

5

Metodologia experimental

Neste capítulo serão apresentados o procedimento e o planejamento experimental utilizados para a obtenção das ligas ferro-níquel, incluindo uma descrição dos equipamentos empregados nas etapas de dissociação de nitratos e na redução dos óxidos pelo hidrogênio. Os métodos analíticos empregados para a caracterização dos pós produzidos terão uma breve abordagem na parte final deste capítulo.

5.1

Sínteses

5.1.1

Síntese das nanopartículas de NiO, Fe₂O₃ e suas misturas via processo de decomposição térmica

As sínteses das nanopartículas de óxidos e suas misturas por decomposição térmica foram realizadas utilizando-se um arranjo experimental bastante simples (FIG. 5.1), composto por um béquer de 600mL, um vidro de relógio, uma manta aquecedora, um sensor de temperatura e um VARIAC.

O controle da temperatura é feito por um termopar colocado entre o béquer e a parte interna da manta aquecedora.

Todos os testes de dissociação foram efetuados dentro de uma capela extratora de gases.



FIG. 5.1 – Arranjo experimental do processo de obtenção de óxidos por decomposição térmica.

5.1.1.1

Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (PA) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. Na Tabela 5.1, encontra-se a relação dos reagentes utilizados e sua procedência.

TABELA 5.1 – Reagentes usados nos procedimentos experimentais

Reagentes	Formula molecular	Procedência
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ISO FAR
Nitrato férrico nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ISO FAR

5.1.1.2

Soluções

As soluções de nitrato de níquel (Ni^{2+}) e nitrato de ferro (Fe^{3+}) foram preparadas à temperatura ambiente, a partir da dissolução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com água deionizada. O volume da solução utilizado normalmente nos experimentos foi de 200 mL. Na FIG. 5.2, do lado esquerdo, pode-se observar os cristais de nitratos iniciais colocados nos béquer de 600 mL, e na figura da direita, observa-se as soluções obtidas depois da adição da água deionizada.

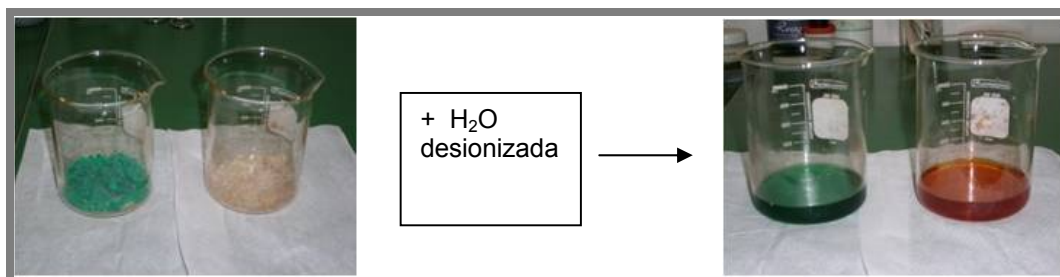


FIG. 5.2 - Preparação da solução contendo os nitratos isoladamente.

Para a preparação das soluções contendo as misturas dos nitratos, seguiu o seguinte procedimento:

- Pesagem dos nitratos separadamente e colocados em cada béquer.
- Adição de água deionizada em um dos béqueres até obter a dissolução completa do nitrato.
- A solução obtida é então adicionada ao béquer contendo o outro nitrato,
- Finalmente, adiciona-se água deionizada ao béquer que contém a mistura dos nitratos, conseguindo-se obter a solução final.

Na FIG. 5.3 observa-se a sequência de preparação da uma solução contendo mistura de nitratos.

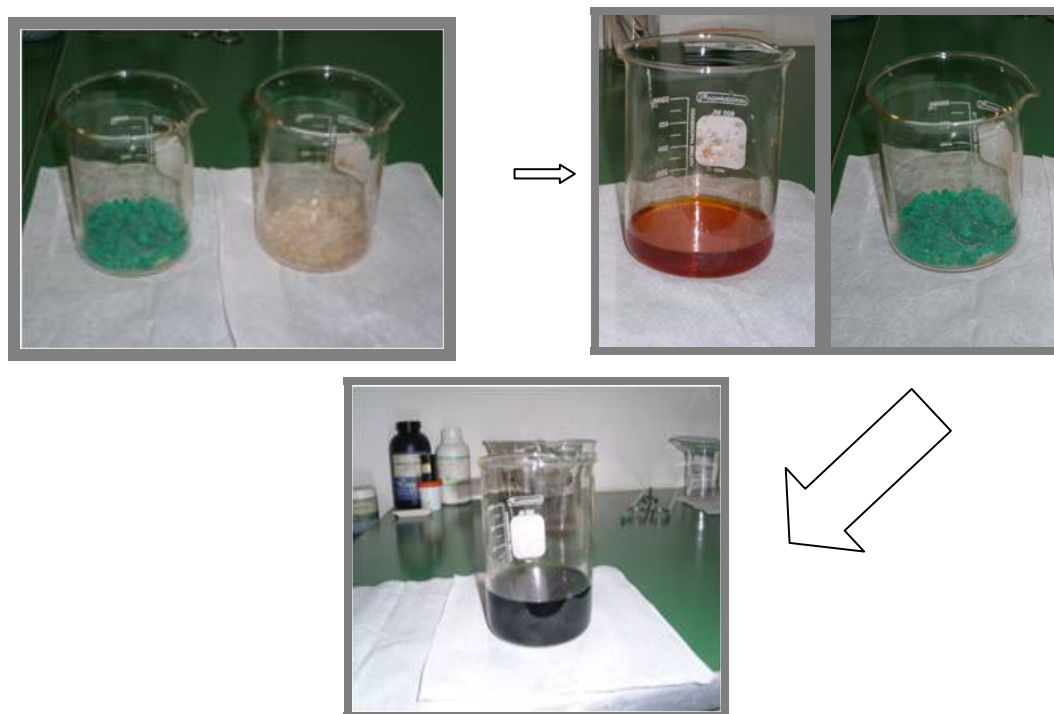


FIG. 5.3 - Preparação da solução contendo as misturas de nitratos.

As proporções entre os reagentes variaram de acordo com a definição do estudo, assim foram preparados cinco tipos de soluções. Na Tabela 5.2, encontra-se as proporções dos reagentes necessários para a obtenção dos óxidos puros (Apêndice 1 e 2) e suas misturas que então foram reduzidas, obtendo finalmente os metais e as ligas nas composições respectivas.

TABELA 5.2 – Proporções de reagentes necessários para a obtenção dos óxidos e dos produtos finais

Tipos de amostras	REAGENTES		PRODUTO:Dissociação		PRODUTO: Redução	
	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O % em peso	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O % em peso	Fe ₂ O ₃ % em peso	NiO % em peso	Fe % em peso	Ni % em peso
Amostra 1	100%	----	100%	----	100%	----
Amostra 2	----	100%	----	100%	----	100%
Amostra 3	33,27%	67,73%	26,84%	73,16%	25%	75%
Amostra 4	59,32%	40,68%	52,88%	47,12%	50%	50%
Amostra 5	81,10%	18,90%	76,75%	23,25%	75%	25%

5.1.1.3

Procedimento experimental

Nesta etapa do estudo, ensaios preliminares foram realizados com o objetivo de se estabelecer parâmetros experimentais, assim como suas faixas, que fossem mais adequados para a obtenção de NiO e Fe₂O₃ puros a partir dos seus respectivos nitratos.

- temperatura: 300°C, 400°C e 450°C;
- tempo de experimento: 2, 3, 4 e 5 horas.

A partir da combinação destes parâmetros, gerou-se um conjunto de condições experimentais. Em cada dissociação adotaram-se os seguintes procedimentos:

- 1) Aquecimento da manta até a temperatura de interesse;
- 2) Após alcançar a temperatura de interesse, inicia-se o tempo experimental estipulado;
- 3) Resfriamento da manta aquecida até a temperatura ambiente;
- 4) Medição da perda de massa
- 5) Análise do produto obtido por DRX.

Em todos os testes o béquer foi colocado dentro da manta aquecedora a temperatura ambiente. Na FIG. 5.4 pode-se observar os gráficos de temperatura de aquecimento e resfriamento versus tempo.

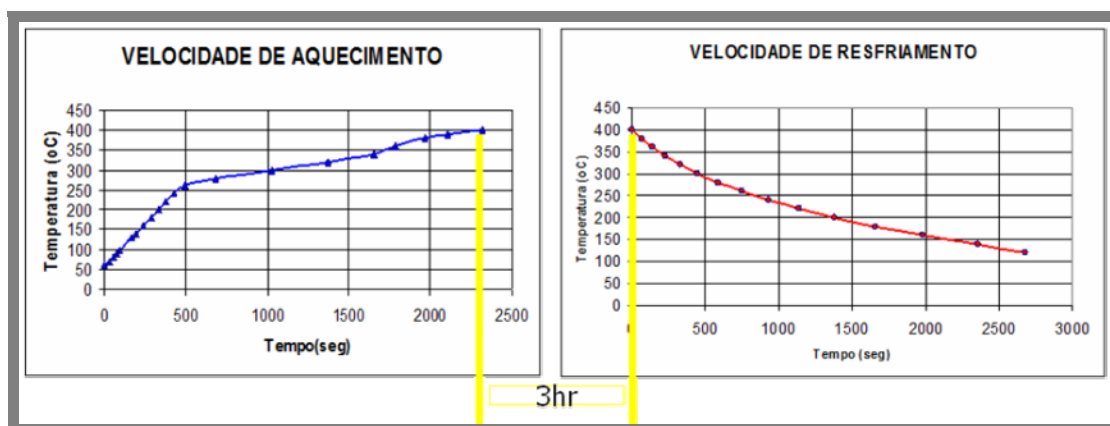


FIG. 5.4 – Curvas de velocidades de aquecimento e resfriamento durante a etapa de dissociação.

Na FIG.5.5 é mostrado um esquema do processo de obtenção dos óxidos:

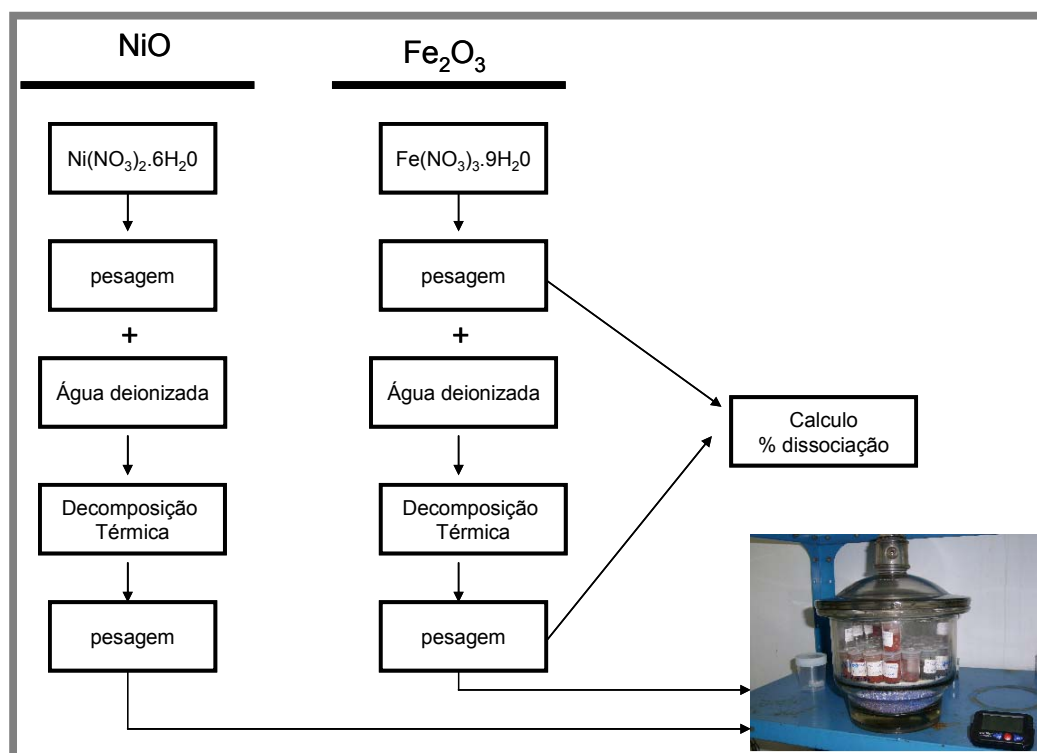


FIG. 5.5 – Diagrama ilustrativo da rota de síntese das nanop rticulas de óxidos via processo de decomposição térmica dos seus nitratos

Através da análise dos resultados obtidos nos procedimentos preliminares, confirmou-se a viabilidade da obtenção de NiO e Fe₂O₃ pelo processo proposto. Os procedimentos iniciais indicaram quase 100% de formação de NiO somente na temperatura reacional acima de 350 °C e no tempo reacional de 3 horas e para o 100% de formação de Fe₂O₃ a temperaturas de 300°C por 3 horas.

Os produtos obtidos a partir da utilização destes parâmetros foram analisados por DRX. Nos espectros de DRX pode-se observar a variação de intensidade dos picos relativos das fases NiO e Fe₂O₃. Com estes dados, foi possível analisar de maneira semi-quantitativa o percentual em peso do NiO e Fe₂O₃.

5.1.2

Redução dos óxidos pelo hidrogênio.

Nesta etapa de redução dos óxidos pelo hidrogênio, conseguiu-se finalmente obter os metais e as ligas ferroníquel. Foram realizados estudos cinéticos da redução para cada tipo de óxido e de mistura de óxidos.

O sistema experimental consistiu de um forno elétrico, equipado com dois controladores de temperatura (interno e externo) e ligado a um sistema de gases. A FIG. 5.6 ilustra o sistema experimental utilizado.

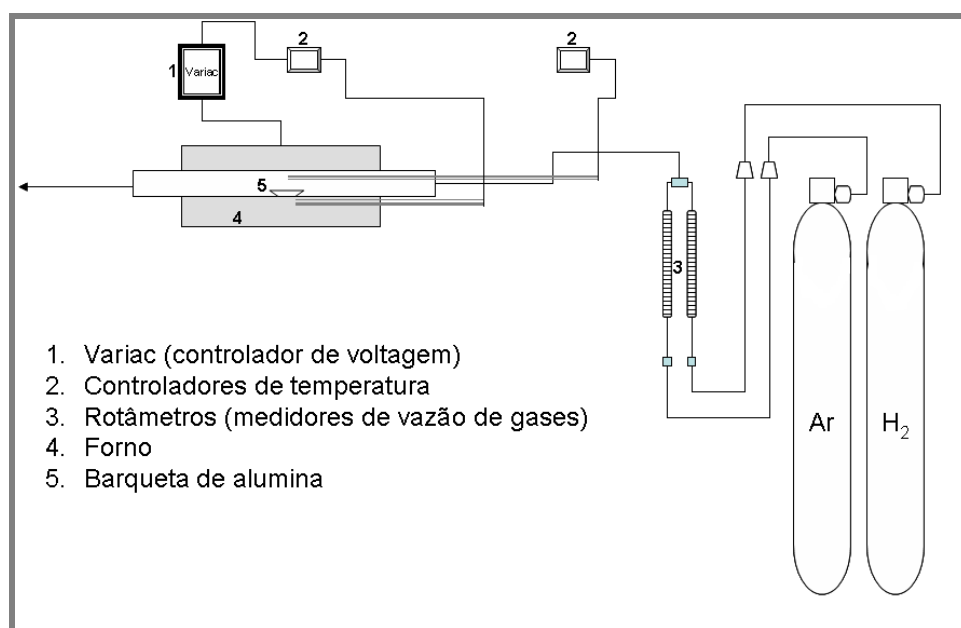


FIG. 5.6 – Sistema experimental utilizado na etapa de redução dos óxidos.

5.1.2.1

Procedimento experimental

Os ensaios de redução foram realizados no interior de um tubo de mulita de alta densidade com comprimento de 1,2 m e 0,065 m de diâmetro interno, colocado na parte interna do forno elétrico. Os óxidos em forma de pó eram colocados em barqueta de alumina de 10 cm de comprimento. A quantidade de óxido empregado para cada teste de redução foi de 1,0 g aproximadamente. Inicialmente a amostra de óxido era aquecida de acordo com o seguinte ciclo: um aquecimento a 400°C e 30 minutos sob atmosfera de argônio (com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de nitrato não dissociado ou umidade presente na amostra) e um resfriamento até temperatura ambiente e posterior pesagem da amostra seca.

Teste de redução:

Cada teste de redução foi realizado mediante o seguinte procedimento:

- a) Pré-aquecimento da amostra, sob atmosfera de argônio, até atingir a temperatura e tempos fixados para cada situação de redução.
- b) Uma vez atingida as condições fixadas para a redução, a válvula do gás de argônio era fechada e então era aberta a válvula para a passagem do gás hidrogênio. A redução foi realizada sob atmosfera de hidrogênio, durante um período de tempo de redução previamente estabelecido e então a válvula de passagem de hidrogênio era fechada.
- c) O resfriamento da amostra era feito sob atmosfera de argônio.
- d) Os cadinhos foram retirados do forno na temperatura em torno de 50-60°C aproximadamente e armazenadas em dessecador.

Os gases empregados, argônio e hidrogênio, em todos os testes de redução foram mantidos a pressão de 1 atm. O fluxo de hidrogênio empregado nos testes foi de 0,1 L/min. Este fluxo foi fixado de forma a evitar um arraste físico das partículas do óxido, que tinham um tamanho nanométrico conforme será apresentado no Capítulo 6.

Os gráficos apresentados na FIG. 5.7 fornecem uma idéia das velocidades de aquecimento e resfriamento do forno elétrico.

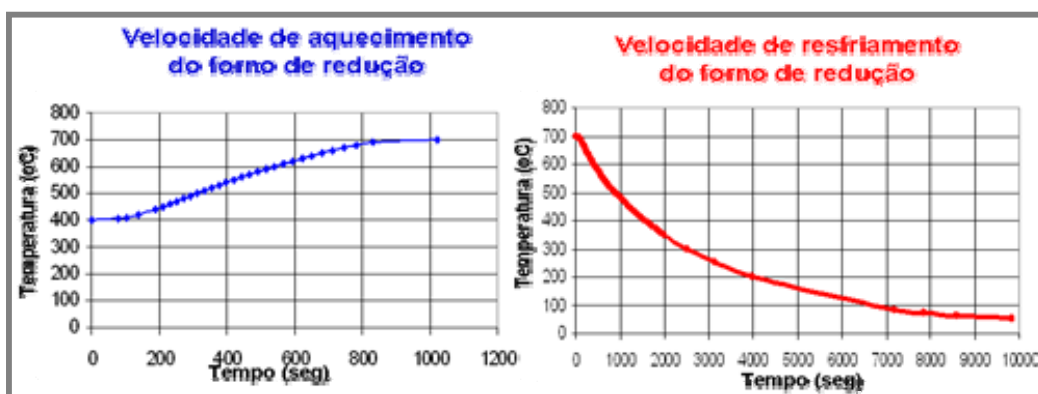


FIG. 5.7 - Curvas de aquecimento e resfriamento durante a etapa de redução.

Os testes de redução foram dirigidos de maneira a investigar, o efeito das seguintes variáveis:

- Temperatura:
 - 250, 280, 300, 350 e 400 °C (na redução do NiO a Ni)
 - 400, 450, 500, 550 e 600 °C (na redução do Fe_2O_3 a Fe)
 - 500, 550 e 600 oC (na redução das misturas de óxidos para obter as ligas)
- Tempo:
 - 15, 30, 45 e 60 min (na redução do NiO e Fe_2O_3)
 - 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min (na redução das misturas)

Na FIG. 5.8 pode se observar uma foto do aparato experimental usado na etapa de redução.



FIG. 5.8 – Equipamento experimental utilizado na redução de óxidos.

Com dados da massa inicial da amostra antes da reação de redução e massa final após a reação, foi calculado o % de redução para cada condição experimental considerada.

De acordo aos resultados obtidos do estudo cinético, foram programados alguns testes de redução com o objetivo de atingir maior % de redução. Assim foram efetuados testes a:

- Temperatura: 650, 700 e 800°C
- Tempo: 90 e 120 min.

Também se fez um estudo da utilização do hidrogênio como gás de resfriamento.

5.2

Técnicas de caracterização

5.2.1

Difração de raios-X (DRX)

As amostras obtidas foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X, com a geometria Bragg-Brentano e monocromador de cristal de grafite, usando radiação de cobre $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de 2θ de 10° a 90° . O equipamento utilizado foi Siemens D-500 operando a 40kV e 75mA.

O refino da estrutura cristalográfica foi realizado aplicando o programa Powder Cell 2.4. A análise dos resultados também foi realizada com o programa TOPAS, empregando o método de Rietveld com parâmetros fundamentais.

As análises por DRX permitem também estimar uma importante característica de nanomateriais, que é o tamanho de cristalito, através da Lei de Scherrer, que é representada da seguinte maneira:

$$d = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

sendo: d = diâmetro do cristalito

λ = comprimento de onda dos raios-X

β = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0,9 para partículas esféricas)

θ = ângulo de Bragg do pico com 100% de intensidade

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

5.2.2

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e suspensas em banho de ultra-som. Uma gota de suspensão foi dispersa sobre grade de cobre recoberta com filme de carbono, seguido da secagem do solvente.

As análises qualitativas dos elementos com número atômico superior a 4 foram feitas por espectroscopia de energia dispersiva (**EDS**). O EDS está acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão.

5.2.3

Método por FIB (“Focused Ion Beam”)

As micrografias das ligas foram obtidas pelo método FIB, na Stanford University. O sistema de feixe localizado (FIB) tem sido produzido comercialmente a cerca de dez anos, principalmente para indústria de semicondutores.

Estes sistemas operam de maneira similar ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) com exceção de que ao invés do feixe de elétrons, o FIB utiliza um feixe de íons Ga^+ . Estes íons são acelerados a uma energia entre 10-40 keV e focalizadas por lentes eletrostáticas: baixas voltagens produzem imagens com excelente contraste e altas voltagens são utilizadas para desbaste de uma área específica.

5.2.4

Medidas de Magnetização

As medições das propriedades magnéticas foram realizadas no laboratório de Magnetismo do Departamento de Física da PUC-Rio e, no laboratório de Magnetismo e Supercondutividade do Instituto de Física da UFRJ.

Na FIG. 5.9 pode-se observar o equipamento utilizado para as medições magnéticas feitas na PUC-Rio. O equipamento consiste em um eletroímã com uma eletrônica associada. Model 3470 Electromagnet (GMW Magnet Systems). O equipamento foi operado a 0-3 A e 5000G com espaço de 15mm (Efeito Hall).

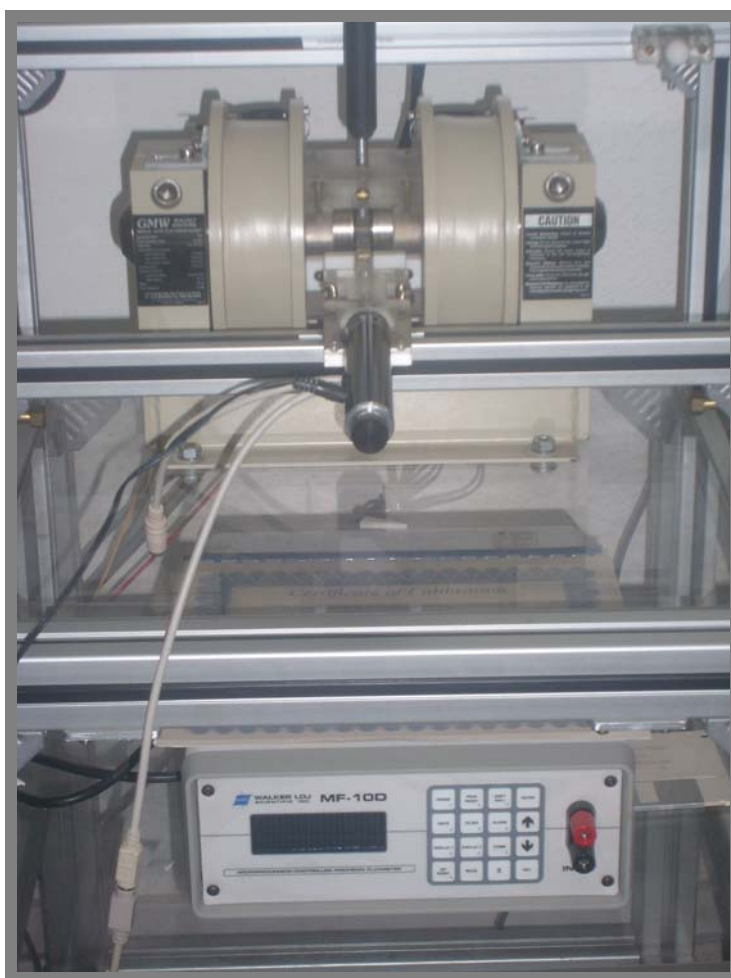


FIG.5.9 – Eletroímã com a sua eletrônica associada (Departamento de Física, PUC-Rio)

As medições das propriedades magnéticas das ligas ferroníquel nanoestruturadas foram realizadas no Instituto de Física da UFRJ. Na FIG. 6.10 pode-se observar o Magnetômetro de Amostra Vibrante utilizado para as medições magnéticas. Model 4500 MAGNETOMETER SYSTEM. O equipamento foi operado aplicando um campo máximo de 1 Tesla.



FIG.5.10 - Magnetômetro de amostra vibrante (IF-UFRJ)