



Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves

**Aspectos da síntese por redução preferencial e
caracterização do nanocompósito Co-ZnO**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências da Engenharia Metalúrgica pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro, março de 2005



Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves

**Aspectos da síntese por redução preferencial e
caracterização do nanocompósito Co-ZnO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências da Engenharia Metalúrgica pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Ciências dos materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

USP

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Ciências dos materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de março de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves

Graduou-se em Química Industrial pela FRPNL em 1993. Atuou em algumas empresas do setor químico. Graduou-se pela segunda vez em Licenciatura Plena em Química pela UERJ em 2004. Publicou trabalho no XX ENTMME em 2004.

Ficha Catalográfica

Gonçalves, Mário Sérgio Sant'Anna

Aspectos da síntese por redução preferencial e caracterização do nanocompósito Co-ZnO / Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves ; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

81 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Redução com hidrogênio. 3. Co-ZnO. 4. Caracterização. 5. Nanocompósito. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 621.3

À minha esposa Leda e ao meu filho Thiago pelo apoio e incentivo.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, por mais uma vez ter consentido chegar até aqui. Sinceramente não saberia explicar como consegui.

Ao meu orientador Professor Eduardo de Albuquerque Brocchi pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e a PUC-Rio, pelos valiosos e fundamentais auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não se concretizaria. Aos meus pais pela educação e carinho de todas as horas.

Ao meu irmão Mário Henrique e esposa, a tia Nini, aos amigos Renato e família Santiago. Aos professores que participaram da comissão examinadora. Mas diferentemente de outras ocasiões, tentarei fazer justiça a outras pessoas que passaram por este caminho, e que de uma forma ou outra, igualmente, contribuíram neste desafio.

Para tanto enumero:

Prof. Francisco Moura - DCMM·
 Prof. Fathi Darwish - DCMM·
 Prof. Roberto José de Carvalho - DCMM·
 Prof. Roberto Avillez - DCMM·
 Prof. Hélio Kohler – DCMM·
 Prof. Guillermo Solórzano - DCMM·
 Prof. Sidnei Paciornik - DCMM·
 Prof. Maurício Torem - DCMM·
 Prof. Raul Almeida - DCMM·
 Prof.a. Maria Isabel Pais – DQ·

A todos os colegas com os quais convivi na PUC-Rio, a toda comunidade que presta serviços direta ou indiretamente, mantendo o bom funcionamento desta casa. Dentre os quais destaco:

Diógenes dos Santos Medeiros	BS/CTC·
Paulo Fernando Costa	Fotógrafo/DCMM·
Ronaldo Pedro da Silva	Técnico/DCMM·
Vítor Hugo da Cunha	Técnico/DCMM·
Carlos Augusto Queiroz	Engenheiro/DCMM·
Amarildo Abrantes	Técnico/DCMM·
Luzinete Patrício Araújo	Secretária/DCMM·
Maurício Monteiro	Pesquisador/DCMM·

Resumo

Gonçalves, Mário Sérgio Sant'Anna . **Aspectos da síntese por redução preferencial e caracterização do nanocompósito Co-ZnO**. Rio de Janeiro, 2005. 81p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O trabalho aborda a elaboração do compósito Co-ZnO por redução preferencial com hidrogênio. Inicialmente foi desenvolvida uma avaliação termodinâmica das principais reações para o processo tais como, a pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco, responsável pela obtenção dos respectivos óxidos, e a redução destes pelo hidrogênio. O estudo experimental foi realizado de forma a se avaliar o efeito de variáveis importantes (fluxo, temperatura e pressão parcial do gás reagente) sobre a cinética das reações de redução. Observou-se a viabilidade de se estabelecer condições onde ocorresse a redução preferencial do óxido de cobalto em relação ao óxido de zinco. Como exemplo pode-se mencionar que na faixa de temperatura de realização dos experimentos de redução do óxido de cobalto (590K – 790K), foram obtidas conversões entre 20 e 80%, dentro de um intervalo de tempo compreendido entre 1 e 15 minutos e com fluxo de hidrogênio da ordem de 0,18L/min. Por sua vez, o compósito pode ser obtido em ensaio realizado na temperatura de 690K pelo tempo de 20 minutos mantido o mesmo fluxo. As caracterizações dos materiais obtidos foram realizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura/EDS e microscopia eletrônica de transmissão, sendo possível identificar óxidos relativamente puros e o compósito Co-ZnO bastante homogêneo e constituído por partículas na escala nanométrica, características estas, desejáveis para materiais desta natureza.

Palavras-chave

Redução com hidrogênio; Co-ZnO; caracterização; nanocompósito.

Abstract

Gonçalves, Mário Sérgio Sant'Anna. **Aspects of synthesis by preferential reduction and characterization of Co-ZnO nanocomposite.** Rio de Janeiro, 2005. 81p. Dissertation - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work covers the Co-ZnO nano-composite synthesis by hydrogen preferential reduction of these metals oxides which, in turn, were obtained by simultaneous dissociation of their nitrates. Initially it has been developed a thermodynamic evaluation of the main process reactions such as the zinc and cobalt nitrates pyrolyses and the respective oxides reduction by hydrogen. The experimental work was carried out in order to study the effect of the most important variables on the reduction reaction kinetics of the cobalt oxide as well as to investigate some experimental conditions for the formation of the Co-ZnO nanocomposite. It can be said that cobalt oxide is completely and preferentially reduced in 20 minutes at 690K, then allowing the composite formation at this temperature. The materials involved in the process were characterized by X-R diffraction (oxides and co-obtained oxides) and electronic microscopy (SEM/EDS, TEM), being possible to identify a Co-ZnO homogeneous and containing particles in the nano range scale.

Key words

Reduction with hydrogen; Co-ZnO; nanocomposite; characterization.

Sumário

1 Introdução	13
2 Considerações teóricas	20
2.1. Aspectos termodinâmicos	20
2.2. Aspectos cinéticos	26
3 Metodologia experimental	29
3.1. Pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco.	29
3.2. Redução dos óxidos	31
3.3. Caracterizações	32
4 Resultados e discussão	33
4.1. Pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco.	33
4.2. Estudo cinético das reações de redução com hidrogênio dos óxidos de cobalto e de zinco.	36
4.2.1. Redução do óxido de cobalto pelo hidrogênio.	36
4.2.1.1. Efeito do fluxo do gás redutor sobre a redução do óxido de cobalto.	36
4.2.1.2. Efeito da temperatura sobre a cinética da redução do óxido de cobalto.	37
4.2.1.3. Efeito da pressão parcial de H_2 sobre a conversão do óxido de cobalto.	43
4.2.2. Redução do óxido de zinco pelo hidrogênio	47
4.3. Elaboração do compósito Co-ZnO.	49
4.3.1. Pirólise da mistura dos nitratos de cobalto e de zinco.	49
4.3.2. Redução dos óxidos co-formados.	50
4.4. Caracterização do compósito Co-ZnO.	52
5 Conclusões	61

6 Referências bibliográficas	63
Anexo I - Varistores	68
Anexo II – Gráficos e tabelas de calibração dos rotômetros	72
Anexo III – Tabelas de valores das variáveis termodinâmicas das dissociações dos nitratos	75
Anexo IV – Tabelas de dados experimentais do estudo cinético das reduções do óxido de cobalto	76
Anexo V - Gráfico da análise térmica diferencial	79
Anexo VI – Lista de materiais	80

Lista de figuras

Figura 1 Escala dos materiais naturais e os construídos pelo homem.	16
Figura 2.1 $\log K$ (constante de equilíbrio) versus temperatura (K).	21
Figura 2.2 ΔG^0 (variação de energia livre padrão da pirólise dos nitratos) versus temperatura (K).	22
Figura 2.3 ΔG^0 (variação da energia livre padrão de redução dos óxidos) versus temperatura (K)	23
Figura 2.4 Variação da pressão parcial de H_2 versus temperatura (K).	24
Figura 2.5 Pressão parcial de H_2 versus temperatura (K).	24
Figura 2.6. Composição das espécies no equilíbrio.	25
Figura 2.7 Variação das energias livres padrão dos redutores versus temperatura (K).	26
Figura 3. 1 Chapa aquecedora	30
Figura 3.2 Reator.	31
Figura 4.1 Difratoograma do Co_3O_4 .	34
Figura 4.2 Difratoograma do ZnO .	35
Figura 4.3 – Imagem em alta resolução evidenciando os planos atômicos de ZnO	35
Figura 4.4 Efeito da temperatura sobre a conversão do Co_3O_4 .	38
Figura 4.5 $\ln k_f$ versus $1/T$ (K) energia de ativação aparente da redução do Co_3O_4 .	40
Figura 4.6 Efeito da temperatura sobre a conversão do Co_3O_4 submetido ao modelo topoquímico.	41
Figura 4.7 ($\ln k_f$ versus $1/T$) energia de ativação aparente da redução do Co_3O_4 submetido ao modelo topoquímico.	42
Figura 4.8 Efeito da pressão parcial de hidrogênio sobre a redução do Co_3O_4 .	44
Figura 4.9 ($\ln r$ versus $\ln P$).	45
Figura 4.10 Efeito da pressão parcial sobre a redução do Co_3O_4 submetida ao modelo topoquímico.	46
Figura 4.11 ($\ln r$ versus $\ln P$) ordem de reação.	47
Figura 4.12 Pressão de vapor dos materiais versus temperatura (K).	48

Figura 4.13 Difratoograma dos óxidos co-formados.	50
Figura 4.14 Conversão do óxido de cobalto a cobalto metálico ao longo do tempo na formação do compósito Co-ZnO.	51
Figura 4.15 Difratoograma do compósito Co-ZnO.	53
Figura 4.16 Difratoograma do compósito Co-ZnO.	54
Figura 4.17 Caracterização MEV/EDS.	56
Figura 4.18 Par campo claro(a) e campo escuro (b) de um aglomerado de partículas de Co-ZnO, com uma dispersão bastante homogênea de tamanho médio de aproximadamente 30 nm e sua correspondente figura de difração em área selecionada (c).	57
Figura 4.19 Espectro EDS das partículas Co-ZnO da Figura 4.18.	58
Figura 4.20 aglomerado heterogêneo de partículas de ZnO reveladas no MET. Nas figuras (a) e (b) em campo claro, sob duas condições distintas de difração; (c) corresponde a figura de difração em área selecionada deste aglomerado; (d), (e) e (f) imagens em campo escuro utilizando diferentes reflexões do padrão da figura (c), iluminando diferentes cristais individuais e evidenciando defeitos.	59

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Valores das variáveis termodinâmicas da dissociação do nitrato de zinco.	75
Tabela 2.2 Valores das variáveis termodinâmicas da dissociação do nitrato de cobalto.	75
Tabela 4.1 Efeito do fluxo do gás redutor sobre a redução do Co_3O_4 .	76
Tabela 4.2 Efeito da temperatura sobre a conversão ao longo do tempo.	76
Tabela 4.3 Evolução da constante cinética com a temperatura nas reações de redução do Co_3O_4 .	77
Tabela 4.4 Cálculo da energia de ativação submetido ao modelo topoquímico.	77
Tabela 4.5 Efeito da pressão parcial do gás redutor.	77
Tabela 4.6 Efeito da pressão parcial do gás redutor submetido ao modelo topoquímico.	78
Tabela 4.7 Conversões percentuais do óxido de zinco em função da temperatura.	78