

OBTENÇÃO DE METAIS E LIGAS NANO-ESTRUTURADAS: REDUÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO

Aluna: Andrea Gomes da Costa Lima

Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi

I- INTRODUÇÃO

A combinação de dois elementos metálicos pode viabilizar a confecção de ligas metálicas de interesse tecnológico devido às propriedades específicas das mesmas, tais como resistência ao calor, à corrosão e à solicitações mecânicas de diversas espécies. Quando as ligas se encontram nano-estruturadas, elas podem ter seu campo de aplicações ampliado.

Atualmente, diversos estudos têm sido realizados no que diz respeito à obtenção de metais e ligas metálicas nano-estruturadas. Dentre os métodos possíveis encontra-se a redução de óxidos por intermédio do H₂, rota esta que oferece uma alternativa interessante para a produção dessas ligas.

Este projeto está voltado para obtenção de óxidos a partir da dissociação de nitratos e para o estudo da subsequente redução destes óxidos com hidrogênio. Ligas tais como a FeZn podem ser obtidas desde que as reduções ocorram em condições particulares. Desta forma, as reduções dos óxidos de ferro e zinco serão estudadas separadamente para que, posteriormente, tais óxidos, co-precipitados, sejam reduzidos simultaneamente e a liga obtida. Este resumo cobre alguns aspectos relacionados com a redução do óxido de zinco.

II- OBJETIVOS

- Realizar um estudo termodinâmico, complementar aos levantamentos e previsões já desenvolvidos, sobre a redução do óxido de zinco com o gás hidrogênio.
- Realizar um estudo cinético desta redução dando ênfase ao efeito da temperatura e a recuperação do zinco metálico, uma vez que este metal apresenta alta pressão de vapor.
- Caracterização do material obtido em diferentes condições experimentais, de forma a correlacionar as variáveis do processo com tais características.

III - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Estudos anteriores mostram que é possível a obtenção do óxido de zinco (ZnO) a partir da dissociação do seu nitrato e posterior redução deste óxido (ref. 1, Gonçalves, Mário Sérgio Sant'Anna).

Aspectos termodinâmicos

Inicialmente pode-se observar na Tabela 1 alguns dados relativos a reação abaixo:

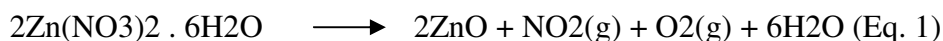
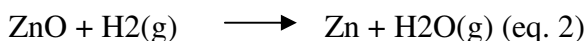


Tabela 1: Valores das variáveis termodinâmicas da dissociação do nitrato de zinco.

Zn(NO ₃) ₂ (a) = ZnO + 2NO ₂ (g) + 0.5O ₂ (g)				
T(K)	ΔH	ΔS	ΔG	K
298	67,973	106,471	36,245	2,61 10 ⁻²⁷
398	71,483	116,601	25,076	1,70 10 ⁻¹⁴
498	75,311	125,169	12,976	2,02 10 ⁻⁶
598	79,381	132,612	0,079	9,35 10 ⁻¹
698	83,661	139,225	-13,518	1,71 10 ⁴

A etapa subsequente (a redução) ocorrerá na medida em que a afinidade entre o oxigênio e os metais com os quais ele está ligado seja superada por aquela com o redutor. A reação de redução está representada pela equações abaixo:



IV - METODOLOGIA

As reduções do óxido de zinco estão sendo conduzidas em um sistema experimental dotado de reator tubular e facilidades para medições das variáveis do processo, tais como tempo, temperatura e fluxos de reagentes. Os experimentos estão sendo feitos em diferentes temperaturas para posterior análise.

Pirólise do nitrato de zinco

Inicialmente foi realizada a pirólise dos nitrato de zinco, tendo em vista uma apreciação do óxido resultante. Com esse objetivo, uma quantidade conhecida do nitrato de zinco foi dissolvido em quantidade mínima de água deionizada. Deve-se ressaltar que o processo de dissolução é bastante endotérmico.

O aquecimento foi feito, mantendo-se o becher na manta aquecedora, a uma temperatura de 500K, por cerca de três horas, período ao longo do qual se observava um desprendimento gasoso de coloração marrom, sugestivo de dióxido de nitrogênio, além de vapor d'água.

Os resíduos existentes no fundo do bécher foram de lá retirados e desagregados em gral de porcelana. Foram então acondicionados em embalagens individualizadas e identificadas para posterior utilização.

Redução do óxido de Zinco

As amostras eram acondicionadas e pesadas em navículas, as quais eram posicionadas no interior do reator já ligeiramente aquecido.

Após a colocação da navícula na câmara reacional (fig.1), o registro do nitrogênio (gás inerte) era aberto, e o seu fluxo ajustado. Em seguida, aguardava-se até que o sistema reacional entrasse em equilíbrio térmico com o interior do reator, previamente ajustado na temperatura do ensaio, quando então o fluxo do nitrogênio era substituído pelo de hidrogênio (gás redutor).

Após alguns segundos necessários aos ajustes operacionais, dava-se início a contagem do tempo previsto para a reação. Após seu término, a vazão de hidrogênio era interrompida e a navícula era então retirada do interior da câmara reacional para resfriamento e pesagem, a partir de onde se estabeleciam os percentuais reagidos.



Figura 1: Câmara reacional.

Utilização do condensador “cold-finger”

Percebeu-se que a partir de 700°C o zinco obtido já é transportado na forma de vapor. Isto pode ser comprovado, quando ao final de cada experimento, o reator se encontra vazio, não existindo indícios nem de óxido de zinco(que foi reduzido) nem do zinco metálico (produto da reação).

Desta forma, de forma a comprovar tal observação, optou-se por colocar um condensador ("cold-finger") em uma das extremidades do tubo refratário do forno, com o objetivo de captar o metal volatilizado e assim certificar-se da sua obtenção.

O “cold-finger” é um equipamento de laboratório que funciona resfriando uma superfície, que pode ser feito com água ou ar, e nesta superfície resfriada ocorrerá a deposição do produto que foi anteriormente volatilizado.



Figura 2: Utilização do “cold-finger”

Caracterização

No sentido de assegurar os resultados obtidos, desde a pirólise até a formação do metal propriamente dito, foram realizadas caracterizações por difração de raios -X.

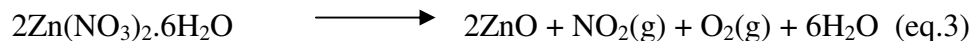
V – RESULTADOS

Pirólise do nitrato de zinco.

Conforme observado teoricamente, a pirólise do nitrato de zinco, tem ocorrência termodinâmica favorecida a partir da temperatura de 500K.

Embora não se tenha realizado uma análise dos vapores produzidos pela pirólise, a massa gasosa desse desprendimento tem uma coloração marrom, característica do óxido nítrico.

Tomando por base as equações geradas pelo programa HSC Chemistry 5.0 (termodinâmica computacional) [4], temos a seguinte expressão operacional:



A pirólise foi realizada conforme descrito anteriormente, e os resultados obtidos confirmam a estequiometria proposta, visto que em testes realizados com 36,54 g do nitrato de zinco hidratado, foi produzido 9,89g de óxido de zinco.

Redução do óxido de zinco pelo hidrogênio

Sob o ponto de vista termodinâmico, o ZnO tem redução favorecida na faixa de temperatura acima de 700K. Tal fato significa dizer que em processos de redução que operem a partir de 700K ocorrerá a volatilização do metal.

Tais considerações foram confirmadas através da realização de ensaios na temperatura de 500K, 700K e 900K, em tempos de 15, 30, 45 e 60 min cada um. Conforme o esperado, para uma temperatura de 500K, não foram detectadas conversões, como o ilustrado na Tabela 2.

Por outro lado, os experimentos realizados sob temperaturas acima de 700K, sob o mesmo fluxo de hidrogênio, obteve-se perda de massa de ZnO. Em nenhum destes casos foi detectado zinco metálico na navícula. Esse fato se relaciona com a alta pressão de vapor do Zinco, já mencionado anteriormente.

Observa-se que em todas as temperaturas ensaiadas, o incremento da temperatura é responsável por maiores conversões.

Foram obtidos os percentuais de conversão ao longo do tempo, em diferentes temperaturas conforme apresentado nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2. Conversões percentuais do óxido de zinco em função da temperatura.

TEMPERATURA	t (min)	M _i (g)	M _f (g)	α (%)
500K	15	1,02	1,02	-
	30	1,02	1,02	-
	45	1,02	1,02	-
	60	1,02	1,02	-

Tabela 3. Conversões percentuais do óxido de zinco em função da temperatura.

TEMPERATURA	t (min)	M _i (g)	M _f (g)	α (%)
700K	15	1,03	0,98	5
	30	1,03	0,81	21
	45	1,03	0,11	89
	60	1,03	0,00	100

Tabela 4. Conversões percentuais do óxido de zinco em função a 900K.

TEMPERATURA	t (min)	M _i (g)	M _f (g)	α (%)
900K	15	1,01	0,93	8
	30	1,01	0,53	47
	45	1,01	0,00	100
	60	-	-	-

A representação gráfica desses resultados está ilustrada na figura 3.

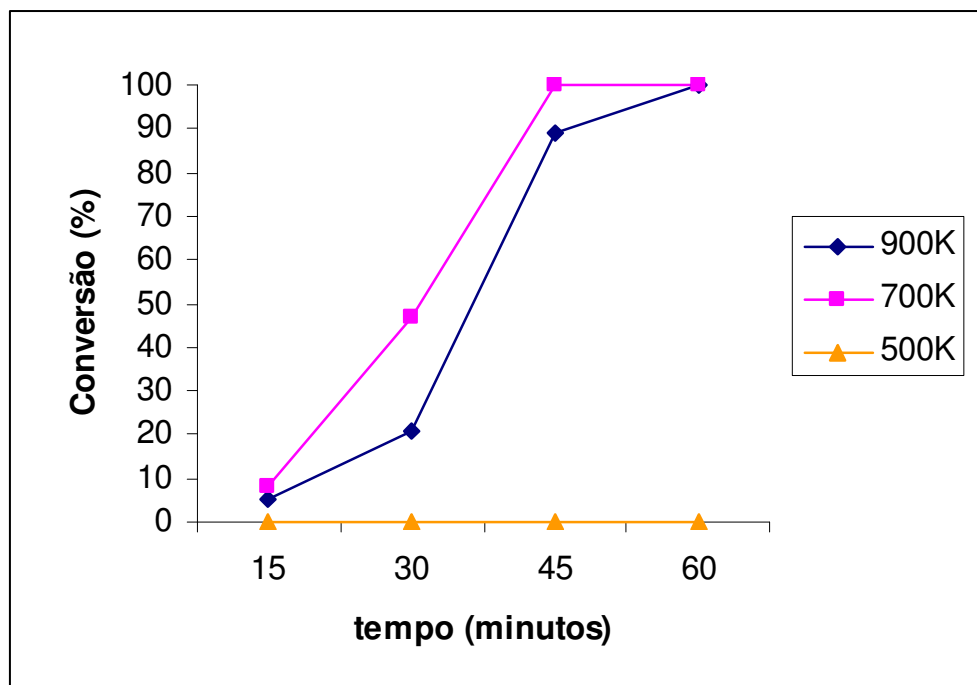


Figura 3: Conversão do óxido de zinco a zinco metálico ao longo do tempo em diferentes temperaturas.

Utilização do condensador “cold-finger”

Como esperado, o condensador conseguiu reter o Zinco metálico que foi formado pela redução do óxido de zinco pelo hidrogênio. Ao final dos experimentos acima de 700K foi encontrado na extremidade do “cold finger” pequenas partículas de aspecto metálico. Este produto foi retirado da superfície em que estava aderido e armazenado para posterior análise.

Caracterização

O material obtido será submetido a uma análise por Difração de Raio-X., a qual indicou, claramente, os picos típicos do zinco metálico, conforme ilustrado na Figura 4.

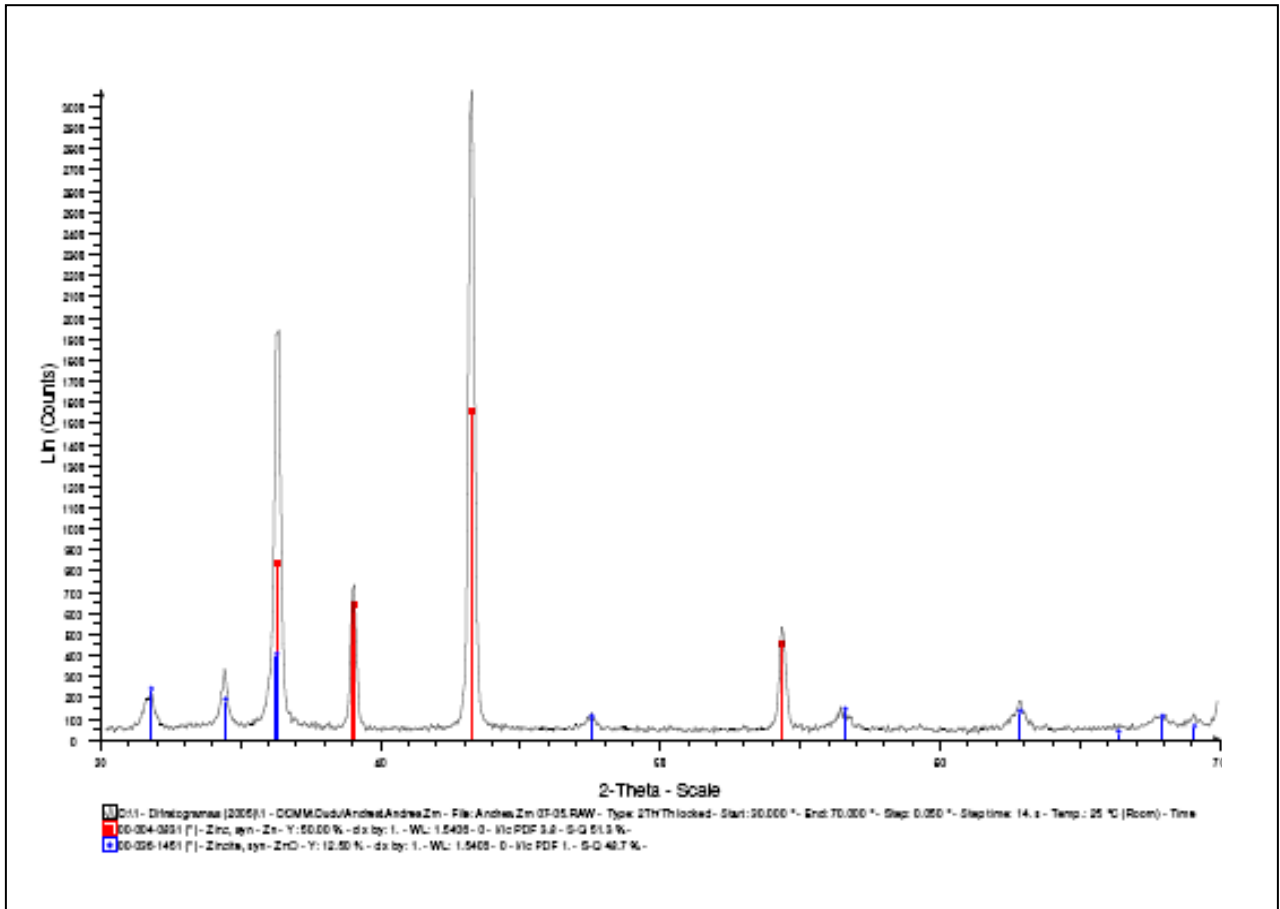


Figura 4. Difratoograma do material obtido (Zn) no condensador.

VI - CONCLUSÕES

Os experimentos confirmaram a possibilidade da dissociação do nitrato de zinco e da posterior redução com hidrogênio do óxido obtido (ZnO). Esta metodologia tem permitido a obtenção de óxidos, ligas e compósitos nano-estruturados (Refs 1, 2 e 3).

Em função da alta pressão de vapor do zinco, este é volatilizado nas reduções realizadas em temperaturas superiores a 700 °C. A presença do condensador (“cold-finger”) viabilizou a captação do zinco que antes era transportado na forma de vapor. Estas condições de redução podem comprometer a produção da liga FeZn. Todavia, caso a liga seja formada rapidamente no interior do forno, é possível que a volatilização do zinco seja pequena ou até inexistente. O estudo destas possibilidades é a nova fase do projeto que, naturalmente, envolve uma caracterização do material obtido o qual pode, inclusive, conter partículas nano-estruturadas.

VII - 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 de. **Obtenção por redução pelo hidrogênio e caracterização da liga Ni-Co**. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro. 2005. 78p.
- [3] Motta, Marcelo Senna. **Síntese por redução in-situ e caracterização microestrutural dos nano-compósitos Cu-Al₂O₃ e Ni-Al₂O₃**. Tese (Doutorado). PUC-Rio, Rio de Janeiro. 2003. 103p.
- [4] HSC Chemistry for Windows, Version 5.0 – Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.