

1

Introdução

Este trabalho é parte de um conjunto de estudos que vem sendo realizado pelo nosso grupo de pesquisas de *redução com hidrogênio*, visando obter ligas e compósitos a partir da rota química. Trata-se da obtenção de materiais nanoestruturados a partir de precursores tais como: nitratos e óxidos.

Esta pesquisa está em consonância com as tendências mundiais de produção de ligas contendo reforços cerâmicos e novos compósitos. Com base nesse contexto, procura-se mostrar e investigar a redução com hidrogênio do sistema CuO-NiO/Al₂O₃ e a obtenção de ligas CuNi contendo nanopartículas de Al₂O₃, ou seja, um processo integrado de síntese, caracterização e nanotecnologia, áreas bastante estudadas no momento.

Neste capítulo serão apresentados alguns tópicos gerais sobre nanomateriais, compósitos CuNi/Al₂O₃ e uma breve revisão bibliográfica sobre a síntese e caracterização de ligas CuNi.

1.1. Nanociência, nanotecnologia, nanomateriais e novos materiais.

A Nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produz informações perceptíveis em uma escala nanométrica; "nano" é um prefixo que vem do grego antigo e significa "anão"; assim, "nanômetro" (nm) é uma unidade de medida que corresponde à bilionésima (10^{-9}) parte do metro ^[1]. Os materiais considerados nanoestruturados são aqueles formados por partículas de 1nm a 100nm, ou seja, essencialmente com dimensão de alguns poucos átomos ^[2]. As propriedades dos materiais nanoestruturados diferem das observadas em maior escala, o que os torna muito atrativos para os pesquisadores.

O engenheiro japonês Norio Taniguchi utilizou o termo nanotecnologia pela primeira vez em 1974, para indicar uma nova tecnologia que ultrapassava o controle de materiais e da engenharia em microescala ^[3]. "*Nanotecnologia consiste principalmente no tratamento de separação, consolidação e deformação dos materiais de um átomo ou uma molécula.*" (Norio Taniguchi, 1974). Embora o físico Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia, porém foi Eric Drexler quem popularizou o significado deste termo, definindo-o como metodologia de processamento, ou seja, organização molecular, que envolve a manipulação átomo a átomo ^[4]. De forma mais ampla, "nanotecnologia" é a ciência e a tecnologia utilizadas para controlar os materiais em nível atômico, molecular e macromolecular com o propósito de criar materiais, dispositivos e sistemas que possam apresentar novas propriedades e aplicações ^[5,6].

Deve-se lembrar que o desenvolvimento da tecnologia em escala nanométrica está intimamente ligado ao domínio de métodos de síntese de materiais nanoestruturados e ao refinamento das técnicas de nanocaracterização.

Baseados nas definições anteriores, os materiais com estrutura nanométrica podem ser classificados segundo as medidas que apresentam seus diferentes eixos ou dimensões, sendo: materiais em uma dimensão (1D), em duas dimensões (2D) e em três dimensões (3D): as nanopartículas ^[7], que são o foco deste estudo.

A diminuição do tamanho do grão de um produto sólido, até a escala nanométrica, provoca mudanças notáveis em suas propriedades físicas e químicas, conhecidas como "size effect". Nanopartículas apresentam características especiais em relação às propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas, morfológicas e estruturais como foi mencionado anteriormente. Estas propriedades dependem principalmente do tamanho, da composição, da distribuição, da forma e dos contornos de grãos. A obtenção de nanoestruturas com características desejadas tornou-se um assunto de grande interesse científico devido às suas potenciais aplicações tecnológicas e industriais.

1.2. Ligas metálicas Cobre -Níquel

Os metais utilizados pela indústria raramente apresentam todas as características desejadas para uma aplicação específica. Por isto, busca-se obter uma ligação com outro elemento que resulte em um material com as propriedades desejadas. No que diz respeito às ligas “cuproníquel”, são “ligações” entre os elementos cobre e níquel em diferentes teores resultando em ligas que apresentam maior resistência à corrosão, devido ao efeito do níquel, que influencia a estrutura da liga e aumenta sua passividade, em comparação ao cobre puro ^[8].

As ligas “cuproníquel” são de aplicações extremamente versáteis, caracterizadas principalmente pela alta resistência à corrosão sob tensão de fadiga; é virtualmente imune à contaminação biológica marinha, assim como também apresenta boa resistência à erosão e ao ataque biológico da água do mar e à corrosão por “*pitting*”(corrosão alveolar). Além das aplicações em plataformas “off-shore”, existem aplicações em navios de pesca e em turbinas por sua boa soldabilidade e propriedade para conformação ao frio ^[9]. Por outro lado, as ligas ou compósitos com matriz de Ni são utilizadas em aplicações que requerem maior resistência a elevadas temperaturas, e a característica principal destas ligas é uma melhoria nas propriedades mecânicas, sendo assim chamadas de superligas ^[10]. Estes materiais possuem uma dispersão de partículas de segunda fase, sendo que, no caso das ligas de Ni podem ser precipitados do tipo γ e no caso dos compósitos podem ser nanopartículas de um óxido, com o Al_2O_3 . Estas características possibilitam que as superligas/compósitos sejam utilizadas, por exemplo, como componentes estruturais em turbinas a gás e motores de aeronaves ^[11].

Por que as partículas de Al_2O_3 modificam as propriedades das ligas? Antes de responder à pergunta serão citadas as características da alumina; é de conhecimento que a alumina é um dos cerâmicos mais utilizados como material de reforço, pois dentro de suas propriedades encontra-se o módulo de elasticidade elevado, alta dureza, resistência ao ataque químico e alta resistência em altas e baixas temperaturas ^[12]. Existem varias razões para o uso do Al_2O_3 como material estrutural, umas das quais é que as partículas cerâmicas interagem com a matriz metálica, inibindo a movimentação de contornos de grãos e discordâncias ^[13]. Outra contribuição das nanopartículas de alumina é enrijecer o compósito, devido

ao efeito de reforços nos contornos de grãos e subgrãos com elevada densidade de discordâncias, que evitam a formação de núcleos de recristalização ^[14].

1.2.1. Síntese de Nanomateriais

Nanomateriais, nanoligas e compósitos são geralmente obtidos ou produzidos a partir da fusão de metais e de mistura mecânica dos metais, por exemplo, mediante a moagem mecânica, estes são métodos físicos tradicionalmente empregados para síntese de ligas metálicas ^[15]. Estes métodos apresentam limitações em relação à granulométrica relativamente grossa do produto a alta temperatura requerida para a fundição dos metais ^[16]. Por esse motivo criou-se a necessidade de desenvolver métodos alternativos, alguns dos métodos de síntese são descritos por Cangiano e colaboradores ^[17] e estão classificados em métodos físicos e químicos. As técnicas mais comumente conhecidas como são **top down** e **bottom up**, ou também vias de processamento nas fases vapor, líquida e sólida. Na Figura 1, pode se observar uma ilustração referente às técnicas mencionadas.

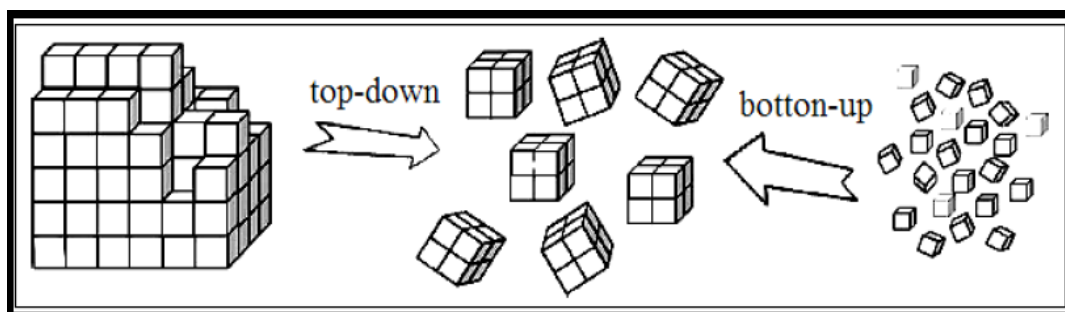


Figura 1 - Tecnologias *top down* e *bottom up*

Os métodos físicos ou **top down** o material é manipulado em forma macro até obter-se o tamanho desejado da partícula. É uma técnica bastante versátil, onde os átomos podem-se auto agrupar e auto-organizar formando estruturas nanométricas com tamanhos e características bem definidas. Alguns métodos de síntese que fazem parte deste grupo são ^[18]:

- **Moagem de alta energia:**

O processamento das partículas pode ser dividido em duas partes: A elaboração mecânica de ligas (*Mechanical alloying*), neste processo o material, seja pó, compostos ou ligas são moídos conjuntamente, aqui ocorre uma transferência de material e a posterior formação de uma liga homogênea. A moagem de pós-metálicos puros, intermetálicos ou pré-ligados de composição uniforme onde não é requerida a transferência do material para a homogeneização é conhecida como moagem mecânica (*mechanical milling*).

A moagem de alta energia em um moinho de bolas caracteriza-se pelas altas velocidades e frequências de impacto entre o material de interesse e as bolas de moagem. As colisões sucessivas geram a energia necessária para produzir uma mistura do material com um alto grau de dispersão e defeitos cristalinos.

- **Evaporação química:**

Essa técnica inclui os métodos de deposição física e química de vapor. No processo de deposição física de vapor (*physical vapor deposition*), o material é colocado no centro de um tubo inserido em um forno elétrico e é aquecido a uma temperatura específica. O gás inerte é usado como gás de arrastre durante o processo. A temperatura e a pressão devem se manter fixas num período de tempo determinado para obter a deposição do material. O vapor gerado é carregado pelo gás inerte. Ao atingir um substrato ocorrerá nucleação e o crescimento das nanoestruturas. Por outro lado, no processo de deposição química de vapor (*chemical vapour deposition*) o gás de arrastre inerte é substituído por gases reativos, como o oxigênio, e o hidrogênio. É frequente o uso de catalisadores metálicos para a orientação e para o crescimento das nanopartículas.

- **Síntese sol-gel:**

O sol é uma suspensão de partículas coloidais (tamanho aproximado entre 1 e 1000nm) em um líquido, e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) que imobilizam a fase líquida. Nesse método de síntese ocorre a transição do sistema sol para o sistema gel, pela formação de compostos intimamente misturados que são hidrolisados dentro de géis. Os géis podem ser depositados sobre qualquer superfície formando uma espessura definida e, após

aquecimento, se decompõem formando uma camada fina do revestimento esperado. A técnica é bastante usada para revestir grandes áreas superficiais que apresentam compostos em escala manométrica bem definida.

- **Eletroquímico:**

De maneira geral, a eletrodeposição corresponde à deposição eletroquímica de um filme fino de metal sobre um objeto, e o eletrólito é uma solução aquosa de um sal do metal a ser depositado ^[19]. A síntese pelo método eletroquímico apresenta varias vantagens, uma delas é na etapa de formação e de crescimento dos cristais, que podem ser controlados por parâmetros físicos e químicos. A adequação de tais parâmetros permite o controle do tamanho dos cristais. Tamanhos pequenos de cristais são obtidos com uma deposição feita à temperatura ambiente ou inferior.

- Preparação de metais e ligas nanoestruturadas por eletrodeposição pulsada.
- Deposição de pós de óxidos “nano” por decomposição eletroquímica sob condições oxidantes.

1.2.2. Sínteses de ligas CuNi nanoestruturadas.

Segundo um estudo comparativo para obtenção de nanopartículas e ligas CuNi feito por Ojeda e colaboradores ^[20], as técnicas de sínteses mais utilizadas para a obtenção de ligas CuNi incluem procedimentos eletroquímicos, redução em fase líquida, mistura de ambos os óxidos seguida por redução em fase gasosa, métodos físicos tais como fusão do Ni e Cu e metalurgia do pó seguida de sinterização. Por outro lado, os métodos para a obtenção mencionados no referido estudo de ligas nanoestruturas são: condensação de gás inerte (do inglês *inert gas condensation*-IGC), e a moagem mecânica, sendo estes processos os mais antigos utilizados para a preparação de metais e ligas nanoestruturados, mas eles apresentam vários inconvenientes. O material obtido por IGC apresenta grande porosidade, a produção é pequena, e os custos de equipamento são bastante elevados. O processo de moagem mecânica resulta na produção de metais amorfos e tende a gerar materiais nanoestruturados com distorções reticulares e alto teor de impurezas.

Recentemente os processos químicos para a síntese de materiais nanoestruturados oferecem algumas vantagens em comparação aos métodos físicos em relação à simplicidade, baixo custo energético e à homogeneidade do produto ^[21]. O método *citrato-gel* tem sido utilizado para a preparação de misturas de óxidos com propriedades específicas, tais como estequiometria controlada e distribuição de tamanho de partícula limitada. O baixo custo, a simplicidade, o curto tempo de produção, a pureza e homogeneidade do produto final estão incluídos entre as vantagens do método. Adicionalmente, a velocidade e baixa temperatura do processo de síntese impede a sinterização do pó obtido, assim este apresenta uma grande área superficial e uma boa sinterabilidade em relação aos pós obtidos por outras técnicas de síntese.

O panorama atual está voltado á obtenção de ligas e compósitos por meio da rota química, antes de numerar algumas pesquisas desenvolvidas por este método, será comentado em que consiste de maneira geral a rota química e principalmente a redução com hidrogênio.

1.3. Redução seletiva com hidrogênio.

Etapa 1: Sínteses dos óxidos nanoestruturados. A síntese química é um tratamento químico de redução de uma substância mineral (normalmente um óxido) para a produção de um metal, por meio de um agente redutor que não inclua os metais e o carbono sólido ^[22]. Nesse processo não há fusão dos materiais envolvidos, tanto dos precursores ou do próprio metal produzido. As temperaturas são, de um modo geral, mais baixas do que as empregadas em outras técnicas. Desse modo o baixo custo energético e a relativa simplicidade fazem as reduções tão atraentes. As reações de redução entre o precursor e o agente redutor podem estar presentes em diferentes fases: gasosa, gás-sólido, sólido-líquido, etc. ^[23]

Etapa2: Redução com hidrogênio. O H_2 é um bom agente redutor de óxidos e apresenta algumas exceções; seu uso como agente redutor está dedicado principalmente à produção de metais. A síntese das ligas CuNi e compósitos CuNi/ Al_2O_3 também pode ser obtida mediante a rota química por redução com H_2 .

As reações envolvidas são geralmente do tipo heterogêneas. Tais reações podem se ajustar a diferentes modelos matemáticos que dependem do tipo de mecanismo reacional. Entre os modelos mais citados na literatura para reações de redução que incluem os elementos como Ni e/ou Cu, se destacam: os modelos topoquímico e autocatalítico^[24,25]. Um exemplo claro de comportamento autocatalítico é descrito para a redução de NiO suportado com Al₂O₃, e sugerem as seguintes etapas^[26]: (1) Dissociação de H₂, (2) difusão dos átomos de H₂ para o centro reativo, (3) rompimento da ligação NiO e produção de Ni*, (4) nucleação do Ni* em grãos metálicos e (5) crescimento dos grãos e formação de cristalitos. Os modelos mencionados serão estudados Capítulo 4.

Neste cenário serão comentadas algumas pesquisas realizadas dentro do grupo de investigação de redução com H₂, encontrando nelas vários trabalhos interessantes que serviram de base na pesquisa futura, entre as quais se tem:

Motta, M.^[11] em sua tese de doutorado estudou a síntese e caracterização microestrutural dos nanocompósitos Cu-Al₂O₃ e Ni-Al₂O₃. O principal objetivo do trabalho foi a obtenção dos nanocompósitos mediante uma rota química. O método utilizado foi dividido em dois processos, ambos empregando a rota química para a preparação dos óxidos em pó de CuO, NiO e Al₂O₃, e o posterior processamento in-situ através da redução preferencial com H₂. No processo 1, o Al₂O₃ é formado in-situ através da adição de uma solução de nitrato de alumínio Al(NO₃)₃ ao óxido em pó de CuO ou NiO. No processo 2, tanto o CuO ou NiO como o Al₂O₃ são formados in-situ a partir de uma solução contendo os nitratos de Cu ou Ni e Al. Os estudos realizados mostraram a viabilidade da redução dos óxidos de cobre ou níquel pelo hidrogênio, mesmo em baixas temperaturas (200-400°C). Os nanocompósitos preparados por ambos os processos apresentaram a formação de uma terceira fase, que pode ser CuAlO₂ ou CuAl₂O₄. Nanocompósitos Ni-Al₂O₃ (0,5% em peso)-processo 2 também foram obtidos com sucesso, apresentando uma microestrutura similar a do Cu-Al₂O₃. Ligas Cu-Ni também foram obtidas em baixas temperaturas (400°C) através da redução por H₂ de uma mistura de CuO-NiO preparada através do processo 2.

Macedo, D.^[23] estudou a síntese de uma liga de cobalto e níquel nanoestruturada. A liga foi obtida pela rota química, partindo dos nitratos como precursores para decomposição térmica e subsequente redução dos óxidos obtidos por H₂. A redução foi estudada na faixa de temperatura de (200-500 °C). Análises

de DRX foram utilizadas para confirmar a formação dos óxidos de cobalto e níquel, e os produtos reduzidos. Análises em MET dos óxidos e produtos revelou o alto conteúdo nanoestruturado das amostras, os tamanhos oscilaram entre 20-50nm.

Mendoza, O.^[7] em seu trabalho de mestrado estudou a síntese, processamento e caracterização de materiais nanocompositos de Cu-CNT. A síntese foi baseada na rota química a partir de nitratos, com redução por H₂ a 350°C e 1atm de pressão. O compósito Cu-CNT foi obtido com sucesso e caracterizado mediante MEV e MET.

Cortez, O.A.^[18] em sua tese estudou a síntese e caracterização de ligas FeNi nanoestruturadas. Essa rota teve como ponto de partida a obtenção dos óxidos isolados e coformados a partir da decomposição térmica dos nitratos e subsequente redução com H₂. Técnicas de DRX foram utilizadas para avaliar o tamanho de cristalito e as fases presentes nas amostras coreduzidas. Ligas FeNi foram obtidas com sucesso pela rota química.

Outros autores que estudam a redução com hidrogênio manifestam as vantagens do seu uso e a homogeneidade composicional dos compostos obtidos. Por exemplo: Cangiano e colaboradores^[17] estudaram a síntese da liga CuNi, mediante dois métodos diferentes. A síntese teve como ponto de partida as misturas de CuO e NiO e a posterior redução com H₂. No primeiro método (Método A) a mistura de óxidos foi feita mediante mistura mecânica, empregando vários processos de moagem. Por outro lado, no Método B os óxidos foram obtidos mediante uma decomposição química dos nitratos de cobre e níquel. O método utilizado para preparar as misturas de CuO e NiO teve grande influência sobre as características das partículas bimetálicas de Cu-Ni obtidas. Observações realizadas utilizando a difração de raios-X (DRX) e MEV mostraram que, embora ambos os métodos conduzam à formação da solução sólida Cu-Ni, existem diferenças na morfologia, estrutura e características composicionais. Os estudos por DRX mostraram a presença da estrutura NiO em conjunto com a liga obtida mediante o método A. Em relação a liga obtida pelo método B, os picos de CuO e NiO não foram observados. A redução termo programada revelou que a liga é formada a temperaturas mais baixas mediante o método B. Os estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram diferenças notáveis na morfologia e na distribuição do tamanho das partículas bimetálicas sintetizadas

por vias diferentes. Os resultados da microanálise da sonda de elétrons (EPMA) mostraram a existência de uma pequena quantidade de oxigênio em ambos os casos e que a liga sintetizada utilizando o método B apresentou uma composição homogênea, com uma proporção de Cu-Ni de 1:1. Entretanto, a liga obtida usando o método A não era homogênea em todo o volume do sólido. A homogeneidade depende do tratamento mecânico sofrido pela mistura de óxidos.

Outro processo que envolve uma rota química é o abordado por Rodeguiero e colaboradores ^[27], A síntese do compósito Ni-Al₂O₃ foi feita pelo método Sol-Gel. Os autores afirmam que são muitas as vantagens deste método em relação aos métodos convencionais. Por exemplo, é citado que o processo Sol-Gel permite uma redução de custos em relação aos outros processos pelo fato da temperatura necessária para a consolidação da mistura ser significativamente menor. A desvantagem deste método parece ser a dificuldade na obtenção de uma dispersão em escala nanométrica. Ambas as fases metal e cerâmica se formam em escala micrométrica. No trabalho concluiu que a escolha de uma rota química para a síntese de compósitos Ni-Al₂O₃ permite a rápida obtenção de uma mistura homogênea e pode facilitar uma futura produção do material em escala industrial.

Nesse contexto, a obtenção de compósitos e ligas mediante a rota química parece ser promissora e de amplo estudo não só na obtenção do material, mas também no estudo da morfologia, estrutura, cinética e termodinâmica, além das propriedades físicas e químicas. Movida por essa grande motivação serão apresentados os objetivos desta pesquisa.

1.4. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a síntese de um composto altamente homogêneo e constituído por óxidos (precursores) a partir da dissociação de uma solução de nitratos (rota química).

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser enumerados pela seguinte ordem de prioridade:

- Apreciação cinética da redução com hidrogênio de misturas contendo Cu, NiO e Al_2O_3 visando à síntese das ligas CuNi contendo nanopartículas de alumina.
- Sinterização do material reduzido para obtenção do compósito.
- Caracterização dos materiais envolvidos por meio de: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Medidas de dureza visando avaliar quantitativamente o efeito da presença da fase Al_2O_3 sobre as propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados.