

6 Resultados e Discussões

Nesta seção serão discutidos os resultados com relação à influência da temperatura e o tempo na etapa de dissociação dos nitratos. Os pós produzidos foram analisados pela técnica de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Através dos difratogramas obtidos foi possível avaliar o tamanho de cristalito presente nos produtos. Observou-se um aumento significativo do tamanho do cristalito do NiO com aumentos na temperatura e o tempo, mais no caso da Fe_2O_3 o tamanho de cristalito quase não foi alterado. A técnica de DRX serviu também para avaliar as fases presentes nos produtos. Na etapa de redução foi feito um estudo da cinética de redução dos óxidos puros e das misturas de óxidos. Na etapa final foram realizadas medições das propriedades magnéticas dos metais Fe, Ni e as ligas ferromagnéticas.

6.1

Síntese das nanopartículas de NiO e Fe_2O_3 isoladamente.

6.1.1 Influência da temperatura na formação dos óxidos.

De acordo com os estudos termodinâmicos com respeito à dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foram escolhidas 4 temperaturas diferentes com um tempo reacional fixo de 3 horas, para efetuar os testes de dissociação térmica do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na Tabela 6.1 é apresentado os resultados da dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 6.1 – Resultados da dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Dissociação(%)
1	300	3	87.69
2	350	3	97.90
3	400	3	99.45
4	450	3	100.00

A determinação do % de dissociação foi realizada por diferença de pesos. No Apêndice 1 encontra-se detalhes dos respectivos cálculos.

Os resultados confirmaram que, a temperatura necessária para obter 100% de NiO, é 400°C durante um tempo reacional de 3 horas. Foi confirmado também que a partir dos 330°C a decomposição do nitrato é via emissão de NO₂ gasoso. O desprendimento de uma fumaça de coloração marrom-avermelhada confirmou este fato. Na FIG. 6.1 pode-se observar a seqüência do processo da decomposição térmica. A temperatura baixa (a) e (b) o vapor emitido é incolor. Em temperaturas de 350°C já é observável a fumaça marrom-avermelhada (c), sendo enorme o desprendimento a 400°C (d).

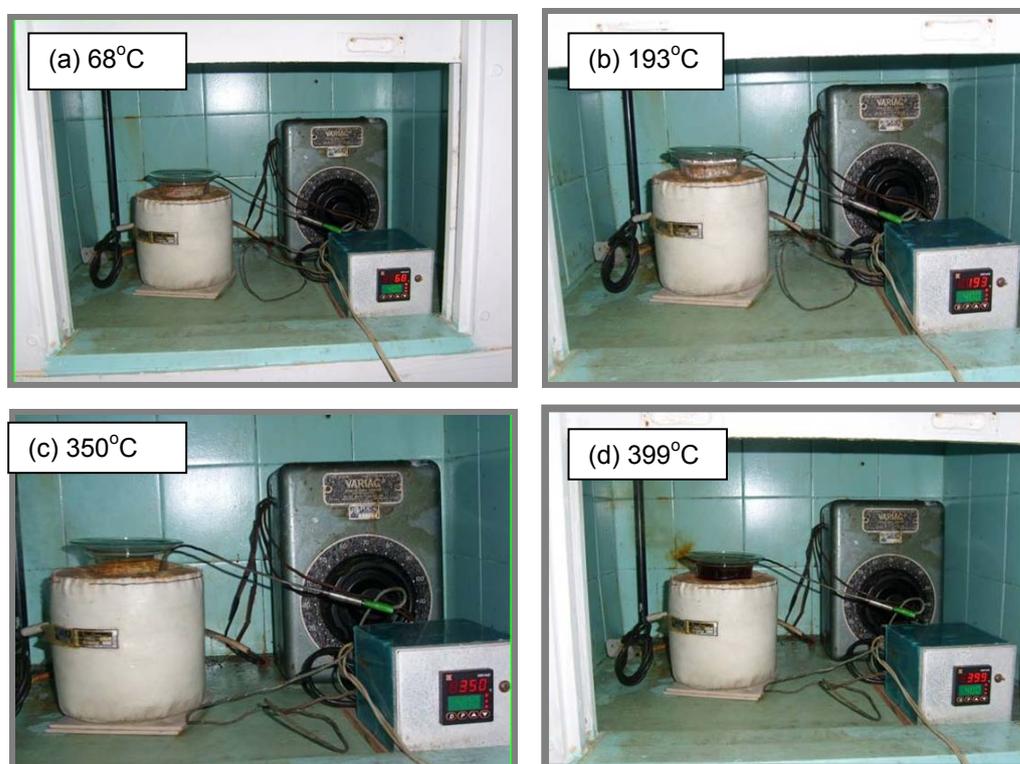


FIG. 6.1 – Seqüência do processo de decomposição térmica dos nitratos.

A Figura 6.2 mostra os produtos obtidos na dissociação do nitrato de níquel com a variação na temperatura para um tempo de 3hr. Pode-se observar uma variação na cor dos pós, desde um pó de coloração preta, acompanhado de um precipitado verde, de nitrato parcialmente dissociado (situado na parte superior), até um pó de coloração cinza. Pode se observar também uma forte aglomeração dos pós produzidos.

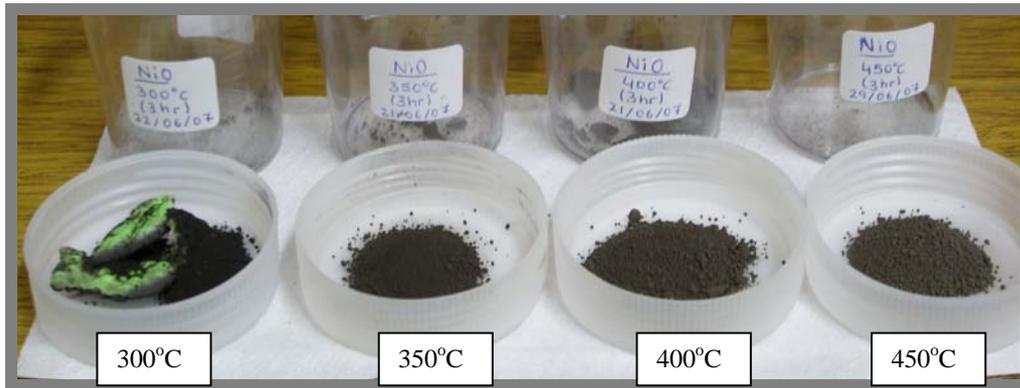


FIG. 6.2 - Fotografia dos pós obtidos da dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

No difratograma mostrado na Figura 6.3, observa-se uma presença predominante dos picos de NiO, indicando uma dissociação total do nitrato a óxido para temperaturas acima de 400°C . Geralmente a “cristalinidade” é estimada pela difratometria de raios-X através do alargamento da linha de difração. Os picos observados no difratograma de raios-X do NiO apresentam-se ligeiramente alargados, em relação ao difratograma característico de uma amostra policristalina bem cristalizada. Esse alargamento pode ser causado pela presença de partículas pequenas.

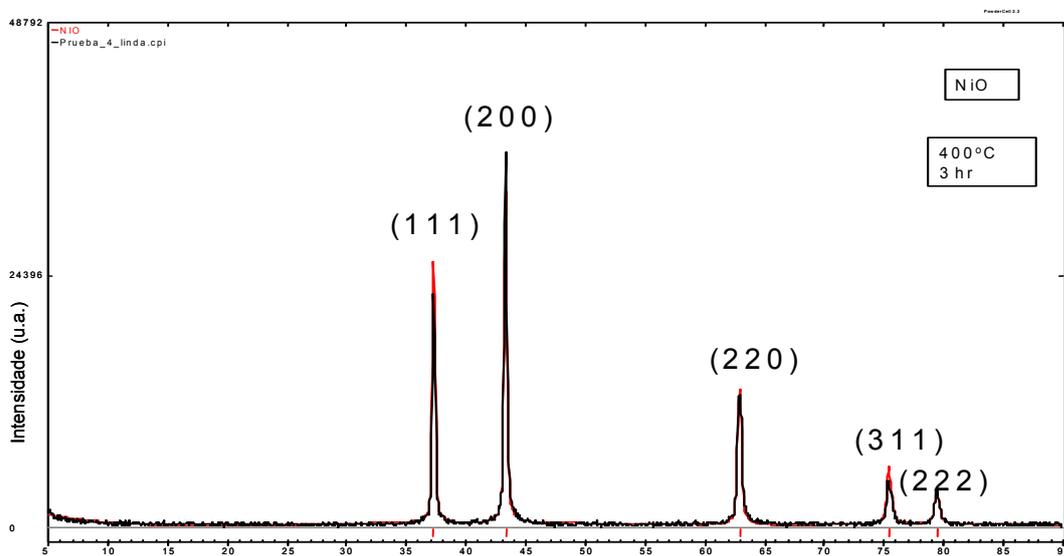


FIG. 6.3 – Difratograma do pó produzido a partir da dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 400°C .

O difratograma da FIG. 6.3 não evidencia a presença de nenhuma outra fase cristalina no material resultante. Também não é observada a presença de material

amorfo ou de qualquer um dos reagentes de partida, o que indica a completa decomposição do nitrato.

Outro objetivo foi estudar a influência do aumento da temperatura sobre o tamanho do cristalito. A Tabela 6.2 apresenta os valores do tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas DRX para o NiO, a 350, 400 e 450°C. Foi empregado o Método Rietveld para os ajustes dos difratogramas e os cálculos dos tamanhos dos cristalitos.

Tabela 6.2 – Valores do tamanho de cristalito calculados pelo Software Topas (Rietveld).

Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Tamanho cristalito (nm) Topas (Rietveld)
350	3	31,01
400	3	41,52
450	3	59,26

O incremento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura é observável nos difratogramas DRX (FIG 6.4) onde a largura da base do pico diminui com o aumento da temperatura.

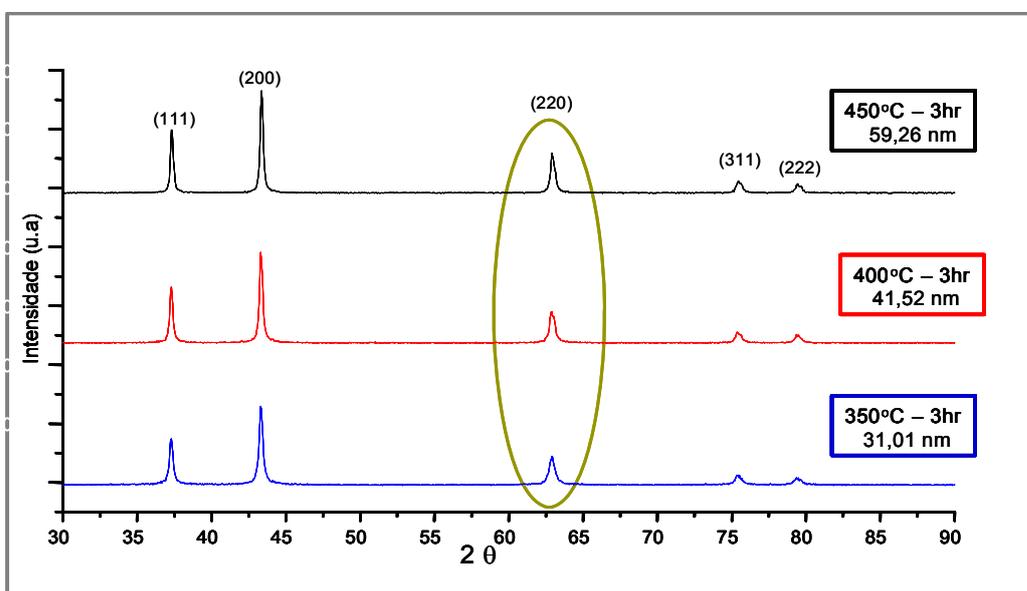


FIG. 6.4 – Difratogramas dos pós obtidos a partir da decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas.

De acordo com a revisão bibliográfica com respeito à dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sabe-se que a decomposição térmica deste nitrato acontece a

temperaturas baixas. Inicialmente foi decidido começar os testes de dissociação empregando uma temperatura de 230°C e um tempo reacional de 2 horas. Logo foi incrementando-se a temperatura mantendo o mesmo tempo reacional de 2 hr. A Tabela 6.3 apresenta os resultados da dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 6.3 – Resultados da dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a temperaturas diferentes.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo ((hr)	Dissociação(%)
1	230	2	93,05
2	300	2	97,47
3	400	2	100

A característica principal do produto gerado a partir da dissociação térmica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, é a coalescência das partículas do pó situado na parte inferior do béquer. Na FIG. 6.5 pode-se observar a coalescência do pó produzido, apresentando um brilho metálico característico da hematita (Fe_2O_3). Com ajuda de uma espátula foi possível quebrar a produto facilmente.

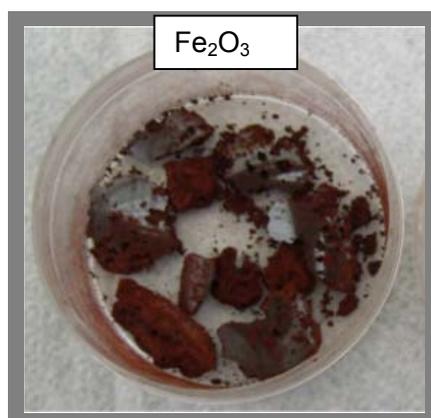


FIG. 6.5 - Fotografia do pó obtidos da dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

De acordo aos resultados apresentados na Tabela 6.3 é necessária uma temperatura de 400°C e um tempo reacional de 2 horas para obter 100% de dissociação.

Com a finalidade de diminuir a temperatura de dissociação decidiu-se fazer novos testes empregando um tempo reacional de 3 hr. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.4. Na FIG. 6.6 é mostrado o difratograma da amostra dissociada a 350°C para um tempo reacional de 3 horas.

Tabela 6.4 – Resultados da dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Dissociação(%)
1	300	3	100
2	350	3	100
3	400	3	100
4	500	3	100

No difratograma observa-se uma presença predominante dos picos de Fe_2O_3 , indicando uma dissociação total do nitrato a óxido para temperaturas acima de 300°C .

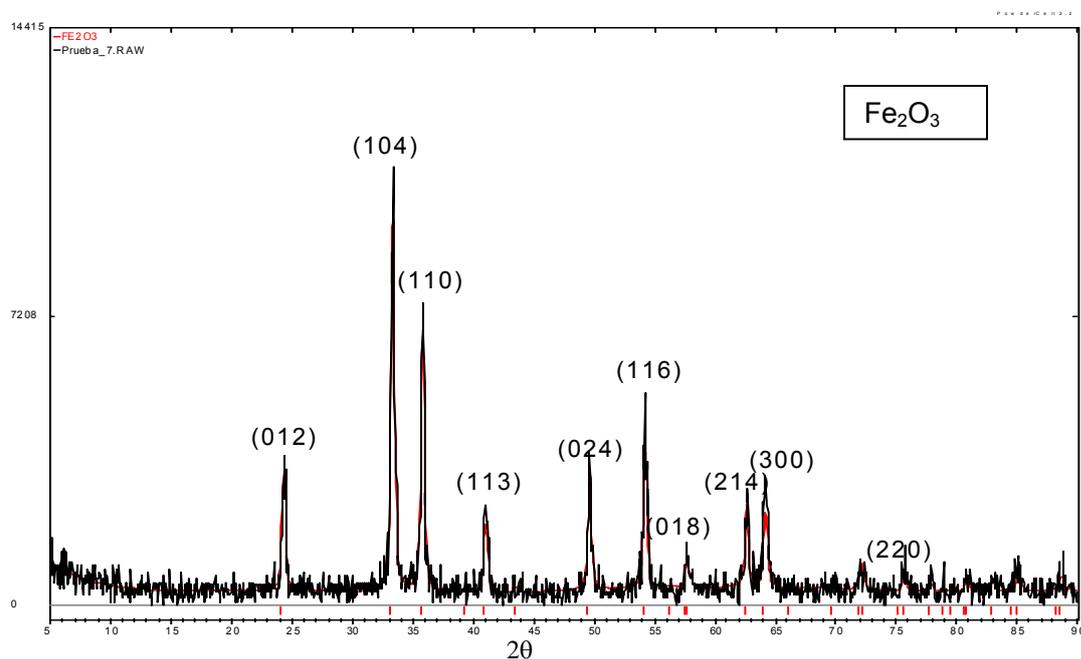


FIG. 6.6 – Difratograma do pó produzido a partir da dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 400°C .

A Tabela 6.5 mostra os valores do tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas DRX para o Fe_2O_3 a 350 , 400 e 450°C .

Tabela 6.5 – Valores do tamanho de cristalito do Fe_2O_3 , calculados com o Método Rietveld e Powder Cell.

Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Tamanho de cristalito (nm) PowderCell	Tamanho de cristalito (nm) Topas (Rietveld)
350	3	31,55	32,35
400	3	34,56	33,92
450	3	38,72	39,42

De acordo aos resultados da Tabela 6.5, pode-se observar que o aumento da temperatura quase não afeta ao tamanho de cristalito. Na FIG. 6.7 aparecem os difratogramas do Fe_2O_3 em diferentes temperaturas. A largura a media altura dos picos permanece constante em todos os casos.

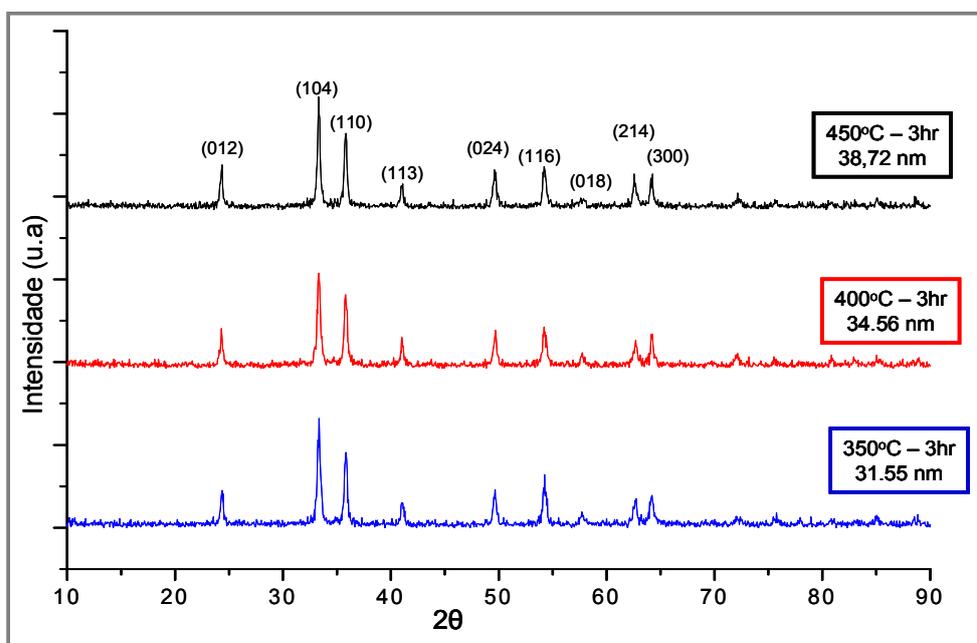


FIG. 6.7 – Difratogramas dos pós obtidos a partir do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas e para um tempo reacional de 3 hr.

6.1.2

Influência do tempo na formação dos óxidos.

Para avaliar a influência do tempo na dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram efetuados alguns testes e os resultados são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Resultados da dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a maior tempo reacional.

Experimento	Temperatura(°C)	Tempo (hr)	Dissociação(%)
1	400	3	99,45
2	400	4	100

Na FIG. 6.8 pode-se observar a influencia do aumento do tempo no tamanho de cristalito. O aumento de tamanho para 4 hr é o dobro do que a 3 hr.

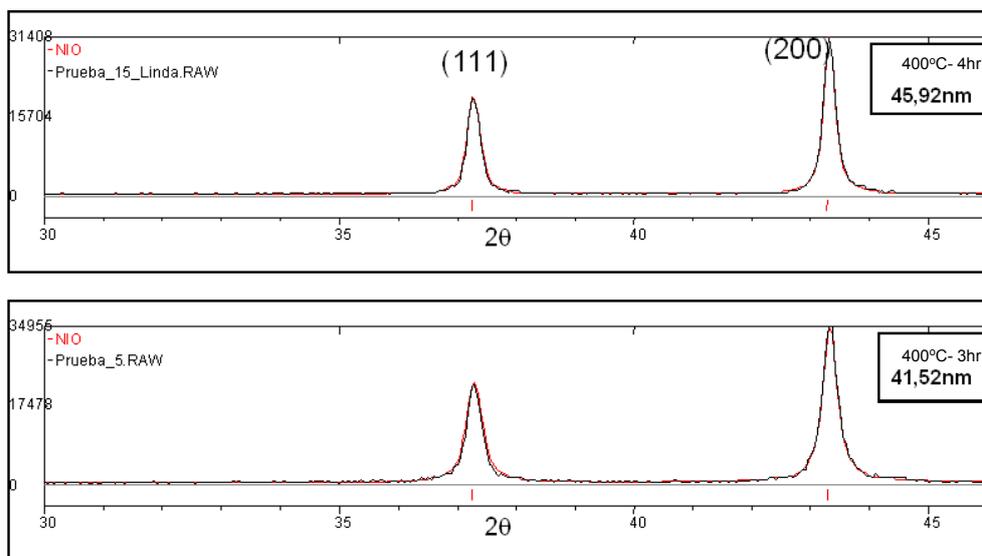


FIG. 6.8 – Difratogramas dos pós obtidos a partir da decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes tempos.

Foram efetuados testes de decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a diferentes tempos reacionais. A Tabela 6.7 apresenta os resultados da avaliação da influencia do aumento do tempo no tamanho de cristalito.

Tabela 6.7 – Valores do tamanho de cristalito do Fe_2O_3 calculados com o software Topas a diferentes tempos reacionais.

Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Tamanho de cristalito (nm)	
		PowderCell	Topas (Rietveld)
400	2	32,37	33,12
400	3	34,56	33,92
400	4	39,94	38,15

Pode-se observar na Tabela 6.7 que os valores do tamanho de cristalito do Fe_2O_3 praticamente não mudam com o aumento do tempo. Na FIG. 6.9 pode-se observar que os picos dos três difratogramas têm a mesma intensidade, confirmando assim que o Fe_2O_3 está 100% formado. Em todos os testes de dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aconteceu o mesmo fenômeno de coalescência do pó situado na parte inferior do béquer. Outra observação foi que a dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ era violenta, precisando-se colocar um vidro de relógio para evitar perda de amostra.

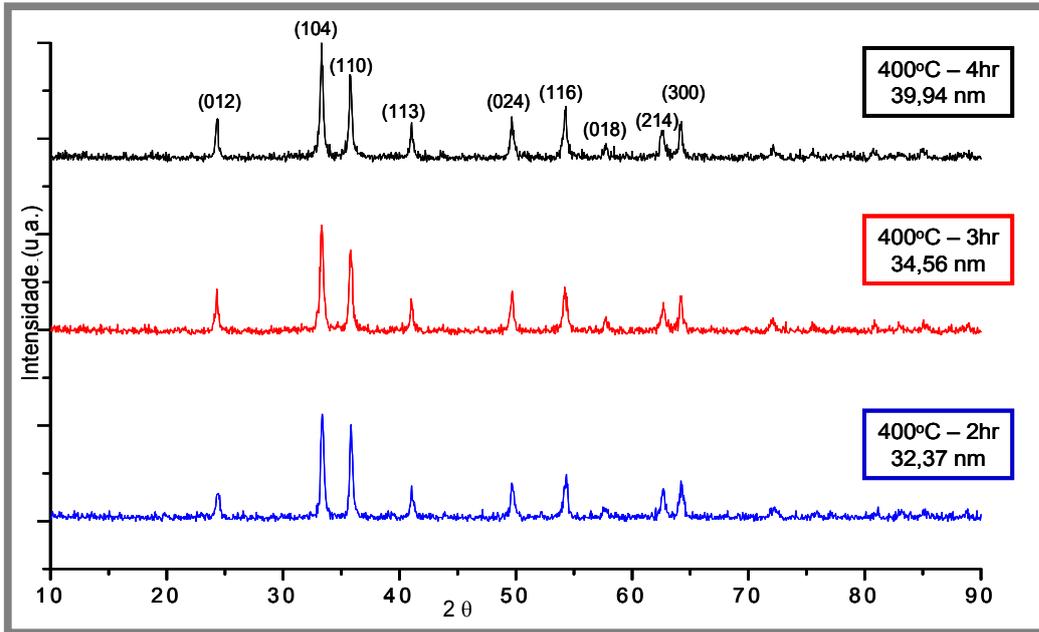


FIG. 6.9 – Difratogramas dos pós obtidos a partir da decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a diferentes tempos

Fazendo um resumo pode-se dizer que o aumento de temperatura e do tempo afetam consideravelmente ao tamanho de cristalito do NiO. Para o Fe_2O_3 , o tamanho de cristalito é pouco afetado pelos aumentos de temperatura e do tempo. A FIG. 6.10 mostra um gráfico comparativo da influência da temperatura no tamanho de cristalito para ambos os óxidos.

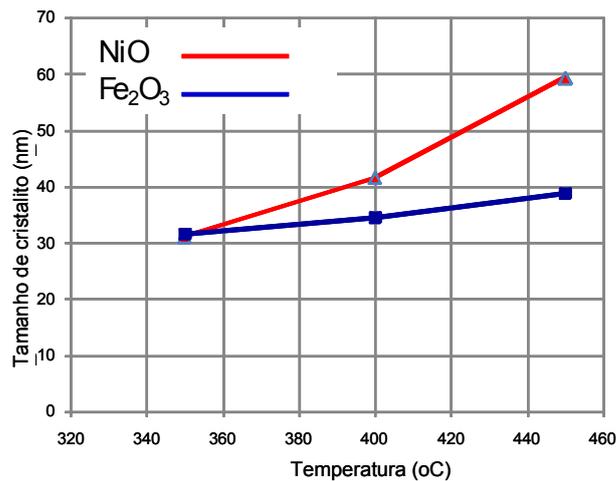


FIG 6.10 - Gráfico comparativo da influência da temperatura nos tamanhos de cristalito do NiO e do Fe_2O_3 para um tempo reacional de 3 hr.

A FIG. 6.11 mostra a influência do tempo no tamanho de cristalito do NiO e Fe_2O_3 . Cabe esclarecer que o NiO não é 100% formado a 400°C para um tempo reacional de 2 horas. No gráfico só foi considerado os valores de tamanho de cristalito obtidos para uma temperatura de 400°C com tempos reacionais de 3 e 4 horas, nos quais o NiO é 100% formado.

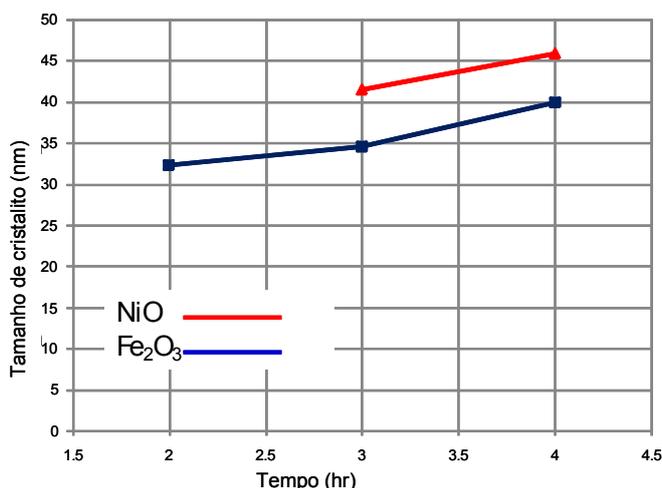


Figura 6.11 - Gráfico comparativo da influência do tempo nos tamanhos de cristalito do NiO e do Fe_2O_3 para temperatura de 400°C .

6.2

Síntese das nanopartículas de NiO e Fe_2O_3 co-dissociados.

De acordo com os resultados das dissociações dos nitratos de níquel e ferro determinados isoladamente, foram escolhidas as temperaturas e tempos adequados para efetuar os testes de dissociação das misturas de nitratos.

Como foi estabelecido no Capítulo 5, foram preparadas três tipos de misturas. As quantidades de nitratos utilizadas para preparar cada mistura foram determinadas através de cálculos teóricos, levando em conta que tais quantidades iriam produzir as ligas ferroníquel nas composições requeridas. Assim, para produzir a liga FeNi_3 precisa-se de ter uma mistura de óxidos com uma composição de 26,84% de Fe_2O_3 e 73,16% de NiO que servirá de amostra inicial para a etapa de redução. Na Tabela 6.8 é apresentada as quantidades de nitratos necessárias para cada mistura.

Tabela 6.8 – Quantidades iniciais de nitratos necessárias para produzir as misturas de óxidos com composições específicas.

Tipos de misturas	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	Objetivo
Mistura A	33,27%	67,73%	26,84%	73,16%	FeNi ₃
Mistura B	59,32%	40,68%	52,88%	47,12%	FeNi
Mistura C	81,10%	18,90%	76,75%	23,25%	Fe ₃ Ni

6.2.1

Síntese da *mistura A*: 26,84% Fe₂O₃-73,13% NiO

Para a *mistura A*, fizeram-se as dissociações escolhendo duas temperaturas e dois tempos, com a finalidade de determinar a influência das variáveis temperatura e tempo no processo. A Tabela 6.9 mostra os resultados da dissociação para a *mistura A*. Pode-se observar que neste tipo de *mistura A*, não é alcançado o 100% de dissociação, ainda empregando uma temperatura de 450°C e um tempo reacional de 5 horas. Mostrando que a dissociação das misturas de nitratos tem um comportamento distinto à dissociação dos nitratos isoladamente, onde para estas condições experimentais era obtido 100% de dissociação.

Tabela 6.9 – Resultados da dissociação para a síntese da *mistura A*

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Dissociação (%)
Mistura A1	350	3	96.69
Mistura A2	450	3	99.62
Mistura A3	450	5	99.84

A Figura 6.12 mostra os produtos obtidos da dissociação dos nitratos de níquel e ferro com variação na temperatura para um tempo reacional de 3hr. Pode-se observar uma variação na coloração dos pós, de uma coloração preta a 350°C a uma coloração vermelha escura a 450°C. De acordo com os estudos termodinâmicos prévios, é muito provável que além do óxido de níquel (NiO) e da hematita (Fe₂O₃), tenha se formado ferrita de níquel (NiFe₂O₄) como produto da decomposição térmica. Para verificar a presença das fases formadas como

resultado da decomposição térmica das misturas dos nitratos, as amostras foram enviadas ao laboratório de difração de raios-X. Os resultados dos difratogramas DRX (apresentados em 6.2.4) confirmaram a presença de NiFe_2O_4 nos produtos da decomposição térmica da mistura.

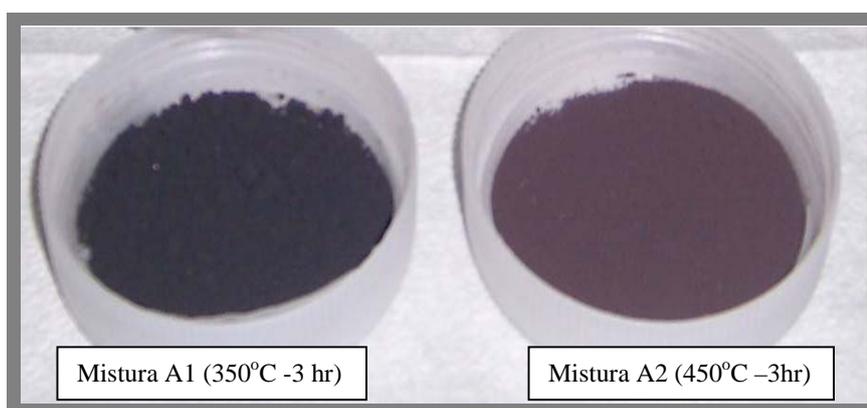


FIG. 6.12 - Fotografias dos pós obtidos da dissociação da mistura de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ produzindo a *mistura A*.

6.2.2

Síntese da *mistura B*: 52,88% Fe_2O_3 - 47,12% NiO

Para esta *mistura B*, fizeram-se as dissociações escolhendo três temperaturas diferentes para um mesmo tempo reacional de 3 horas, com a finalidade de determinar a influência da temperatura no processo (FIG 6.13). A Tabela 6.10 mostra os resultados da dissociação para a *mistura B*.

Tabela 6.10 – Resultados da dissociação de nitratos para produzir a *mistura B*,

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Dissociação (%)
<i>Mistura B1</i>	350	3	92.24
<i>Mistura B2</i>	400	3	96.46
<i>Mistura B3</i>	450	3	100

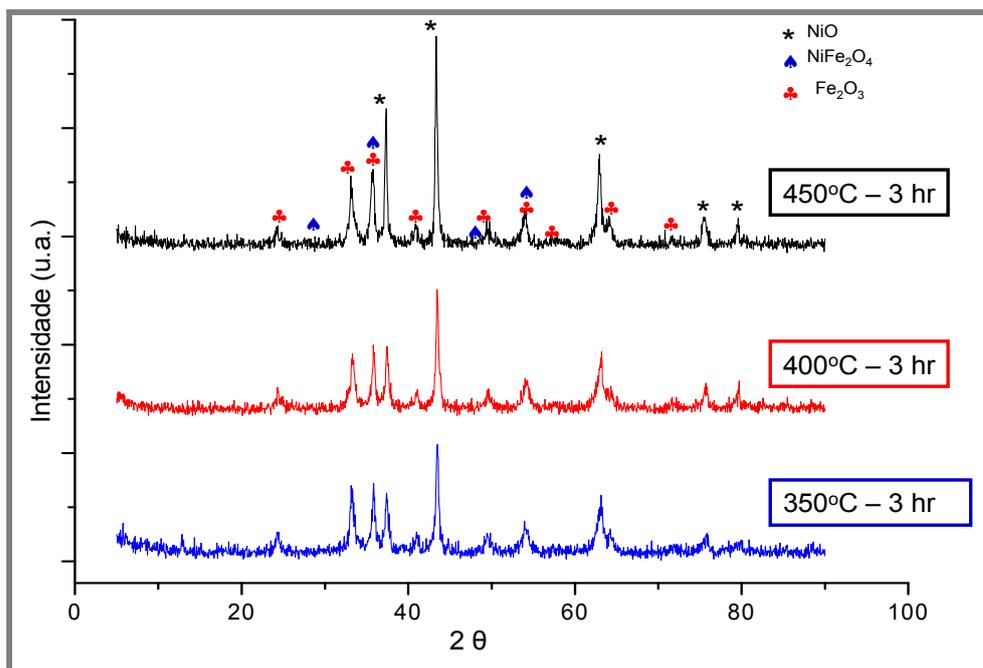


FIG 6.13 – Difratomogramas dos pós obtidos a partir da mistura de nitratos para produzir a *mistura B* a diferentes temperaturas e para um tempo reacional de 3 hr.

Comparando as intensidades dos picos de NiO nos três difratogramas que aparecem na FIG. 6.13, pode-se conferir a concordância que existe com os % de dissociação obtidos a partir dos cálculos, que aparecem na Tabela 6.8, onde para uma temperatura de 350°C só se alcança 92% de dissociação e a 450°C se consegue obter o 100% de dissociação, para o mesmo tempo reacional de 3 horas.

A Figura 6.14 mostra os produtos obtidos da dissociação dos nitratos níquel e ferro, para produzir a *mistura B*. Pode-se observar uma variação na cor dos pós, desde um preto até um marrom escuro.

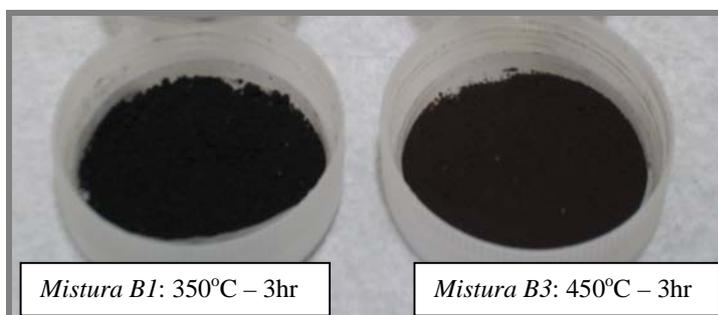


FIG. 6.14 - Fotografias dos pós obtidos da dissociação da mistura de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ produzindo a *Mistura B*

6.2.3

Síntese da *mistura C*: 76,75% Fe₂O₃ – 23,25% NiO

Para esta *mistura C*, foram feitas as dissociações escolhendo os mesmos valores de variáveis para aquela da produção da *mistura A*. A Tabela 6.11 mostra os resultados da dissociação para produzir a *mistura C*.

Tabela 6.11 – Resultados da dissociação da mistura 25% Fe-75% Ni

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Dissociação (%)
<i>Mistura C1</i>	350	3	99,6
<i>Mistura C2</i>	450	3	100
<i>Mistura C3</i>	450	5	100

A Figura 6.15 mostra os produtos obtidos na dissociação da mistura de nitrato de níquel e ferro com variação na temperatura para um tempo de 3hr. Pode-se observar uma variação na cor dos pós de preto até vermelho escuro.

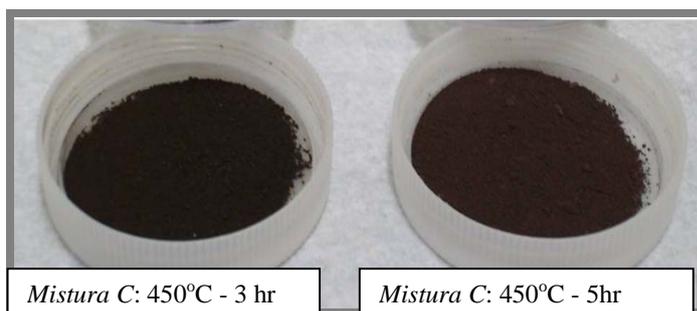


Figura 6.15 - Fotografias dos pós obtidos da dissociação da mistura de Ni(NO₃)₂.6H₂O e Fe(NO₃)₃.9H₂O produzindo a *mistura C*.

6.2.4

Caracterização das misturas de óxidos por Difração de Raios-X.

A caracterização da misturas de óxidos tinha como objetivo principal determinar as fases presentes em cada mistura. Assim, com a ajuda do software Powder Cell 2,4, foram feitos os ajustes dos difratogramas considerando os padrões das fases NiO, Fe₂O₃ e NiFe₂O₄. Na FIG. 6.16 são mostrados os difratogramas característicos dos padrões utilizados para os ajustes dos difratogramas das misturas de óxidos.

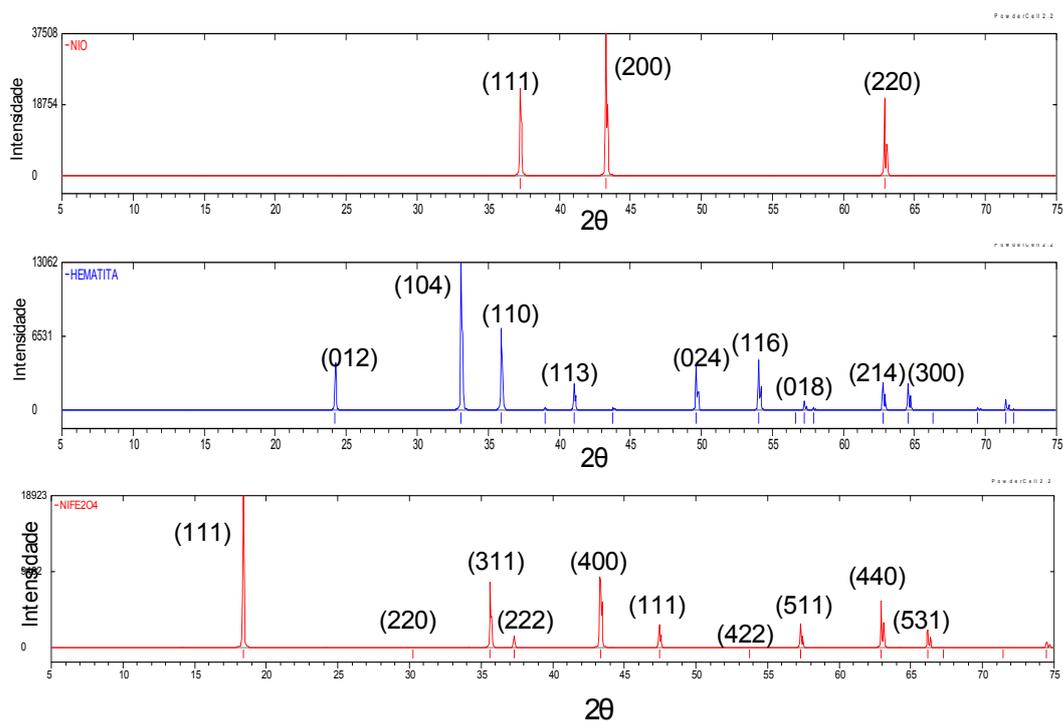


FIG 6.16 – Difratoogramas dos padrões NiO, Fe_2NiO_4 e Fe_2O_3 , utilizados para o ajuste dos difratoogramas das *misturas A, B e C*.

Na FIG. 6.17 são mostrados os difratoogramas das três *misturas A, B e C*; mostrando uma relação coerente das intensidades dos picos com a composição das amostras.

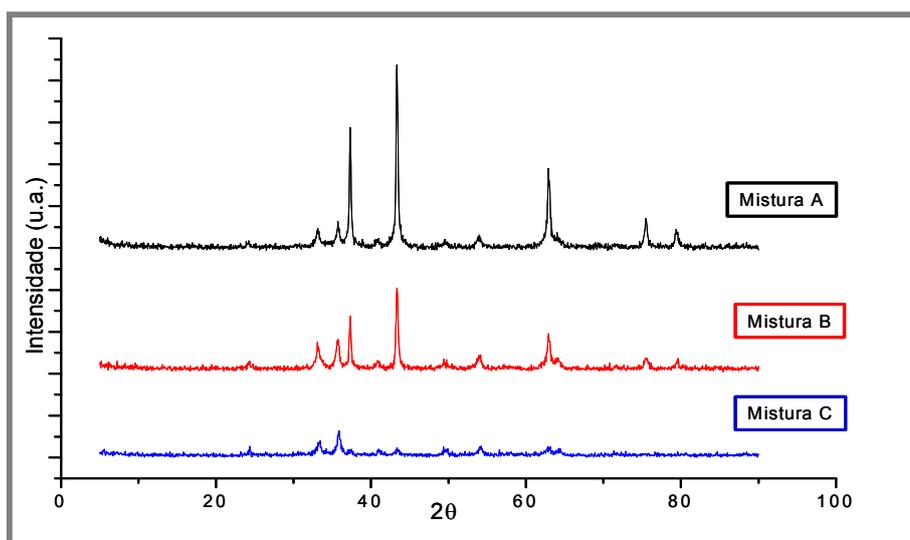


FIG 6.17 - Difratoogramas das *misturas A, B e C* obtidas a uma temperatura de dissociação de 450°C e um tempo reacional de 3hr.

A seguir apresenta-se na Tabela 6.12, um resumo dos resultados obtidos dos ajustes dos difratogramas DRX para a determinação das fases presentes nas misturas. Existem três fases presentes: NiO, Fe₂O₃ e NiFe₂O₄. Os % de ferrita de níquel em todas as misturas é de aproximadamente 9%, com exceção na Mistura C que contém 22,2% de ferrita de níquel.

Tabela 6.12 – Composição das misturas de óxidos, obtidas a 450°C e 3hr de tempo reacional.

Dissociação 450°C – 3hr	%Fe ₂ O ₃	%NiO	%NiFe ₂ O ₄
Mistura A	26,3	64,8	9,0
Mistura B	49,1	41,2	9,7
Mistura C	64,0	13,8	22,2

Em relação à influência da temperatura na dissociação, analisando os resultados para a formação da *Mistura B*, pode-se observar na Tabela 6.13 um aumento na formação do NiO basicamente.

Tabela 6.13 – Influência da temperatura na dissociação da Mistura B.

Parâmetros de dissociação	% Fe ₂ O ₃	% NiO	%NiFe ₂ O ₄
350°C -3hr	55,2	34,8	10
400°C - 3hr	53,6	39,0	7,4
450°C - 3hr	49,1	41,2	9,7

A influência do tempo reacional foi analisada para a *Mistura A*. Pode-se observar na Tabela 6.14 que nestas condições, o aumento de tempo favorece a formação de NiO.

Tabela 6.14– Influência da temperatura na dissociação da Mistura A.

Parâmetros de dissociação	% Fe ₂ O ₃	% NiO	%NiFe ₂ O ₄
450°C - 3hr	26,2	64,8	9,0
450°C - 5hr	21,3	70,5	8,2

6.2.5

Caracterização da mistura de óxidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A *mistura A3* (obtida a 450°C e 5 hr) foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta mistura de óxidos foi escolhida devido ao fato de conter

maior quantidade de NiO. Sabe-se, de acordo com os resultados obtidos, que o tamanho de cristalito do NiO é afetado pelo aumento da temperatura e do tempo, e que o tamanho de cristalito do Fe₂O₃ não é afetado apreciavelmente.

As amostras para o análise no MET foram preparadas com a dispersão das partículas em álcool isopropílico e tratamento em um banho ultra-sônico durante 2 minutos para, posteriormente, serem depositadas sobre uma grade de Cu recoberta com grafite. Para determinar o tamanho médio e a distribuição das partículas, as imagens foram obtidas em diferentes regiões das amostras com diversos aumentos. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da PUC-Rio empregando o microscópio eletrônico de alta resolução (JEOL 2010), com operação a 200kV, combinado com espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS).

A caracterização física das amostras dos óxidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida com objetivo de avaliar a morfologia da superfície dos materiais e determinar o tamanho médio das mesmas. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a *mistura A* na forma de pó. Uma primeira visão da distribuição dos tamanhos de partículas é mostrada na FIG. 6.18(a), na qual pode se observar uma distribuição heterogênea de tamanhos de partícula, tal como era esperado. A FIG. 6.18 (b) é o padrão de difração, onde a presença dos múltiplos anéis confirma a agrupação de cristais.

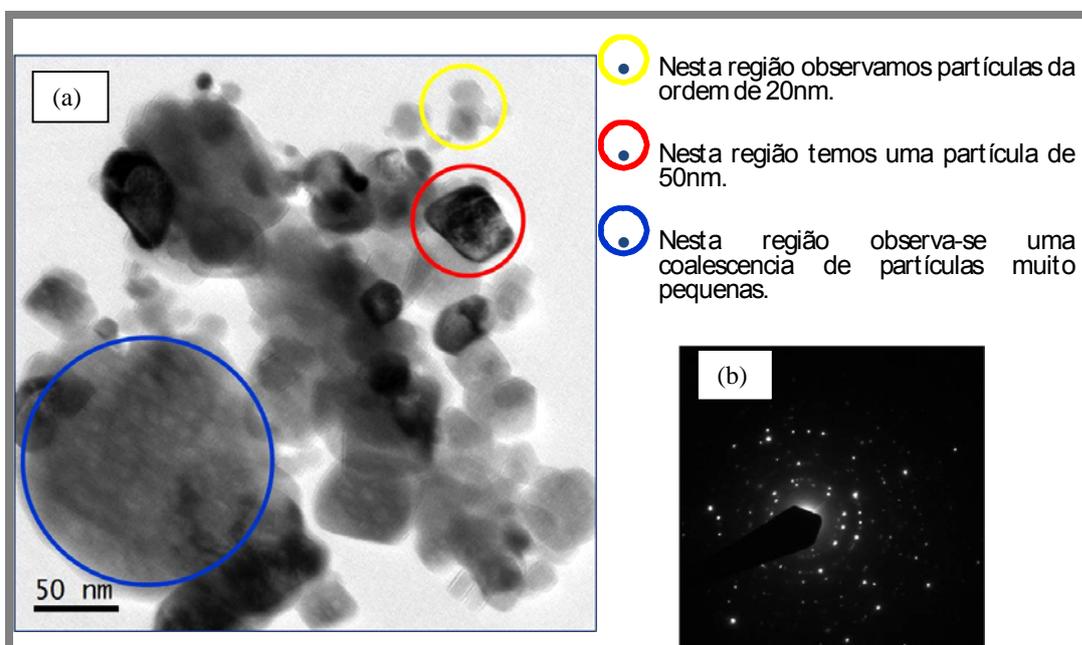


FIG. 6.18– Imagem MET da *mistura A3*. (a) imagem multi-beam e (b) padrão de difração da região azul.

Para uma primeira análise foi escolhida uma partícula de maior tamanho (região azul), de 150 nm aproximadamente, (FIG. 6.19 (a)). A FIG.6.19(b) corresponde o padrão de difração da Fig. 6.19(a). Na FIG. 6.19(c) observa-se imagem em campo escuro da partícula escolhida.

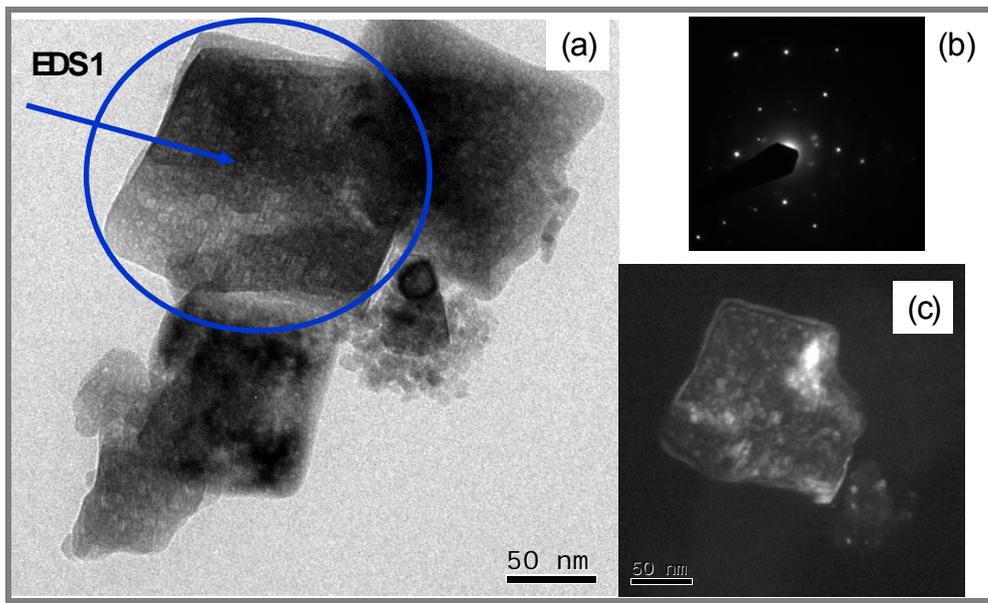


FIG. 6.19 – Micrografia MET de uma região da *mistura A3*. (a) imagem multi-feixe (b) padrão de difração (c) imagem em campo escuro.

A FIG. 6.20 mostra a análise de EDS 1 da partícula escolhida. O resultado da análise de EDS 1 da partícula confirmou a presença dos elementos níquel e oxigênio na composição química da partícula. A presença dos picos de cobre é devido à grade de suporte.

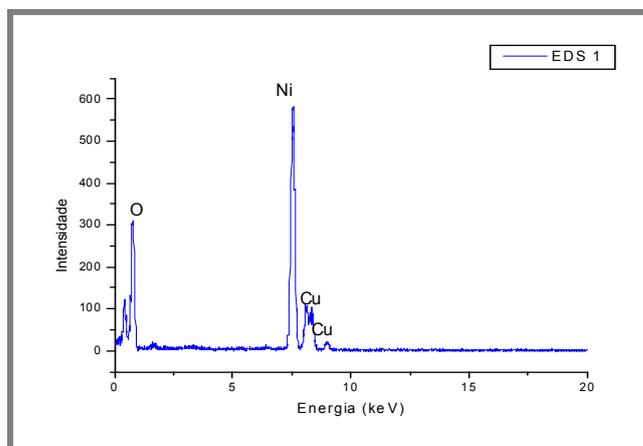


FIG. 6.20 – Análise por EDS da uma das partículas de maior tamanho.

Para uma segunda análise foi escolhida uma região contendo as partículas de menor tamanho (<20nm). A região escolhida é mostrada na FIG. 6.21, onde pode se observar que a região escolhida também contém uma partícula de maior tamanho.

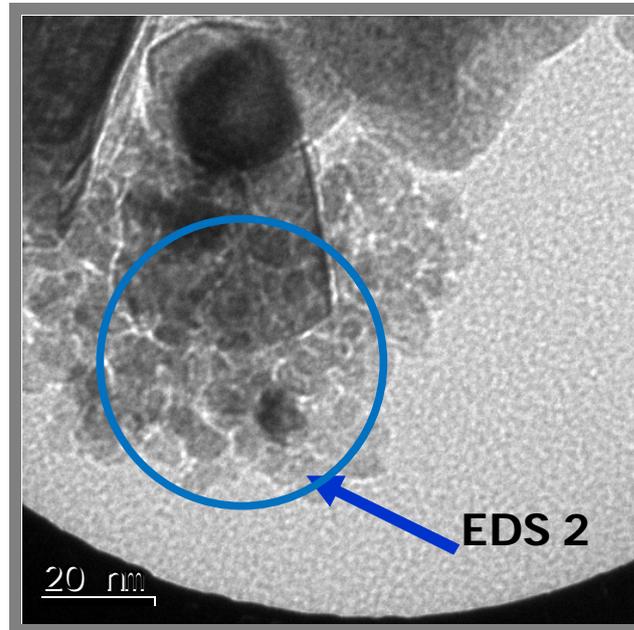


FIG. 6.21 - Micrografia MET de uma região de nanopartículas (<20nm)

O resultado do análise por EDS da região que contém uma aglomeração de partículas pequenas e uma partícula de maior tamanho é mostrada na FIG.6.22. Na figura aparecem os picos dos elementos ferro, níquel e oxigênio, sugerindo, que as partículas pequenas correspondem a Fe_2O_3 e a partícula maior é de NiO.

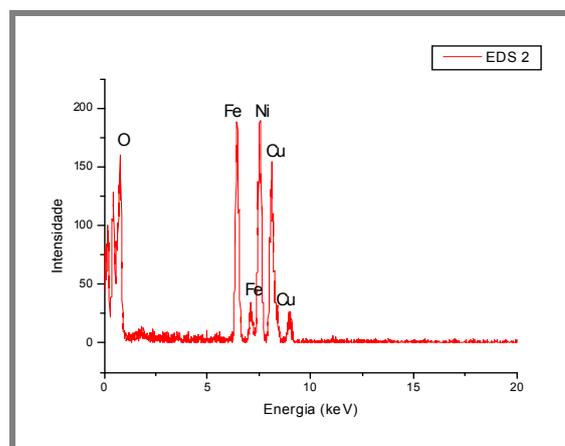


FIG. 6.22 – Análise por EDS da região contendo as partículas de menor tamanho (<20nm)

Como última análise por MET da mistura A3, foi escolhida uma partícula de tamanho médio (20nm aproximadamente). A FIG. 6.23, mostra a imagem multi-feixe da partícula escolhida. Nas bordas da partícula pode-se observar os planos cristalográficos.

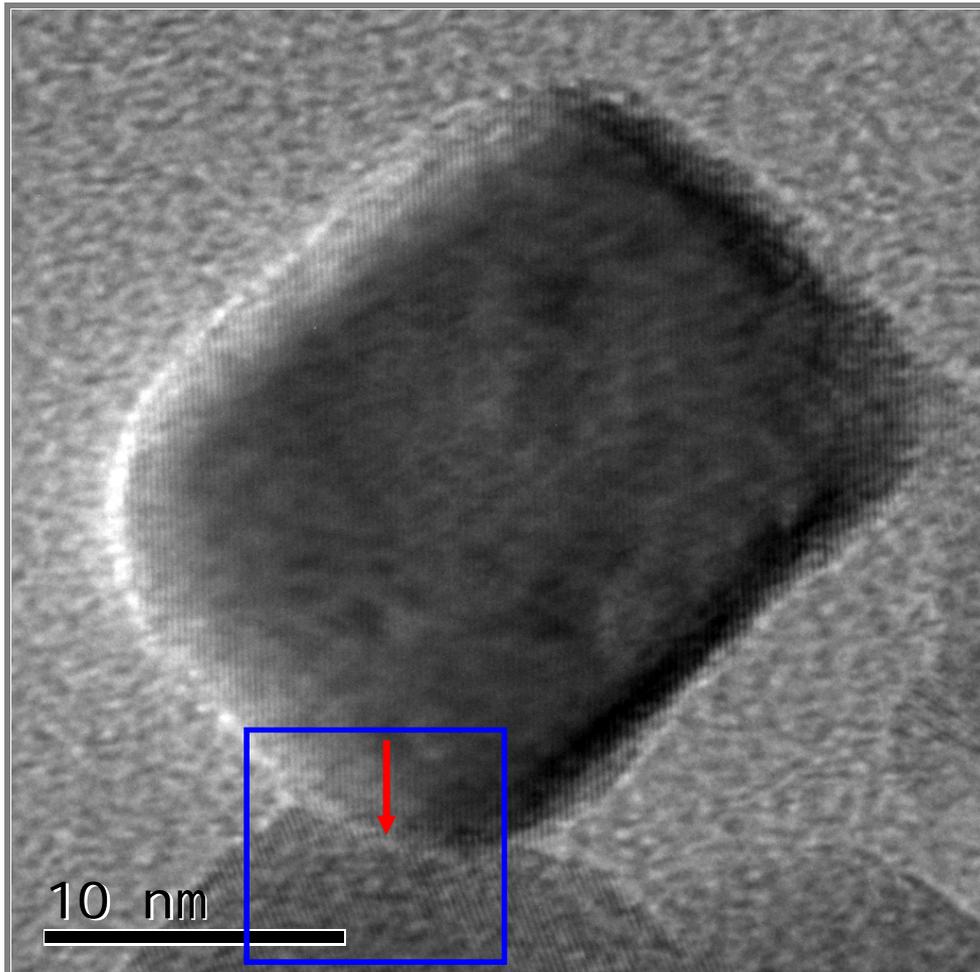


FIG. 6.23 – Micrografia MET de uma partícula de 20nm de tamanho. Pode-se observar nas bordas os planos cristalográficos.

Foi realizada uma análise por EDS (FIG. 6.24) da partícula de 20 nm. Os resultados mostraram a presença de níquel, ferro e oxigênio nesta partícula. A partir destes resultados pode-se sugerir que se trata de uma partícula de ferrita de níquel (NiFe_2O_4).

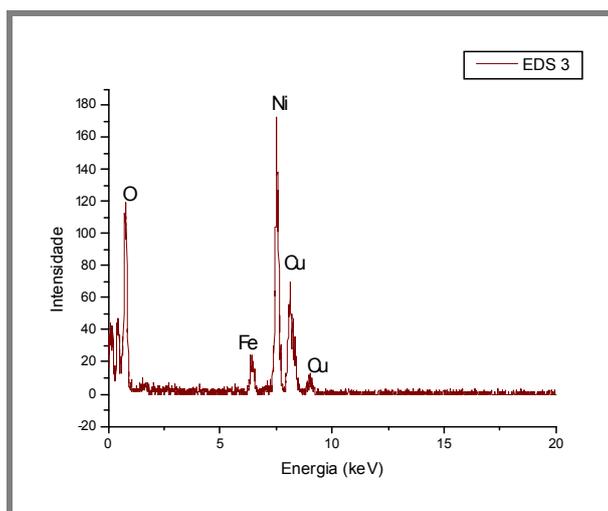


FIG. 6.24 - Análise por EDS da partícula de 20nm

6.3

Etapa de Redução dos óxidos pelo hidrogênio.

Visando facilitar o entendimento do processo de obtenção das ligas ferromquel, decidiu-se realizar um estudo cinético prévio do comportamento de cada um dos óxidos isoladamente durante a redução pelo hidrogênio. Devido à grande quantidade de variáveis que afetam a cinética de uma reação, torna-se inviável no presente estudo uma análise do efeito de cada uma delas.

A variável temperatura foi escolhida para estudo, devido a sua grande influência sobre a taxa de reação no processo de redução por hidrogênio. De acordo à revisão da literatura, neste tipo de processo a etapa controladora é a reação química.

Em todos os testes de redução foi utilizado um fluxo de H_2 de $0,1Lmin^{-1}$ e uma pressão parcial de 1 atm. A quantidade de amostra em todos os testes foi de aproximadamente 1 grama na forma de pó sem compactação.

As características físicas dos pós eram evidentes, o pó de NiO apresentando aglomeração e o pó de Fe_2O_3 coalescência. No caso das misturas de óxidos, estes tinham uma combinação de ambas, aglomeração e sinterização. Estas características antecipavam que teríamos inconvenientes no processo de redução, especialmente no caso da redução do Fe_2O_3 .

6.3.1

Redução do óxido de níquel, NiO

Os testes de redução das amostras de NiO foram conduzidos em condições isotérmicas para 5 temperaturas diferentes. Foi realizado um primeiro teste de redução a 200°C, sem conseguir nenhuma conversão. Portanto, decidiu-se começar a redução a partir de 250°C. Na Tabela 6.15 são apresentados os resultados dos testes de redução do NiO e na FIG. 6.25 pode-se observar o comportamento cinético para cada temperatura. Neste gráfico nota-se que para a temperatura de 250°C, a taxa de conversão de NiO é muito reduzida. A redução do NiO por H₂ tem sido estudada por diversos autores, que divergem entre si no que diz respeito ao mecanismo da reação. Alguns autores sugerem um Modelo Topoquímico [114], enquanto outros um Modelo Autocatalítico [115].

Tabela 6.15 – Resultados obtidos do processo da redução do NiO por H₂.

Conversão (%)					
t (min)	T=250 °C	T=280 °C	T=300 °C	T=350 °C	T=400 °C
0	0	0	0	0	0
15	1.1	7.67	19.49	33.31	61.75
30	5.11	25.8	71.43	83.09	93.45
45	7.22	61.99	81.02	89.01	100
60	10.48	82.72	86.16	98.08	100

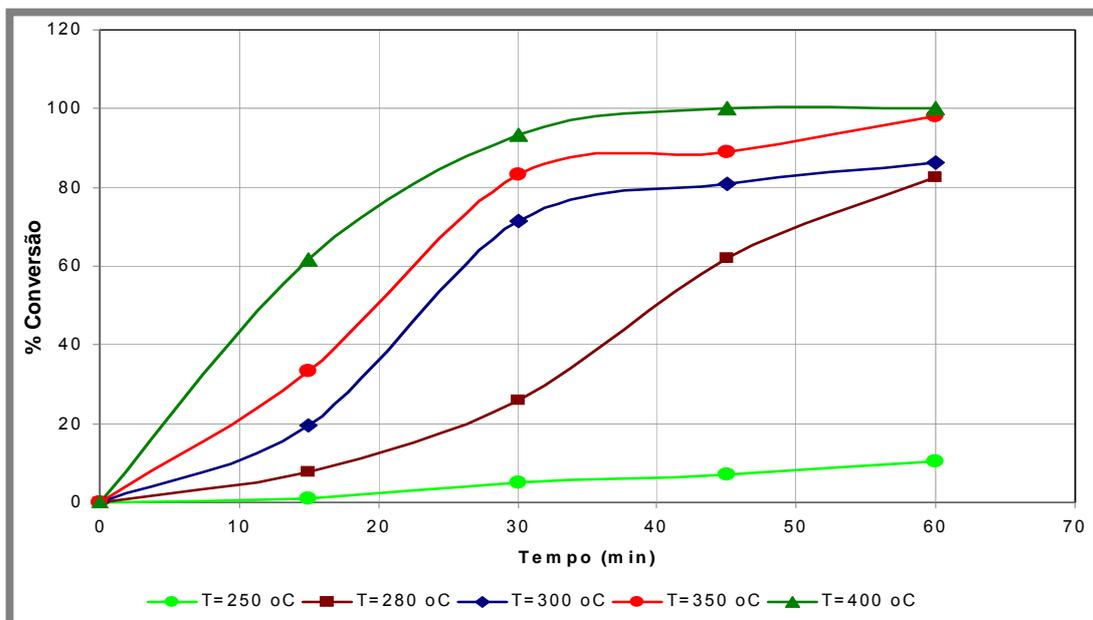


FIG. 6.25 – Progresso da redução de NiO por H₂ em função da temperatura para P_{H2}=1 atm

A conversão obtida a 250°C para um tempo reacional de 60 min é 10% aproximadamente, com o aumento de temperatura a 280°C para o mesmo tempo reacional de 60 min, a conversão obtida é de 83%, é dizer que para uma diferença de 30°C se logra incrementar a conversão em oito vezes. Esta diferença no comportamento cinético, comparado ao apresentado na faixa de 280 a 400°C, pode indicar que o mecanismo de controle na faixa inicial (250 a 280°C) seja diferente ao mecanismo de controle da faixa de temperatura 280-400°C.

A seguir serão apresentadas a linearização dos resultados obtidos para a redução do NiO por H₂, empregando os modelos matemáticos apresentados na literatura.

- 1.- Modelo Autocatalítico (FIG.6.26)
- 2.- Modelo Topoquímico (FIG.6.27)
- 3.- Modelo de Reação Contínua (FIG.6.28)
- 4.- Modelo de Difusão de Jander (FIG.6.29)
- 5.- Modelo de Nucleação Aleatória ou Modelo de Avrami, II. (FIG.6.30)
- 6.- Modelo de Difusão Tridimensional (FIG.6.31)
- 7.- Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounshtein (FIG.6.32)

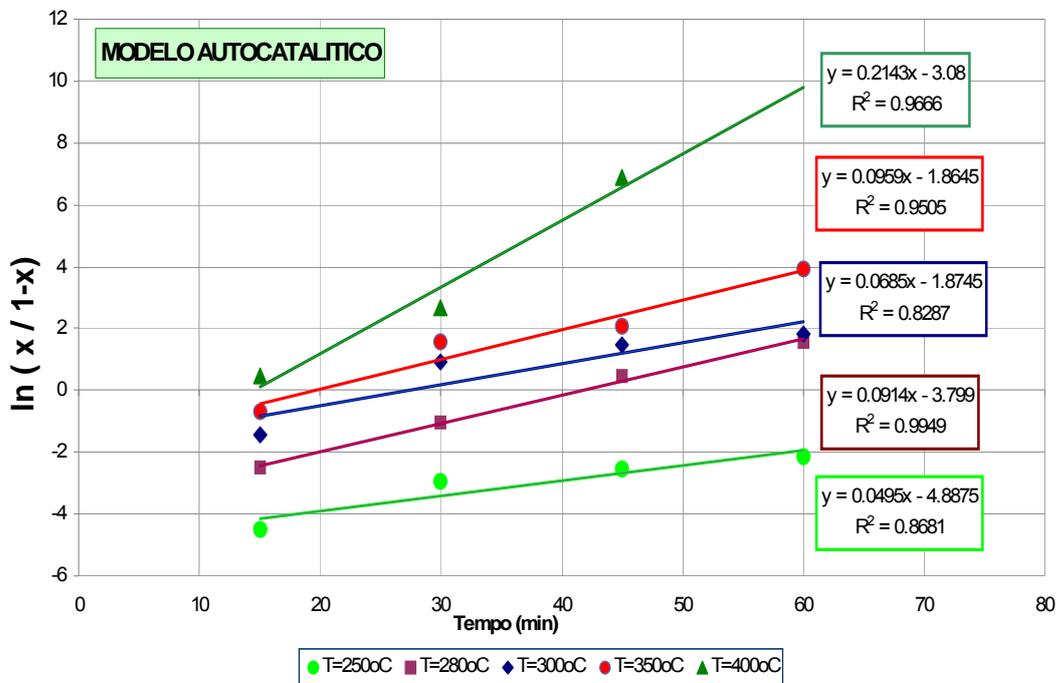


FIG. 6.26 – Efeito da temperatura sobre $\ln(x/(1-x))$ vs. t, segundo Modelo Autocatalítico

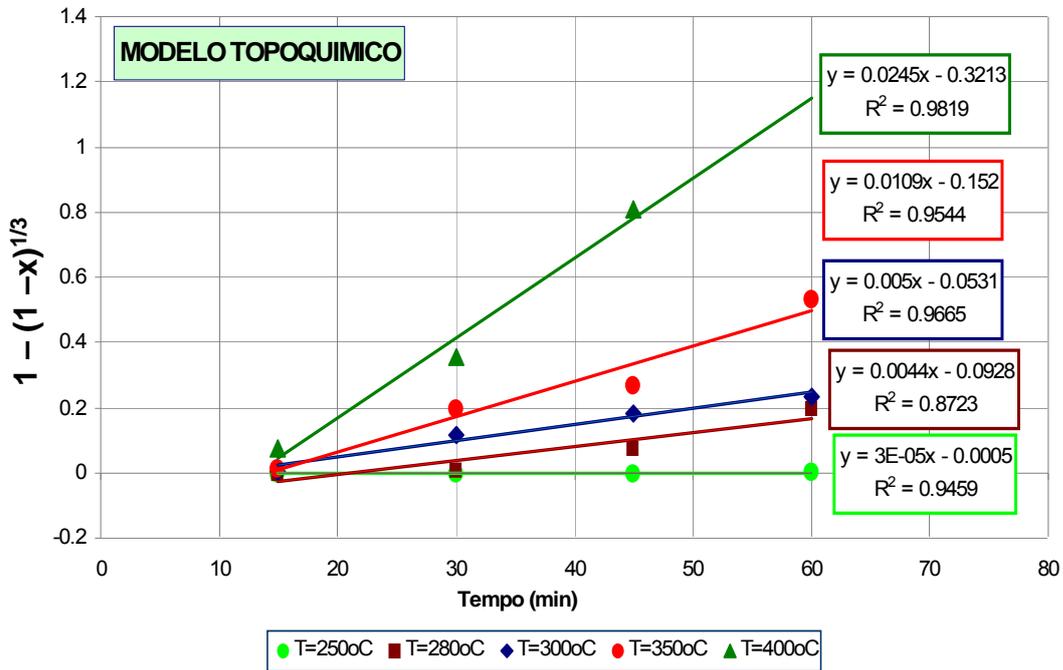


FIG. 6.27 – Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-x)^{1/3})$ vs. t, segundo Modelo Topoquímico.

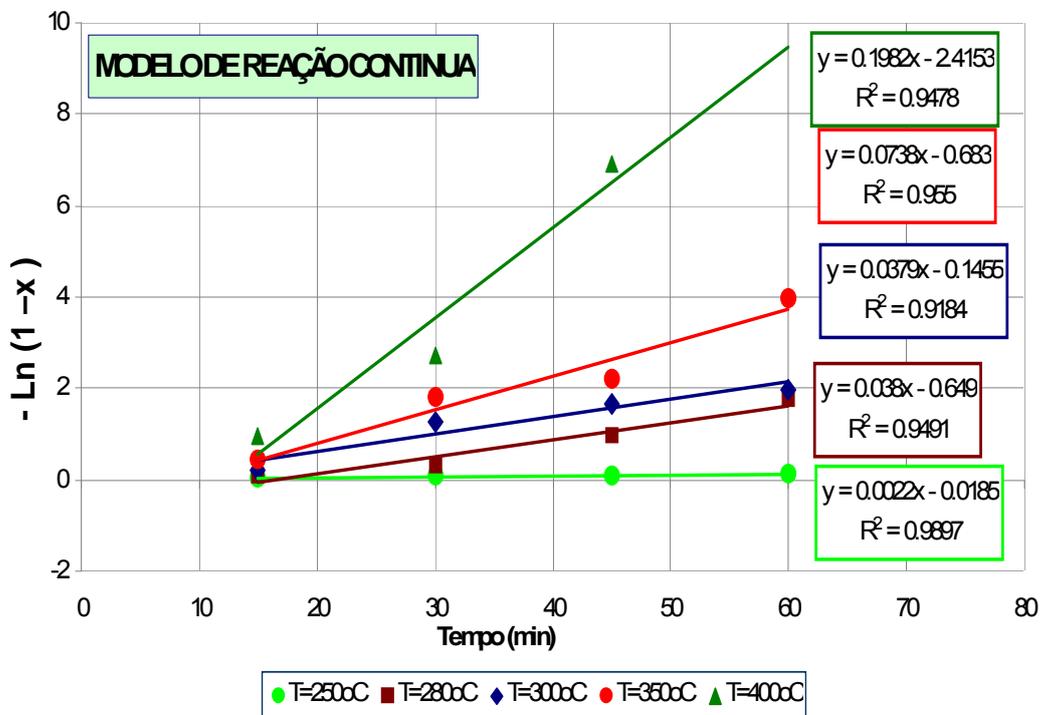


FIG. 6.28 – Efeito da temperatura sobre $(- \ln(1-x))$ vs. t, segundo Modelo de Reação Contínua.

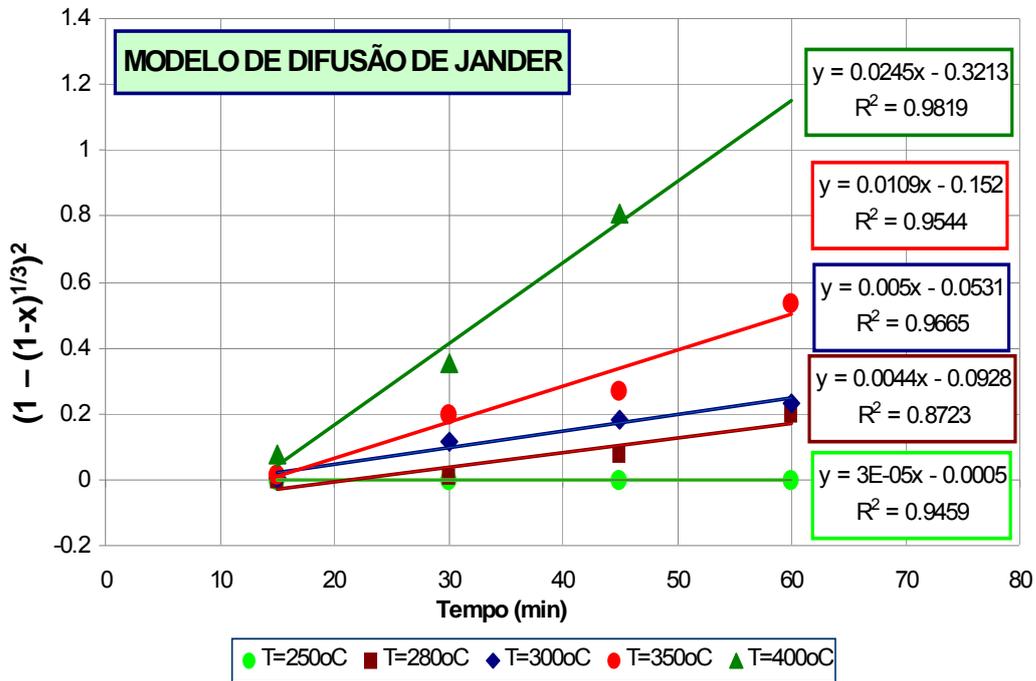


FIG. 6.29 – Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-x)^{1/3})^2$ vs. t, segundo Modelo de Difusão de Jander.

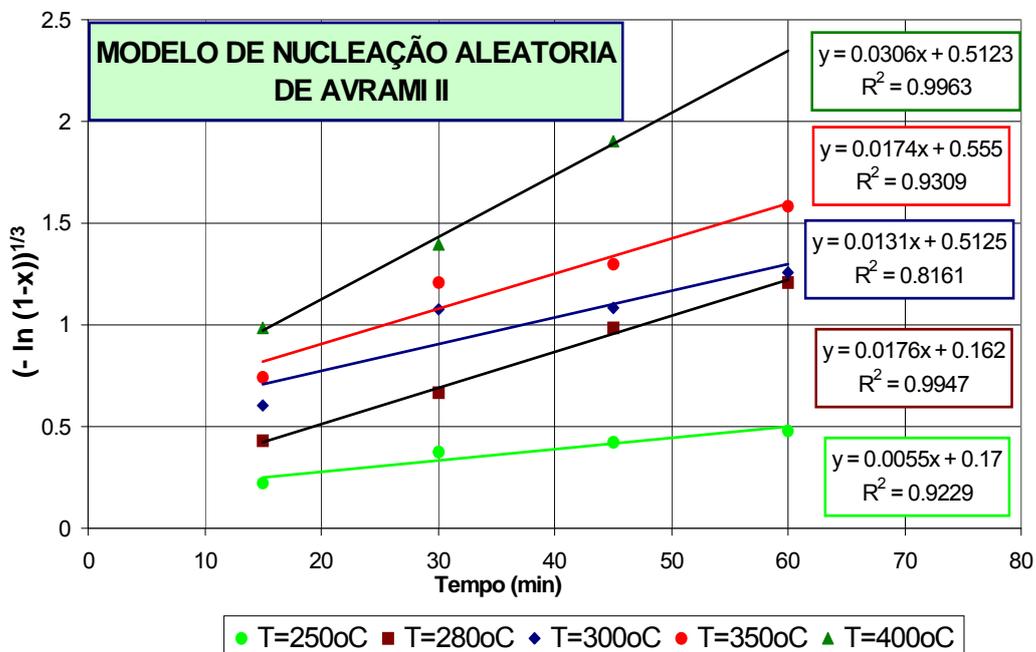


FIG. 6.30 - Efeito da temperatura sobre $(-\ln(1-x))^{1/3}$ vs. t, segundo Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II.

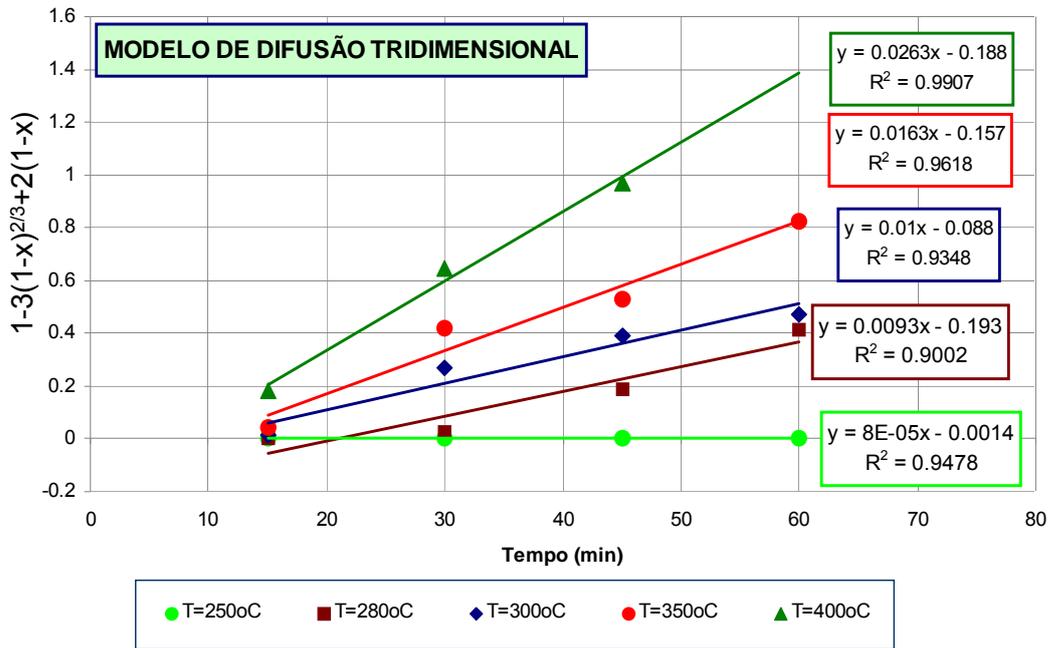


FIG. 6.31 - Efeito da temperatura sobre $(1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x))$ vs. t, segundo Modelo de Difusão Tridimensional.

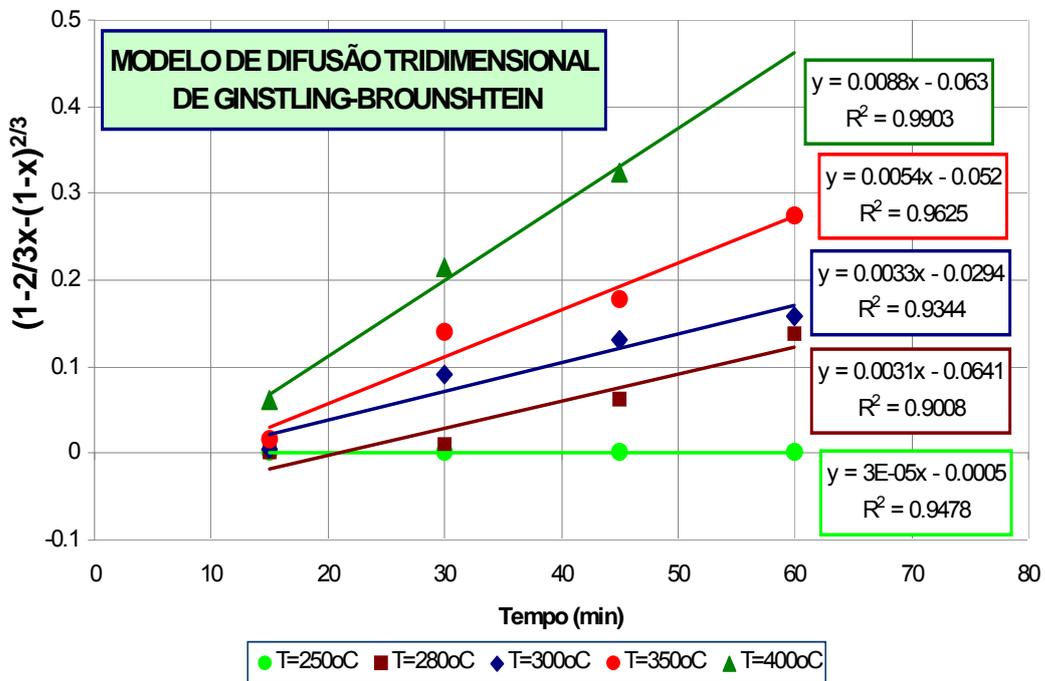


FIG. 6.32 - Efeito da temperatura sobre $(1-2/3x-(1-x)^{2/3})$ vs. t, segundo Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounshtein.

Observando os valores de R^2 das figuras acima pode-se observar que o modelo matemático que ajusto melhor os dados cinéticos (conversão e tempo) foi o Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein.

A partir dos coeficientes angulares das retas do modelo de Ginstling-Brounstein acima representadas, foram obtidas as velocidades específicas de reação para cada temperatura. Os valores encontrados foram plotados em um gráfico $\ln k$ vs. $1/T$, para o cálculo da energia de ativação utilizando a equação de Arrhenius. Assim para o Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein o gráfico correspondente é mostrado na FIG. 6.33.

A energia de ativação encontrada para a redução do NiO na faixa de 280 a 400°C segundo este modelo foi de 26,63 kJ/mol, que é um valor muito próximo ao obtido na literatura [81].

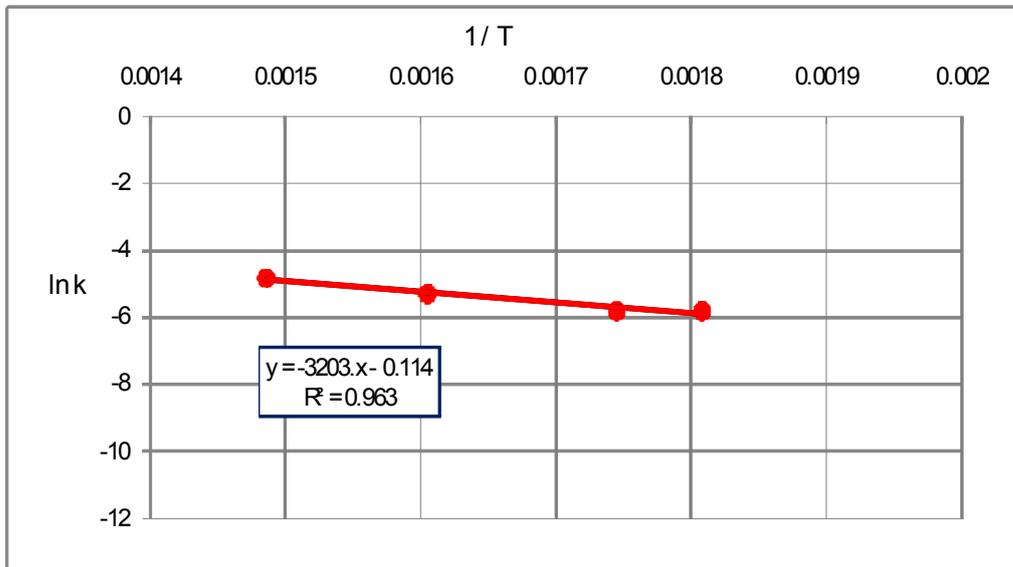


FIG. 6.33 –Gráfico $\ln k$ vs $1/T$, segundo o Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein, para $P_{H_2}=1\text{atm}$

De acordo ao valor obtido pode-se dizer que o mecanismo de controle é misto.

6.3.2

Redução da hematita, Fe_2O_3 .

Os testes de redução das amostras de hematita foram conduzidos em condições isotérmicas para 5 temperaturas diferentes. Foi realizado um primeiro teste de redução a 350°C , sem conseguir conversão nenhuma. Portanto, decidiu-se começar a redução a partir de 400°C . Na Tabela 6.16 são apresentados os resultados dos testes de redução do Fe_2O_3 e na FIG. 6.34, pode-se observar o comportamento cinético para cada temperatura. Neste gráfico nota-se que para a temperatura de 400°C e 450°C , as taxas de conversão de Fe_2O_3 são muito reduzidas. A linearização dos dados obtidos foi realizada seguindo os mesmos modelos cinéticos usados para a redução do NiO .

Tabela 6.16 – Resultados obtidos do processo da redução do Fe_2O_3 por H_2 .

Conversão (%)					
tempo (min)	T= 400°C	T= 450°C	T= 500°C	T= 550°C	T= 600°C
15	4.37	4.67	5.09	6.26	7.05
30	4.61	4.97	7.56	9.78	22.86
45	4.87	5.33	12.84	22.17	51.09
60	5.19	5.78	17.73	31.16	67.7

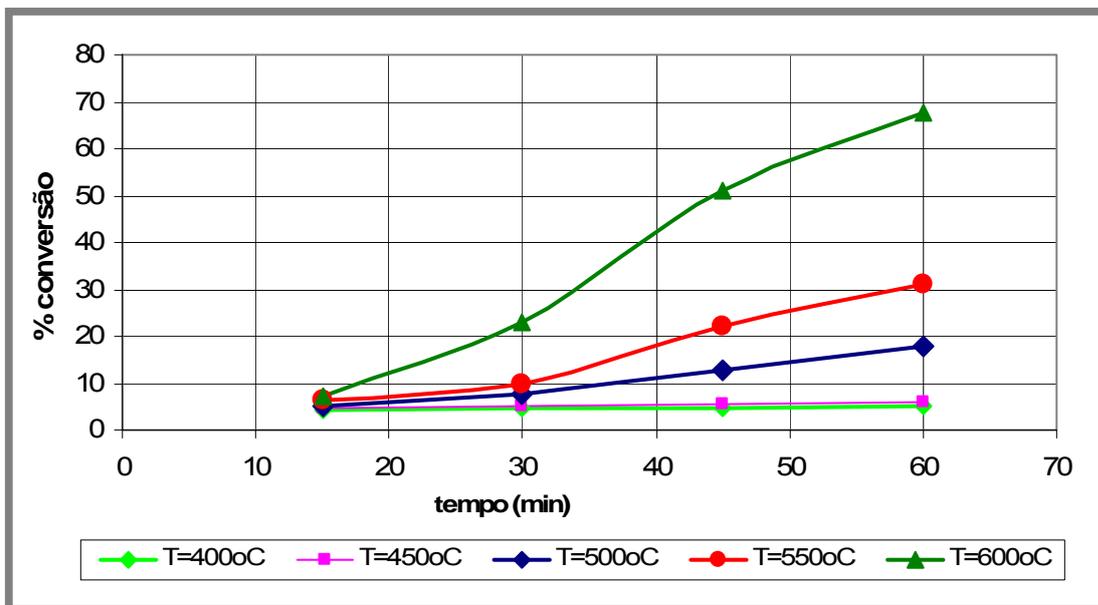


FIG.6.34 - Progresso da redução do Fe_2O_3 por H_2 , em função da temperatura para $P_{\text{H}_2}=1$ atm.

O modelo que apresentou o melhor ajuste dos dados cinéticos experimentais foi o Modelo Autocatalítico (FIG.6.35).

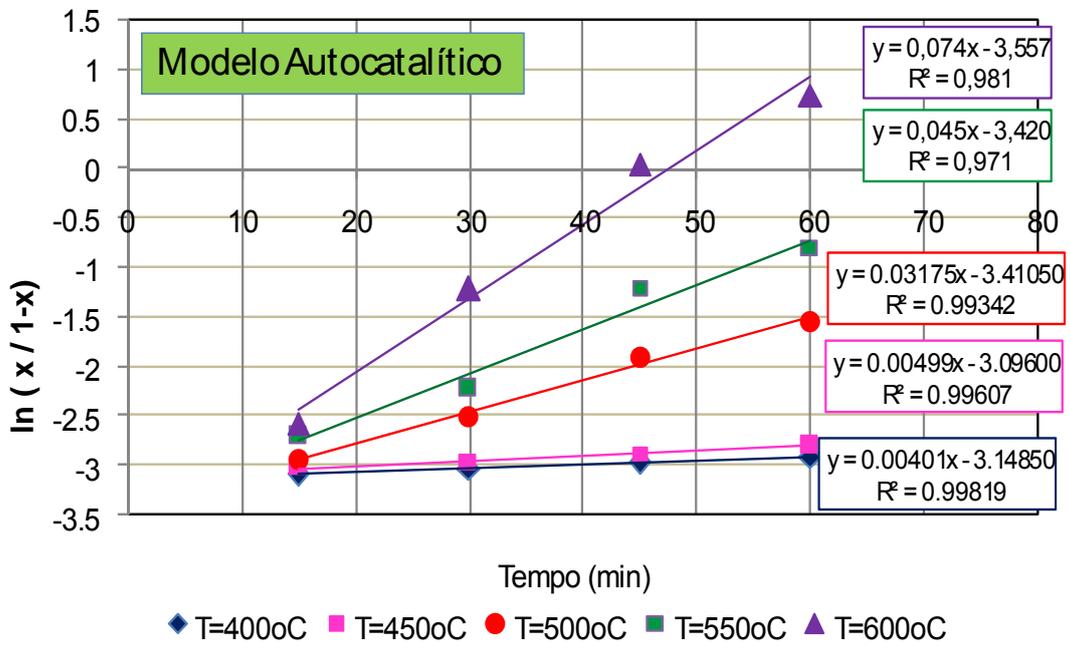


FIG. 6.35– Efeito da temperatura sobre $\ln(x/(1-x))$ vs. t, segundo Modelo Autocatalítico para a redução da hematita por hidrogênio.

Empregando a Equação de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação para a redução da hematita por hidrogênio, considerando os ajustes do Modelo Autocatalítico.

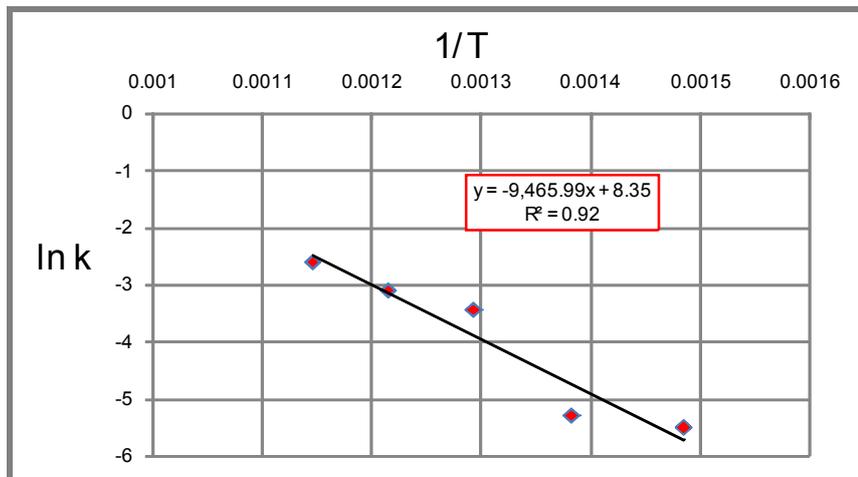


FIG. 6.36 – Gráfico $\ln k$ vs $1/T$, segundo o Modelo Autocatalítico, para $P_{H_2}=1\text{atm}$.

O valor de energia de ativação obtido foi de 78,7 kJ/mol. Este valor indicaria, para este processo de redução da hematita, na faixa de temperatura de estudo, um mecanismo de controle químico, sendo a temperatura um fator importante na cinética deste processo. Valores de energia de ativação de 80 kJ/mol já foram reportados na literatura [116].

6.3.3

Redução das misturas de óxidos para a obtenção das ligas ferroníquel.

Uma vez analisadas as reduções dos óxidos de níquel e do ferro isoladamente, foi dado início ao estudo da obtenção das ligas ferroníquel (FeNi₃, FeNi e Fe₃Ni) obtidas via redução por H₂ dos óxidos co-formados (*mistura A*, *mistura B* e *mistura C*).

As curvas de conversão foram obtidas para 3 temperaturas distintas, 500°C, 550°C e 600°C.

6.3.3.1

Redução da *mistura A* por H₂ para obter a liga FeNi₃

Para a etapa de redução das misturas foram escolhidas as amostras de misturas de óxidos obtidas a 350°C e 3hr de tempo reacional da decomposição térmica, com a finalidade de que as partículas de óxidos tivessem uma distribuição de tamanho de partícula mais homogênea. Na Tabela 6.17 e na FIG. 6.37 apresentam-se os resultados obtidos do processo de redução da *mistura A*.

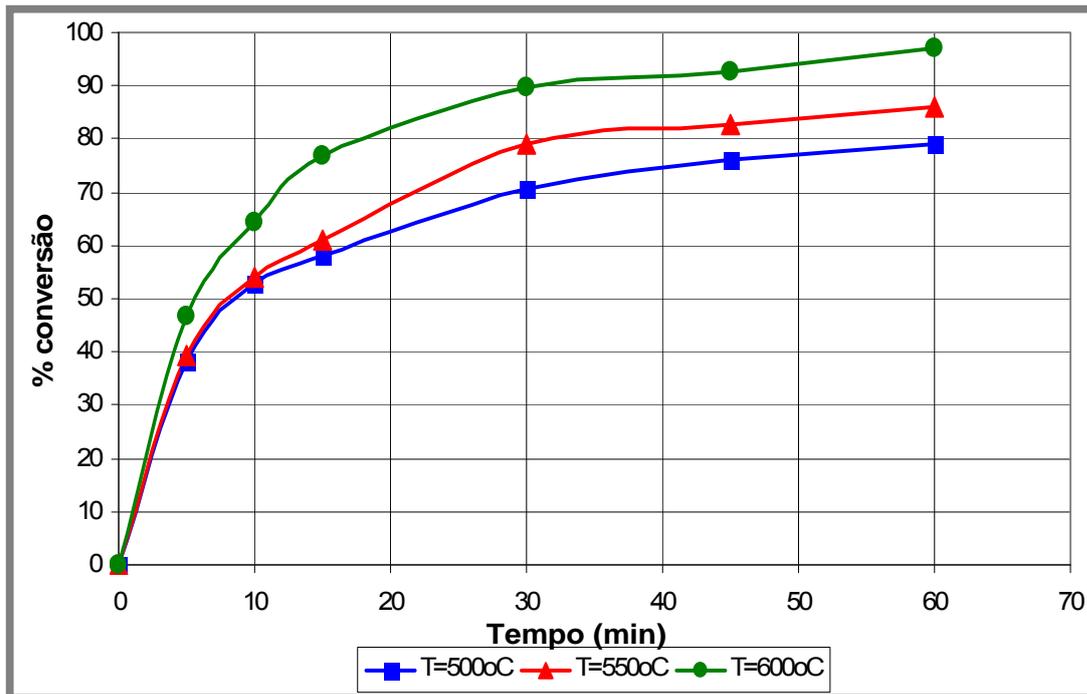
De acordo aos resultados pode-se observar que para as condições de temperatura e tempo reacional utilizadas foram obtidas altas conversões comparadas aos resultados obtidos na redução da hematita por hidrogênio.

Os dados cinéticos experimentais foram ajustados utilizando os modelos matemáticos mencionados anteriormente.

Tabela 6.17 – Resultados obtidos do processo da redução da *mistura A* por H₂ para obter FeNi₃

Conversão (%)			
tempo (min)	T=500°C	T=550°C	T=600°C
0	0	0	0
5	38.39	39.23	46.57
10	52.88	53.9	64.47
15	58.06	61.05	76.79
30	70.59	79.02	89.54
45	75.95	82.85	92.78
60	78.89	86.11	96.94

A tendência das curvas na FIG. 6.41 são muita parecidas à curva apresentada pela redução do NiO a 400°C. Os dados cinéticos foram ajustados pelos mesmos modelos matemáticos utilizados para o NiO e hematita.

FIG. 6.37– Progresso da redução da *mistura A* por H₂ em função da temperatura para P_{H₂}=1 atm

Para esta mistura, os modelos que ajustaram melhor os dados cinéticos foram o Modelo de Difusão Tridimensional (FIG. 6.38) e o Modelo de Difusão de Ginstling-Brounshtein (6.39).

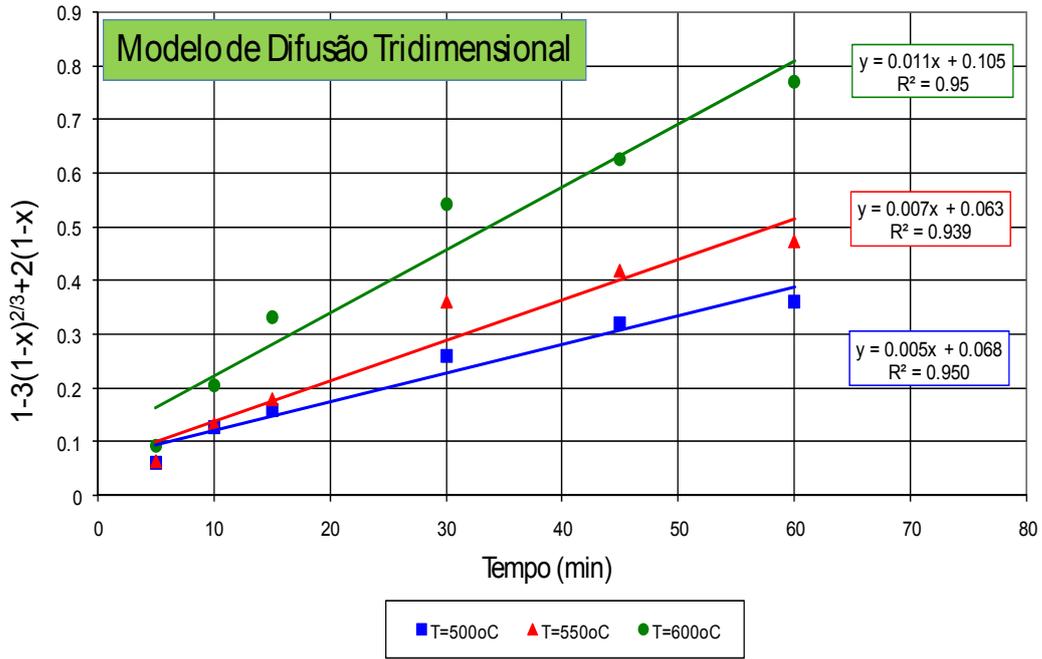


FIG. 6.38 - Efeito da temperatura sobre $(1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x))$ vs. t, segundo Modelo de Difusão Tridimensional, para a redução da mistura A.

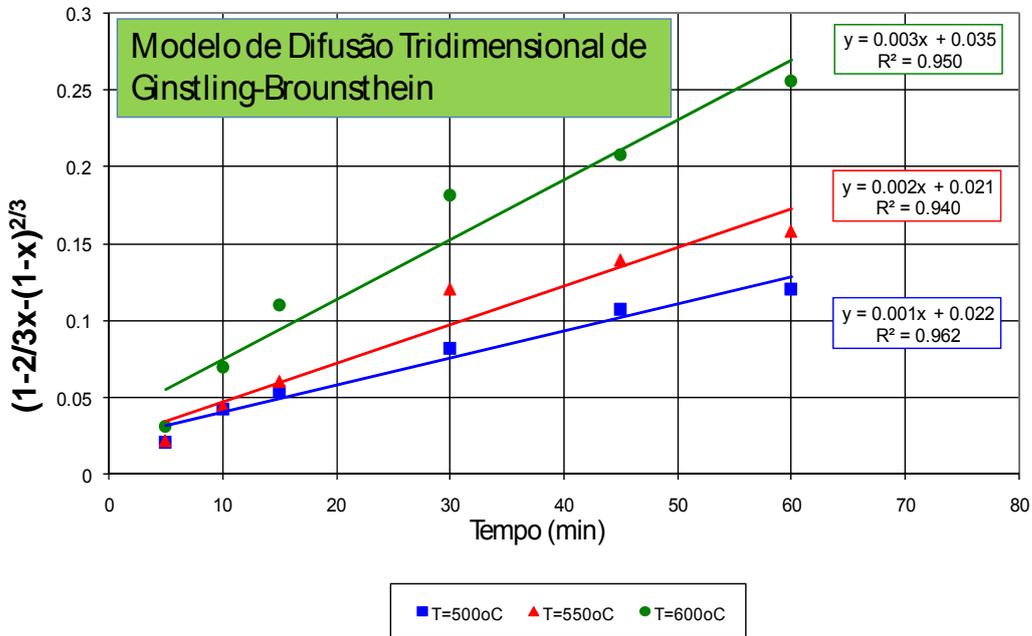


FIG. 6.39 - Efeito da temperatura sobre $(1-2/3x-(1-x)^{2/3})^{1/3}$ vs. t, segundo Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein, para a redução da mistura A.

Empregando a Equação de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação para a redução da mistura A por hidrogênio, considerando os ajustes do Modelo de Difusão Tridimensional (FIG. 6.40) e do Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein (FIG. 6.41).

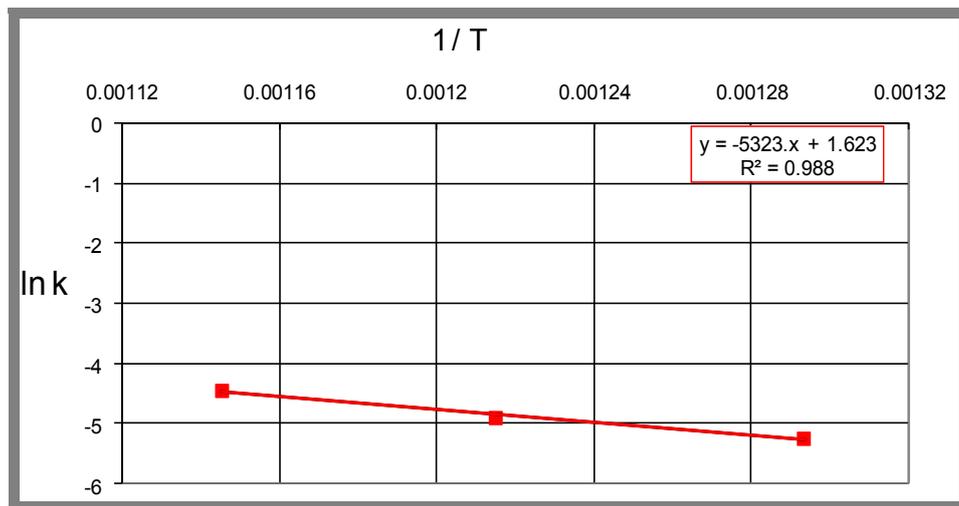


FIG. 6.40 – Gráfico $\ln k$ vs $1/T$, segundo o Modelo de Difusão Tridimensional, para $P_{H_2}=1\text{atm}$.

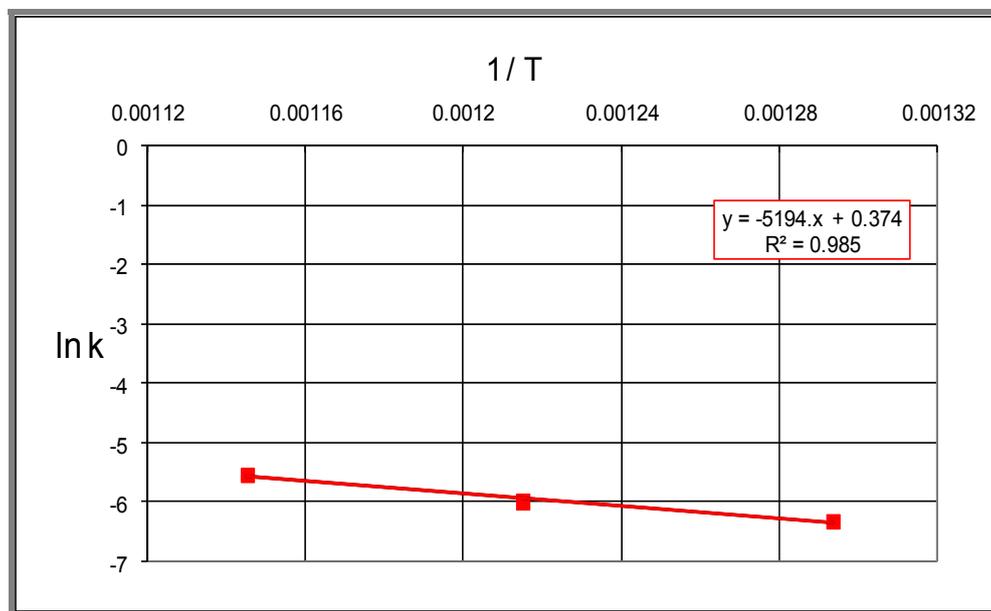


FIG. 6.41 – Gráfico $\ln k$ vs $1/T$, segundo o Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein, para $P_{H_2}=1\text{atm}$.

Na Tabela 6.18 são apresentados os resultados obtidos dos valores de Energia de Ativação segundo os modelos escolhidos.

Tabela 6.18 - Valores de energia de ativação encontrados para a redução da *mistura A* para $P_{H_2}=1\text{atm}$

MODELOS CINÉTICOS CLÁSSICOS	E_a (kJ/mol)	R^2	Faixa de Temp. (°C)
Modelo de Difusão Tridimensional	44,26	0,989	500-600
Modelo de Difusão de Ginstling-Brounshtein	43,19	0,985	500-600

Na literatura não foi possível para as misturas de óxidos, encontrar valores comparativos de E_a .

6.3.3.2

Redução da *mistura B* por H_2 para obter a liga FeNi

Para a etapa de redução da *mistura B* também foram utilizadas amostras dissociadas a 350°C e 3 hr de tempo reacional. Os resultados são apresentados na Tabela 6.19 onde pode-se observar uma alta conversão (93%) para uma temperatura de 600°C e 1hr de tempo reacional.

Tabela 6.19– Resultados obtidos do processo da redução da *mistura B* por H_2 para obter FeNi

tempo (min)	Conversão (%)		
	$T=500^\circ\text{C}$	$T=550^\circ\text{C}$	$T=600^\circ\text{C}$
0	0	0	0
5	27.32	28.95	29.28
10	35.65	35.88	43.12
15	36.59	44.07	55.36
30	41.32	56.38	63.22
45	59.17	71.23	82.74
60	61.36	83.53	93

Na FIG. 6.40, pode-se observar a tendência das curvas de redução da *mistura B*. Estas curvas foram ajustadas utilizando os mesmos modelos matemáticos anteriores, sendo os modelos Autocatalítico (FIG.6.43) e o de Nucleação Aleatoria de Avrami II (FIG. 6.44), os modelos que apresentaram os melhores ajustes para este tipo de mistura.

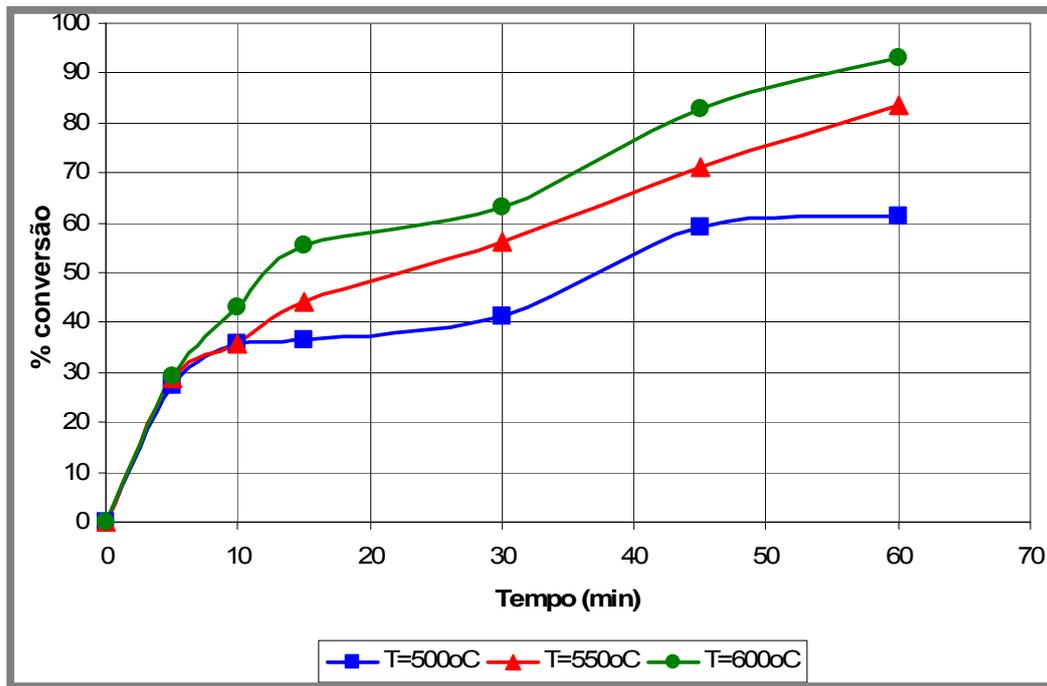


FIG. 6.42 – Progresso da redução da *mistura B* por H₂ em função da temperatura para P_{H₂}=1 atm

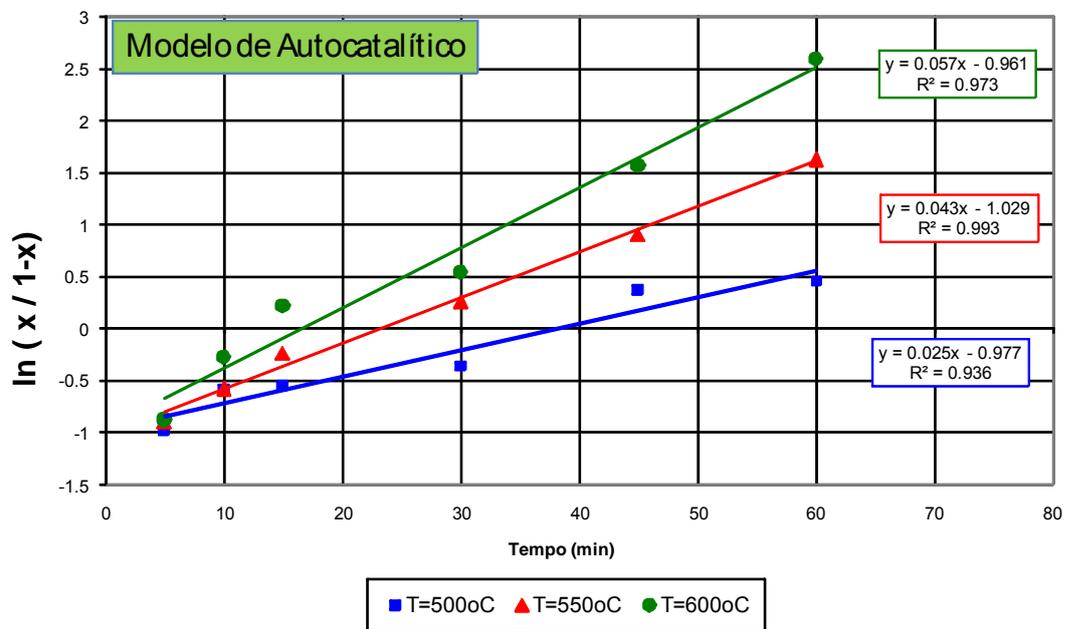


FIG. 6.43 – Efeito da temperatura sobre $\ln (x/1-x)$ vs. t, segundo Modelo Autocatalítico, para a redução da mistura B.

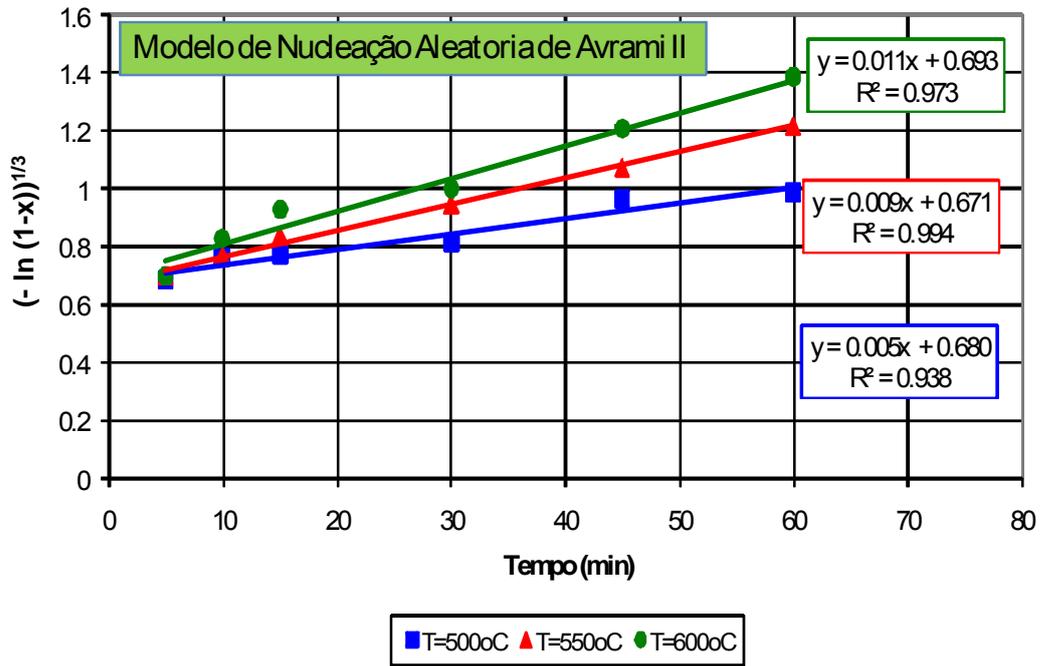


FIG. 6.44- Efeito da temperatura sobre $(-\ln(1-x))^{1/3}$ vs. t, segundo Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II, para a redução da mistura B.

Empregando a Equação de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação para a redução da *mistura B* por hidrogênio, considerando os ajustes do Modelo Autocatalítico (FIG. 6.45) e do Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II (FIG. 6.46).

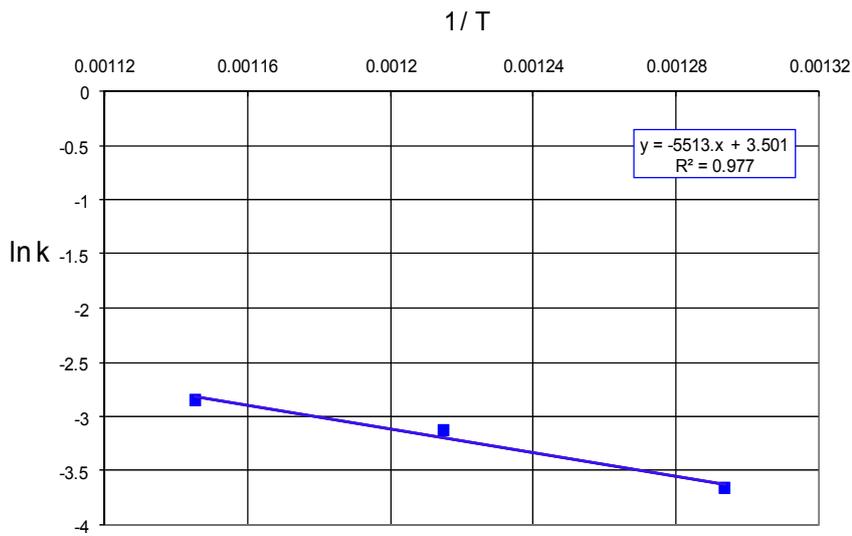


FIG. 6.45 – Gráfico $\ln k$ vs $1/T$, segundo o Modelo Autocatalítico, para $P_{H_2}=1\text{atm}$.

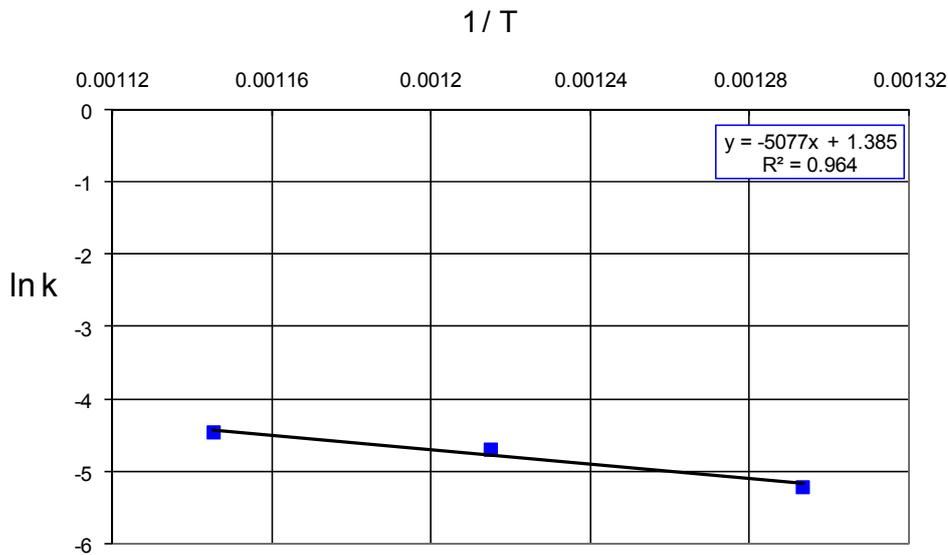


FIG. 6.46 – Gráfico $\ln k$ vs $1/T$, segundo o Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II, para $P_{H_2}=1\text{atm}$.

Na Tabela 6.20 são apresentados os resultados obtidos dos valores de Energia de Ativação segundo os modelos aplicados. Na literatura não foi possível para as misturas de óxidos, encontrar valores comparativos de E_a .

Tabela 6.20- Valores de energia de ativação encontrados para a redução da *mistura B* para $P_{H_2}=1\text{atm}$

MODELOS CINÉTICOS CLÁSSICOS	E_a (kJ/mol)	R^2	Faixa de Temp. (°C)
Modelo Autocatalítico	45,84	0,977	500-600
Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II	42,21	0,964	500-600

6.3.3.3

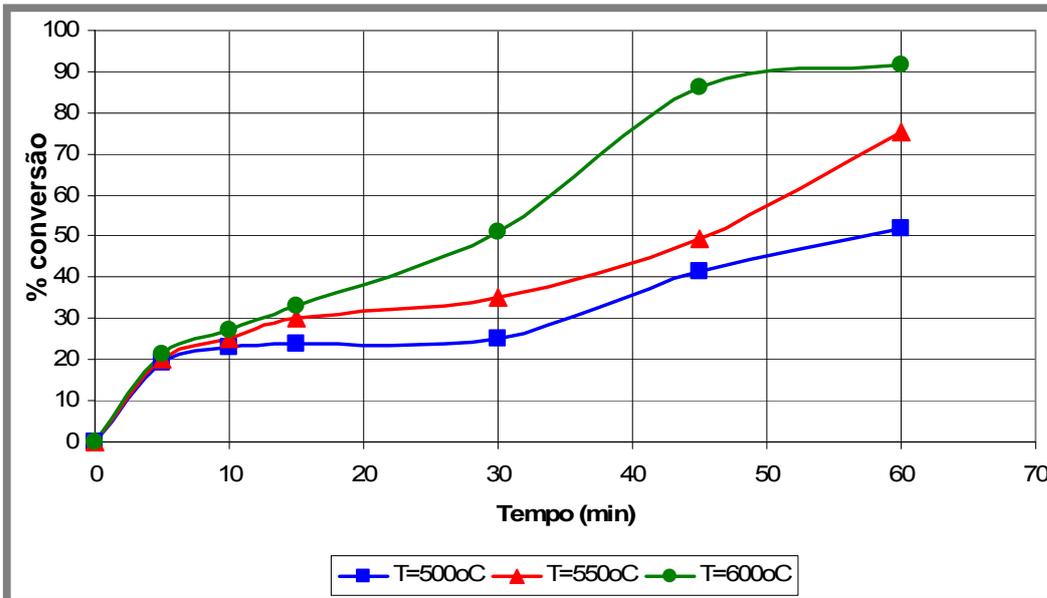
Redução da *mistura C* por H_2 para obter a liga Fe_3Ni

Para a etapa de redução da *mistura C* também foram utilizadas amostras dissociadas a 350°C e 3 hr de tempo reacional. Os resultados são apresentados na Tabela 6.21 onde pode-se observar uma alta conversão (91,78%) para uma temperatura de 600°C e 1hr de tempo reacional.

Tabela 6.21- Resultados obtidos do processo da redução da *mistura C* por H₂ para obter Fe₃Ni

Conversão (%)			
tempo (min)	T=500°C	T=550°C	T=600°C
0	0	0	0
5	19.35	19.98	21.23
10	22.9	25.18	27.17
15	23.82	30.11	33.14
30	25.17	35.23	50.92
45	41.48	49.55	86.14
60	52.04	75.44	91.78

Na FIG. 6.47, pode-se observar a tendência das curvas de redução da *mistura C*. Estas curvas foram ajustadas utilizando os mesmos modelos matemáticos anteriores.

FIG. 6.47 – Progresso da redução da *mistura C* por H₂ em função da temperatura para P_{H2}=1 atm

Para a *mistura C*, os modelos que ajustaram melhor os dados cinéticos foram o Modelo Autocatalítico (FIG. 6.48) e o Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II (6.49).

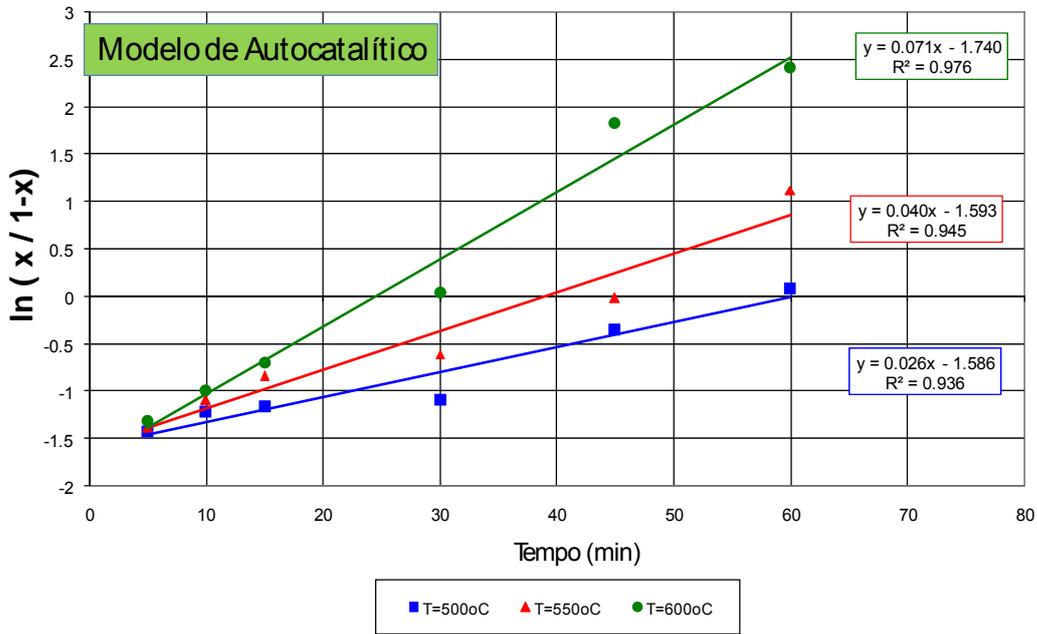


FIG. 6.48 – Efeito da temperatura sobre $\ln(x/1-x)$ vs. t, segundo Modelo Autocatalítico, para a redução da mistura C.

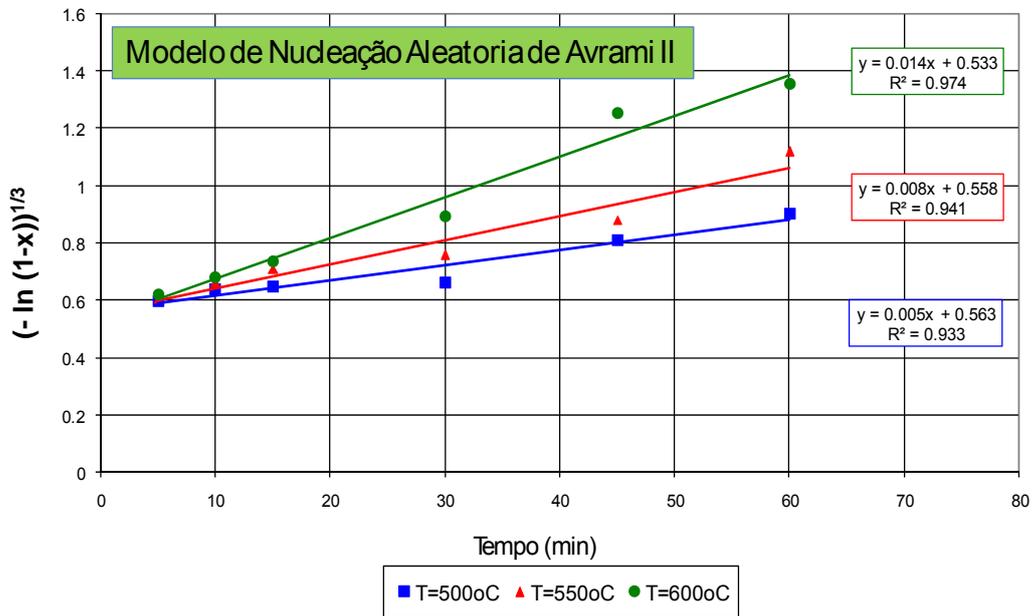


FIG. 6.49- Efeito da temperatura sobre $(-\ln(1-x))^{1/3}$ vs. t, segundo Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II, para a redução da mistura B.

Empregando a Equação de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação para a redução da *mistura C* por hidrogênio, considerando os ajustes do

Modelo Autocatalítico (FIG. 6.50) e do Modelo de Nucleação Aleatoria de Avrami II (FIG. 6.51).

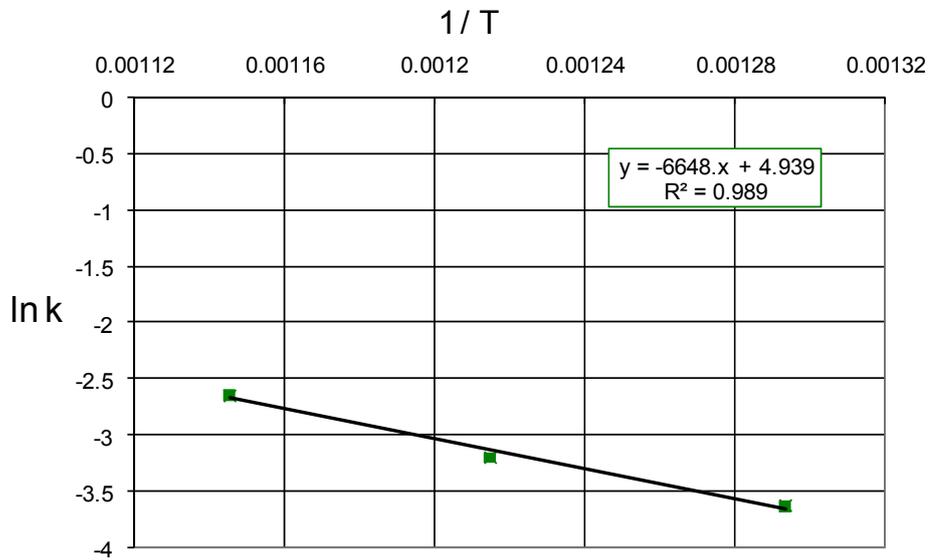


FIG. 6.50 – Gráfico ln k vs 1/T, segundo o Modelo Autocatalítico, para PH₂=1atm.

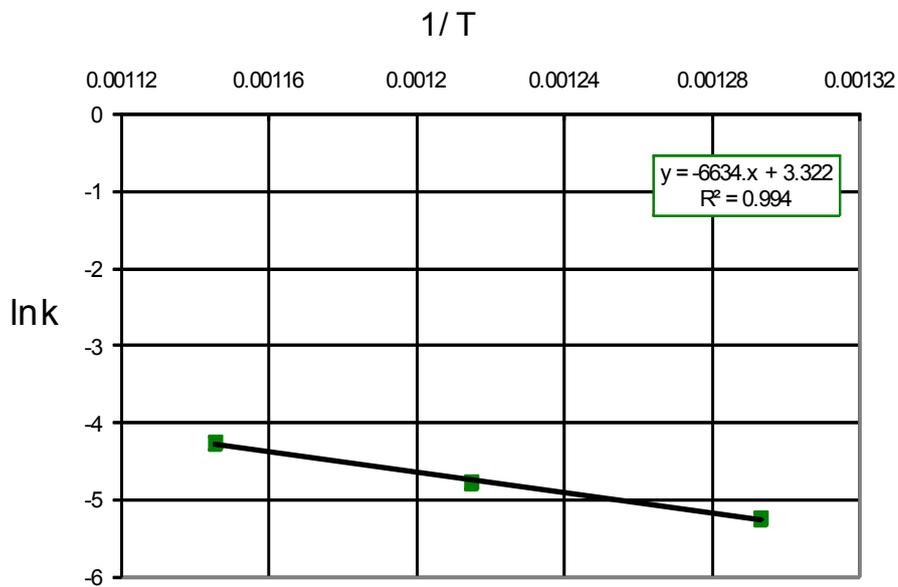


FIG. 6.51 – Gráfico ln k vs 1/T, segundo o Modelo de Nucleação Aleatoria de Avrami II, para PH₂=1atm.

Na Tabela 6.22 são apresentados os resultados obtidos dos valores de Energia de Ativação segundo os modelos aplicados. Na literatura não foi possível encontrar valores comparativos de E_a , para esta mistura.

Tabela 6.22 - Valores de energia de ativação encontrados para a redução da **mistura C** para $P_{H_2}=1\text{atm}$

MODELOS CINÉTICOS CLÁSSICOS	E_a (kJ/mol)	R^2	Faixa de Temp. (°C)
Modelo Autocatalítico	55,28	0,989	500-600
Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami II	55,16	0,994	500-600

As altas conversões obtidas na redução das misturas pode-se atribuir ao níquel metálico que é formado a baixas temperaturas (<400°C), melhorando o processo de redução das misturas de óxidos. De acordo aos valores obtidos, a maior conversão é obtida na redução da **mistura A** que é aquela que têm maior conteúdo de NiO na mistura.

Dos estudos cinéticos da redução dos óxidos por hidrogênio, pode-se concluir que para as faixas de temperatura estudadas, mantendo fixo o fluxo de H_2 em $0,1\text{Lh}^{-1}$ e a uma pressão de 1atm, o modelo matemático autocatalítico mostrou o melhor ajuste dos dados cinéticos para a redução do Fe_2O_3 e das misturas de óxidos do tipo A e B. Os valores de energia de ativação foram os seguintes:

- Para a redução de Fe_2O_3 , $E_a = 78,7$ kJ/mol
- Para a redução da *Mistura C*, $E_a = 55,28$ kJ/mol
- Para a redução da *Mistura B*, $E_a = 45,84$ kJ/mol

Para a redução do NiO e da *Mistura C*, o modelo matemático que apresentou o melhor ajuste dos dados cinéticos experimentais foi o modelo de difusão de Ginstling-Brounshtein. Os valores de energia de ativação encontrados foram:

- Para a redução do NiO, $E_a = 26,63$ kJ/mol.
- Para a redução da *Mistura A*, $E_a = 43,19$ kJ/mol.

Por tanto se pode dizer que para os processos de redução do Fe_2O_3 e das misturas o controle é químico e para a redução do NiO o controle do processo é misto.

6.3.4

Caracterização dos produtos obtidos após a redução.

Com o objetivo de identificar as espécies presentes após a redução dos óxidos, as amostras foram caracterizadas por DRX.

Na FIG.6.52 observa-se os difratogramas obtidos para duas amostras obtidas da redução de NiO por hidrogênio. O difratogramas de raios-X das amostras de NiO reduzida pelo hidrogênio a 400°C durante 45min, e resfriada sob fluxo de argônio estão presente na FIG.6.52(a). O difratograma (a) esta formado majoritariamente por picos de níquel metálico (96,1%Ni), sendo que picos de óxido de níquel puderam também ser detectados em algumas amostras, provavelmente pela rápida oxidação do níquel devido ao fato do seu pequeno tamanho de partícula. No difratograma (b) que corresponde à amostra reduzida a 270°C por 60 min, pode-se observar que para essas condições de redução só é alcançado um 39% de Ni metálico.

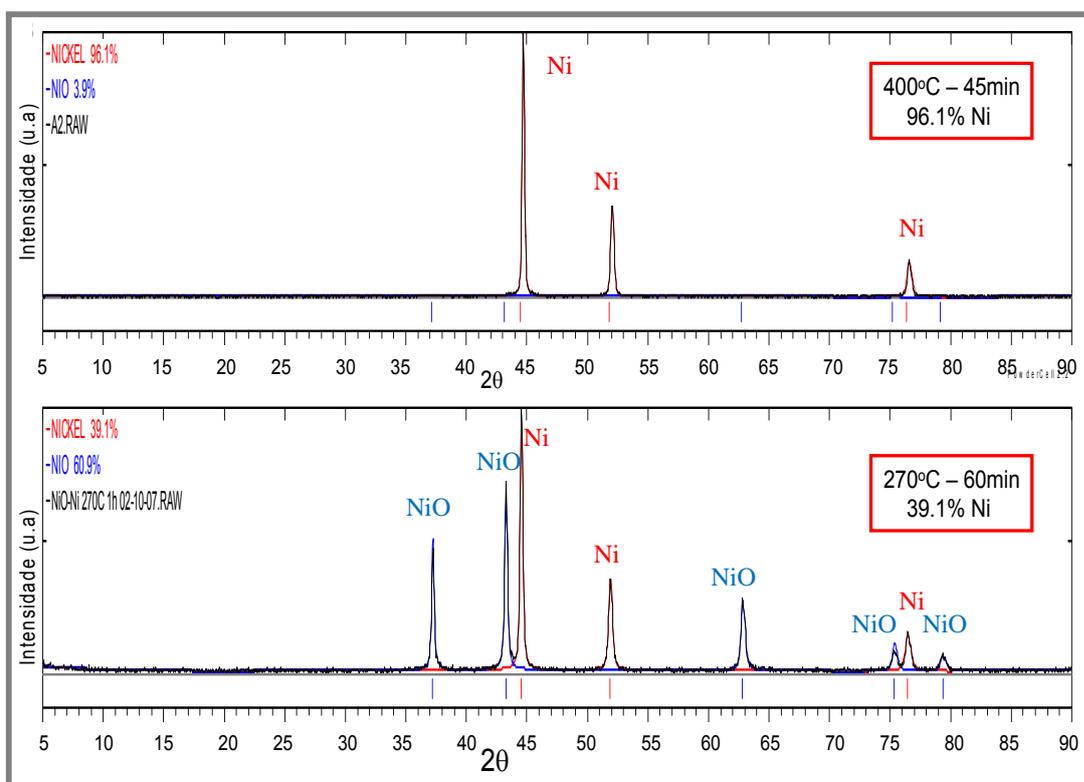


FIG. 6.52 – Difratogramas DRX dos produtos obtidos após da redução do NiO por H₂

Para confirmar o progresso da redução de Fe_2O_3 por H_2 , foram analisadas por DRX as amostras obtidas a quatro diferentes temperaturas de redução mantendo o mesmo tempo reacional de 60 min.

Na FIG. 6.53 pode-se observar a intensidade dos picos de $\alpha\text{-Fe}$, que aumentam com o incremento da temperatura. Para a temperatura de 600°C e um tempo reacional de 60 min não é conseguido reduzir o Fe_2O_3 a $\alpha\text{-Fe}$, a fase magnetita ainda esta presente nestas condições acompanhando o $\alpha\text{-Fe}$.

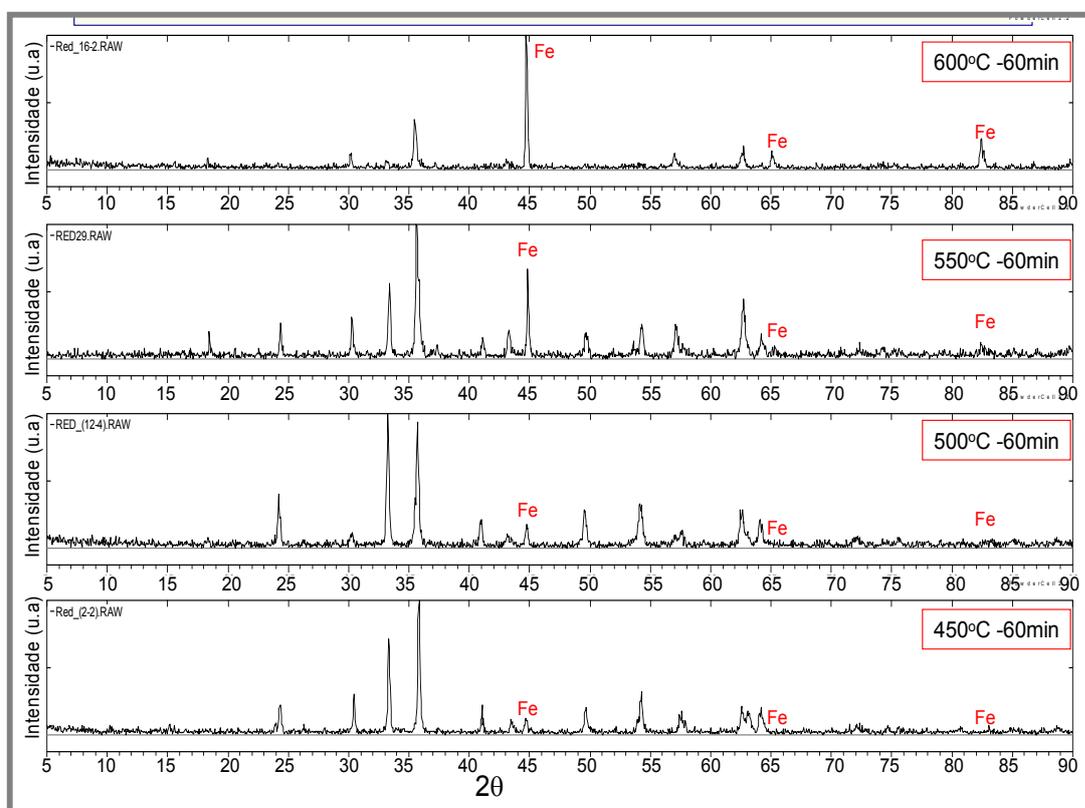


FIG. 6.53 – Progresso da redução do Fe_2O_3 pelo H_2

A amostra de NiO foi a única que conseguiu uma redução de 100%. Para as amostras de Fe_2O_3 e para o caso das **misturas A, B e C**, não foram obtidas reduções de 100%.

6.3.5

Influência do aumento da temperatura na redução dos óxidos.

Uma tentativa de aumentar a conversão das amostras de Fe_2O_3 e das misturas de óxidos foi aumentar a temperatura, mas este fato incrementaria o fenômeno de sinterização das amostras, que para reduções feitas a temperaturas acima de 500°C já apresentavam uma forte sinterização. Com tudo, decidiu-se fazer testes aumentando a temperatura a 700°C e também aumentando o tempo reacional a 90 min.

O resultado obtido para a redução da **mistura A** a 700°C e 90 min, pode-se observar no difratograma (c) da FIG.6.54. O difratograma (a), corresponde ao difratograma padrão da liga FeNi_3 e o difratograma (b) corresponde ao difratograma da redução a 600°C e 60min de tempo reacional. Fica evidente que é alcançada a formação da liga FeNi_3 (97,7%) fazendo a redução a 700°C e 90 min de tempo reacional.

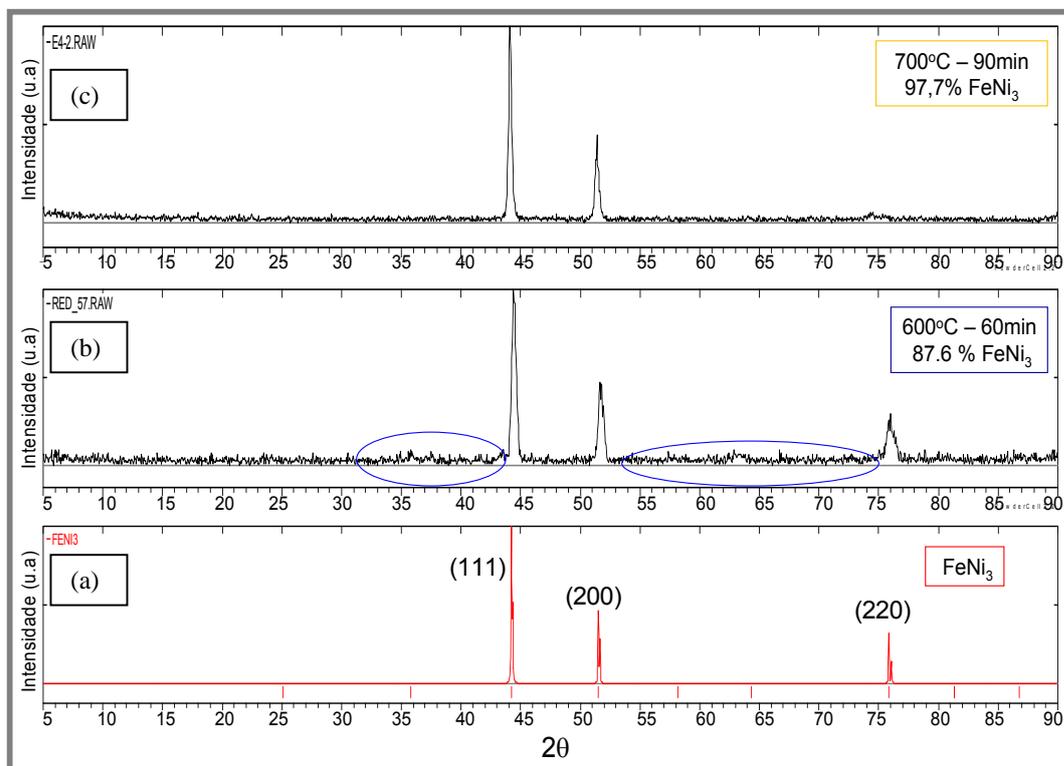


FIG. 6.54 – Difratogramas comparativos: (a) difratograma padrão da liga FeNi_3 ; (b) difratograma da redução a 600°C e 60 min; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min.

O resultado obtido para a redução da **mistura B** a 700°C e 90 min, pode-se observar no difratograma (c) da FIG.6.55. O difratograma (a), corresponde ao difratograma padrão da liga FeNi e o difratograma (b) corresponde ao difratograma da redução a 600°C e 60min de tempo reacional. Fica evidente que é alcançada a formação da liga FeNi (97,1%) fazendo a redução a 700°C e 90 min de tempo reacional.

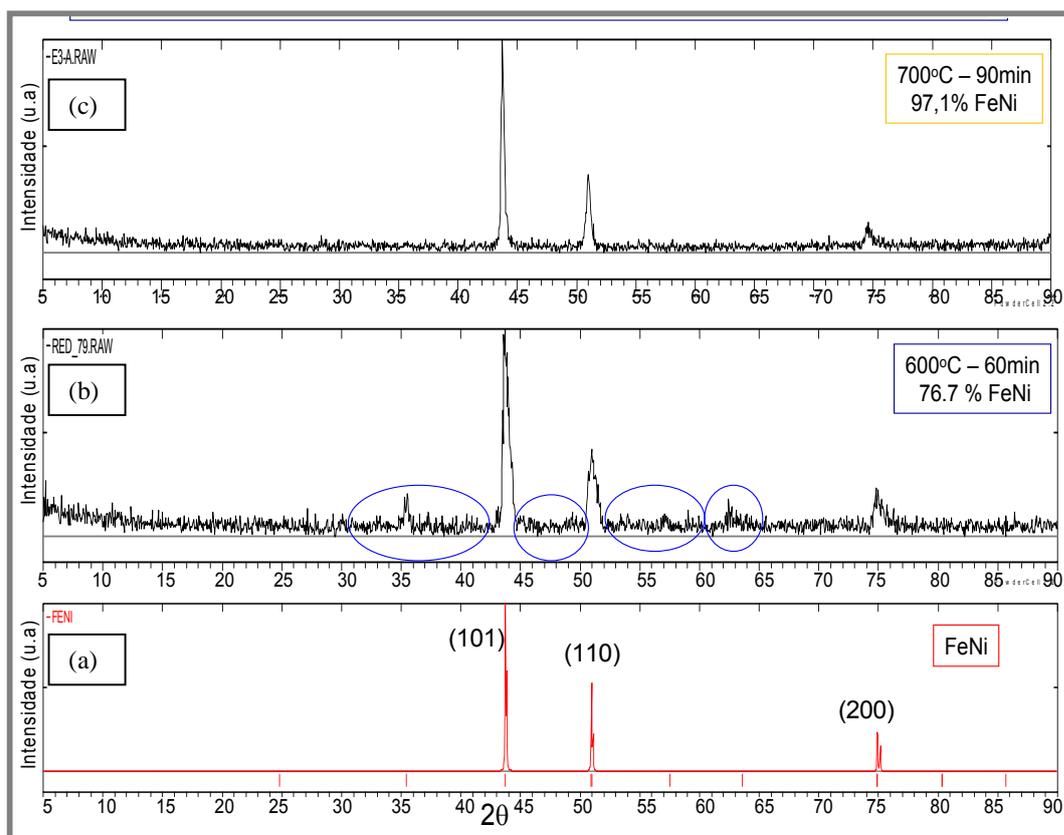


FIG. 6.55 – Difratogramas comparativos: (a) difratograma padrão da liga FeNi; (b) difratograma da redução a 600°C e 60 min; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min.

O resultado obtido para a redução da **mistura C** a 700°C e 90 min, pode-se observar no difratograma (c) da FIG.6.56. O difratograma (a), corresponde ao difratograma padrão da liga Fe₃Ni e o difratograma (b) corresponde ao difratograma da redução a 600°C e 60min de tempo reacional. Pode-se observar que na liga Fe₃Ni coexistem duas estruturas, Fe₃Ni (ccc) e Fe₃Ni (cfc). Os picos de Fe₃Ni foram

identificados, concordando com as referências JCPDS 23-0297 (fcc) e JCPDS 37-0474 (bcc)[117].

Os picos para valores de 2θ de $43,82^\circ$, $51,09^\circ$ e $74,96^\circ$ correspondem aos planos (111), (200) e (220) da estrutura Fe_3Ni (fcc) respectivamente. Os picos para valores de 2θ de $44,56^\circ$ e $64,91^\circ$ correspondem aos planos (110) e (200) da estrutura Fe_3Ni (ccc) respectivamente. Observa-se no difratograma (c) que a estrutura Fe_3Ni (ccc) aumenta consideravelmente para a redução a 700°C e 90min de tempo reacional.

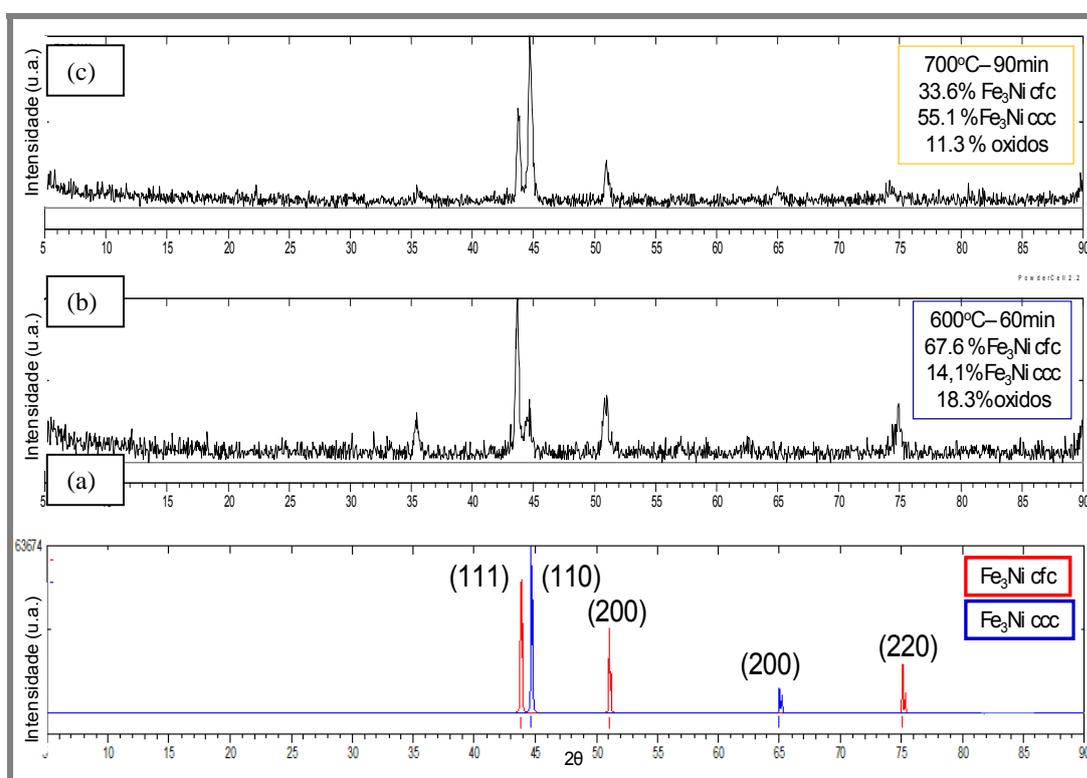


FIG. 6.56 – Difratogramas comparativos: (a) difratograma padrão da liga Fe_3Ni ; (b) difratograma da redução a 600°C e 60 min; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min.

O resultado obtido para a redução do Fe_2O_3 a 700°C e 90 min, pode-se observar no difratograma (c) da FIG.6.57. O difratograma (a), corresponde ao difratograma padrão do $\text{Fe}-\alpha$, e o difratograma (b) corresponde ao difratograma da redução a 600°C e 60min de tempo reacional. Fazendo a redução a 700°C e 90 min de tempo reacional consegue-se melhorar a conversão a 75% de $\text{Fe}-\alpha$.

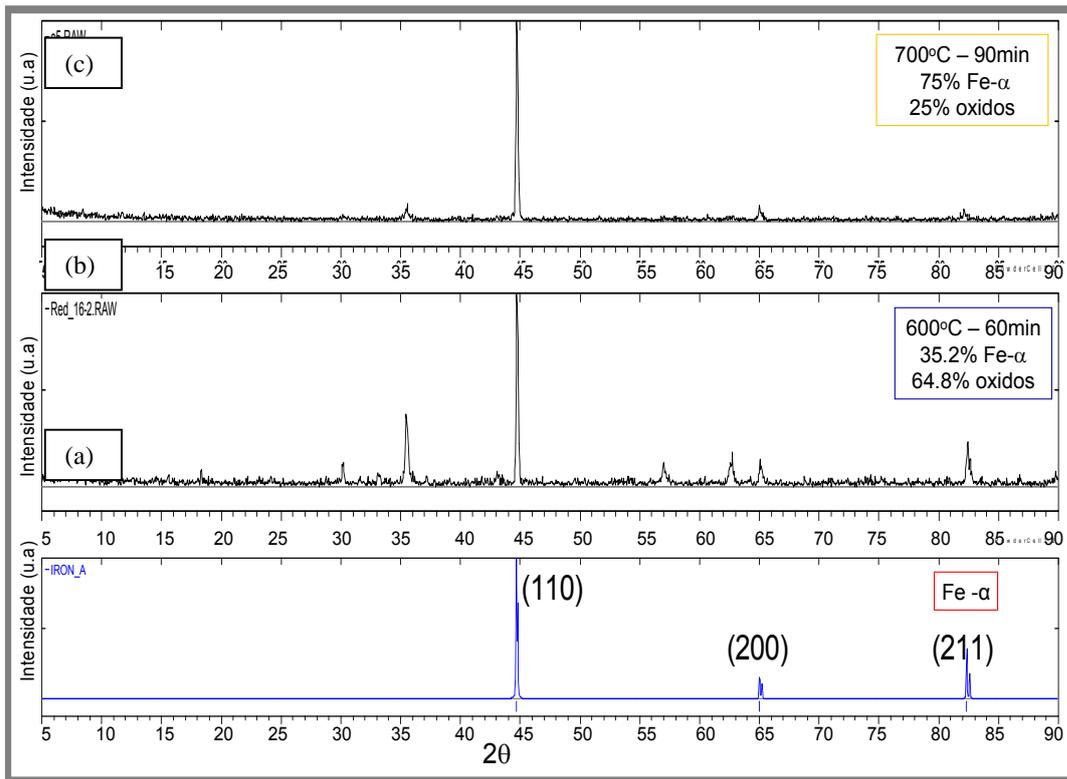


FIG. 6.57– Difratomogramas comparativos: (a) difratograma padrão do Fe- α (b) difratograma da redução a 600°C e 60 min; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min.

6.3.6

Influência do tipo de gás de resfriamento na redução dos óxidos.

Levando em consideração o fato de uma possível oxidação causada durante o resfriamento das amostras, decidiu-se efetuar testes de redução a 700°C e 90 min de tempo reacional utilizando hidrogênio como gás de resfriamento, em lugar do argônio.

Esta modificação originou o leve aumento do tamanho de cristalito das ligas ferrosquel (FIG. 6.58, FIG.6.59 e FIG. 6.60), mais a mudança do gás de resfriamento teve uma forte influencia na obtenção do Fe- α com maior conversão (quase 100%), como pode ser observada na FIG. 6.61.

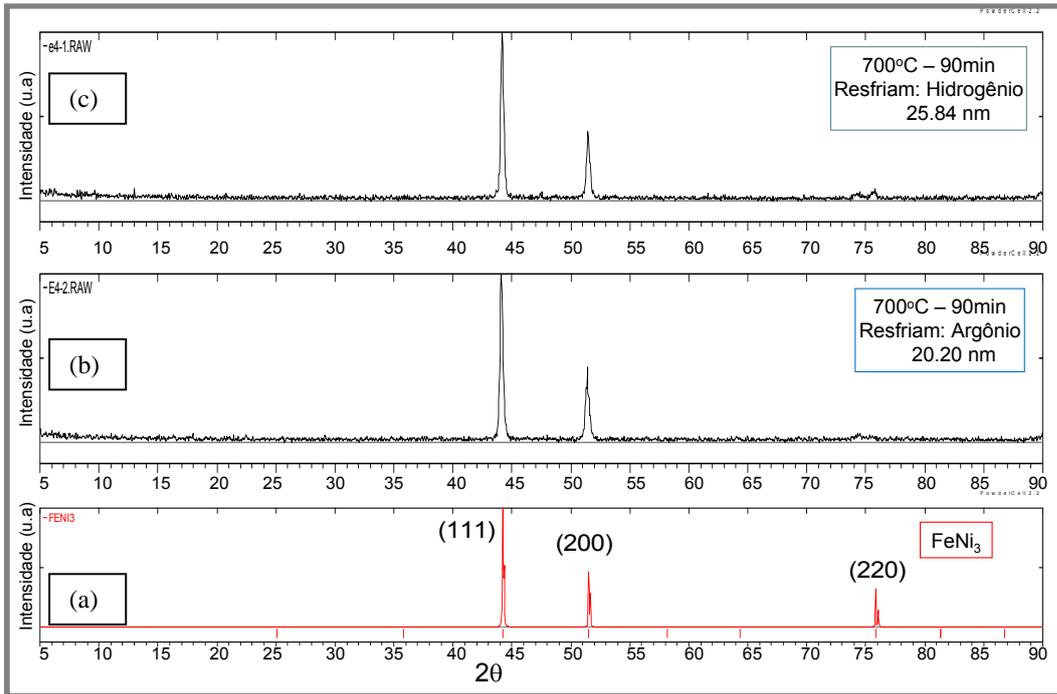


FIG. 6.58 – Difratomogramas comparativos: (a) difratograma padrão da liga FeNi₃; (b) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em argônio; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em hidrogênio.

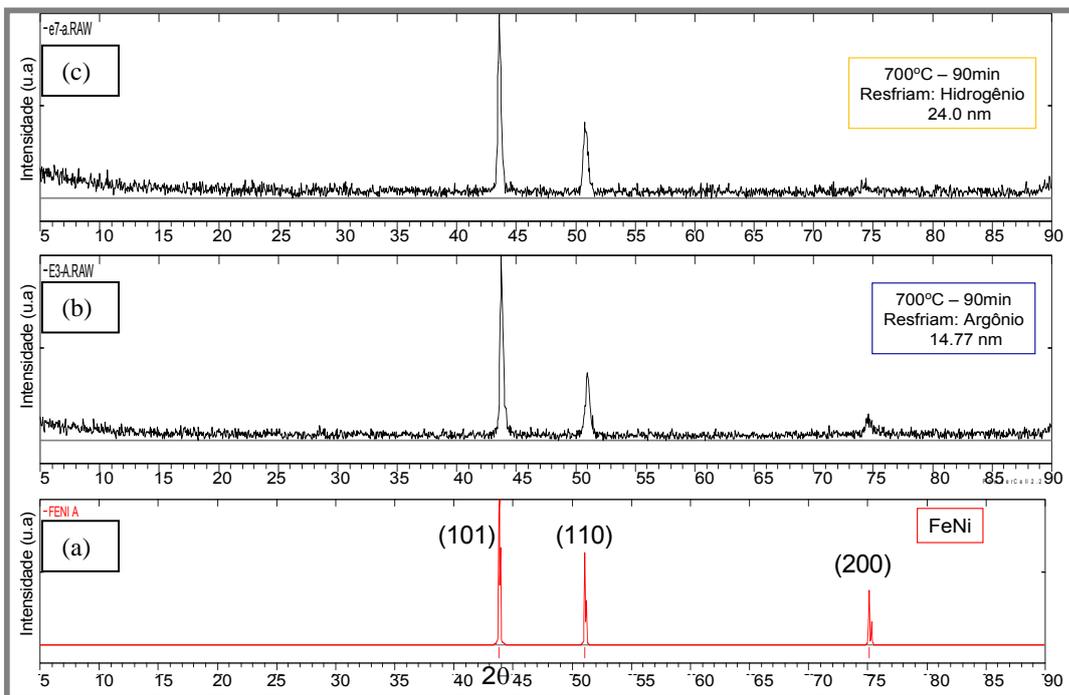


FIG. 6.59 – Difratomogramas comparativos: (a) difratograma padrão da liga FeNi; (b) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em argônio; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em hidrogênio.

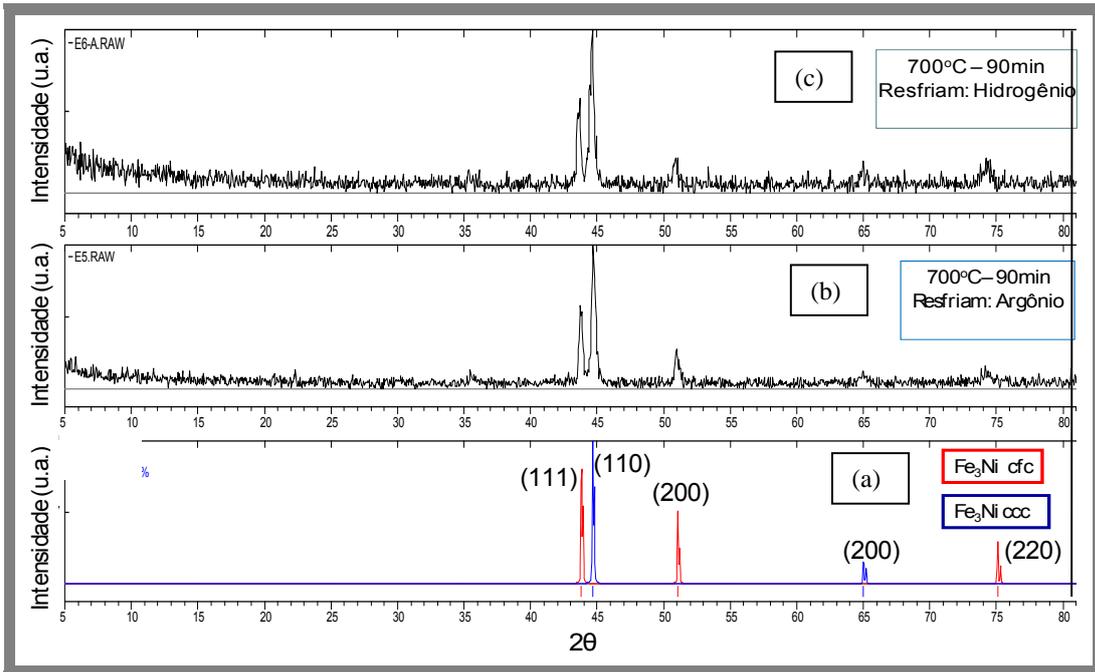


FIG. 6.60 – Difratomogramas comparativos: (a) difratograma padrão da liga Fe₃Ni; (b) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em argônio; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em hidrogênio.

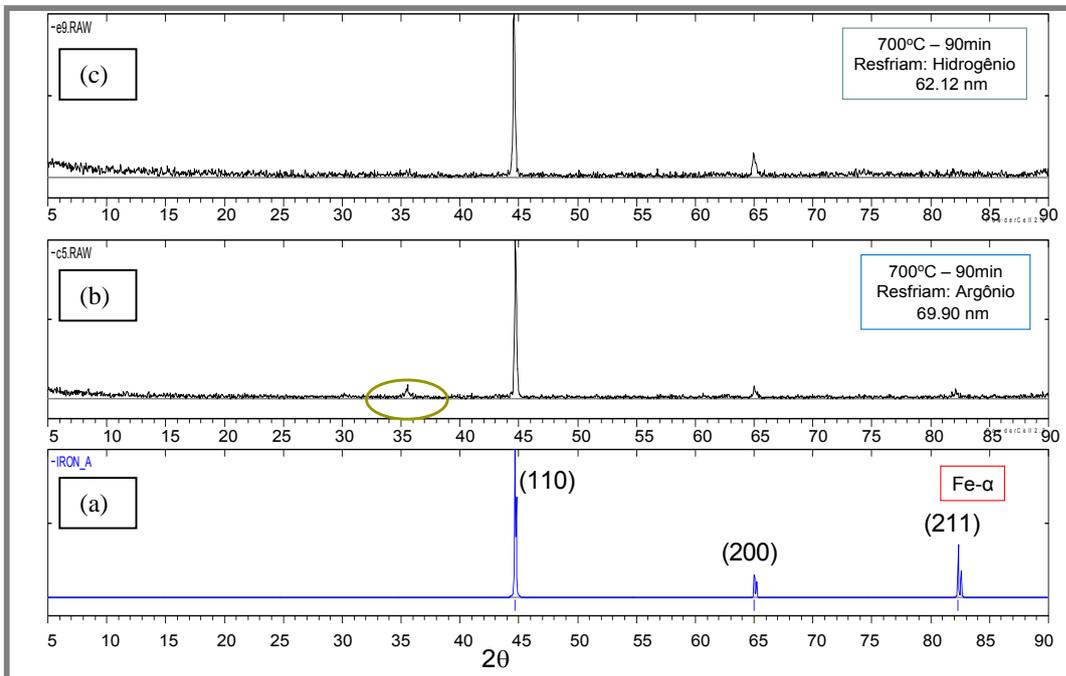


FIG. 6.61– Difratomogramas comparativos: (a) difratograma padrão do Fe-α; (b) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em argônio; (c) difratograma da redução a 700°C e 90 min sob resfriamento em hidrogênio.

De uma maneira geral, pode-se dizer que a formação de ferro e as ligas ferroníquel por este método, foram fortemente dependentes do controle de alguns parâmetros, tais como: temperatura, tempo reacional, e tipo de gás de resfriamento. O controle adequado destes parâmetros permitiu alcançar uma redução de quase 100% em todas as reduções, superando as inconveniências da presença de aglomeração e sinterização durante todo o processo.

6.3.7

Caracterização por Microscopia Eletrônica das ligas.

As ligas ferroníquel finais obtidas após da redução a 700°C, 90 min de tempo reacional e resfriadas com hidrogênio, foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Em virtude do tamanho de grão relativamente grande nas ligas ferroníquel, devido à sinterização durante a etapa da redução, e conseqüente dificuldade de observação no MET, foi decidido fazer uma caracterização por MEV e empregando a técnica FIB.

a) Liga Fe₃Ni

A FIG. 6.62 apresenta imagens por feixe de íons focalizado (FIB) da liga Fe₃Ni. Esta técnica produz imagens de maneira similar ao MEV, porém com um acentuado contraste de grão devido ao uso de feixe de íons de gálio ao invés de um feixe de elétrons, melhorando as características da superfície do material. Pode-se observar que foi realizado um desvaste com o intuito de determinar os tamanhos de partículas na região interna. Na área desbastada pode-se observar pequenos cristais (FIG. 6.63)

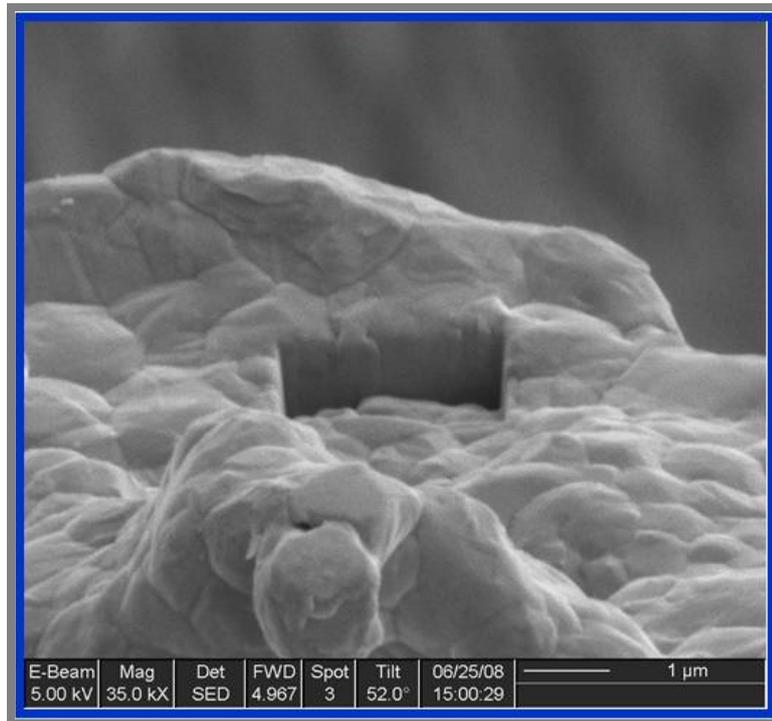


FIG. 6.62 – Imagem FIB da liga Fe₃Ni mostrando a morfologia da superfície da amostra, vista lateral (E-beam 5 kV)

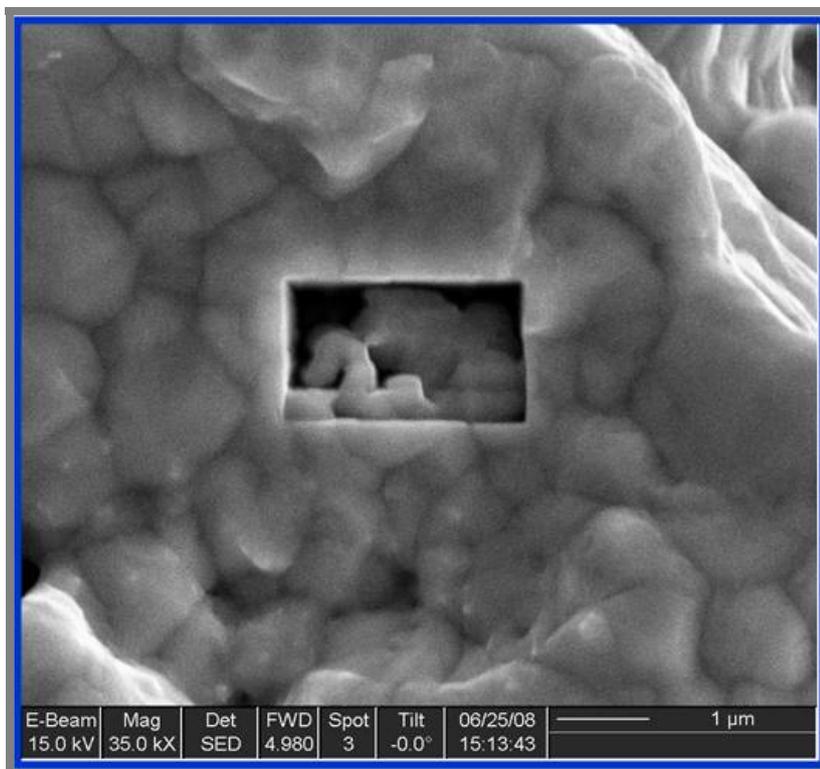


FIG. 6.63 – Imagem FIB da liga Fe₃Ni mostrando a morfologia da superfície da amostra, vista frontal (E-beam 15kV)

Uma outra região analisado da liga Fe_3Ni é observada na FIG. 6.64. As imagens FIB permitem observar a sinterização das partículas, e a porosidade da amostra. Esta porosidade permitiu atingir as altas conversões.

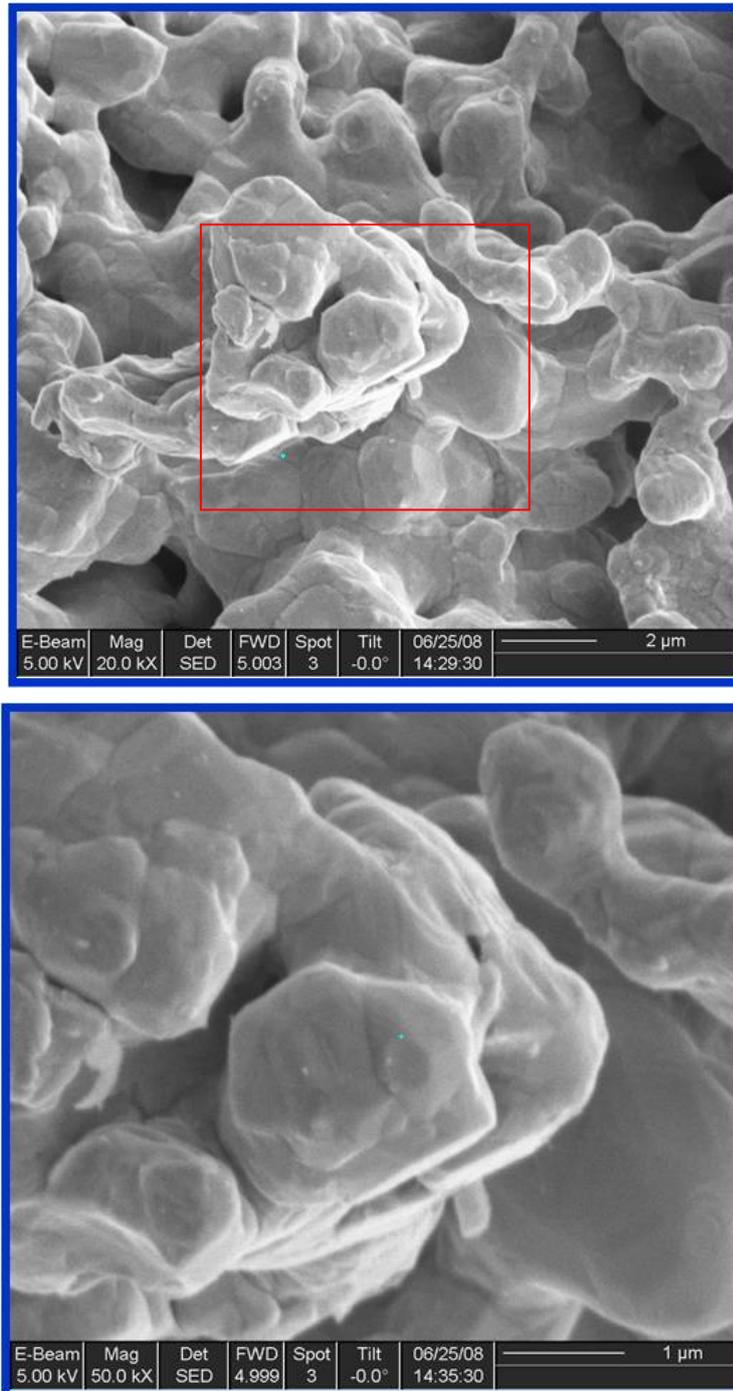


FIG. 6.64 – Imagens FIB mostrando partículas parcialmente sinterizadas e porosidade na amostra.

b) Liga FeNi₃

A liga FeNi₃ também foi caracterizada por MEV. Na FIG. 6.65, pode-se observar a imagem amplificada (com o software digital micrograph) de uma região onde aparecem morfologias de estruturas escalonadas.

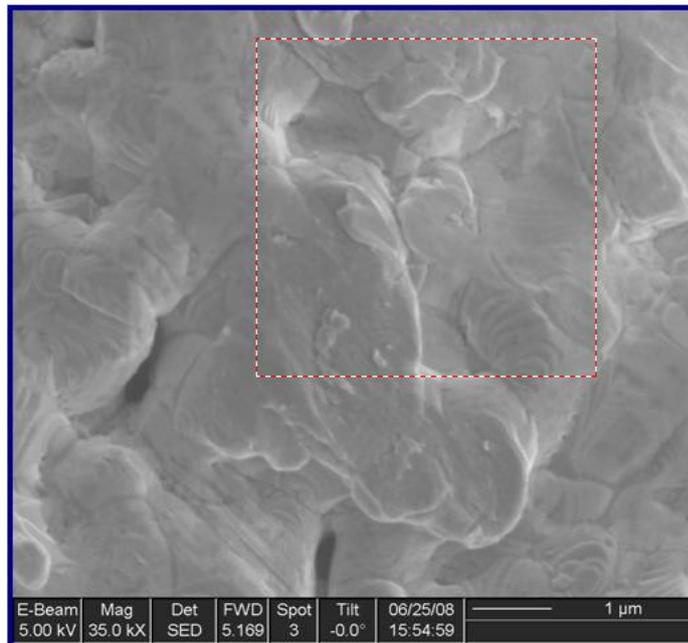


FIG. 6.65 – Imagens FIB da morfologia da liga FeNi₃.

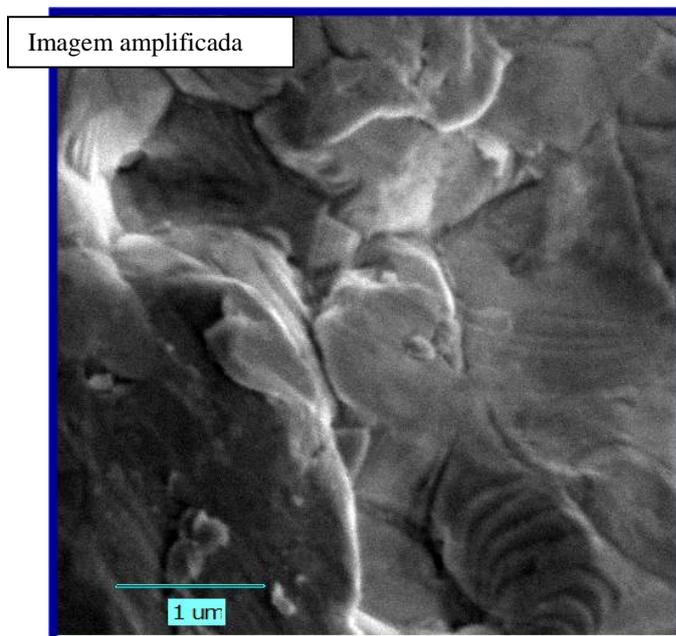


FIG. 6.66 – Amplificação de uma região da imagem FIB da morfologia da liga FeNi₃.

Na FIG. 6.67, apresenta-se outra imagem FIB da liga FeNi₃. A morfologia da liga apresenta camadas superpostas.

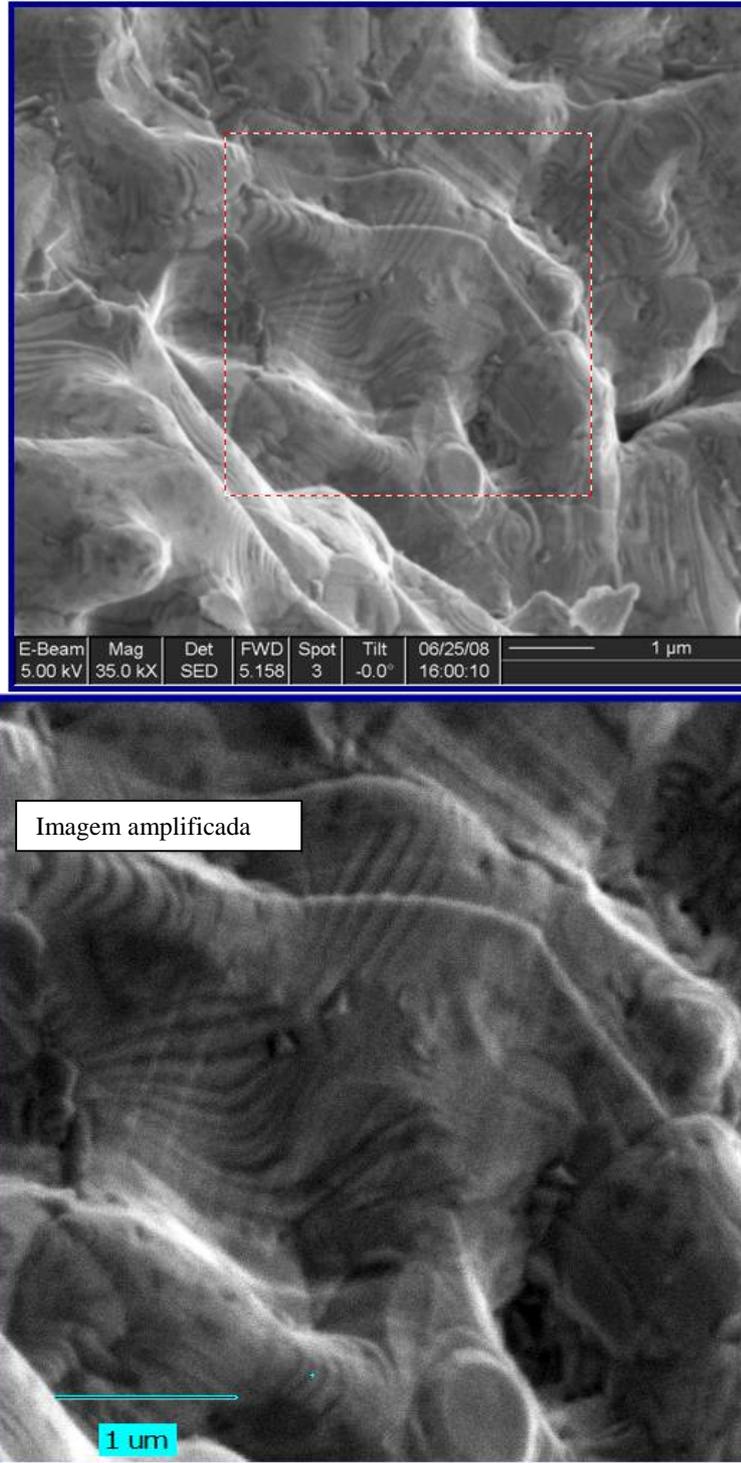


FIG. 6.67 – Imagem FIB da liga FeNi₃ mostrando camadas superpostas.

6.4

Estudo das Propriedades Magnéticas

As medições das propriedades magnéticas dos produtos finais da etapa de redução (Ni, Fe e as ligas Fe₃Ni, FeNi e FeNi₃), foram feitas no Laboratório de Magnetismo do Departamento de Física da PUC e no Instituto de Física da UFRJ.

O campo magnético máximo aplicado para as amostras de Níquel e Ferro metálicos foi de 500 mT (5000 Oe). Este campo magnético não foi suficiente, para determinar com precisão a magnetização de saturação das amostras de Ferro metal, mas, contudo, observando a tendência das curvas podem-se inferir tais valores.

Para as medições das propriedades magnéticas das ligas ferroníquel foi utilizado o magnetômetro de amostra vibrante do Instituto de Física da UFRJ. O campo magnético máximo aplicado foi de 1T(10000Oe).

6.4.1

Propriedades magnéticas do Ni nanoestruturado obtido da etapa de redução.

A curva de magnetização da amostra de Ni nanoestruturado, feita a 300K, é mostrada na FIG. 6.69. A curva do Ni convencional da FIG.6.68 para ser usado como padrão de comparação. Alguns parâmetros magnéticos do Ni convencional a 300 K são apresentados na Tabela 6.23.

Tabela 6.25 – Parâmetros magnéticos do Ni convencional (solido *bulk*) a 300K [118]

Material	Temp. Curie (°C)	Magnetização de saturação M _s (emu/g)	Magnetização remanente M _r (emu/g)	Coercividade H _c (Oe)	Diâmetro (µm)
Ni	358	55,0	2,7	100	2-3

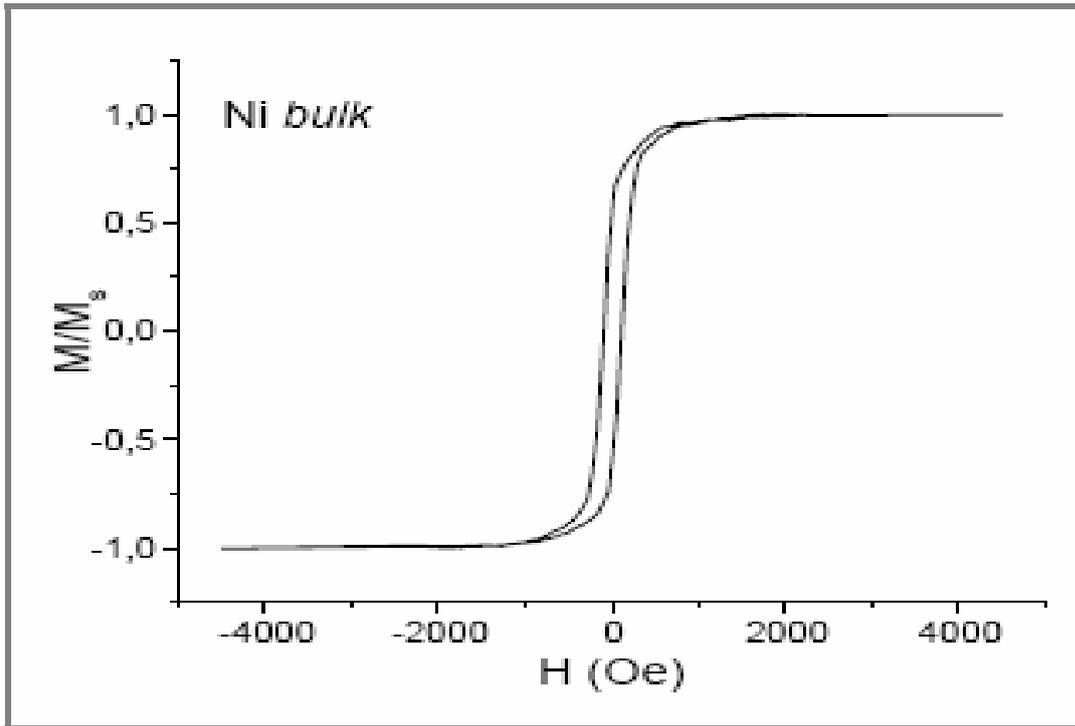


FIG. 6.68.- Curvas de histerese obtida à temperatura ambiente do Ni convencional [23]

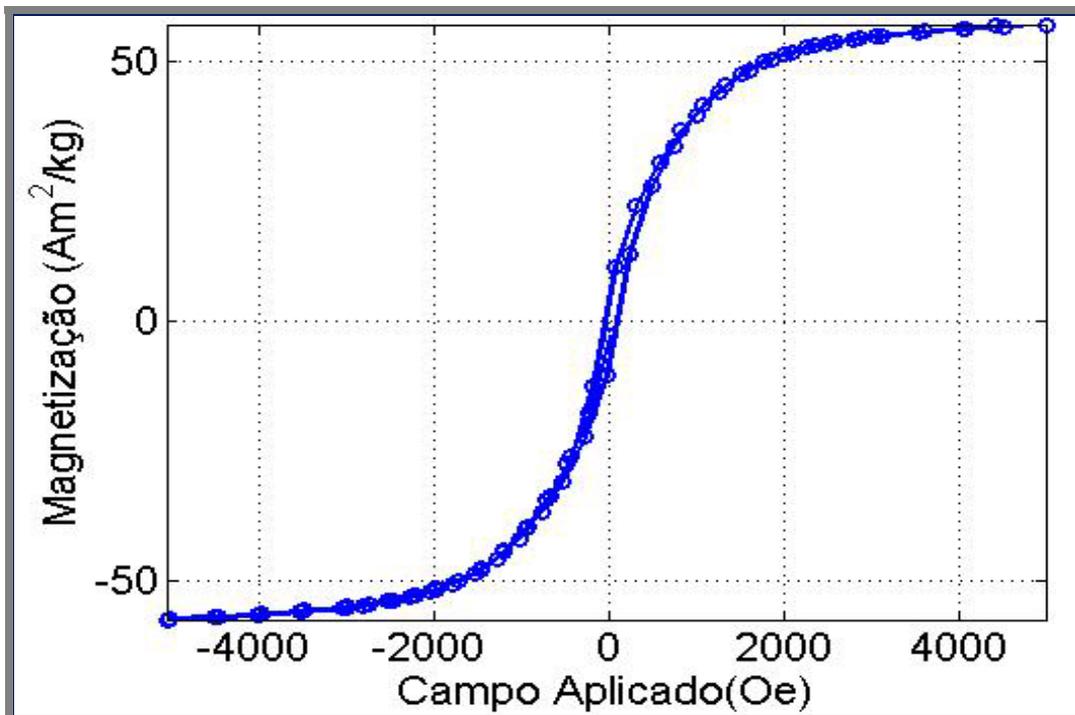


FIG. 6.69.- Curvas de histerese obtida à temperatura ambiente Ni nanoestruturado

Analisando a curva de magnetização da FIG.6.70 que corresponde à amostra de níquel nanoestruturada, pode-se observar que as partículas do Ni nanoestruturado apresentam uma magnetização de saturação de 55 emu/g ($55\text{Am}^2/\text{kg}$) para um campo magnético de 5000Oe. Os valores de M_r e M_s são muito pequenos. Este comportamento é característico de materiais superparamagnéticos, podendo ser atribuído ao fato de cada nanopartícula se comportar como um único domínio magnético. Comportamento completamente diferente ocorre com o níquel convencional, onde podemos perceber que este apresenta o mesmo valor de magnetização de saturação mais para um campo de aproximadamente 1600 Oe.

6.4.2

Propriedades magnéticas do Fe nanoestruturado obtido da etapa de redução.

A partir da revisão na literatura foi possível obter alguns parâmetros magnéticos para o Fe convencional, que são apresentados na Tabela 6.24.

Tabela 6.24 – Parâmetros magnéticos do Fe convencional (solido *bulk*), a 300K [44].

Material	Temp. Curie ($^{\circ}\text{C}$)	Magnetização de saturação M_s (Am^2/kg)
Fe	771	218

As propriedades magnéticas da amostras de Fe nanoestruturada obtidas a partir da curva de histerese (FIG.6.59) mostram que o valor de M_s é algo menor (aproximadamente $200\text{Am}^2/\text{kg}$) que o valor esperado para o α -Fe convencional à temperatura ambiente ($218\text{Am}^2/\text{kg}$), devido provavelmente à presença da camada de óxido na superfície das partículas. A curva de magnetização apresentada na FIG.6.59, exibe comportamento magnético típico de material superparamagnético, isto é, não existem valores significativos de coercividade e de magnetização remanescente. E tal como foi indicado, o campo aplicado não foi suficiente para mostrar claramente o valor da magnetização de saturação da amostra.

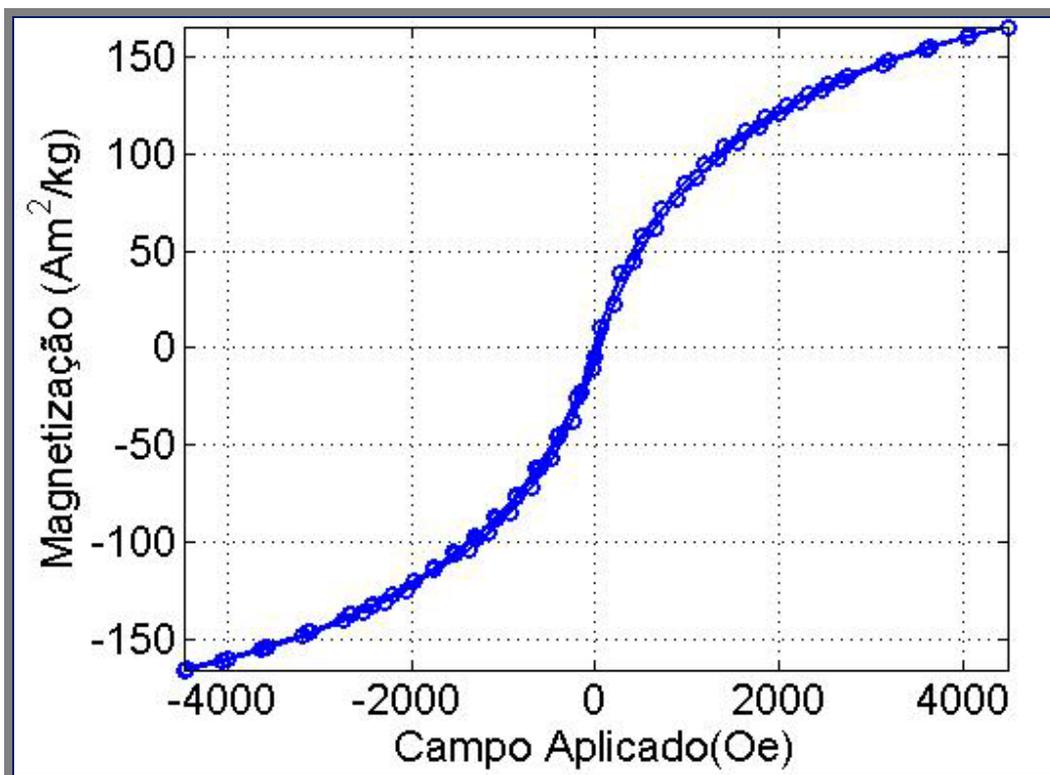


FIG. 6.70 – Curva de histerese obtida à temperatura ambiente para a amostra Fe nanoestruturado.

6.4.3

Propriedades magnéticas das ligas ferroníquel nanoestruturada obtidas da etapa de redução.

A partir da revisão na literatura foi possível obter alguns parâmetros magnéticos para duas ligas convencionais, que são apresentados na Tabela 6.25.

Tabela 6.25 – Parâmetros magnéticos das ligas ferroníquel convencionais, a 300K [46,118]

Material	Magnetização de saturação M_s (emu/g)
Ni25-Fe75	
Ni50-Fe50	160
Ni78-Fe22	105

As curvas de magnetização (histerese) em função do campo magnético foram realizadas com as amostras FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni à temperatura ambiente e são apresentadas na FIG. 6.71. O tamanho do cristalito e a distância entre os mesmos estão diretamente relacionados com a resposta magnética encontrada para as ligas ferroníquel.

Nos detalhes da FIG. 6.71 é possível observar que as ligas ferroníquel estão próximos do limite de um material no regime superparamagnético, que é tipicamente definido como material com partículas muito pequenas (na ordem de nanômetros) em que não existe interação magnética entre as partículas e a direção de magnetização total da amostra, e que apresenta inversão completa da magnetização, com um tempo de relaxação muito pequeno. Na FIG. 6.71 podem-se observar as curvas de histerese das três ligas ferroníquel nanoestruturadas. O comportamento superparamagnético confirma que as ligas produzidas são nanoestruturadas. Os valores da magnetização de saturação das ligas obtidas a partir das curvas de histerese foram: FeNi_3 (109,83 emu/gr); FeNi (140,96 emu/gr) e Fe_3Ni (148,06 emu/gr), que são valores relativamente coerentes aos valores da Tabela 6.27.

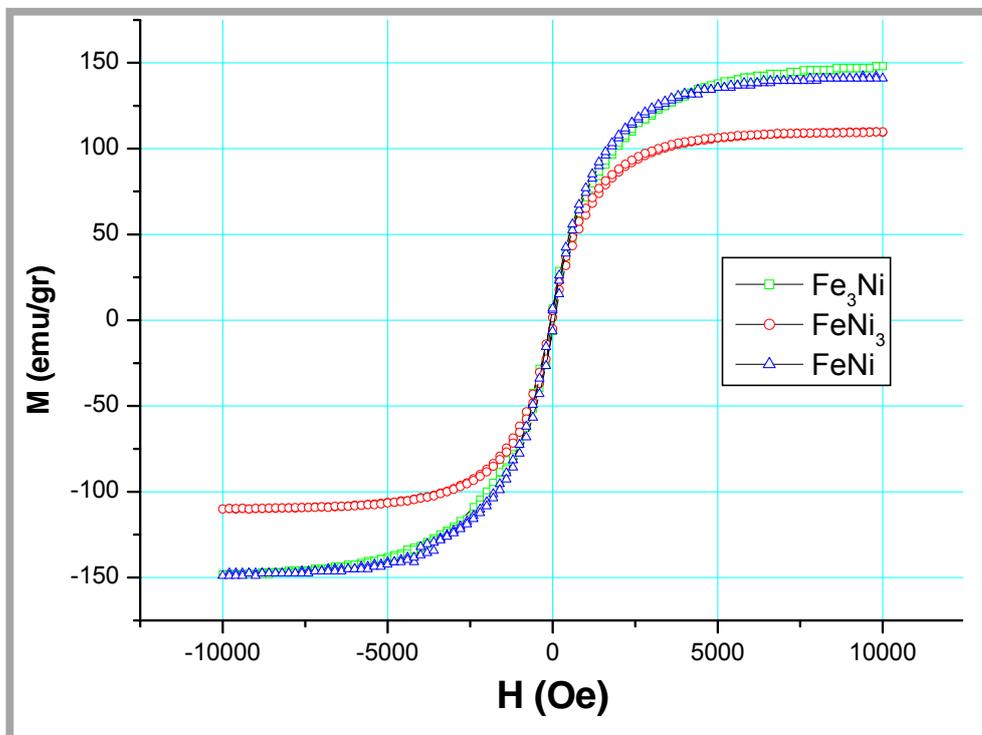


FIG. 6.71 – Curva de histerese obtida à temperatura ambiente para as ligas ferroníquel nanoestruturadas.

Em resumo, os resultados apresentados neste capítulo mostram que ligas ferroniquel nanoestruturadas podem ser sintetizadas por uma rota química, em um processo que não envolve a fusão dos metais, tratamentos térmicos controlados para difusão em estado sólido e nenhum tipo de ligação mecânica dos metais.