

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS A PARTIR DA DISSOLUÇÃO/DISSOCIAÇÃO DE NITRATOS

Aluno: Marília Carvalho Medeiros

Orientador: Eduardo de A. Brocchi

Introdução

Esse trabalho é parte integrante de um projeto mais amplo intitulado “Síntese e Caracterização de Ligas Nano-Estruturadas” onde é proposto que a obtenção de certas ligas metálicas se dê através de uma rota química alternativa de extração, que tem início no preparo de um composto homogêneo constituído dos respectivos óxidos que são, em seguida, submetidos a uma reação de redução pelo hidrogênio. Por sua vez, os óxidos são obtidos a partir da dissolução/dissociação de nitratos e em estudos anteriores percebeu-se que as suas características físicas podem variar, uma vez que as partículas que o constituem podem se apresentar de tamanhos variados, inclusive nano-estruturados. Tal fato motivou a realização desta investigação específica, onde foram feitas dissoluções/dissociações dos nitratos de cobre, zinco e níquel, individualmente, em três temperaturas distintas, tendo em vista identificar a magnitude da influência desta variável sobre a cinética da pirólise e, também, sobre a dimensão dos cristais dos óxidos obtidos.

Objetivos

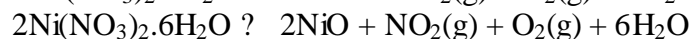
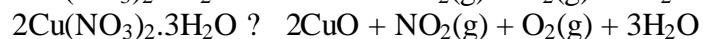
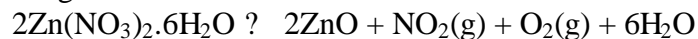
Desenvolver uma metodologia experimental que possa ser aplicada na obtenção de óxidos a partir da dissolução/dissociação dos seus nitratos e a partir da qual seja possível identificar o efeito da temperatura sobre a velocidade da dissociação e, eventualmente, sobre a característica micro-estrutural dos óxidos obtidos.

Implementar esta metodologia em relação aos nitratos de cobre, níquel e zinco, individualmente, obtendo seus respectivos óxidos e avaliando as questões em estudo, tais como o tempo necessário para a plena dissociação e a microestrutura das partículas que constituem os respectivos óxidos.

Metodologia

Primeiramente foi realizada uma avaliação termodinâmica sobre a viabilidade das reações de dissociação dos nitratos de cobre, zinco e níquel.

Em seguida foram realizados os ensaios de dissolução/dissociação dos nitratos em três temperaturas distintas e tendo como referência a temperatura na qual a reação de dissociação, que tem as suas equações representadas abaixo, apresenta-se com o valor da sua constante de equilíbrio igual a unidade.



Nos ensaios de dissolução/dissociação foram utilizados uma manta aquecedora acoplada a um controlador de temperatura. Uma determinada quantidade de nitrato foi calculada, visando a obtenção de 5g de óxido ao final da reação, a qual era alocada em um béquer com 20ml de água destilada já na temperatura de 100°C. A dissociação tinha então início na temperatura ajustada no controlador e o béquer era pesado a cada 20/30 ou 60 minutos, de modo a se identificar a evolução e o eventual término da reação. Os óxidos obtidos foram caracterizados por difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Resultados e Conclusões

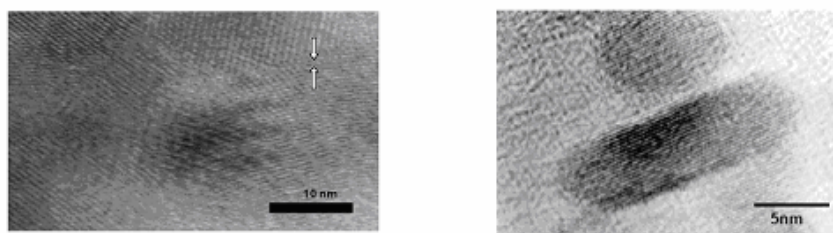
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de dissociação.

Nitrato	Relação de Temperatura com ΔG° da Reação	Massa Inicial de Nitrato	Temperatura de Dissolução	Tempo de Dissociação	Massa Final
Cobre	$\Delta G^\circ > 0$	15,19g	200°C	4 horas	4,76g
	$\Delta G^\circ = 0, K=1$	15,19g	250°C	3 horas	5,00g
	$\Delta G^\circ = -36,87 \text{Kcal}$	15,19g	300°C	2 horas	4,78g
Zinco	$\Delta G^\circ > 0$	18,36g	120°C	>48 horas	8,43g
	$\Delta G^\circ = 0, K=1$	18,36g	170°C	24 horas	5,42g
	$\Delta G^\circ = -26,71 \text{Kcal}$	18,36g	220°C	19 horas	4,99g
Níquel	$\Delta G^\circ = 0, K=1$	19,46g	225°C	4 horas	5,20g
	$\Delta G^\circ = -26,83 \text{Kcal}$	19,46g	275°C	1/2 hora	4,66g
	$\Delta G^\circ = -45,80 \text{Kcal}$	19,46g	325°C	1/3 hora	4,92g

Tabela 1 – Ensaios de Dissolução de Nitratos

Observa-se uma sensível diferença no comportamento da dissociação dos nitratos, particularmente para a do nitrato de zinco, onde se constata a necessidade dos maiores tempos para a plena dissociação. Tal fato deve estar associado com a própria natureza dos nitratos e o mecanismo cinético das suas dissociações já que os valores das constantes de equilíbrio foram alterados com a mesma intensidade (caso do Zn e Ni) quando do incremento de uma mesma diferença em temperatura (50°C). Este argumento é corroborado pelo menor tempo requerido para a formação do NiO (275°C) em comparação à do ZnO (220°C). A ocorrência de uma sensível dependência entre o tempo necessário para a completa dissociação e a temperatura empregada pode, também, implicar em uma alteração no tamanho das partículas obtidas.

Os óxidos obtidos foram identificados como sendo CuO, ZnO¹ e NiO², respectivamente e as suas caracterizações por microscopia mostraram a formação de partículas nano-estruturadas, conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2 para casos dos óxidos de zinco e níquel. Amostras obtidas em temperaturas diferentes foram encaminhadas para caracterização micro-estrutural de forma a se identificar a possível correlação entre o processo/temperatura de obtenção dos óxidos e o tamanho dos cristais que os constituem.



Figuras 1 e 2 – Imagens em MET de alta resolução de ZnO e NiO

Referências

- 1 – GONÇALVES, Mário Sérgio Sant'Anna. **Aspectos da Síntese por Redução Preferencial e Caracterização do Nanocompósito Co-ZnO**. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.81p.
- 2 – MACEDO, Daniela Werneck. **Obtenção por Redução pelo H₂ e Caracterização da Liga Ni-Co Nanoestruturada**. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.78p.