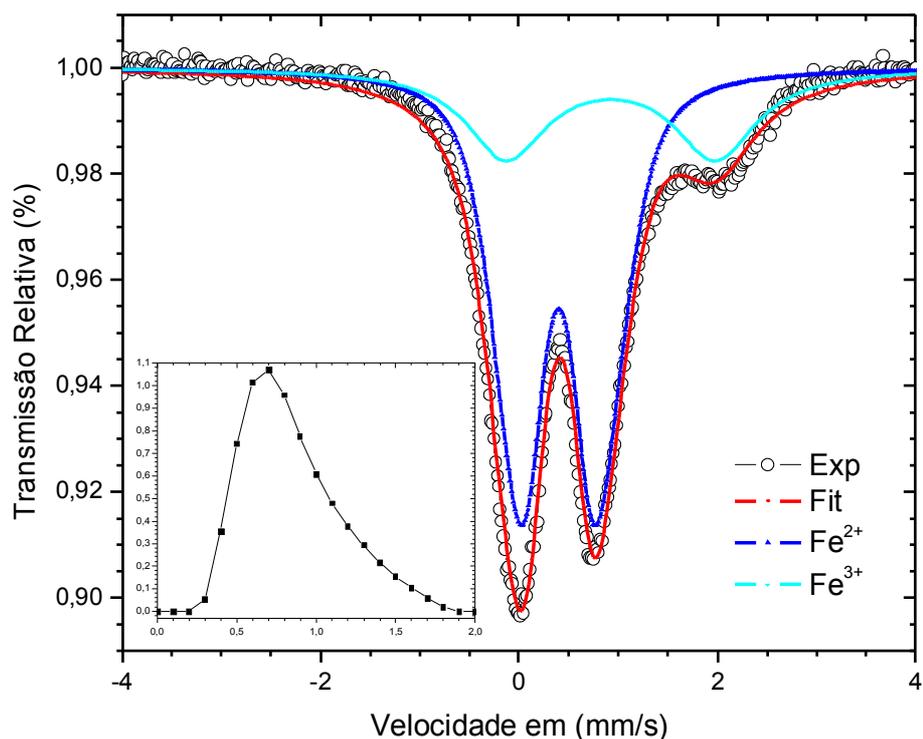
**Figura 50-** Espectro Mössbauer da amostra MG 001,  $\text{FeTiO}_3$  moída por 3 h em ar.



**Figura 51-** Espectro Mössbauer da amostra MG 019, FeTiO<sub>3</sub> moída 6 h em ar.



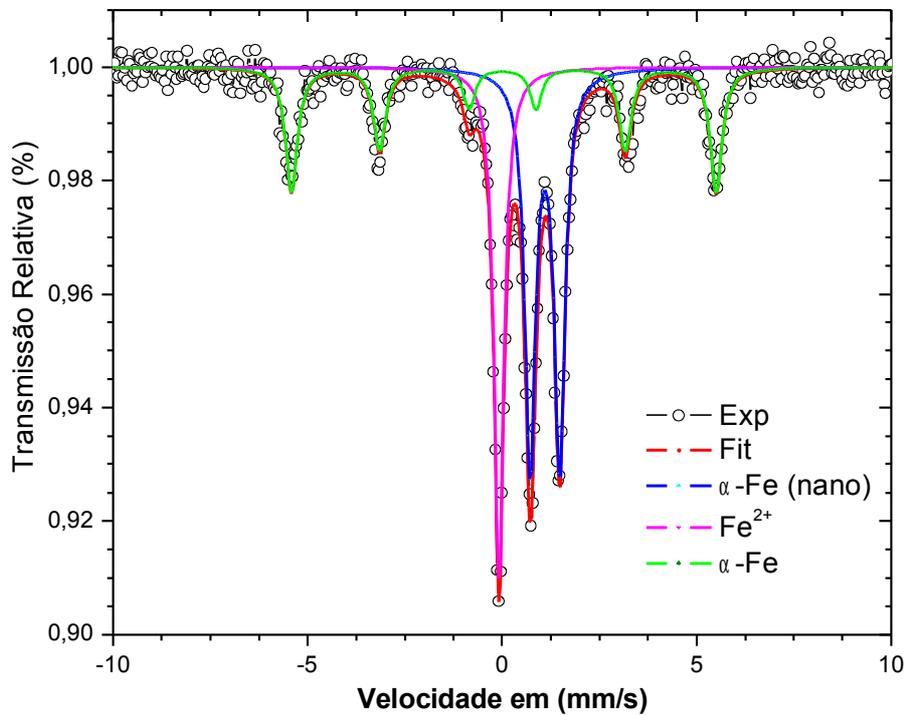
**Figura 52-** Espectro Mössbauer da amostra MG 018, FeTiO<sub>3</sub> moída 12 h em ar.



**Figura 53-** Espectro Mössbauer da amostra MG 020,  $\text{FeTiO}_3$  moída 24 h em ar.

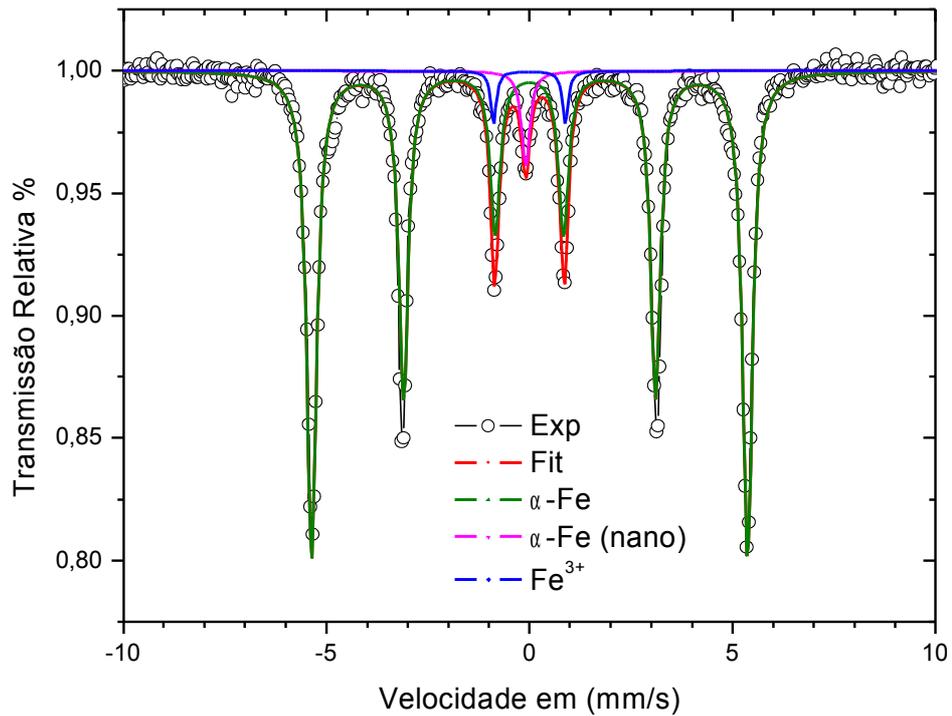
Na figura 55 está ilustrado o espectro Mössbauer da amostra moída por 12 h em ar e tratada 20 h em  $\text{H}_2$ , onde o ajuste foi realizado utilizando-se um singleto, que pode ser atribuído a presença de Fe nanoestruturado [26,32]; um dubleto, que pode ser atribuído ao sítio  $\text{Fe}^{2+}$  da ilmenita natural; e um sexteto discreto, que pode ser atribuído ao  $\alpha\text{-Fe}$ . Para o ajuste do espectro Mössbauer ilustrado na figura 54 (ilmenita moída 24 h em ar e tratada 03 h em  $\text{H}_2$ ), utilizamos os mesmos subspectros da amostra anterior. Contudo, comparando ambos os espectros podemos observar que com o aumento do tempo de moagem para 20 horas, e mesmo com a diminuição de tempo de tratamento térmico (3 h), ocorre uma grande redução das áreas do dubleto e do singleto, com o conseqüente aumento da área do sexteto. Ou seja, com o aumento do tempo de moagem em  $\text{H}_2$  o ferro contido na ilmenita natural e no pseudo-rutilo tem sua taxa de dissociação também aumentada corroborando com os resultados de DRX. De fato, a dissociação ocorre por completo com um tempo de moagem de 24 h, e com um tratamento térmico de 20 h em  $\text{H}_2$ , como pode ser observado no espectro Mössbauer ilustrado figura 56, que foi ajustado somente por um sexteto discreto e com parâmetros hiperfinos próprios do  $\alpha\text{-Fe}$ . Estes resultados discutidos são confirmados comparando-os com os difratogramas de raios-X ilustrados nas figuras 39, 40 e 41, onde pode ser observado claramente a redução dos picos referente aos compostos do precursor e o

aumento da intensidade dos picos referentes ao  $\alpha$ -Fe, o que é um claro indicativo da dissolução da ilmenita, segundo a equação que pode ser descrita na forma  $\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

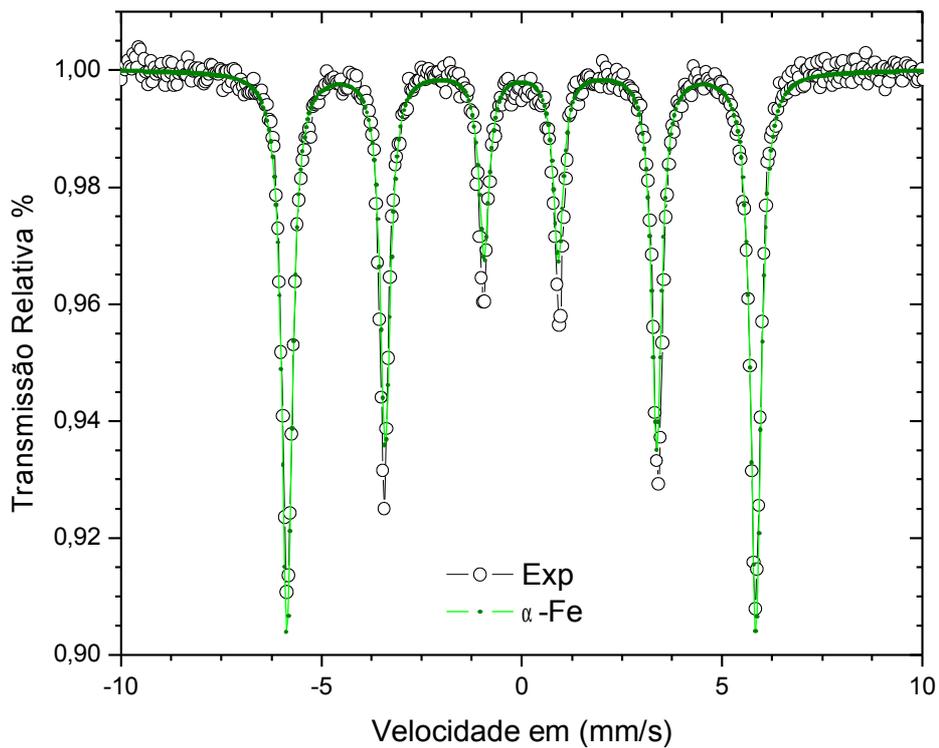


**Figura 54-** Espectro Mössbauer da amostra MG 003,  $\text{FeTiO}_3$  moída 24 h em ar e tratada 3 h em  $\text{H}_2$ .

Recordando o difratograma da figura 41, percebemos que a fase  $\text{SiO}_2$  permanece remanescente na amostra, ou seja, a mesma é inerte ao tratamento térmico em atmosfera redutora.

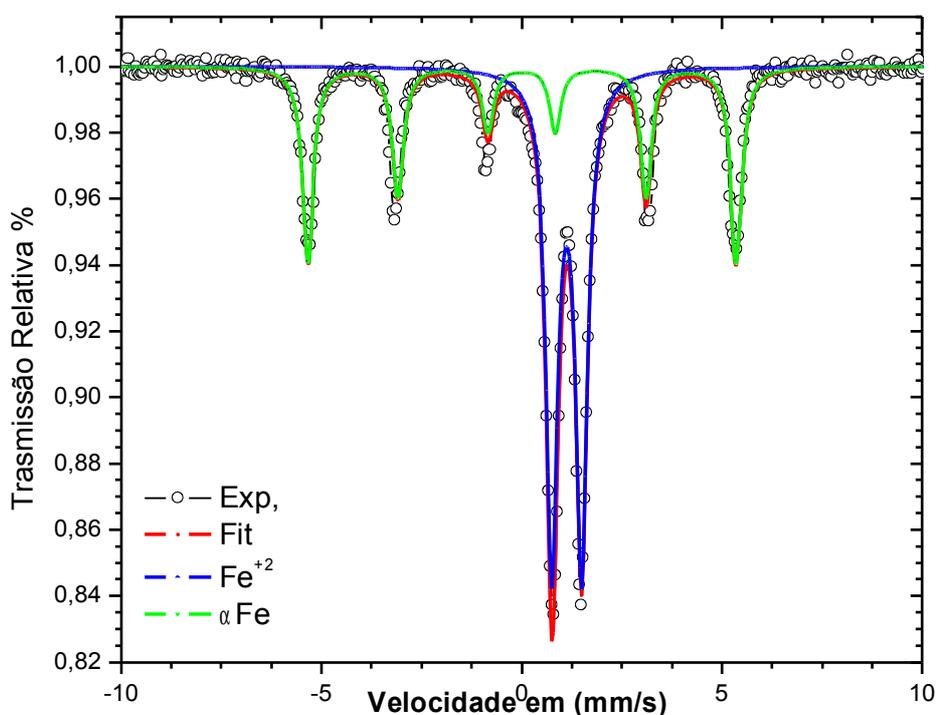


**Figura 55-** Espectro Mössbauer da amostra MG 017,  $\text{FeTiO}_3$  moída 12 h em ar e tratada 20 h em  $\text{H}_2$ .

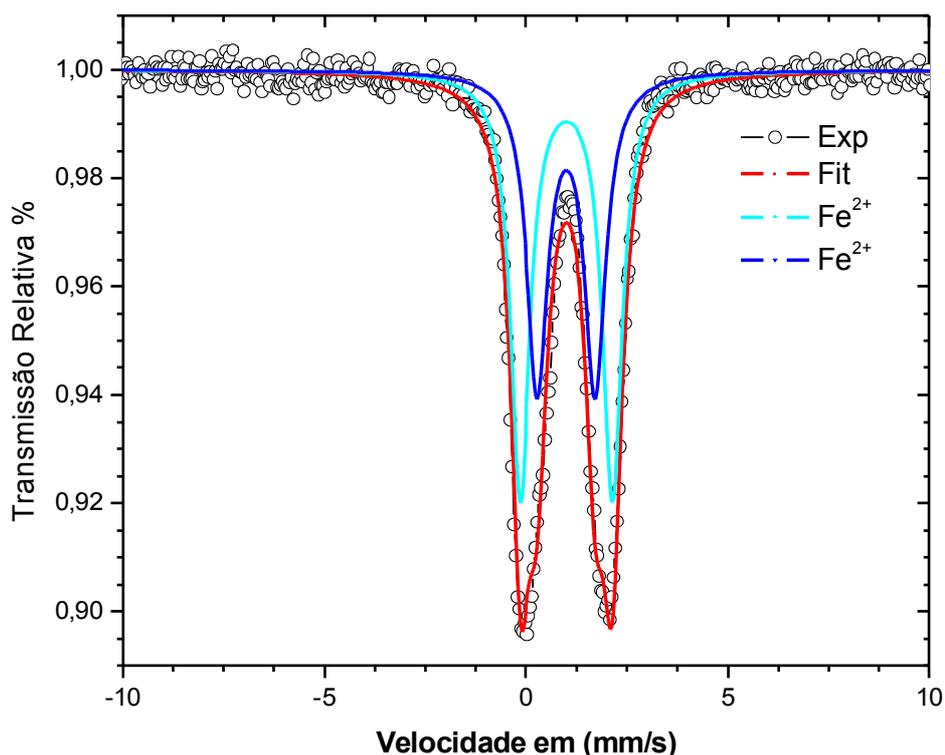


**Figura 56-** Espectro Mössbauer da amostra MG 010  $\text{FeTiO}_3$  moída 24 h em ar e tratada 20 h em  $\text{H}_2$ .

A figura 57 ilustra o espectro Mössbauer da amostra ilmenita natural apenas tratada termicamente por 20 h em atmosfera de H<sub>2</sub>. Conforme anteriormente mencionado, este procedimento foi empregado fundamentalmente visando detectar a real necessidade de ser efetuar a moagem em altas energias da ilmenita natural antes de levá-la ao tratamento térmico em atmosfera redutora. No ajuste deste espectro utilizamos um dubleto Fe<sup>2+</sup>, que pode ser atribuído a ilmenita natural; e um sexteto discreto, que pode ser atribuído ao α-Fe. Como podemos perceber, sem o processo de moagem em altas energias também ocorre a dissociação da ilmenita, porém, de forma parcial. Quando esta amostra, que foi submetida ao tratamento térmico, é moída por 24 h em ar, ocorre a formação do uvospinel (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>), como indica o ajuste do espectro Mössbauer ilustrado na figura 58, que foi ajustado com a utilização de dois dubletos ferrosos. Esta reação pode ser descrita como segue:  $\text{FeTiO}_3 + \alpha\text{-Fe} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . Como já mencionado anteriormente, o processo de moagem, ao reduzir o tamanho das partículas (grãos) e introduzir tensões mecânicas e inserir defeitos na rede cristalina propicia uma maior taxa de reação do H<sub>2</sub> com a ilmenita natural, propiciando a sua dissociação [26,27]. Neste caso, quando a moagem é efetuada em ar após o tratamento térmico em H<sub>2</sub>, ocorre a oxidação da amostra, resultando na reação previamente apresentada para a formação do uvospinel.



**Figura 57-** Espectro Mössbauer da amostra MG 005 FeTiO<sub>3</sub> tratada termicamente por 20 h em H<sub>2</sub>.



**Figura 58-** Espectro Mössbauer da amostra MG 009 FeTiO<sub>3</sub> tratada 24 h em H<sub>2</sub> e moída 20 h em ar.

**Tabela 5-** Parâmetros hiperfinos para as amostras Ilmenita Natural moídas em moinho de bolas de alta energia tipo planetário.  $B_{hf}$  = campo magnético hiperfino,  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente,  $\Delta\epsilon$  = desdobramento quadrupolar,  $\Gamma$  = largura de linha e A = área subspectral relativa.

Amostra	Subspectr o	$B_{hf}$ (mm/s)	ISO ( $\delta$ ) (mm/s)	QUA ( $\Delta\epsilon$ ) (mm/s)	Área %	$\Gamma$ (WID) (mm/s)
MG 001	Fe <sup>3+</sup>	-	0,33	0,53	24,5	0,49
	Fe <sup>2+</sup>	-	1,15	0,76	75,5	0,33
MG 019	Fe <sup>3+</sup>	-	0,36	0,81	66,2	0,52
	Fe <sup>2+</sup>	-	0,92	1,40	33,8	1,01

<b>MG 018</b>	Fe <sup>3+</sup>	-	0,39	0,83	64,6	0,62
	Fe <sup>2+</sup>	-	1,00	1,89	35,4	0,84
<b>MG 008</b>	Fe <sup>3+</sup>	-	0,40	0,00	71,6	0,38
	Fe <sup>2+</sup>	-	0,81	2,11	28,4	0,99
<b>MG 003</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-0,08	-	26,0	0,30
	Fe <sup>2+</sup>	-	1,10	0,76	43,1	0,33
	$\alpha$ -Fe	33,84	-0,73	0,31	30,9	0,37
<b>MG 017</b>	$\alpha$ -Fe (nano)	-	-0,11	-	3,8	0,25
	Fe <sup>3+</sup>	-	0,003	1,77	2,9	0,17
	$\alpha$ -Fe	33,25	0,00	0,004	93,3	0,29
<b>MG 010</b>	$\alpha$ -Fe	36,30	-0,01	0,005	100	0,31
<b>MG 009</b>	Fe <sup>2+</sup>	-	1,11	2,29	55,8	0,58
	Fe <sup>2+</sup>	-	1,11	1,44	44,2	0,63
<b>MG 005</b>	Fe <sup>2+</sup>	-	1,12	0,74	57,0	0,35
	$\alpha$ -Fe	33,19	0,00	0,008	43,0	0,33

### 5.3. Sistema FeTiO<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nesta seção vamos apresentar e discutir os resultados obtidos ao utilizar a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como aditivo na moagem da ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), no intuito de se conseguir dissociar ilmenita em TiO<sub>2</sub> e óxido de ferro (provavelmente Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Ou seja, verificaremos a possibilidade da reação  $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorrer durante a moagem em altas energias ou mesmo com os tratamento térmicos pós moagem. Nessa linha de trabalho foram realizadas moagens de ilmenita com hematita a uma razão molar de 1:1. Estas moagens se deram em atmosfera livre (ar) e inerte (Argônio). Na seqüência foram realizados tratamentos térmicos das amostras moídas em atmosfera de hidrogênio ou argônio, a temperatura de 1000 °C, por diferentes tempos.

A tabela 6, assim como a tabela 4 esta listada a relação de amostras codificadas utilizadas neste trabalho, bem como as condições de preparo e os tipos de análises realizadas nas mesmas

**Tabela 6-** Tabela das amostra de  $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizadas.

Amostra	Moagem		Trat. Termico		Mossbauer	DRX
	Tempo (h)	Atm	Tempo (h)	Atm		
MG 025	1	livre (ar)	-	-	-	Ok
MG 014	3	livre (ar)	-	-	Ok	Ok
MG 024	4	livre (ar)	-	-	Ok	Ok
MG 013	6	livre (ar)	-	-	-	Ok
MG 012	12	livre (ar)	-	-	Ok	Ok
MG 006	24	livre (ar)	-	-	Ok	Ok
MG 007	24	livre (ar)	3	Ar	Ok	Ok
MG 027-01	24	livre (ar)	20	Ar	Ok	Ok
MG 027-02	24	Ar	20	Ar	Ok	Ok
MG 004	24	livre (ar)	3	H <sub>2</sub>	Ok	-
MG 029-02	24	livre (ar)	20	H <sub>2</sub>	Ok	Ok

### 5 .3.1. Difractometria de Raios-X

Nas figuras 59 a 64 apresentamos os difratogramas obtidos para as amostras moídas por 1 h, 3 h, 4 h, 6 h, 12 h e 24 h, em atmosfera livre em um moinho de bolas de altas energias (ver detalhes do procedimento experimental na seção 5.1). Já nas figuras 65 e 66 apresentamos os resultados de caracterização por DRX nas amostras que foram moídas em atmosfera livre por 24 h e tratadas termicamente por 3 h e 20 h, respectivamente, em atmosfera de argônio. Na figura 66 é apresentado o difratograma referente a amostra moída em Ar por 24 h e tratada termicamente em Ar por 20 h, e a figura 68 ilustra o difratograma da amostra moída por 24 h em ar e tratada termicamente a 1000 °C por 20 h em H<sub>2</sub>.

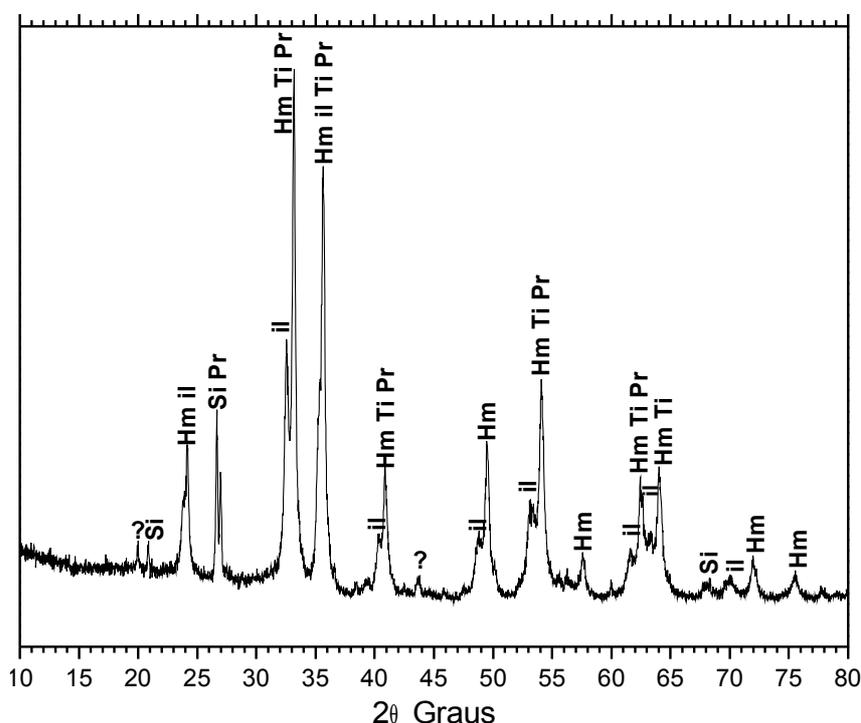
No difratograma da amostra MG 025 ilustrado na figura 59, foram identificados os picos referentes as fases  $\text{FeTiO}_3$  (JCPDS 29-0733),  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 46-1045),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Óxido de Titânio) (JCPDF 10-0063) e  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  (Pseudorutilo) (JCPDS 40-0850), ficando claro que com 1 h de moagem já é possível observar através da análise por DRX, reações significativas, como a formação da Pseudorutilo e do  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  entre os precursores. Para os tempos de moagem de 3 h e 4 h, ilustrados nas figuras 60 e 61, respectivamente, os resultados são praticamente idênticos. Podem-se observar mudanças, tais como

o alargamento dos picos da ilmenita e da hematita devido à redução no tamanho das partículas, introdução de tensões nas redes cristalinas, e possivelmente, reação entre os precursores [26,32,39].

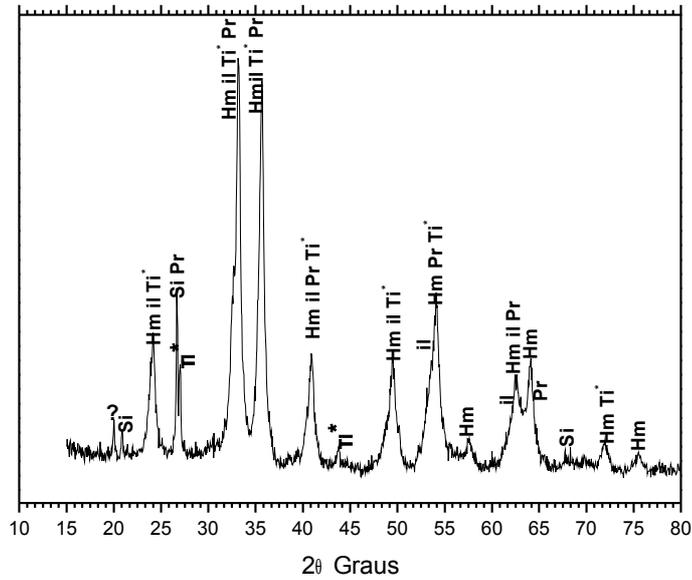
Com o aumento do tempo de moagem as partículas certamente diminuem de tamanho, tornando-se mais reativas [26,32,39]. Esta redução se intensifica a partir de 6 h de moagem (figura 62). Como podemos perceber, com 12 h de moagem (figura 63), um típico padrão amorfo/nanoestruturado já pode ser observado em baixos ângulos [7,26,27,32.35-37,39-42]. Contudo, não observamos mudanças consideráveis na amostra moída por 24 h (figura 64) em relação à de 12 h de moagem. Os picos indexados nestes difratogramas ainda são referentes a ilmenita, hematita, Pseudorutilo, Óxido de Titânio e dióxido de silício, como ilustrado nas figuras 62, 63 e 64. Podemos, então, inferir que com o aumento do tempo de moagem houve uma mistura, ainda que íntima, dos precursores por se tratarem de partículas muito pequenas, de provável escala nanométrica. Esses resultados, de forma geral, estão de acordo com os observados na literatura [27,39].

No difratograma apresentado na figura 65, correspondente à amostra moída por 24 h em ar e tratada termicamente por 3 h em Ar, foram indexados os mesmos picos das amostras anteriores, menos a Ilmenita, ainda com a diferença de que os picos referentes à hematita sofreram uma considerável variação de intensidade, surgiram picos referentes ao Pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  JCPDS 40-0850), e do Óxido de Titânio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$  JCPDF 10-0063). Com relação aos picos referentes ao dióxido de silício, o aumento de sua intensidade pode estar relacionado com uma possível taxa de cristalização mais elevada para esse elemento nessa temperatura específica [37]. No difratograma ilustrado na figura 66 (amostra moída em ar e tratada 20 h em Ar), foram identificados e indexados os picos referentes a hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19-0629) e pseudobrokita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  - JCPDS 41-1432). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Ying Chen [36], que obteve, ao moer ilmenita em ar e tratar a 1000 °C em Ar a pseudobrokita como fase final. Segundo o autor, a moagem em ar contribui para a formação de uma camada de óxido na superfície do composto, que ao ser tratado termicamente, ocorre a reação com a ilmenita  $\text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  [7]. Por outro lado, na figura 67, que ilustra o difratograma para a amostra moída 24 h em Ar e tratada termicamente por 20 h

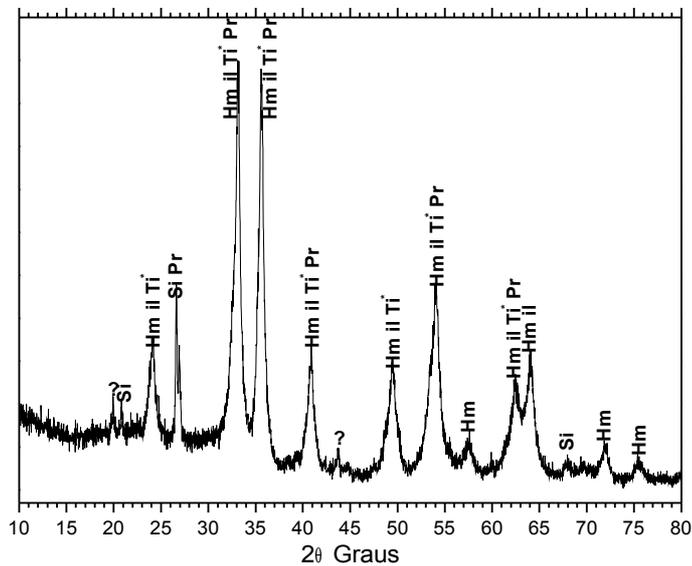
em Ar, foram indexados somente os picos referentes as fases  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  (Ulvospinel) (JCPDS 34-0177) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tanto no difratograma da figura 66 quanto no da figura 67 não foram indexados picos referentes ao dióxido de silício, indicando a possibilidade de que tanto para sistemas de moagem em moinho de alta energia por 24 h em ar ou Ar, aliados a um tratamento térmico a 1000 °C em Ar, este elemento deposita-se preferencialmente nos contornos de grão (vide discussão dos resultados de microscopia eletrônica de varredura). Pode-se observar que em ambos os casos, a ilmenita é dissociada, independentemente da atmosfera de moagem. Pois as mudanças de fase estão relacionadas com a temperatura de tratamento e não com a atmosfera a que foi tratada [7,27,36]. Para a amostra moída em ar por 24 h e tratada a 1000 °C por 20 h em atmosfera de  $\text{H}_2$  (figura 68), foram indexados picos referentes ao  $\text{FeTiO}_3$  (JCPDS 29-0733),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664),  $\alpha\text{-Fe}$  (JCPDF 06-0696),  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 46-1045) e  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^*$  JCPDS 29-1360 e o Ti JCPDF 12-0754). Contudo, e em função da baixa resolução do difratograma, muitos picos não puderam ser identificados nesta amostra.



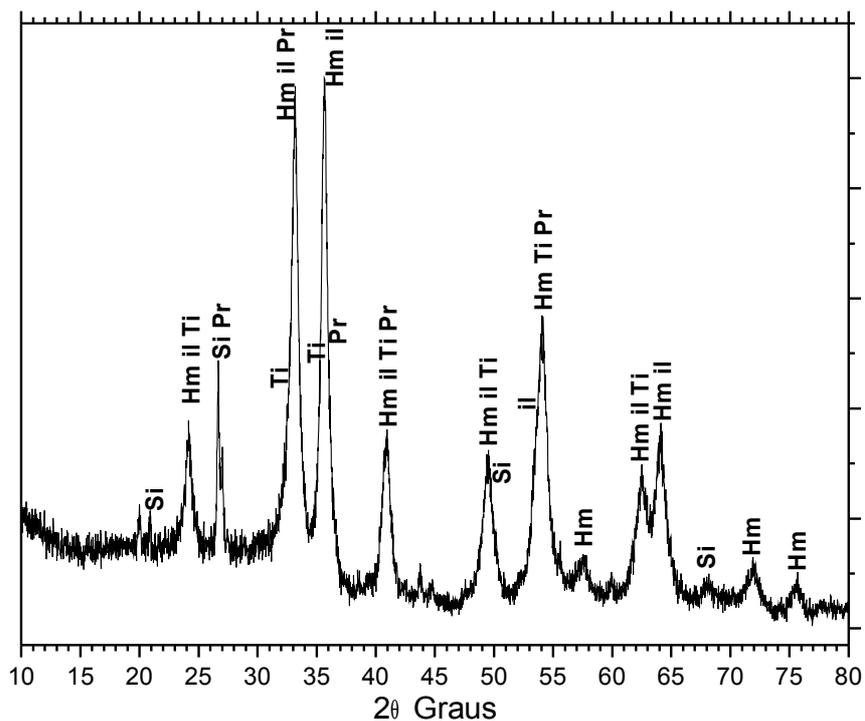
**Figura 59-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 025 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída em atmosfera livre por 1 h. Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}^* = \text{Ti}_2\text{O}_3$ .



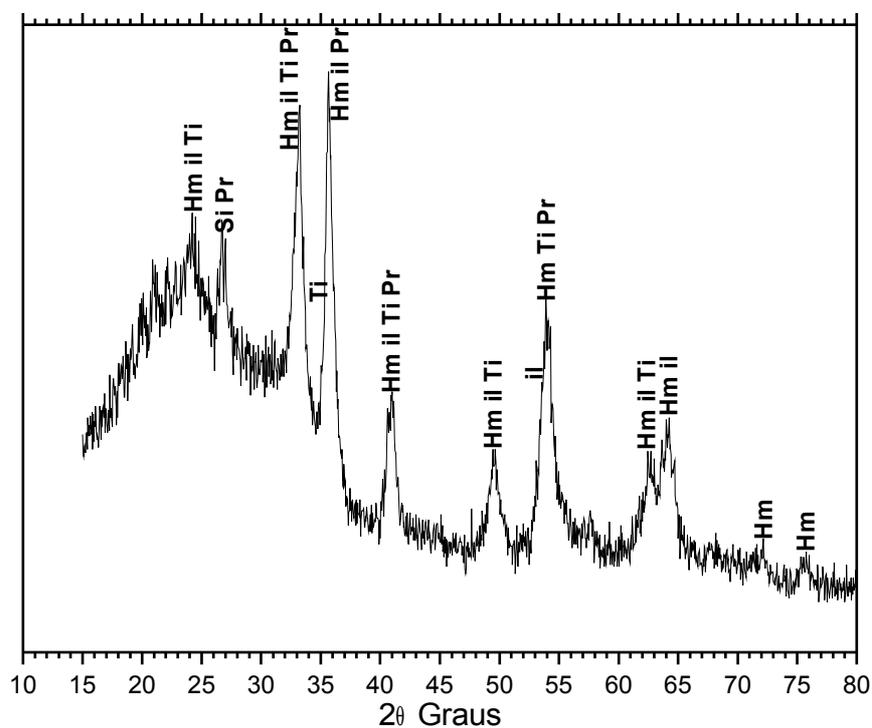
**Figura 60-** Difotograma de Raio-X da amostra MG 014 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída em atmosfera livre por 3 h. Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ , Ti\* =  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , e Não Indexado = ?.



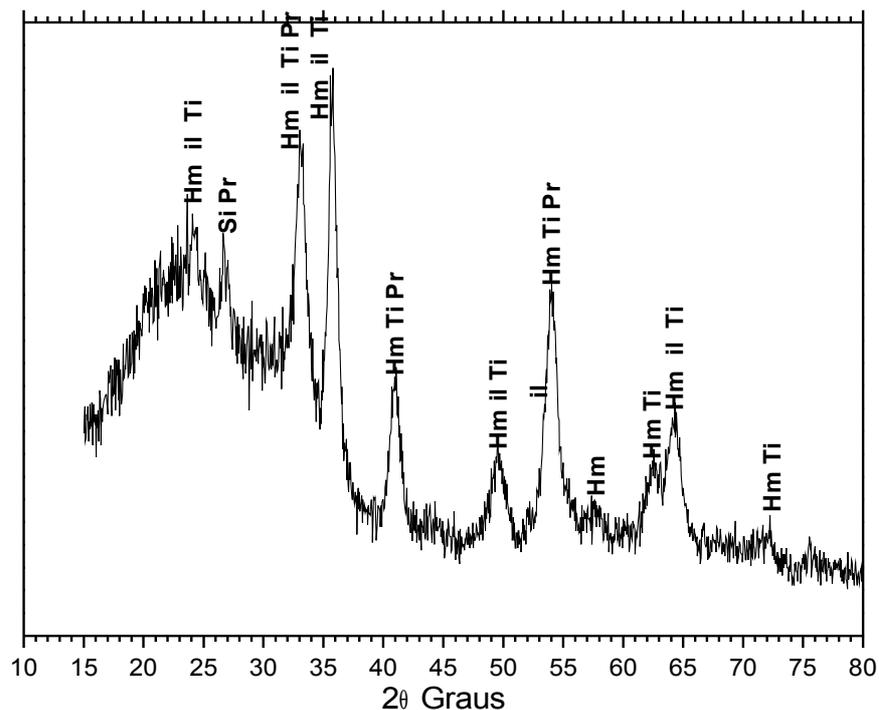
**Figura 61-** Difotograma de Raio-X da amostra MG 024 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída em atmosfera livre por 4 h. Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ , Ti\* =  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .



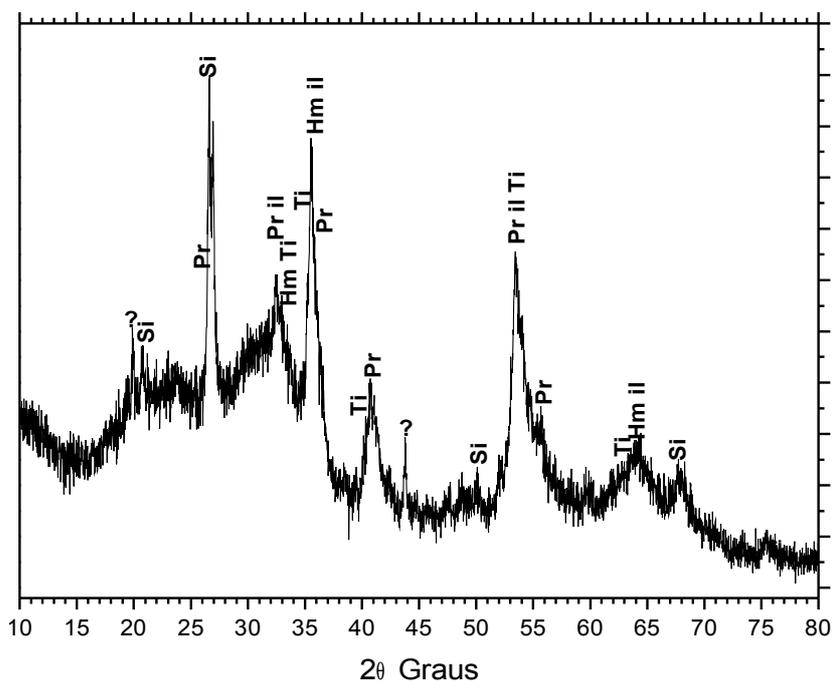
**Figura 62-** Difratoograma de Raio-X da amostra MG 013 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída em atmosfera livre por 6 h. Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ , Ti\* =  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .



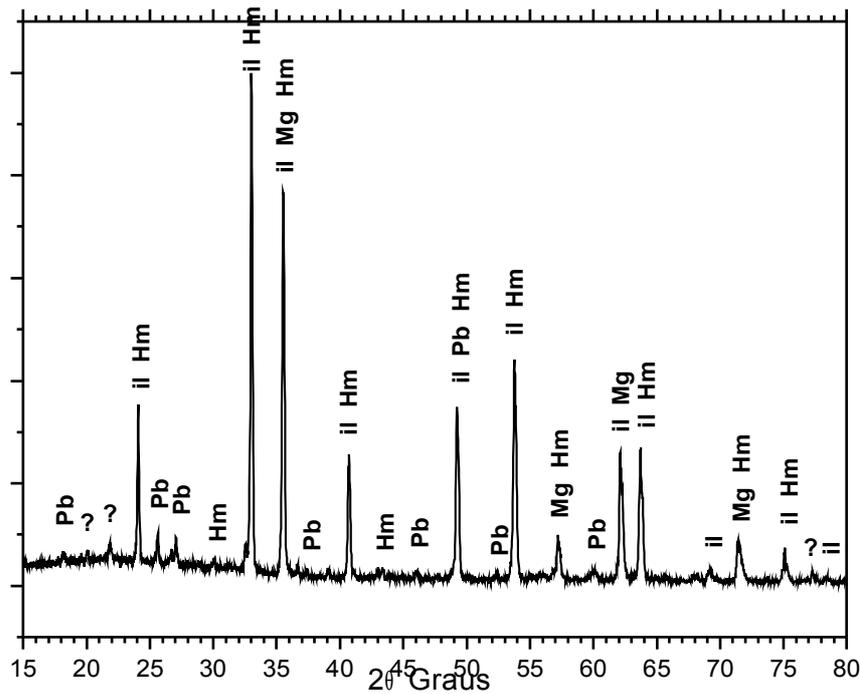
**Figura 63-** Difratoograma de Raio-X da amostra MG 012 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída em atmosfera livre por 12 h. Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ , Ti\* =  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .



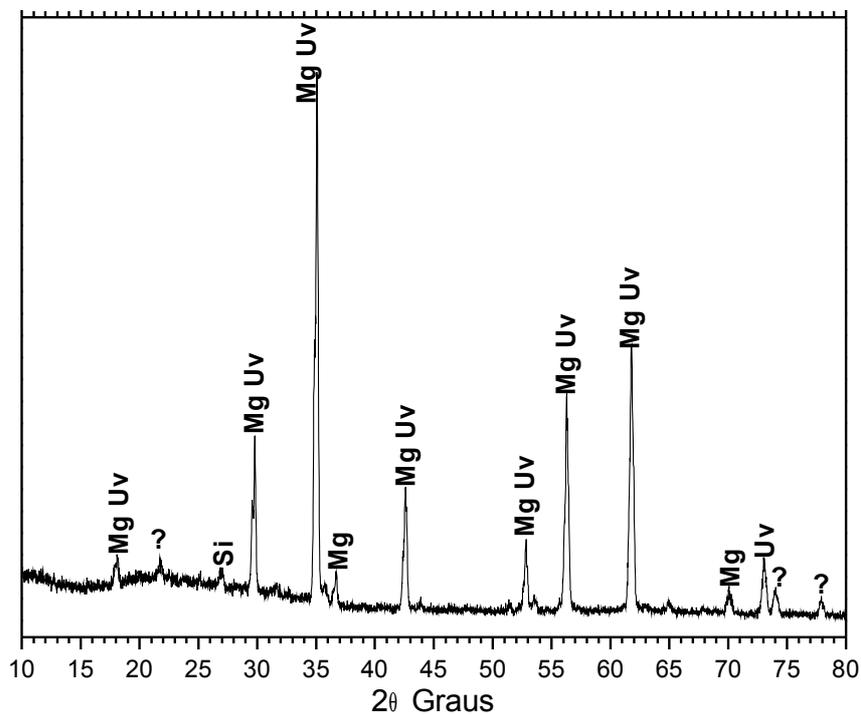
**Figura 64-** Difratoograma de Raio-X da amostra MG 006 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída em atmosfera livre por 24 h Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}^* = \text{Ti}_2\text{O}_3$ .



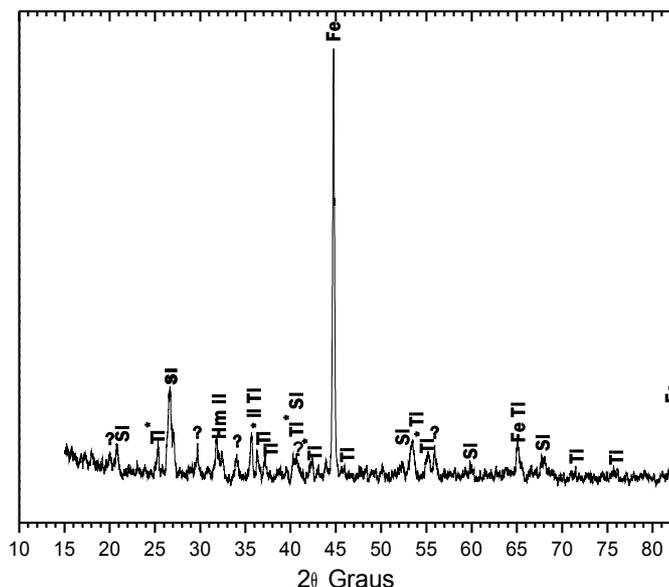
**Figura 65-** Difratoograma de Raio-X da amostra MG 007 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída 24 h em atmosfera livre e tratada termicamente por 3 h a 1000 °C em atmosfera de Ar. Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Pr =  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , Si =  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}^* = \text{Ti}_2\text{O}_3$ . e Não Indexado = ?.



**Figura 66-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 027-01 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída 24 h em atmosfera ar e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar, il =  $\text{FeTiO}_3$ , Hm =  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Mg =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Pb =  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  e Não Indexado = ?.



**Figura 67-** Difratograma de Raio-X da amostra MG 027-02 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída 24 h em atmosfera de Ar tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar, Mg =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Uv =  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  e Não Indexado = ?.



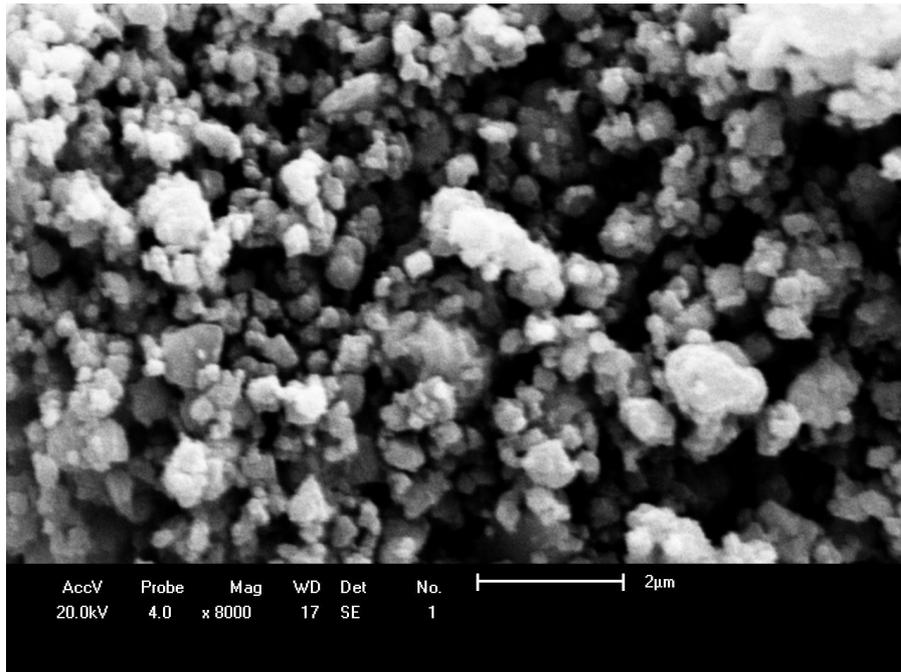
**Figura 68-** Difratoograma de Raio-X da amostra MG 029-02 ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) moída 24 h em atmosfera ar e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de  $\text{H}_2$ , il =  $\text{FeTiO}_3$ , Hm =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe =  $\alpha\text{-Fe}$ , Ti =  $\text{TiO}_2$ , Si =  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}^*$  =  $\text{TiO}_2$  e Não Indexado = ?.

### 5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

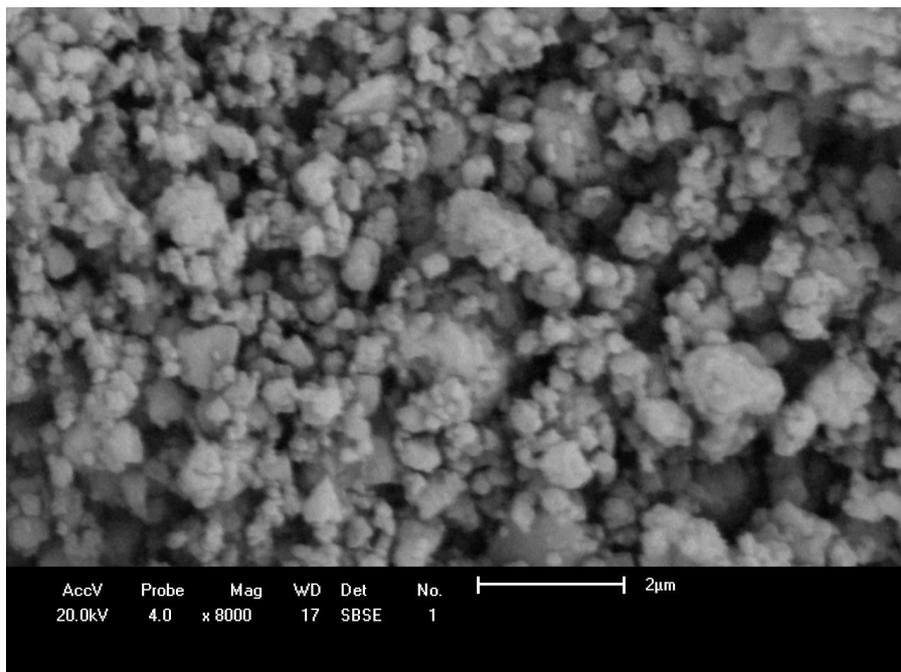
As imagens de MEV para a amostra de ( $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), moída por 24 h em ar, estão ilustradas nas figuras 69 e 70. Por outro lado, as imagens de MEV para a amostra moída por 24 h em Ar estão ilustradas nas figuras 71 e 72. Nestas micrografias podemos observar que houve uma homogeneização muito grande da mistura, com distribuição ampla de tamanho de grãos, com a presença de grãos pequenos e aglomerados de grãos. Através de uma análise comparativa entre as figuras 69 e 70 e 71 e 72 percebemos que não há segregação de fases em ambas as amostras, pois não são observados contrastes distintos de cores na análise composicional (elétrons retro-espalhados – figuras 70 e 72), ficando claro que não há mudanças significativas na microestrutura das amostras como moídas em função da atmosfera de moagem.

As figuras 73 e 74 ilustram as imagens de MEV da amostra MG 027-02 (moída 24 h em Ar e tratada 20 h em Ar), nos modos de detecção de elétrons

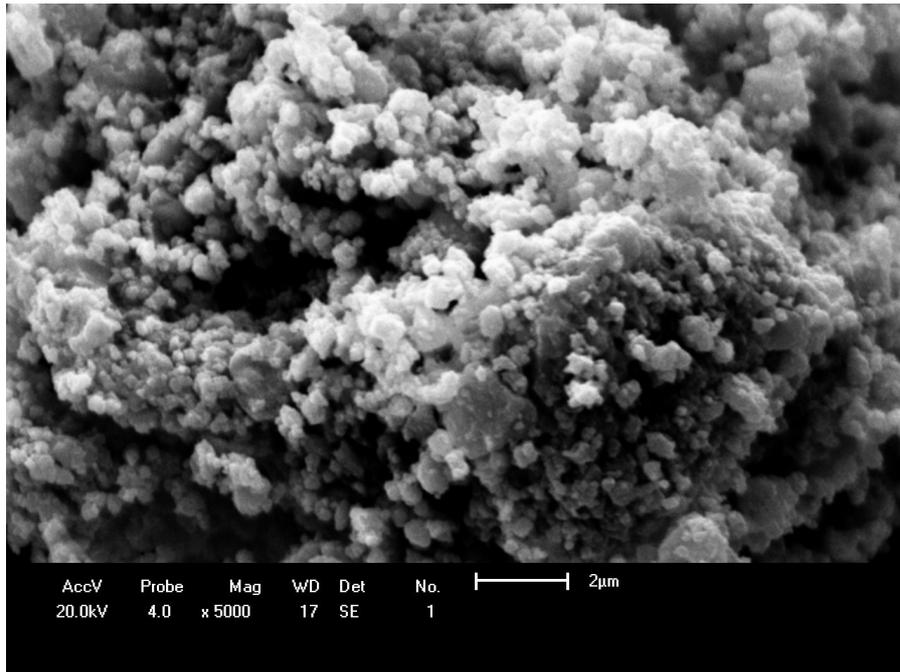
secundários e retro-espealhados, respectivamente. Elas indicam que o tratamento térmico empregado (20 h em Ar) promove um acentuado crescimento dos grãos, que é similar ao observado em outros estudos que envolvem moagem em altas energias de ilmenita [39], tornando a microestrutura bem diferente daquela observada em amostras como moídas. Na figura 73, não observamos uma distribuição pouco uniforme de tamanhos de grão, porém, com morfologia de grãos praticamente uniforme (grãos hexagonais). Uma análise comparativa entre as figuras 73 e 74 nos indica que não há segregação de fases, pois contrastes distintos de cores não são observados na análise composicional (elétrons retro-espealhados). Esta análise composicional é importante pois, como não observamos contrastes distintos de cores na micrografia, temos um claro indicativo de que a mistura de fases se dá em uma escala muito pequena (provavelmente nanométrica). Com vistas ao dióxido de silício, presente em abundância na Ilmenita natural e não detectado nas análises por DRX das amostras tratadas termicamente por 20 h em Ar (figura 67), podemos inferir que este funciona como um aditivo para a sinterização, uma vez que a amostra apresenta um avançado estágio de sinterização, com alguns grãos “relativamente” crescidos em relação ao demais. Certamente o  $\text{SiO}_2$  (ou alguma fase rica em Si) atua como fase líquida transiente, promovendo a ligação entre aos grãos cerâmicos, o (macro)crescimento de grãos (facilitando a difusão atômica), e se situando nos contornos de grão, onde não pode ser detectado pelas técnicas de análise aqui empregadas [39].



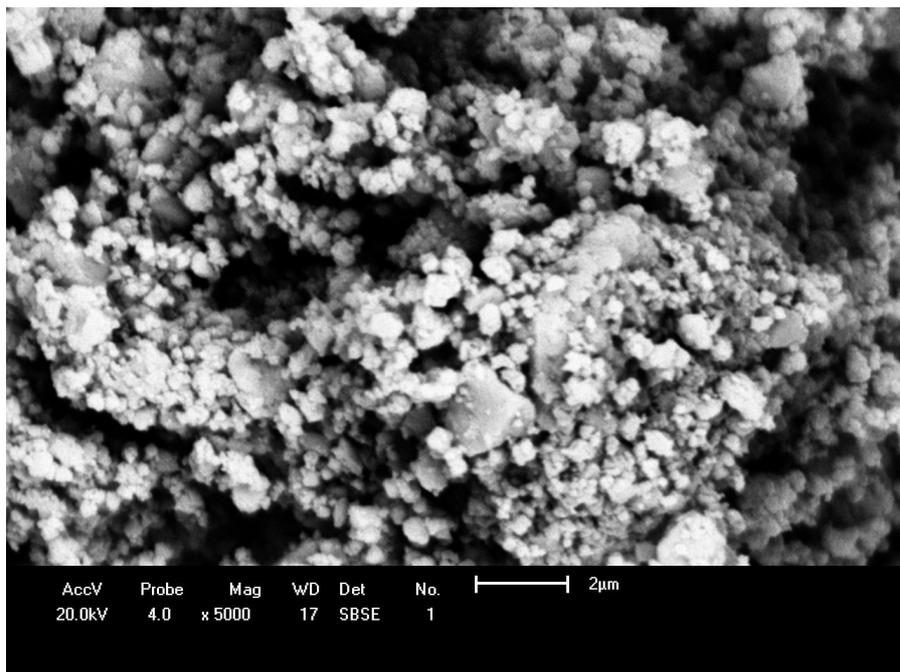
**Figura 69-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 015 que foi Moída 24 h em atmosfera livre (elétrons secundários).



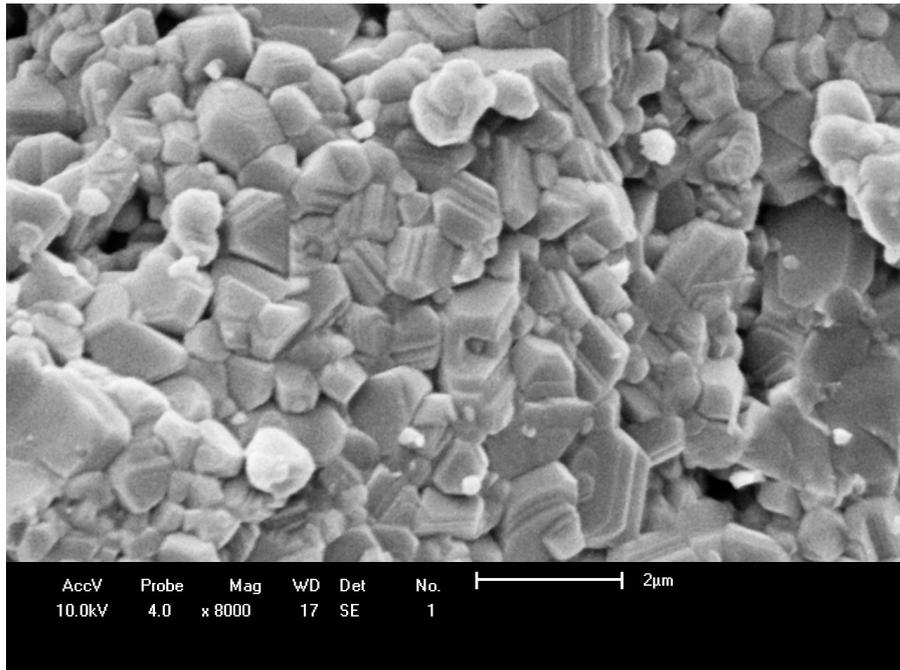
**Figura 70-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 015 que foi Moída 24 h em atmosfera livre (elétrons retro-espalhados)



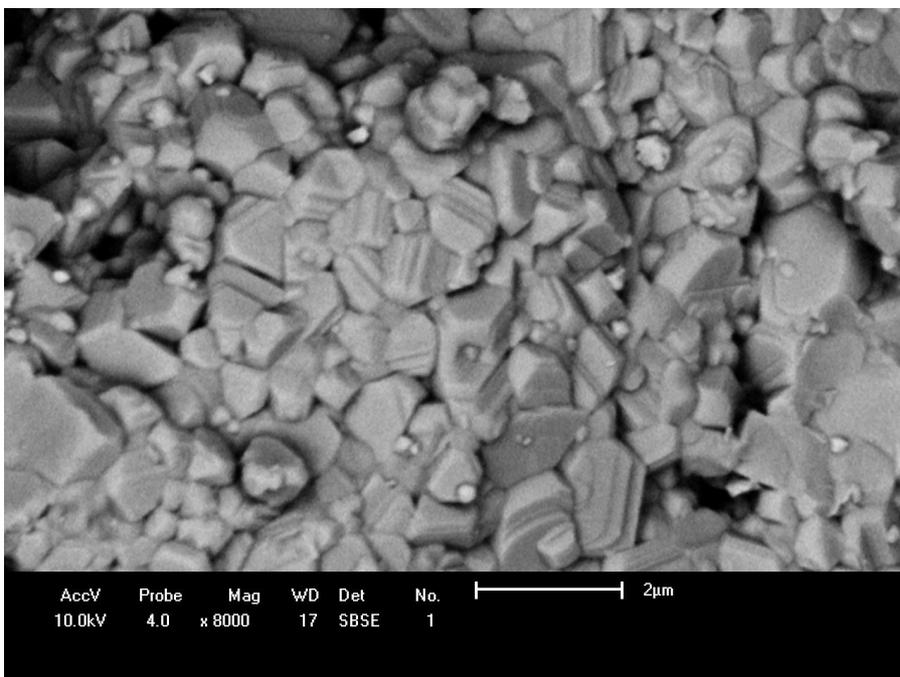
**Figura 71-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 026 que foi Moída 24 h em atmosfera de Ar (elétrons secundários).



**Figura 72-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 026 que foi Moída 24 h em atmosfera de Ar (elétrons retro-espalhados).



**Figura 73-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 027-02 que foi Moída 24 h em atmosfera de Ar e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar (elétrons secundários).

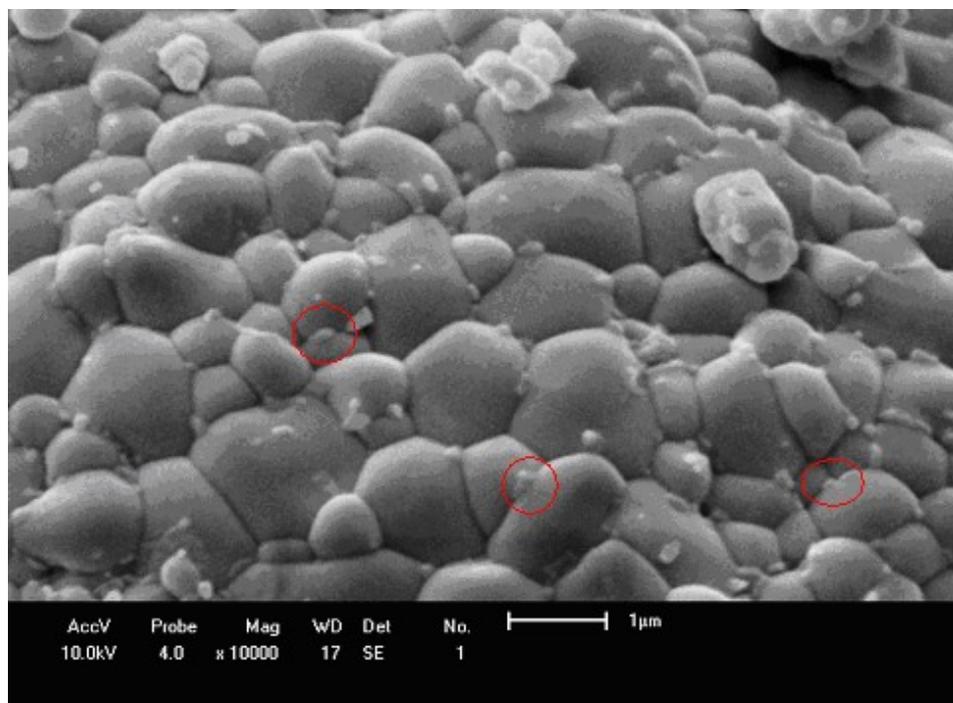


**Figura 74-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra MG 027-02 que foi Moída 24 h em atmosfera de Ar e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar (elétrons retro-espalhados).

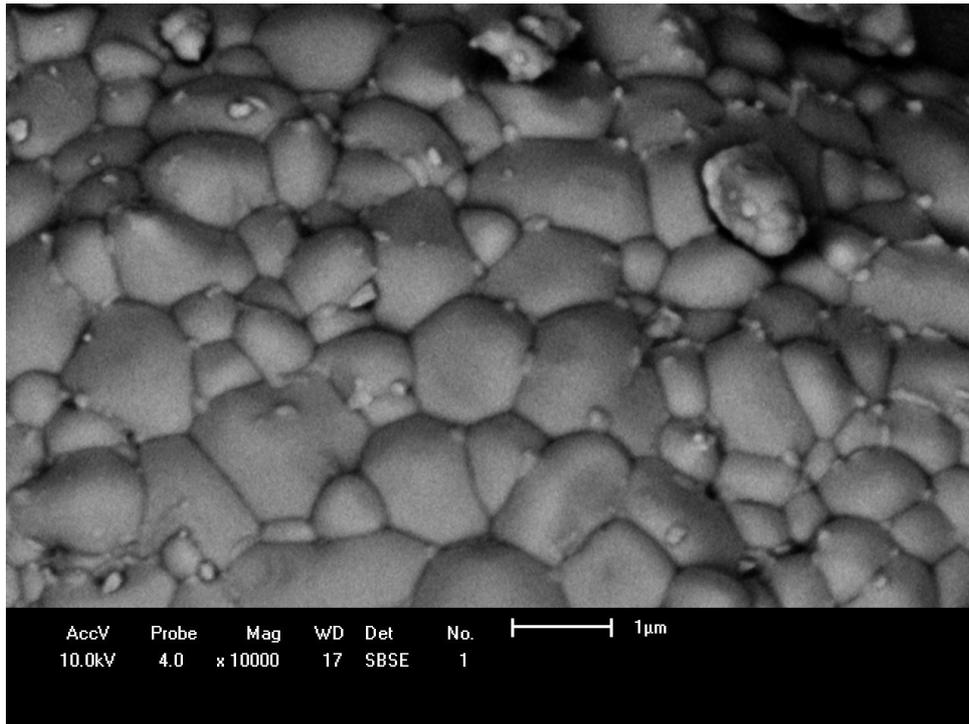
Análises similares as anteriores foram conduzidas na amostra MG 27-01 (moagem em ar e tratamento térmico a 1000 °C por 20 h em Ar). Na figura 75 (análise de elétrons secundários) um elevado crescimento de grãos, comparativamente a amostra somente moída, também foi observado. Um ponto importante a ser apontado, considerando-se a análise por MEV da amostra MG 27-01 é que, neste caso, também podemos observar um padrão indicativo de início de sinterização entre os grãos cerâmicos com morfologias bem diferentes daquelas apresentadas na amostra MG 27-02. Esta diferença acentuada entre morfologia de grãos pode estar relacionada com o hábito cristalino adquirido pela fase predominante em cada amostra. De fato, a amostra MG 27-01 (grãos esféricos) apresenta o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como fase predominante (simetria cúbica), enquanto a amostra MG 27-02 (grãos hexagonais) apresenta o uvospinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) como fase predominante (simetria hexagonal) [7,26,27,32,35,37-39-42]. A análise de elétrons retro-espalhados (Figura 76), neste caso, também não indica segregação de fases na amostra. A sinterização, com formação de fase líquida rica em Si, pode ser melhor observada na amostra MG 27-01, pois aparecem traços (ver círculos ver figura 75) como se o material estivesse sendo consumido, reforçando nossa hipótese anterior da deposição de uma fase líquida rica em Si nos contornos de grão destas amostras.

As micrografias referentes a mostra MG 29-02, que foi moída por 24 h em ar e tratada termicamente em  $\text{H}_2$  por 20 h, estão ilustradas nas figuras 77 e 78. Nelas podemos observar uma microestrutura distinta daquelas apresentadas pelas amostras tratadas termicamente em Ar. De fato, podemos observar uma distribuição de tamanhos de grão de difícil mensuração nesta amostra, com morfologias de grão distintas. O que chama a atenção é a existência de uma quantidade grande de grãos sub-micrométricos sobrepostos e dispersos sob uma típica microestrutura pré-sinterizada [39]; que por sua vez é composta de grãos de escala micrométrica, relativamente porosa e com a formação de pescoços entre grãos. Como a mesma apresenta o  $\text{SiO}_2$  como fase remanescente (ver análise por DRX; figura 68), o mesmo mecanismo de formação de fases líquidas ricas em Si, observado nas amostras tratadas termicamente em Ar, não se repete no tratamento térmico em atmosfera redutora. Assim, a relativamente baixa porosidade observada nas amostras MG 027-01 e 02 não ocorre na amostra MG 29-02. Uma comparação entre as micrografias apresentadas na figuras 75 e 77

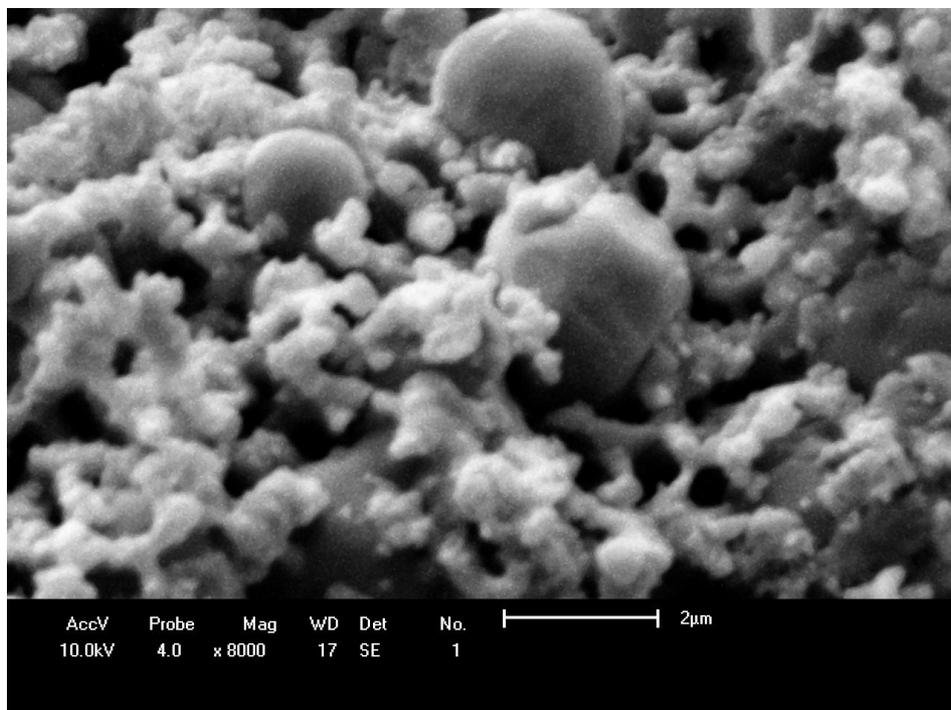
nos leva a inferir que o  $\text{SiO}_2$  remanescente (ou fase rica em Si) na amostra MG 29-02 pode ser associado à fase composta de grãos sub-micrométricos. De fato, os círculos apresentados na figura 75, que indicam o “consumo” da fase líquida pela microestrutura majoritária da amostra tratada termicamente em Ar, compreendem morfologias similares a apresentada nos grãos sub-micrométricos da amostra MG 29-02. Com vistas à análise de elétrons retro-espalhados (figura 78), também não identificamos diferentes contrastes de cores na micrografia que pudessem indicar ou justificar a presença de fases completamente dissociadas nesta amostra.



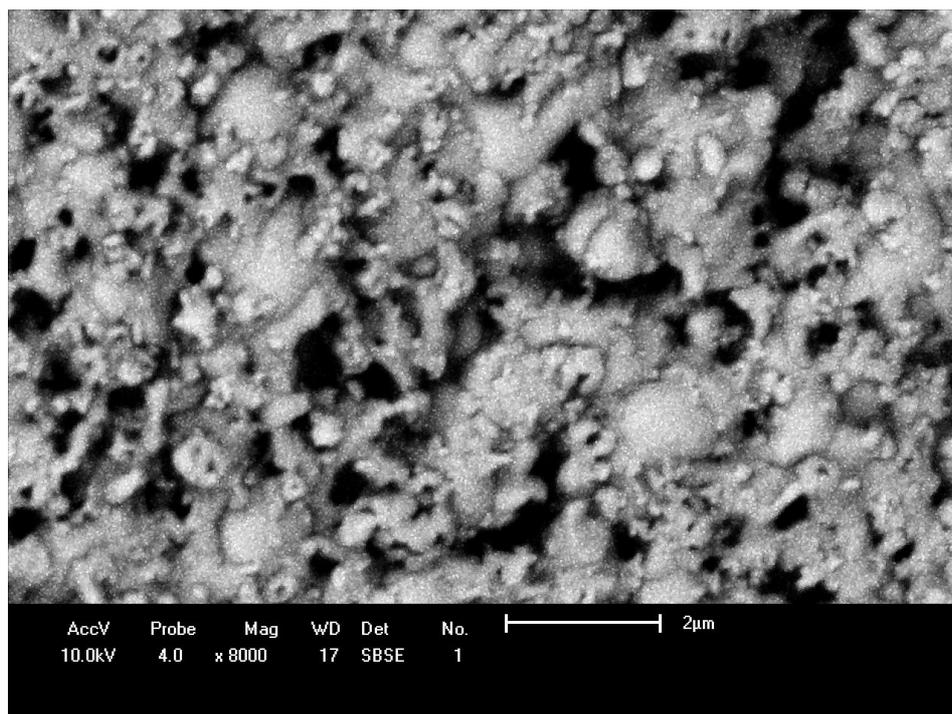
**Figura 75** Amostra MG 027-01 Moída 24 h em atmosfera livre (ar) e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar (elétrons secundários).



**Figura 76-** Amostra MG 027-01 Moída 24 h em atmosfera livre (ar) e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar (elétrons retro-espalhados).



**Figura 77-** Amostra MG 02-02 Moída 24 h em atmosfera livre (ar) e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de H<sub>2</sub> (elétrons secundários)



**Figura 78**– MG 29-02 Amostra Moída 24 h em atmosfera livre (ar) e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de H<sub>2</sub> (elétrons retro-espalhados)

### 5.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer ilustrados nas figuras 79 a 92 correspondem as amostras de ilmenita moídas com hematita em atmosfera livre, por 3, 6, 12 e 24 h. Neles podemos observar uma gradativa mudança com o aumento do tempo de moagem. O espectro ilustrado na figura 79, para a amostra moída por 3 h, foi ajustado utilizando-se dois dubletos discretos característicos de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, que por sua vez podem ser associados a dois sítios distintos de Fe na amostra, que são referentes a ilmenita (Fe<sup>2+</sup>) e ao pseudo-rutilo (Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> - Fe<sup>3+</sup>), respectivamente [7,26,27,32,35-37]. No ajuste deste espectro também utilizamos um sexteto discreto, que pode ser atribuído a hematita residual, em conformidade com as análises prévias por DRX, que conforme anteriormente discutido (ver seção 6. 1 – caracterização do precursor ilmenita natural), não detecta a presença da fase Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Os valores de parâmetros hiperfinos encontrados estão de acordo com os reportados por Zboril e colaboradores [40] para hematita obtida por

rota química ( $\delta = 0,37$  mm/s,  $\Delta\epsilon = -0,21$  mm/s e  $B_{hf} = 51,7$  mm/s), e estão listados na tabela 5.

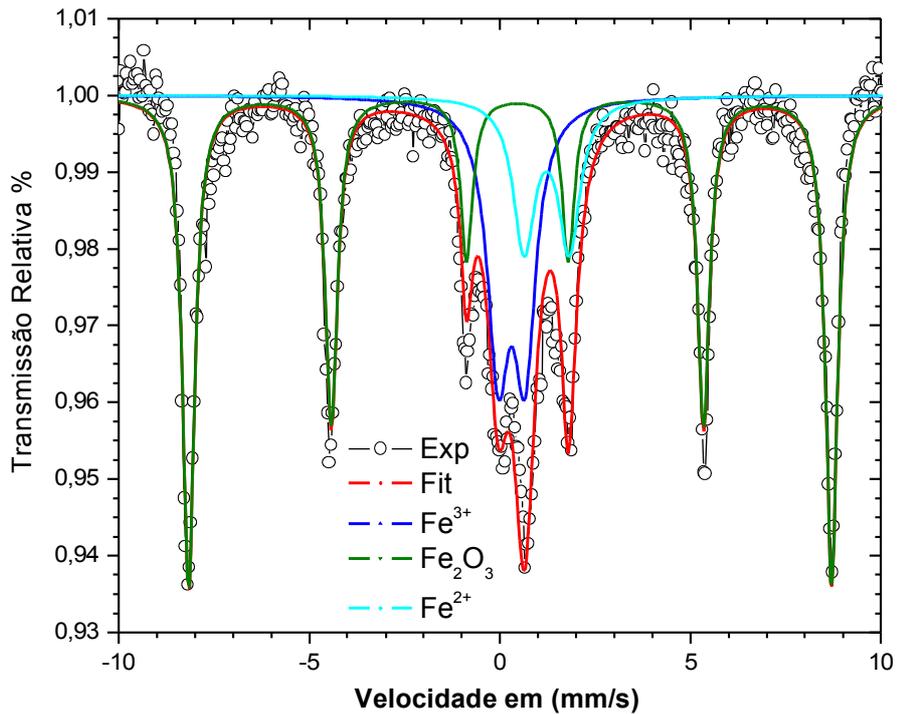
Para um tempo de moagem de 6 h, o ajuste empregado assemelha-se ao da amostra anterior, como ilustra a figura 80. Neste espectro podemos notar uma redução na área do sexteto (ver tabela 5), o que indica o consumo da hematita com o provável início de reação entre os pós precursores durante o processo de moagem, ou mesmo nanoestruturação da própria hematita [39]. A redução da área do dubleto correspondente ao  $Fe^{2+}$  indica que ocorreu uma diminuição da quantidade de ilmenita ( $FeTiO_3$ ) na carga, que pode estar diretamente relacionada aos efeitos oriundos do processo de moagem [7,26,27,32,36,37]. Contudo, focalizando o alargamento da largura de linha deste subspectro e o aumento da área do subspectro férrico, e ainda efetuando uma comparação com trabalhos da literatura [7,36], podemos inferir que pode estar ocorrendo também uma mudança na fase correspondente ao  $Fe^{2+}$  (ilmenita), com a respectiva formação da fase  $Fe_2Ti_3O_9$ , que apresenta um dubleto caracteristicamente férrico ( $Fe^{3+}$ ) [7,36]. Podemos observar, analisando a figura 81, que o processo descrito acima se intensifica na amostra submetida a 12 h de moagem, pois neste caso o ajuste foi efetuado com dois dubletos férricos. Contudo, ele se acentua para a amostra moída por 24 h (figura 82), na qual observamos uma forte diminuição da área do sexteto correspondente a hematita (que foi ajustado com uma distribuição de campos hiperfinos para amostras moídas por 12 e 24 h), estando assim de acordo com os resultados obtido no DRX das respectivas amostras, visto a seção 6.2.1, figuras 59 a 64.

As figuras 83 e 84 ilustram os espectros Mössbauer das amostras moídas 24 h em ar e tratadas a 1000 °C em argônio por 3 e 20 h, respectivamente. No ajuste dos espectros utilizamos dois dubletos: um dubleto  $Fe^{2+}$  de menor área (que só ocorre na amostra tratada termicamente por 3h – figura 83), que pode ser atribuído a ilmenita residuais detectado por DRX, e um dubleto  $Fe^{3+}$ , que pode ser atribuído a pseudobrookita ( $Fe_2TiO_5$ ), pseudorutilo ( $Fe_3Ti_2O_9$ ) ou à hematita nanoestruturada. Ainda, empregamos um sexteto férrico discreto e uma distribuição, que podem ser atribuídos à hematita “melhor” cristalizada, mais ainda mecanicamente tensionada. Os parâmetros hiperfinos desta e das demais amostras estão listados na tabela 5. Além disso, estes subspectros podem estar associados a soluções sólidas que não são detectáveis por DRX. Assim,

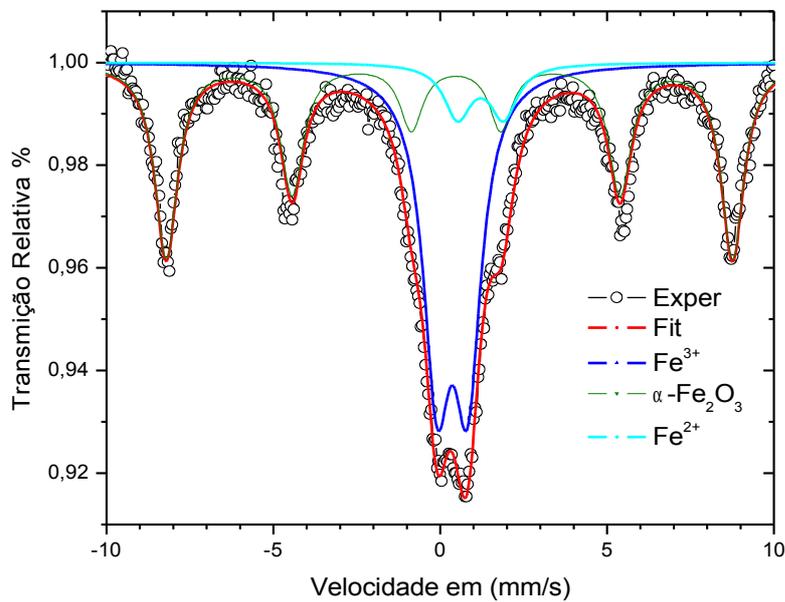
podemos inferir que as mudanças estruturais dos compostos, ocorridas ao realizarmos moagem em ar, aliada a tratamento térmico a 1000 °C em atmosfera inerte, são dependentes do tempo de tratamento térmico. Esses resultados estão de acordo com os de DRX previamente descritos, e também concordam com os apresentados por Weixin Xu e colaboradores [41] para amostras de titanomagnetitas (soluções sólidas do tipo  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ).

A figura 85 refere-se à amostra moída por 24 h e tratada termicamente por 20 h, ambos em atmosfera inerte (Ar). Neste ajuste, utilizamos dois dubletos ferrosos, que podem ser atribuídos ao  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  e a prováveis titanomagnetitas ( $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$  – subespectro com elevada largura de linha), e um sexteto distribuído, que pode ser atribuído à magnetita ainda em formação, estando de acordo com os resultados de DRX. Levando em consideração a proporção de titânio contida nesta amostra, o resultado obtido vai ao encontro daqueles reportados por Hamdeh e colaboradores, que estudaram a adição de Ti em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para a formação de titanomagnetitas [42]. Como esta amostra sofreu um tratamento térmico em atmosfera inerte, ocorre uma evolução de fases na mesma que leva ao aparecimento do uvospinel.

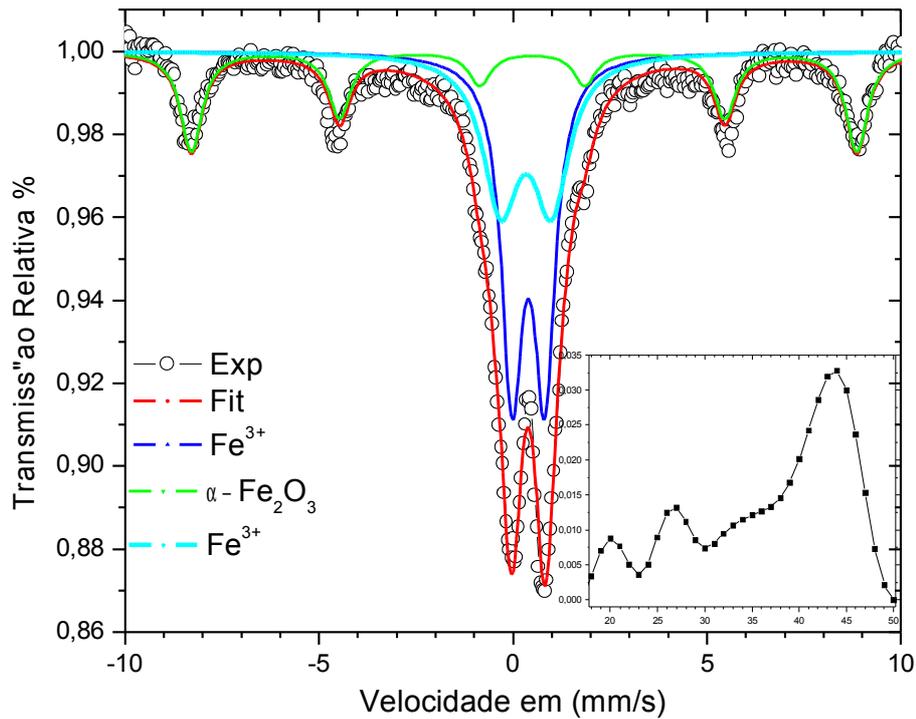
Os espectros Mössbauer apresentados nas figuras 85 e 86 correspondem as amostras moídas por 24 h em ar e tratadas termicamente por 3 e 20 h a 1000 °C em atmosfera de  $\text{H}_2$ . No ajuste do espectro da figura 86 empregamos um dubleto, correspondente ao  $\text{Fe}^{2+}$  do uvospinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), e um sexteto discreto, que pode ser atribuído ao  $\alpha\text{-Fe}$ , como indicam os parâmetros hiperfinos da tabela 5. Na figura 86 (amostra tratada moída em ar e tratada termicamente em  $\text{H}_2$  por 20 h), utilizamos no ajuste dois sextetos discretos, ambos correspondentes ao  $\alpha\text{-Fe}$ . O campo hiperfino menor é atribuído à moagem e a possível substituição de algum outro átomo na rede do  $\alpha\text{-Fe}$  [41]. Esses resultados, em conjunto com os de DRX, indicam que o tratamento térmico em  $\text{H}_2$  leva à dissociação completa da ilmenita em  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , a despeito da incompleta identificação de fases efetuada nas análises por DRX.



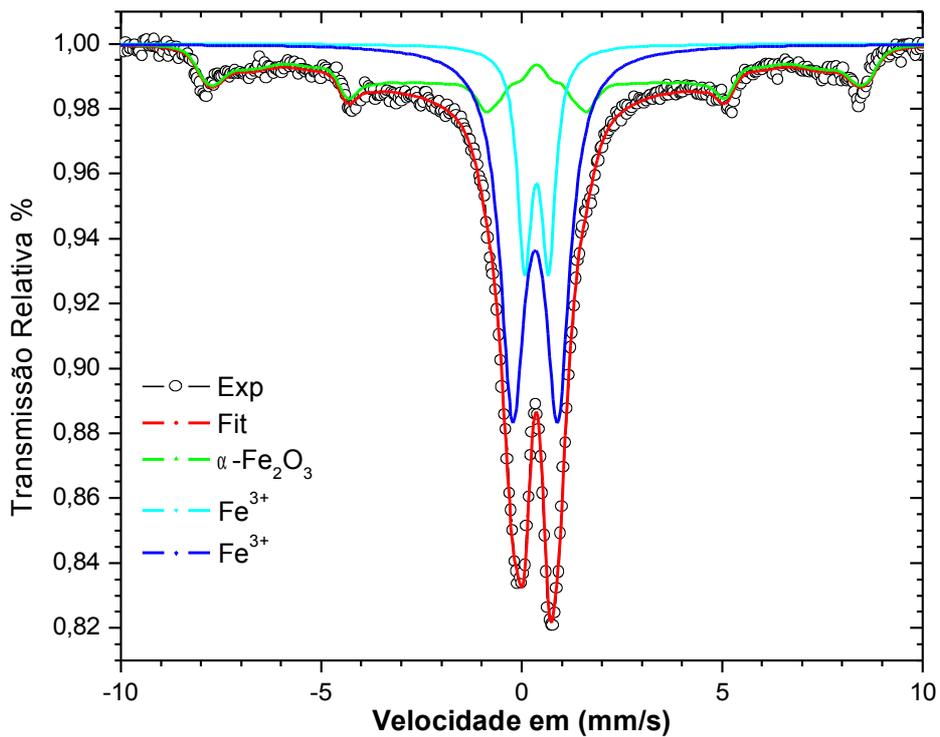
**Figura 79-** Espectro Mössbauer da amostra MG 014 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moída 3 h em atmosfera livre



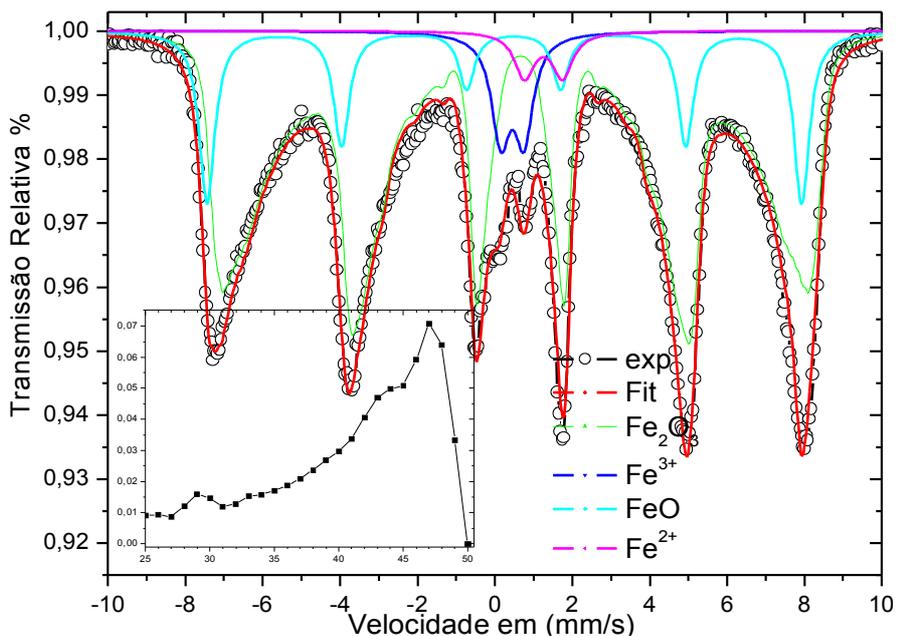
**Figura 80-** Espectro Mössbauer da amostra MG 013 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moída 6 h em atmosfera livre.



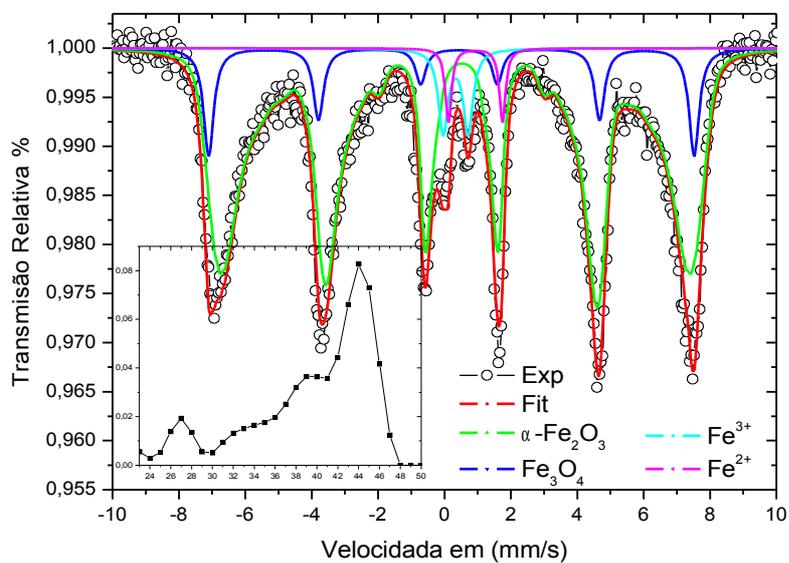
**Figura 81-** Espectro Mössbauer da amostra MG 012 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moída 12 h em atmosfera livre.



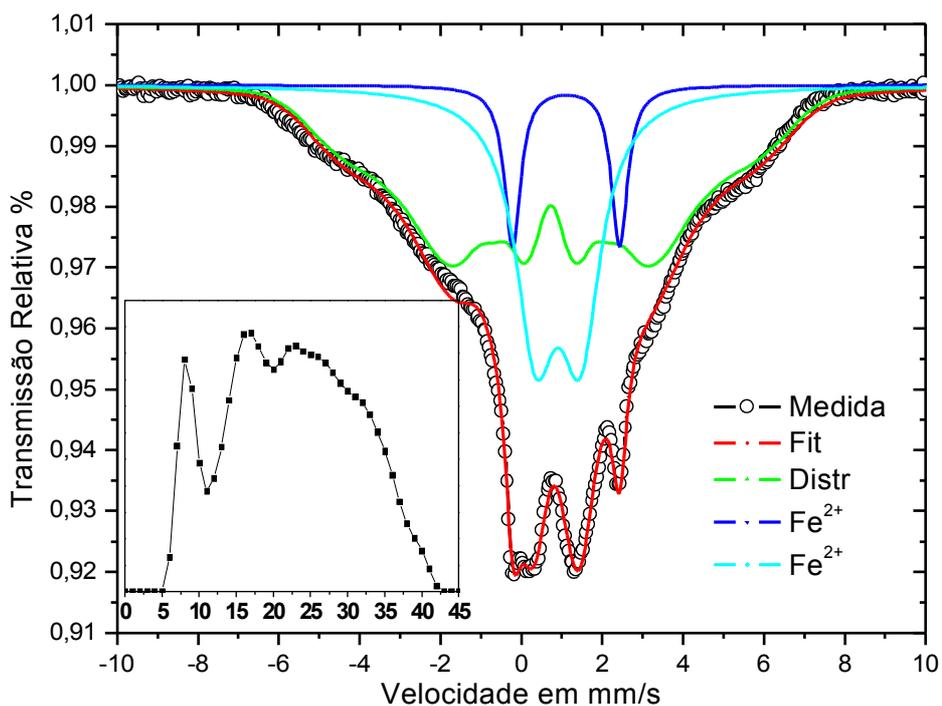
**Figura 82-** Espectro Mössbauer da amostra MG 006 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moída 24 h em atmosfera livre



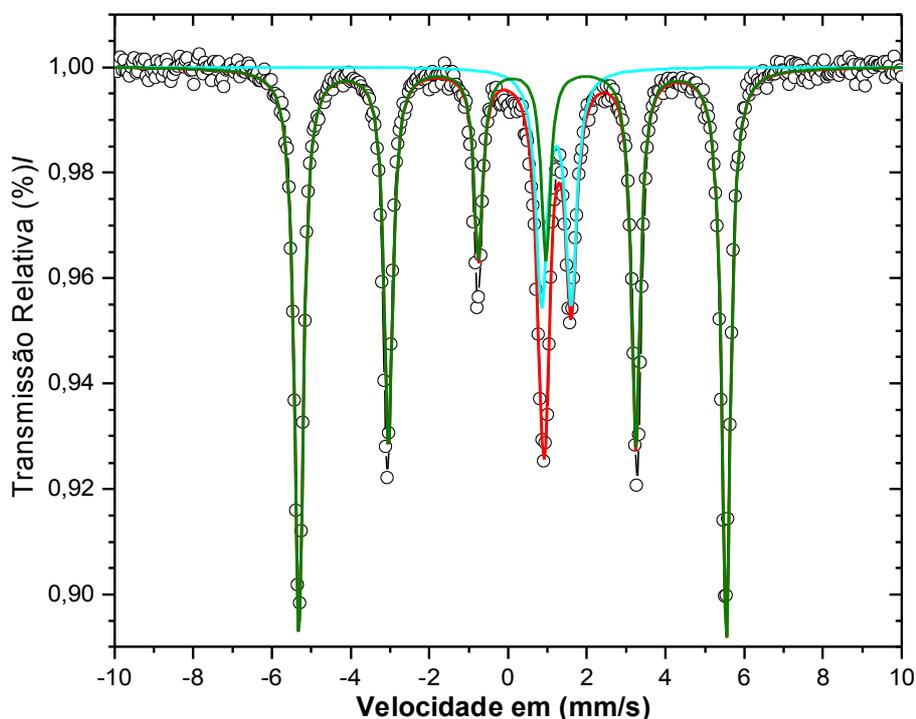
**Figura 83-** Espectro Mössbauer da amostra MG 007 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moída 24 h em atmosfera livre e tratada termicamente por 3 h em atmosfera de Ar



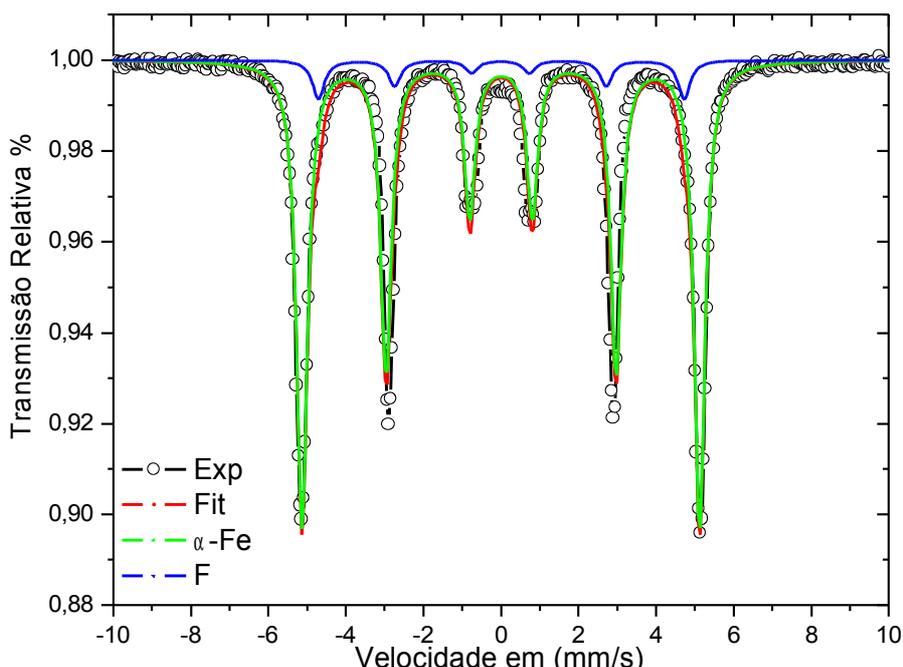
**Figura 84-** Espectro Mössbauer da amostra MG 027-01 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Moída 24 h em atmosfera livre e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar



**Figura 85-** Espectro Mössbauer da amostra MG 027-02 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Moida 24 h em atmosfera de Ar e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de Ar



**Figura 86-** Espectro Mössbauer da amostra MG 004 FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moída 24 h em atmosfera livre e tratada termicamente por 3 h em atmosfera de H<sub>2</sub>



**Figura 87-** Espectro Mössbauer da amostra MG 029-02  $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  moída 24 h em atmosfera livre e tratada termicamente por 20 h em atmosfera de  $\text{H}_2$

**Tabela 7-** Parâmetros hiperfinos para as amostras Ilmenita Natural mais hematita como moídas a uma proporção de 50% molar.  $B_{\text{hf}}$  = campo magnético hiperfino,  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente,  $\Delta\epsilon$  = desdobramento quadrupolar,  $\Gamma$  = largura de linha e A = área subspectral relativa

Amostra	Subespectro	$B_{\text{hf}}$ (mm/s)	ISO ( $\delta$ ) (mm/s)	QUA ( $\Delta\epsilon$ ) (mm/s)	Área %	$\Gamma$ (WID) (mm/s)
MG 014	$\text{Fe}^{2+}$	-	1,23	1.18	15,7	0,69
	$\text{Fe}^{3+}$	-	0,31	0.70	26,6	0,69
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52,31	0,36	-0,19	57,7	0,39
MG 013	$\text{Fe}^{3+}$	-	1,21	0.14	44,4	0,98
	$\text{Fe}^{3+}$	-	0,35	0.91	7,8	0,99
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52,64	0,38	-0,20	47,8	0,83

<b>MG 012</b>	Fe <sup>3+</sup>	-	0,33	0,84	29,6	0,60
	Fe <sup>3+</sup>		0,22	1,52	44,3	1,07
	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,23	0,28	-0,21	26,1	0,66
<b>MG 006</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,38		37,8	
	Fe <sup>3+</sup>	-	0,38	0,60	16,1	0,42
	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,34	1,12	46,1	0,73
<b>MG 007</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,71	0,46	-0,13	74,79	
	Ulvospin	-	0,34	0,60	5,8	0,58
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	47,66	0,14	-0,24	16,6	0,49
	Fe <sup>2+</sup>	-	1,14	0,98	2,8	0,62
<b>MG 027-01</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,13	0,42	-0,19	79,9	0,30
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45,36	0,32	-0,23	12,7	0,37
	Fe <sup>2+</sup> ilm		0,93	1,63	2,7	0,22
	Fe <sup>3+</sup>		0,34	0,75	4,7	0,35
<b>MG 004</b>	Fe <sup>2+</sup>		1,12	0,75	20,1	0,34
	α-Fe	33,7	0,0	0,008	79,9	0,27
<b>MG 029-02</b>	α-Fe	31,8	-0,11	-0,006	91,7	0,34
	α-Fe	29,2	-0,11	0,02	8,3	0,37
<b>MG 027-02</b>	Dist	22,35	0,62	-0,18	59,0	0,60
	Fe <sup>2+</sup>		0,80	1,01	8,6	1,22
	Fe <sup>2+</sup>		1,00	2,65	32,4	0,48

## **6. Conclusões e Expectativas de Trabalhos Futuros**

### **6.1. Conclusões**

Nesta dissertação de mestrado foram empregados diferentes procedimentos/protocolos para a dissociação da ilmenita natural, tendo como objetivo principal a obtenção do óxido de titânio como um dos produtos finais, devido a sua larga aplicabilidade industrial e os graves problemas ambientais que os métodos industriais aplicados para tal fim trazem ao meio ambiente. O protocolo experimental empregado neste trabalho teve como base a utilização de técnicas e procedimentos já bem estabelecidos no meio científico, tais como o processo de moagem em moinho de altas energias, adição de outros compostos ao precursor ilmenita natural e tratamentos térmicos pós-moagem. Neste sentido, empregamos duas linhas de trabalho. A primeira consistiu na investigação da utilização da técnica de moagem em altas energias, em moinho de bolas tipo planetário, no mineral ilmenita com hematita, que foi usada neste caso como aditivo de moagem, e a realização de tratamentos térmicos pós-moagem em atmosferas inerte (Ar) e redutora ( $H_2$ ). A segunda consistiu na investigação da utilização técnica de moagem em altas energias na ilmenita natural, aliada a tratamentos térmicos pós-moagem em atmosfera redutora ( $H_2$ ). Em ambos os casos objetivamos sempre dissociar a ilmenita natural em dióxido de titânio e algum outro subproduto.

Desta forma, foram realizadas moagens dos materiais objetos de estudo desta dissertação em um moinho de altas energias, tipo planetário, a 300 rpm por tempos que variaram de 0 a 24 h, em ar e em Ar. Em função deste procedimento de preparação de amostras, observamos uma considerável redução no tamanho dos grãos, com microestrutura uniforme e homogênea, o que favoreceu a aplicação de tratamentos térmicos pós-moagem. Estes foram

realizados a 1000 °C, por 3 h e 20 h, em forno resistivo e em atmosfera controlada.

Podemos concluir que tanto para a ilmenita pura, quanto para a ilmenita misturada a hematita, a completa dissociação se dá em tratamentos efetuados em atmosfera redutora (H<sub>2</sub>) a 1000 °C, por 20 h. Para tanto, é necessário que em ambos os casos as amostras sejam previamente submetidas a moagem em altas energias, um intervalo de tempos de 24 h, em ar. Além da redução do tamanho de grãos, introdução de defeitos na rede cristalina e do tensionamento mecânico; a moagem em altas energias promove o contato muito grande entre a carga e o oxigênio contido no ar, o qual contribui muito para a reação de dissociação dos compostos durante o tratamento térmico, o que não acontece quando as amostras são termicamente tratadas em atmosfera inerte (Ar). De fato, na amostra de ilmenita natural com hematita, ao ser tratada em atmosfera de Ar a 1000 °C por 24 h, também ocorrem mudanças na estrutura e microestrutura da carga de moagem, porém, a dissociação esperada não ocorre.

Para comprovar a real necessidade de se realizar o processo de moagem em altas energias antes de se efetuar o tratamento térmico, para o caso da ilmenita natural pura, foi realizado o tratamento térmico desta amostra nas mesmas condições citadas anteriormente. Como resultado observamos a dissociação parcial da ilmenita que, quando submetida ao processo de moagem, evolui para a própria ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) e o ulvospinel (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>), ou seja, os compostos voltam a se combinar neste processo.

## **6.2. Perspectivas de trabalhos futuros**

Como trabalhos futuros sugerimos, a título de investigação, a realização de moagens em atmosfera de O<sub>2</sub>, tanto para as amostras constituídas de ilmenita mais hematita quanto para amostras de ilmenita natural pura. Outra linha que pode revelar-se interessante está relacionada com a possibilidade de se submeter a ilmenita natural a algum processo químico que venha a retirar a grande quantidade de sílica encontrada na mesma, antes e depois da moagem em altas energias. Contudo, há a necessidade de se analisar as possíveis implicações ambientais deste procedimento.

Focalizando os resultados obtidos nesta dissertação, percebemos ainda que há a necessidade de submeter às amostras a métodos de separação adequados à segregação do ferro (possivelmente separação magnética). Desta forma, poderíamos mensurar a viabilidade dos métodos empregados nesta dissertação para a extração do dióxido de titânio da ilmenita natural, com ênfase na sua utilização em escala industrial. Contudo, ainda esbarraríamos na elevada quantidade de sílica existente nas amostras, o que nos reporta aos possíveis métodos de eliminação da sílica remanescente das amostras.



## 18. Bibliografia

- J. A. DANAS, Manual de Mineralogia LÇivro técnico Científico p 316, 1974
- 2 R. A. FELLOWS, A.R. LENNIE, D.J. VAUGHAN, G. THORNTON A LEED study of FeTiO (0001) surface following annealing in O partial, surf. Sci. 383 (51)
  - 3 W. A. DEER, R. A. HOWIE, J. ZUNSSMAN, Minerais Constituintes das Rochas uma Introdução.
  - 4 A. MAIA, Titâni, Banco Mineral Brasileiro, 2001
  - 5 <http://www.mindat.org/min-2013.html>
  - 6 <http://pcserver.iqm.unicamp.br/~wloh/cursos/qg661/2trab6.html>
  - 7 Y. CHEN, J. S. WILLIAMS, S. J. CAMPHELL, G. M. WANG, Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling, Materials Science and Engeineering, A271, 1999.
  - 8 YING CHEN, Low-temperature oxidation of ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) induced by high ebergly ball milling at room temperature, Jornal of Alloys and Compounds 257 (1997).
  - 9 9 P. Gütlich, R. Link and A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer Verlag, Berlim, 1978
  - 1010 G. k. WERTHEIM, Mössbauer Effect, Principles and Applications, New York, Academic Press, 1964
  - 11 V. I. GOLDANSKII END R. H. HEBER, Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, New York and London, Academic Press, 1968
  - 12 A. F. PADILHA, F. AMBROZIO FILHO, Técnicas de Analise Microestrutural, editora Hemus, 1985
  - 13 V. L. VLACK, Propriedades dos materiais cerâmicos, São Paulo, Edgard blücher, 1973, p.66
  - 14 R. N. DOS REIS, Síntese Cerâmicas Ferroelétricas de PMN e PMN-PT Livres de Fases Pirocloro, UNESP, 2005
  - 15 A. M. MALISKA, Microscopia Eletônica de Varredura e Microanálise
  - 16 J. I. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, P. ECHLIN D. C. JOY, A. D. R. OMIG JR., C. F. LYMAN, C. FIORI, AND E. LIFSHIN, Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis; A Textefor Biologists Scientists, and Geologistes, Segunda edição, 1992, Plano Press, New York.
  - 17 L. C. DUARTE, P. L. JUCHEM, G. M. PUIZ, T. M. MARTINS DE BRITO, N. CHODUR, A. LICCARDO, A. C. FISCHER, R. B. ACUAN, Aplicação de Microscopia Eletônica de Varredura (MEV) e sistema de energia Dispersiva (EDS) no Estudo de

Gemas: Exemplo Brasileiro, Pesquisa em Geociências, 30(2): 3-15,2003

- 18 Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G. and Scarbrough, J.O. Appl. Phys. Lett 43: 1983, pág. 1017–1019.
- 19 C.SURYANARAYANA. Mechanical alloying and milling. Pergamon-Progress in Materials Science, Colorado-USA: 2001.
- 20 C. C. Koch, J. D. Whittenberge. REVIEW: Mechanical milling/alloying of intermetallics. Intermetallics 4 (1996) 339-355.
- 21 M5. Suryanarayana, C. Editor, Non-equilibrium processing of materials, Pergamon Press, Oxford : 1999.
- 22 FROES, F.H., SURYANARAYANA, C., Russell, K. and Ward-Close, C.M. Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials. J. Singh and S.M. Copley, Editors, , TMS, Warrendale, 1994, pág. 1–21.
- 23 S. S. WEIDENBAUM. Mixing of powders. Handbook of Powder Science, pág. 345, 1987.
- 24 ASTM Committee on Milling, Milling of brittle and ductile materials, Metals Handbook, vol. 7: 1984, pág. 56-70.
- 25 H. K. D. H. BHADESHIA. Mechanically alloyed metals. Material Science and Technology 16, 1404-1411, 2000.
- 26 SURYANARAYANA C.. In: Powder metal technologies and applicationsASM Handbook .vol. 7, ASM International, Materials Park, OH: 1998, pág. 80–90.
- 27 G. LECAËR, P. DELCROIX, S. BÉGIN-COLIN, T. ZILLER. High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds. Hyperfine Interactions 141/142: 63–72, 2002.
- 28 J.Y. HUANG, Y.K. WU, H.Q. YE. Microstructure Investigations of Ball Milled Materials. Microscopy Research and Technique 40:101–121, 1998.
- 29 KOCH, C.C. IN: CAHN, R.W. Editor, Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology – a comprehensive treatment, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, Germany: 1991, pág. 193–245.
- 30 TESSIER, P; M; AKIBA, E; Decomposition of nikel-doped magnesium hydride prepared by reative mechanical alloying, J. Alloya Comp. 302, p. 215-217, 2000.
- 31 V. Biondo - Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema  $Fe_x(Cr_2O_3)_1-x$ .  
x Submetido à Moagem de Alta Energia, Dissertação de Mestrado- Maringá – 2005
- 32 J. HE, J. M. SCHOENUNG. Review – Nanostructured coatings. Materials Science and Engineering A336 274–31 (2002).
- 33 G. B. SCHAFFER, J. S. FORRESTER. The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying. Journal of Materials Science, 32;

3157 – 3162 (1997).

- 34 ARQUIMEDES LUCIANO Síntese e Caracterização de Compostos Obtidos por Moagem de Alta energia do Sistema Fe-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dissertação de Mestrado – Maringá 2004
- 35 F. S. COELHO, P. R. C. COUCEIRO, A. L. LOPES, J. D. FABRES, Óxidos de pedras e monazita de areias de praias do Espírito Santo, Química Nova, Vol 28, 2005
- 36 Y. CHEN, Different oxidations of ilmenite induced by high energy ball milling, Journal of Alloys and Compounds 266, 1998.
- 37 Y. CHEN, J. S. WILLIAMS, B. NINHAM, Mechanochemical reactions of ilmenite with different additives, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 129, 1997.
- 38 C. C. COLUCCI, S. GAMA, Características Estruturais e Magnéticas de Compostos TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>, UNICAMP, 1993
- 39 Y. CHEN, J. S. WILLIAMS, Application of High Energy Ball Milling in Mineral Materials: Extration of TiO<sub>2</sub> from Mineral FeTiO<sub>3</sub>, Materials Science Forum Vols 235 – 238, 1997
- 40 R. ZBORIL, M. MASHLAN, D. PETRIDIS, Iron(III) oxides iron thermal processes – synthesis structural and magnetic properties, mossbauer spectroscopy characterization, end applicatios, Chem Mater, 2002
- 41 WEIXIN XU, D. R. PEACOR, W. A. DOLLASE, R. V. D. VOO, R. BEAUBOUEF, Transformation of titanomagnetite to titanomaghemite: A slow, two-step, oxidation-ordering process in MORB.
- 42 H. H. HAMDEH, K. BARGHOUT, J. C. HO, P. M. SHAND, L. L. MILLER, A mössbauer evaluation of distribution in titanomagnetites