

REDUÇÃO DO Fe_2O_3 COM H_2 : CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Aluno: Marina Doneda

Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi

I - Introdução

Os materiais quando nanoestruturados apresentam propriedades diferentes do que quando constituídos por partículas de maior escala. Desta forma, vem-se promovendo diversos estudos a fim de manipulá-los, tornando possível a obtenção desses materiais com suas propriedades físicas, químicas, ou magnéticas potencializadas de forma conveniente para sua utilização. Tais técnicas estão sendo utilizadas por diversos segmentos da ciência, aliando várias áreas de conhecimento, como o proposto neste trabalho.

Diante de doenças que possuem alto grau de dificuldade de análise e tratamento, existem dispositivos que podem ajudar a identificá-las, preveni-las ou mesmo curá-las. A idéia é a utilização de uma pseudocélula contendo um núcleo magnético envolta por uma camada contendo um determinado princípio ativo, a qual é conduzida, magneticamente, até o ponto de ação desejado. Alterações nesta camada, através de reações específicas, podem indicar, com precisão, algumas anomalias. Nestes sistemas, o núcleo deve ter propriedades magnéticas e o Fe_3O_4 (magnetita) sintetizado a partir da redução do Fe_2O_3 pode atender tal especificação, particularmente quando se encontra dentro de certas faixas granulométricas.

Este trabalho aborda a possibilidade de obtenção da magnetita, dentro de características particulares, a partir da redução parcial de Fe_2O_3 que, por sua vez, é gerado pela dissociação do nitrato de ferro, e ainda analisa ligas de FeZn.

Desta forma, serão avaliadas a dissociação e redução dos óxidos de zinco e de ferro separadamente com o intuito de se identificar as condições adequadas para que ocorra uma dissociação e redução simultânea com os dois óxidos .

II - Objetivo

Dentro desta perspectiva os objetivos do projeto são:

- Obter, a partir da dissociação do nitrato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], a hematita [Fe_2O_3] em diferentes granulometrias, e , a partir da dissociação do nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], o óxido de zinco [ZnO], também em diferentes granulometrias;
- Submeter, separadamente o Fe_2O_3 e o ZnO a uma redução parcial com hidrogênio e, assim, obter a magnetita [Fe_3O_4] e Zn , também em diferentes granulometrias. Para a redução do ferro, pode ocorrer tanto a formação simultânea de ferro metálico como a presença de partículas na faixa nanométrica;
- Submeter as amostras a ensaios para que sejam avaliadas as suas características magnéticas.

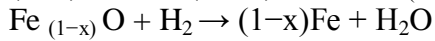
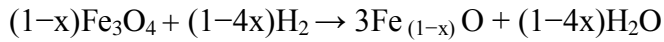
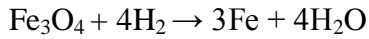
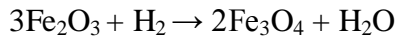
III - Fundamentação Teórica

III.I - Dissociação

Estudos anteriores (1) mostram que é possível a obtenção da hematita (Fe_2O_3) e do óxido de zinco (ZnO) a partir da dissociação de seus nitratos sob as devidas condições de tempo e temperatura.

III.II – Redução

Estudos anteriores (1) mostram que é possível a obtenção da magnetita (Fe_3O_4). A redução da hematita (Fe_2O_3) até o ferro metálico, pelo H_2 , ocorre em dois ou três estágios, para temperaturas abaixo e acima de 570°C respectivamente.



A Figura 1 ilustra estas possibilidades e identifica uma região operacional onde a fase mais estável é o Fe_3O_4 .

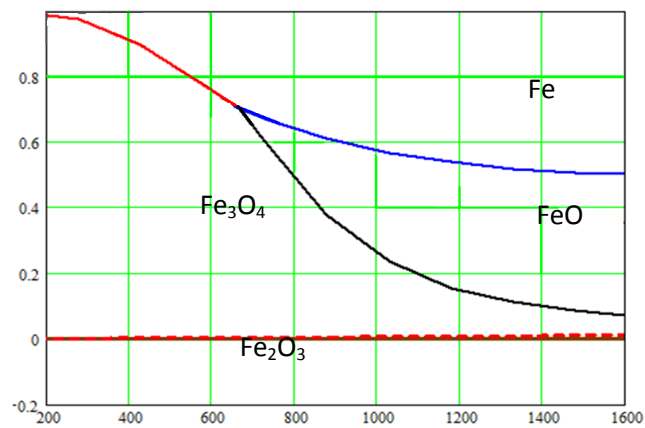


Figura 1 – Diagrama de Chaudron - Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O- H_2 em função da temperatura.

Já para o zinco, o diagrama de predominância (Figura 2) indica quais são as regiões de estabilidade possíveis para a ocorrência de redução.

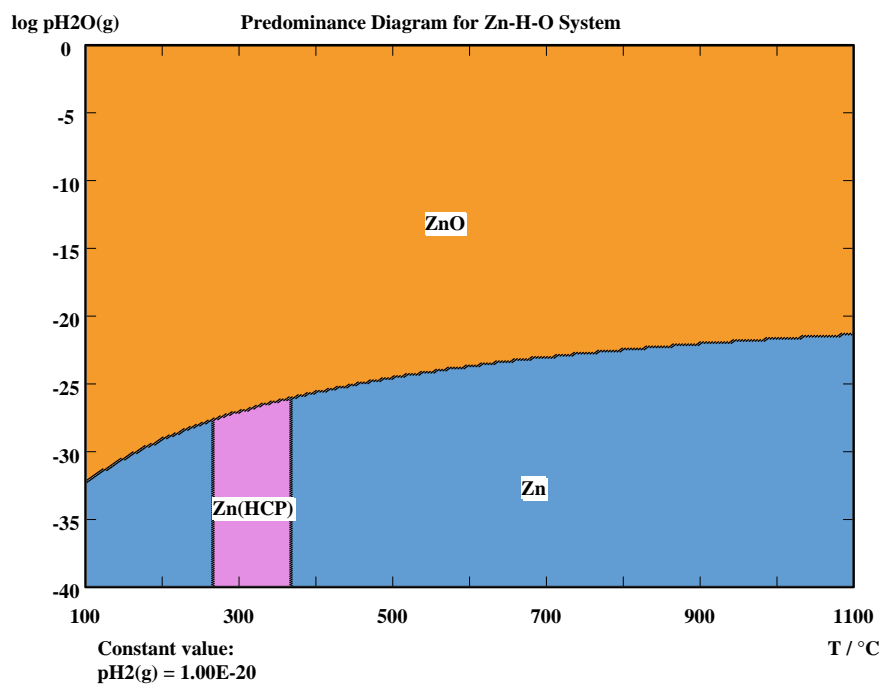


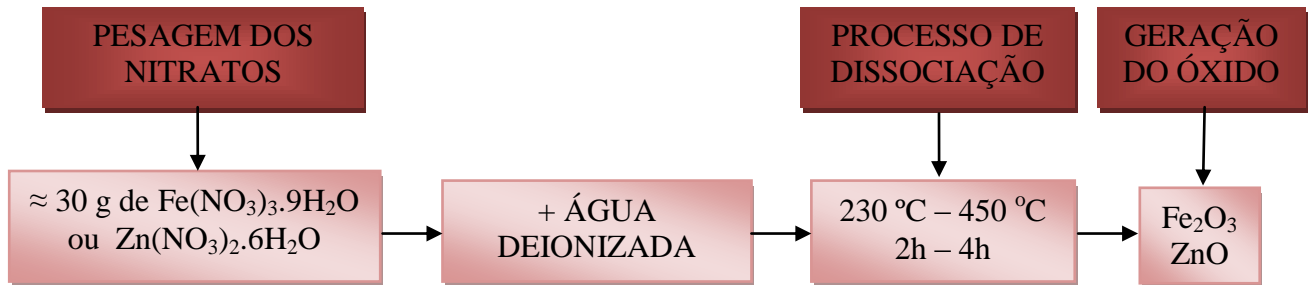
Figura 2: Diagrama de Predominância do sistema Zn-H-O

IV – Metodologia

A metodologia consiste em dissociar o nitrato de ferro com o auxílio de uma manta em diferentes condições de tempo e temperatura (Figura 3) – previamente estudadas – obtendo Fe_2O_3 , e reduzi-lo parcialmente com hidrogênio (Figura 4), também em diferentes condições de tempo e temperatura.

IV.I – Dissociação

Produção dos óxidos a partir da dissociação de seus nitratos:



Observou-se que a dissociação dos nitratos a 400°C por 3 horas é responsável pela produção dos óxidos desejados, condições estas que vêm sendo adotadas. A dissociação dos dois nitratos juntos foi conduzida da mesma forma.

Especificamente, para a dissociação, é utilizado um béquer, onde o nitrato é solubilizado em água destilada. O béquer é alocado na manta e coberto por um vidro de relógio. Inicia-se, então, o processo de aquecimento e quando a temperatura desejada (400°C) é alcançada inicia-se a contagem do tempo. Após, por exemplo, 3 horas, desliga-se o aquecimento até que a remoção da amostra seja efetivada.

Reações correspondentes à etapa:

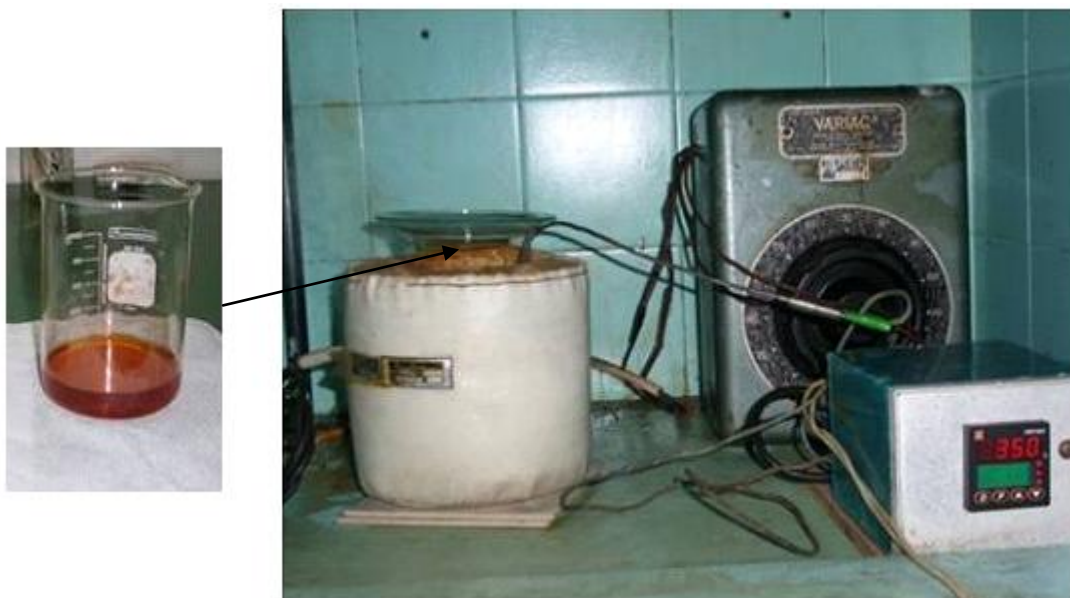
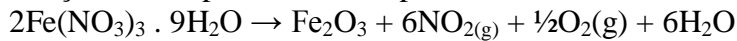


Figura 3 – Dissociação de nitratos (neste caso, o de ferro)

IV.II - Redução

Já as reduções têm sido realizadas em diferentes condições operacionais, uma vez que deseja-se encontrar aquela capaz de gerar o óxido de ferro com granulometria e fases desejadas.

Na redução, a amostra dissociada é colocada em cadinhos tipo barqueta e introduzida na câmara reacional já com a temperatura desejada. O material é exposto a um gás inerte – neste caso nitrogênio – por 5 minutos inicialmente, e depois ao hidrogênio, quando será efetivamente reduzido. Após determinado tempo, a amostra é pesada e sua redução de massa é quantificada.

Reações correspondentes (desejada) desta etapa:

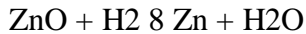
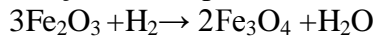


Figura 4 – Câmara reacional

Daí, os procedimentos seguintes são identificar através de métodos analíticos, como por Difração de Raios X, a evolução da reação de redução até a presença das fases desejadas, e analisar a faixa granulométrica do material obtido, através da utilização de um equipamento CILAS que utiliza o efeito da emissão de raio laser sobre as partículas.

V - Resultados e Discussões

V.I – Dissociação – Ferro

Todas as condições de dissociação viabilizaram a obtenção do Fe_2O_3 .

Foi empregado o Software Powder Cell para os ajustes dos difratogramas e os cálculos dos tamanhos dos cristalitos. A Tabela 1 mostra os valores do tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas DRX para o Fe_2O_3 a 350°C, 400°C e 450°C, todos com duração de 3 horas.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	TAMANHO DO CRISTALITO (nm)
350	3	31,76
400	3	34,56
450	3	41,75

Tabela 1 – Valores do tamanho de cristalito calculado pelo software Powder Cell

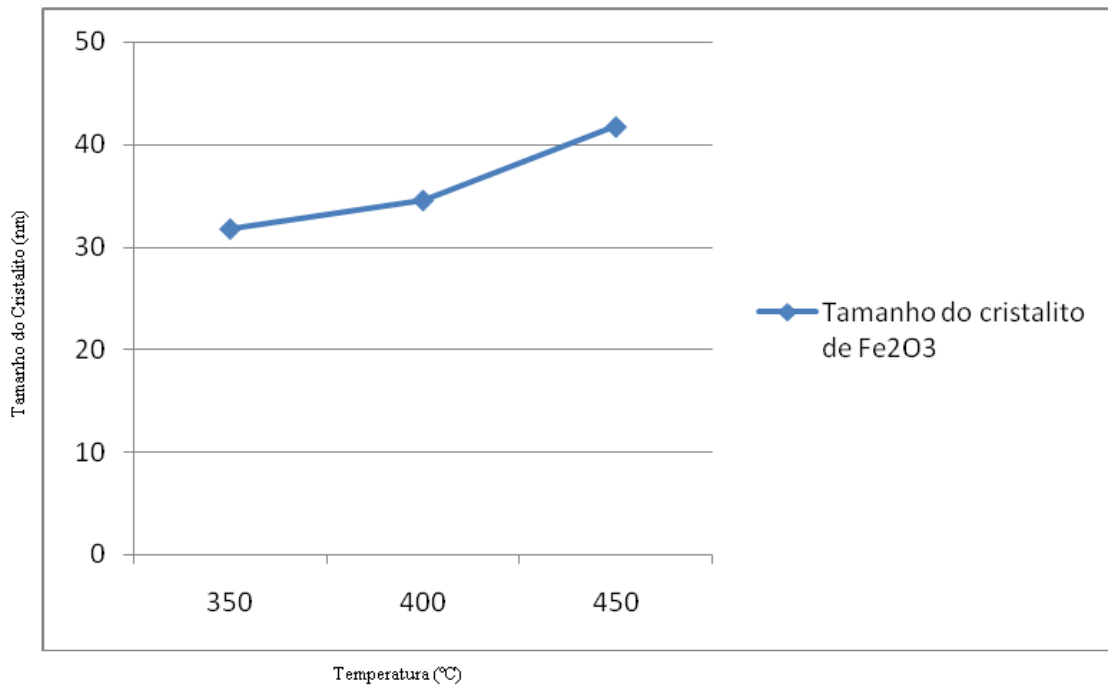


Figura 5 – Variação do tamanho do cristalito de Fe₂O₃ em função da temperatura

Estes dados indicam a formação de partículas na escala nano como, também, nos ensaios efetivados a 250°C por 5 horas, cujo resultado do ensaio de medição granulométrica está ilustrado na Figura 7. Este diagrama indica a existência de partículas com dimensões acima da prevista e desejada, uma vez que elas deveriam estar constituídas no entorno de 200 nm e no limite de 1 µm.

Observa-se também que o tamanho das partículas varia em função das condições experimentais (Figura 6). Tal fato fica bem expresso pela comparação das amostras F e G (Figuras 7 e 8, respectivamente). A primeira ensaiada a baixa temperatura e longo intervalo de tempo (250°C / 5h) e a segunda a alta temperatura e pequeno intervalo de tempo (600° / 2h). Tal fato deve estar associado com uma certa aglomeração, decorrente, possivelmente, da ocorrência de sinterização ao longo do processo de redução.

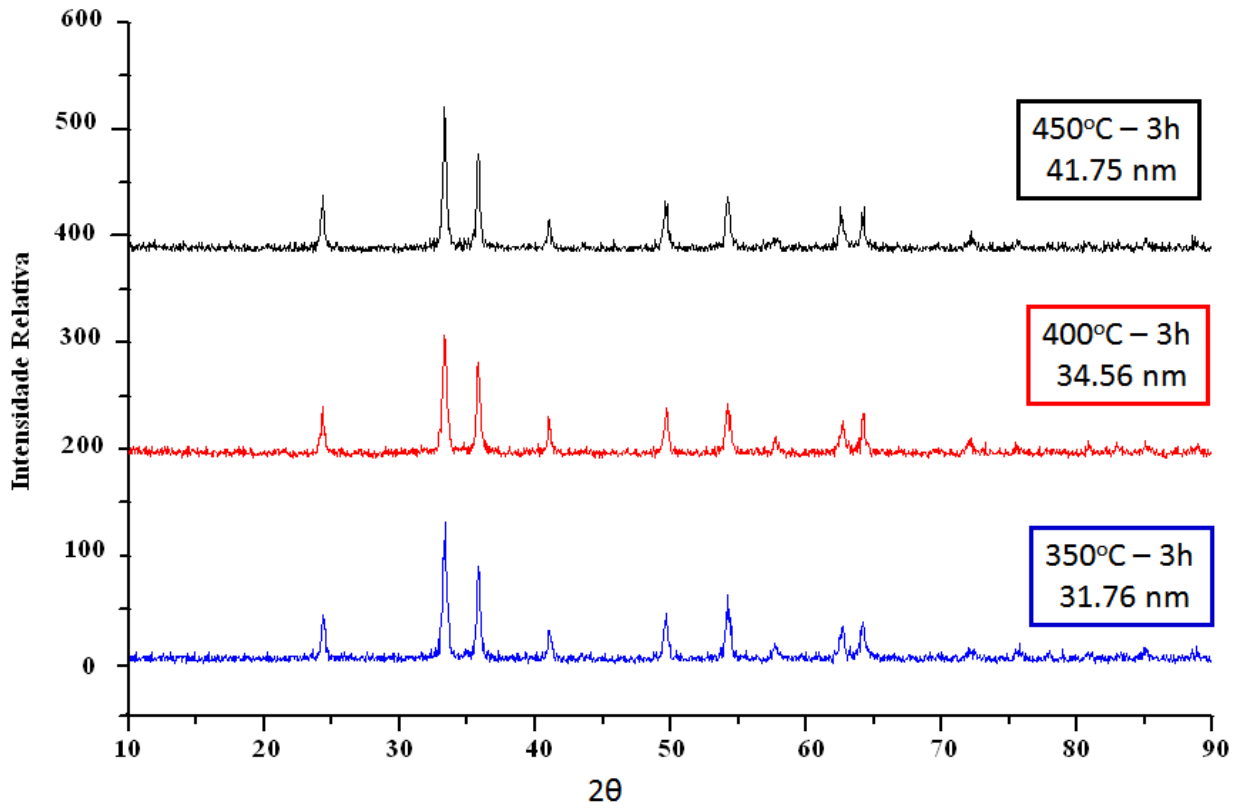


Figura 6 – Influência da temperatura no tamanho de cristalito do Fe₂O₃

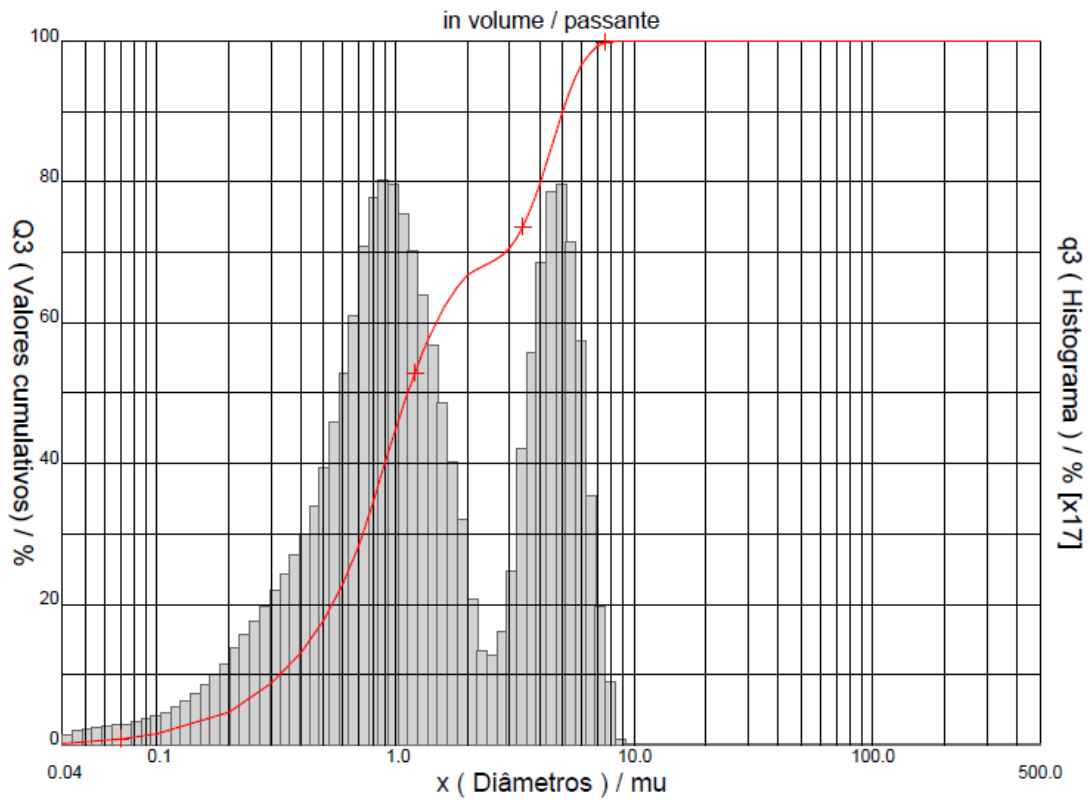


Figura 7 – Amostra F: Distribuição granulométrica do Fe₂O₃ a partir da dissociação no nitrato de ferro a 250°C por 5 horas

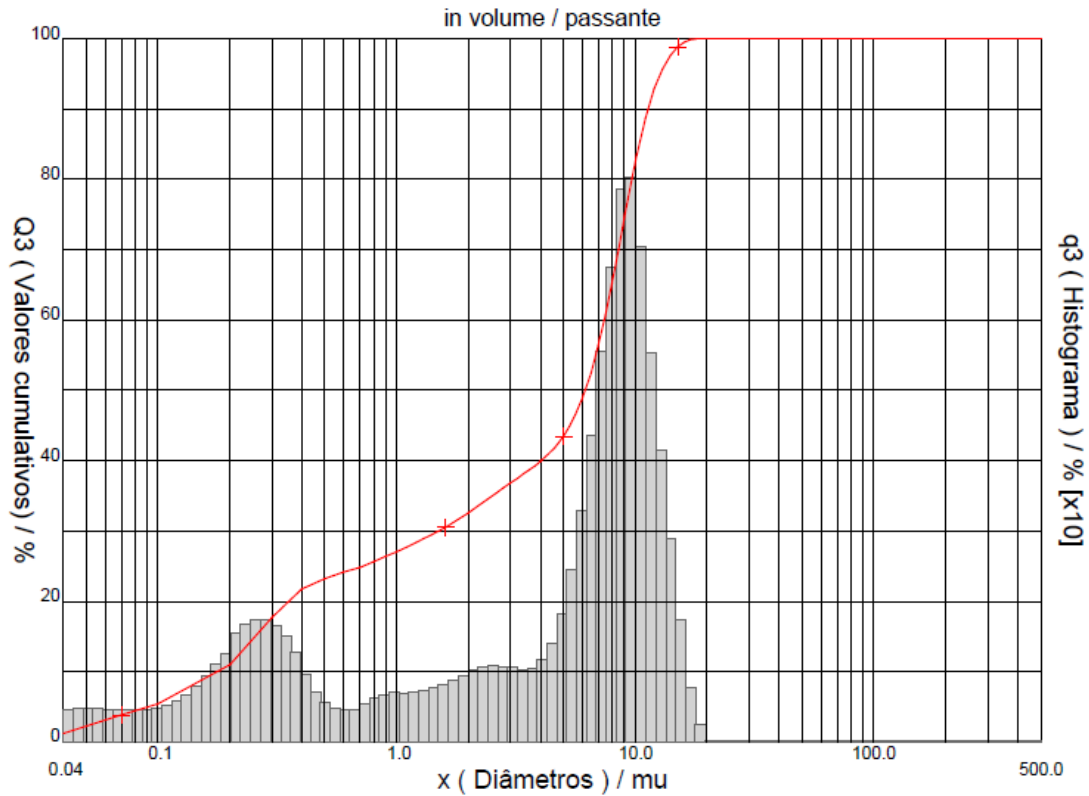


Figura 8 – Amostra G: Distribuição granulométrica do Fe_2O_3 a partir da dissociação no nitrato de ferro a 600°C por 2 horas

V.II – Dissociação – Zinco

Todas as condições de dissociação implementadas foram responsáveis pela obtenção do óxido de zinco, como previsto pelos estudos de viabilidade termodinâmica. Pôde-se observar que todas as dissociações foram responsáveis pela liberação de um vapor de coloração marrom, característica do óxido nítrico.

A dissociação foi realizada conforme descrito anteriormente, e os resultados obtidos confirmam a estequiometria proposta.

V.III – Redução - Ferro

No que diz respeito à redução, foram realizados testes em diferentes temperaturas / tempo (500°C e 600°C e tempos de 30, 60 e 150 minutos) e obtidos os percentuais de conversão, os quais estão ilustrados na Tabelas 2 e 3 e na Figura 9.

Como esperado, os ensaios conduzidos nas maiores temperaturas e intervalos de tempo apresentaram maiores taxas de redução. Como já mencionado, deseja-se, a princípio, uma redução parcial e a conseqüente formação seletiva do Fe_3O_4 constituído por partículas diminutas.

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m_i (g)	m_f (g)	α (%)
500°C	14	30	0,996	0,963	3,32%
	10	60	1,004	0,883	13%
	13	150	1,000	0,868	13,2%

Tabela 2 – Conversões percentuais do óxido do Fe_2O_3 em função da temperatura.

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m _i (g)	m _f (g)	α (%)
600°C	12	30	1,001	0,827	17,38%
	11	60	0,997	0,755	24,27%
	15	150	1,004	0,652	35,06%

Tabela 3 – Conversões percentuais do óxido do Fe₂O₃ em função da temperatura.

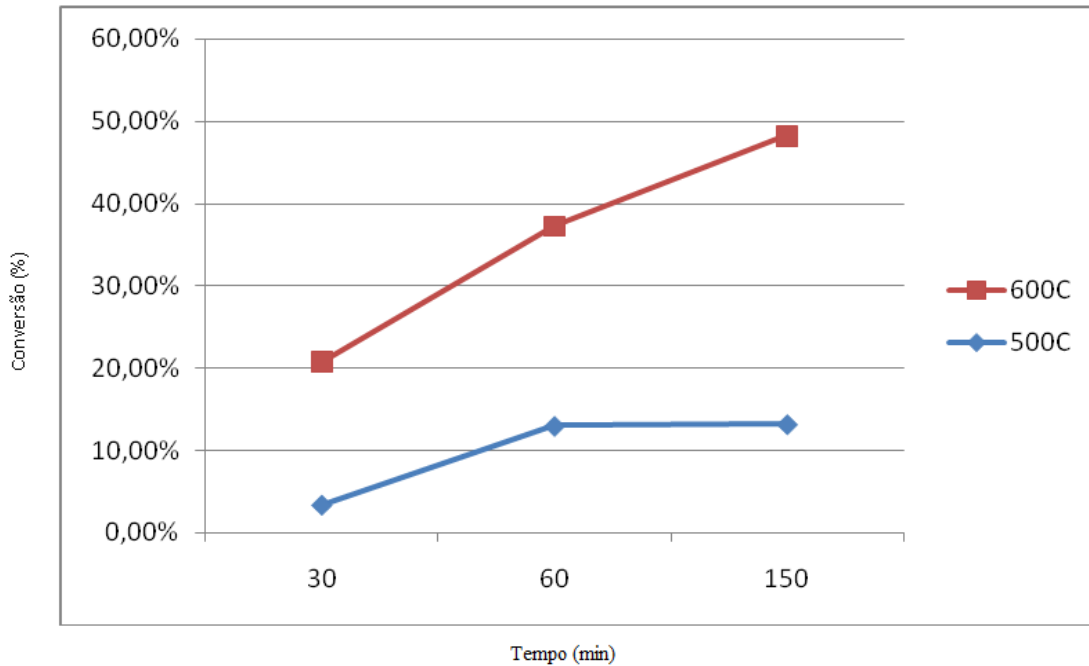


Figura 9 – Conversão do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ ao longo do tempo por diferentes temperaturas.

V.III – Redução - Zinco

De acordo com análises de viabilidade termodinâmica realizados previamente, o ZnO tem redução favorecida quando realizada a partir de 430°C. Isto significa que, a partir desta temperatura, ocorrerá a volatilização do material. Tal condição foi confirmada através da realização de ensaios a diferentes condições de tempo e temperatura, conforme descrito nas tabelas 4, 5, e 6 abaixo. Os tempos de dissociação implementados não foram os mesmos do ferro pois a redução total do zinco se dava muito mais rapidamente.

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m _i (g)	m _f (g)	α (%)
250°C	16	15	0,996	0,996	-
	19	30	1,004	1,004	-
	18	45	1,000	1,000	-
	17	60	1,003	1,003	-

Tabela 4 – Conversões percentuais do óxido do ZnO em função da temperatura.

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m _i (g)	m _f (g)	α (%)
450°C	20	15	1,000	0,995	5
	25	30	1,000	0,800	20
	23	45	1,000	0,150	85
	21	60	1,000	0,000	100

Tabela 5 – Conversões percentuais do óxido do ZnO em função da temperatura

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m _i (g)	m _f (g)	α (%)
650°C	27	15	1,000	0,901	10
	30	30	1,000	0,530	47
	29	45	1,000	0,000	100
	28	60	-	-	-

Tabela 6 – Conversões percentuais do óxido do ZnO em função da temperatura

Conforme esperado, não foram observados valores de conversão significantes para os ensaios realizados sob a temperatura de 250°C. Por outro lado, os experimentos realizados sob temperaturas maiores que 450°C, apresentaram perda rápida de massa de ZnO, afinal, como mencionado anteriormente, o zinco apresenta alta pressão de vapor.

V.III – Redução – Ferro/Zinco

Os ensaios foram realizados da mesma forma descrita anteriormente, apresentando os seguintes resultados (Tabelas 7 e 8) para as temperaturas selecionadas como as mais convenientes:

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m _i (g)	m _f (g)	α (%)
700°C	D	30	1,91	1,563	18,17
	H	45	1,150	0,893	25,72
	E	60	1,235	0,744	39,75

Tabela 7 – Conversões percentuais do óxido de Fe/Zn em função da temperatura

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m _i (g)	m _f (g)	α (%)
800°C	K	30	1,111	0,576	48,15
	J	45	1,023	0,503	50,83
	I	60	1,253	0,480	61,69

Tabela 8 – Conversões percentuais do óxido de Fe/Zn em função da temperatura

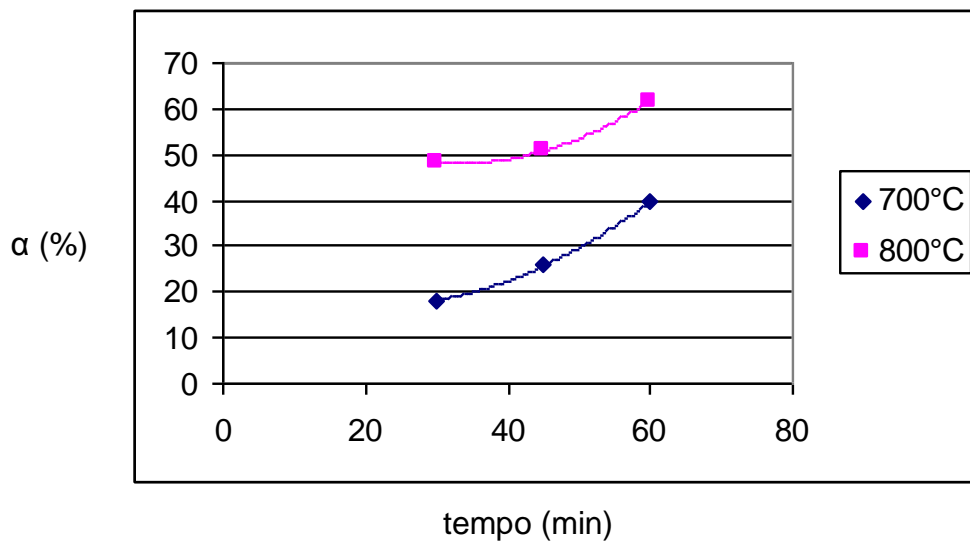


Figura 10 – Conversão do ZnO ao longo do tempo em diferentes temperaturas

V.IV - Caracterização

A Figura 11 ilustra a faixa granulométrica do material obtido resultante de redução do Fe_2O_3 . Observa-se que o mesmo encontra-se acima dos valores desejados. Tal fato deve estar associado com a ocorrência de sinterização ao longo do processo de redução.

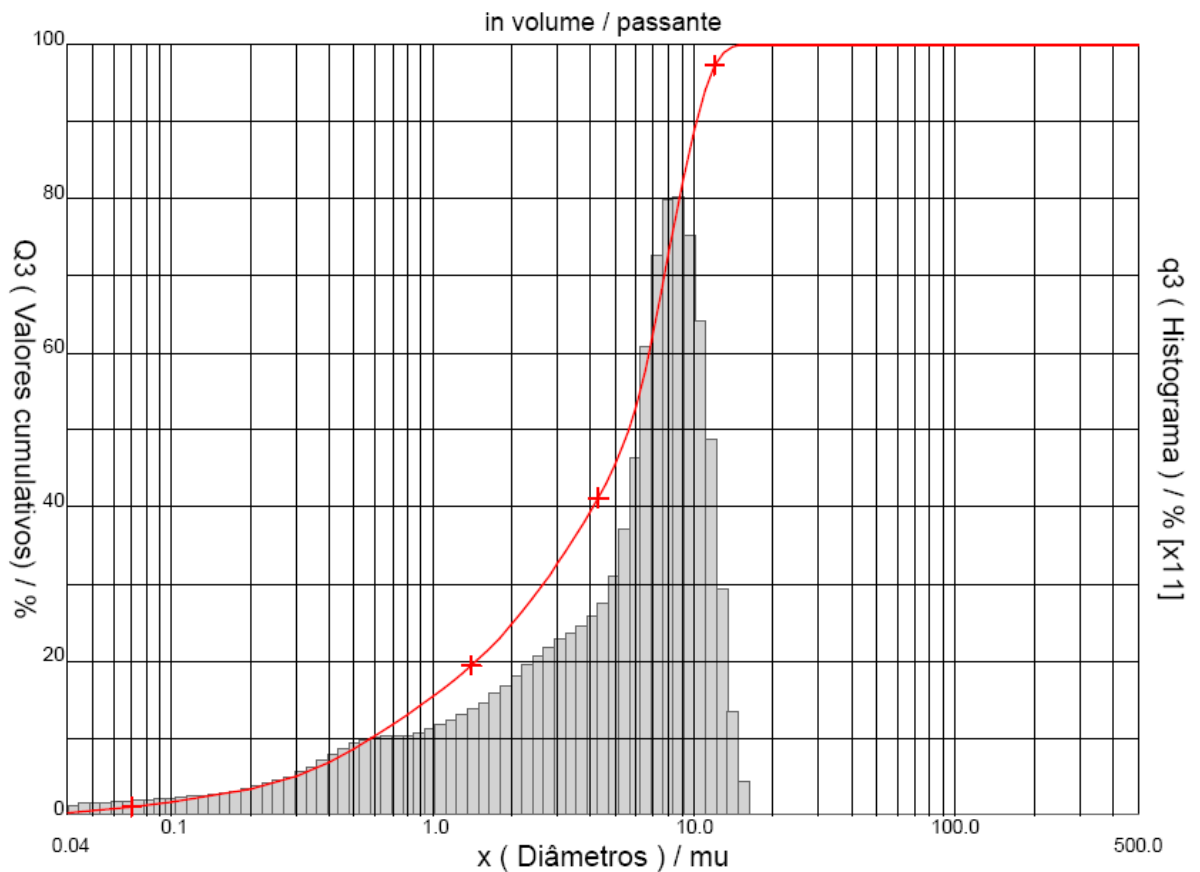


Figura 11 – Distribuição granulométrica do Fe_3O_4 a partir da redução de Fe_2O_3 a 500°C por 2 horas.

O material obtido também foi submetido a uma análise por Difração de Raio-X., conforme ilustrado na Figura 12. Observa-se a viabilidade de formação da magnetita junto ao Fe. O próximo estágio será a tentativa de otimização do processo, seguido da medição das propriedades paramagnéticas do material obtido, trabalho este que já teve início dentro de uma tese de doutoramento (2).

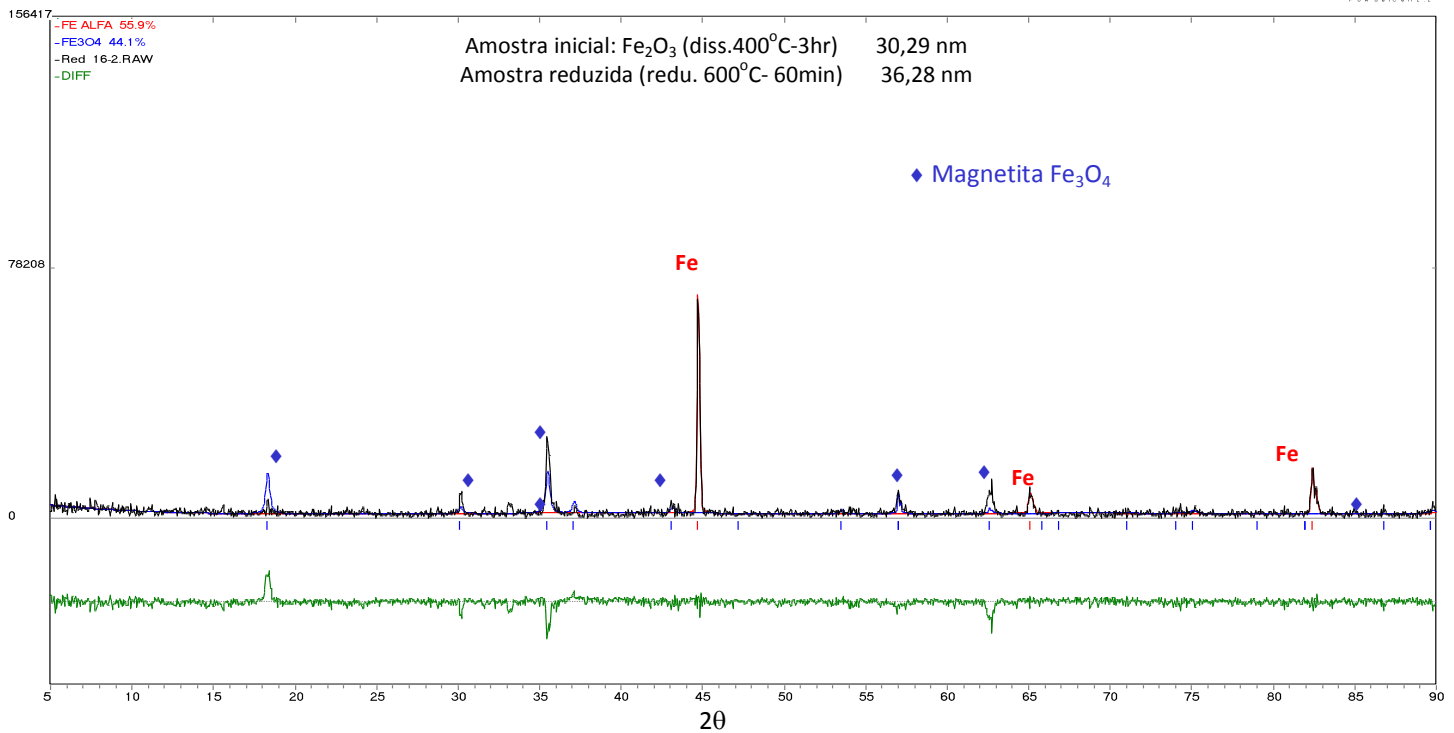


Figura 12 – Difratoograma da amostra parcialmente reduzida

As análises por DR-X (Figuras 13 e 14) foram complementadas por uma apreciação semi-quantitativa, cujo os resultados estão apresentados na Tabela 1. A identificação de diferentes fases confirmam a viabilidade da redução parcial da hematita, conforme indicado no diagrama termodinâmico respectivo [1]. É oportuno mencionar que a fase alumínio encontrada nas amostras é ocasionada pelo porta-amostra.

Sample/ % Phase	Hematite	Magnetite	Wustite	Al
AM10 (T: 500°C, t: 60min)	43,18	48,98	0,63	7,20
AM11 (T: 600°C, t: 60min)	37,82	39,09	2,58	20,51
AM12 (T: 600°C, t: 30min)	13,33	66,95	10,12	9,60
AM13 (T:500°C, t:150min)	14,55	53,65	0,13	31,67
AM14 (T: 500°C, t: 30min)	9,15	58,09	25,96	6,80
AM15 (T: 600°C, t: 150min)	22,13	29,35	7,52	41,00

Tabela 9: Fases presentes nas amostras de Fe₂O₃ reduzidas.

Baseado nos difratogramas foi conduzido um estudo sobre o tamanho dos cristalitos das fases presentes. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que os mesmos encontram-se na faixa nanométrica, recomendada para se obter as propriedades desejáveis.

AM13

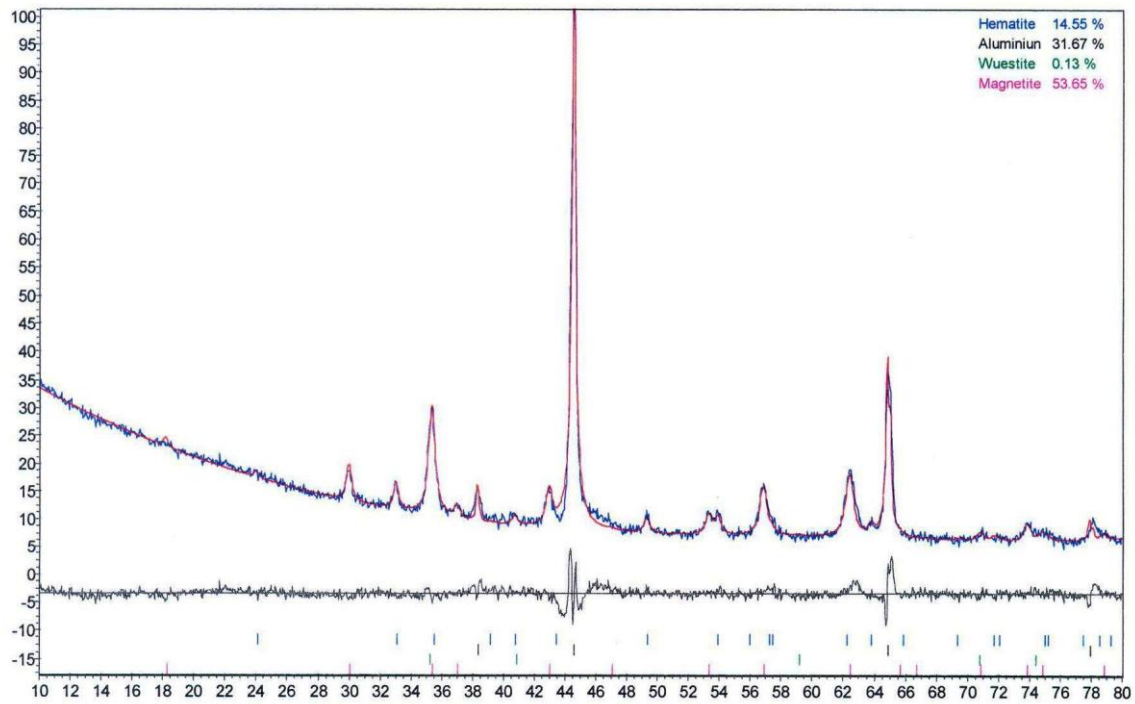


Figura 13 – Difratoograma da amostra 13 (redução de Fe_2O_3 a 500°C / 150 min)

AM14

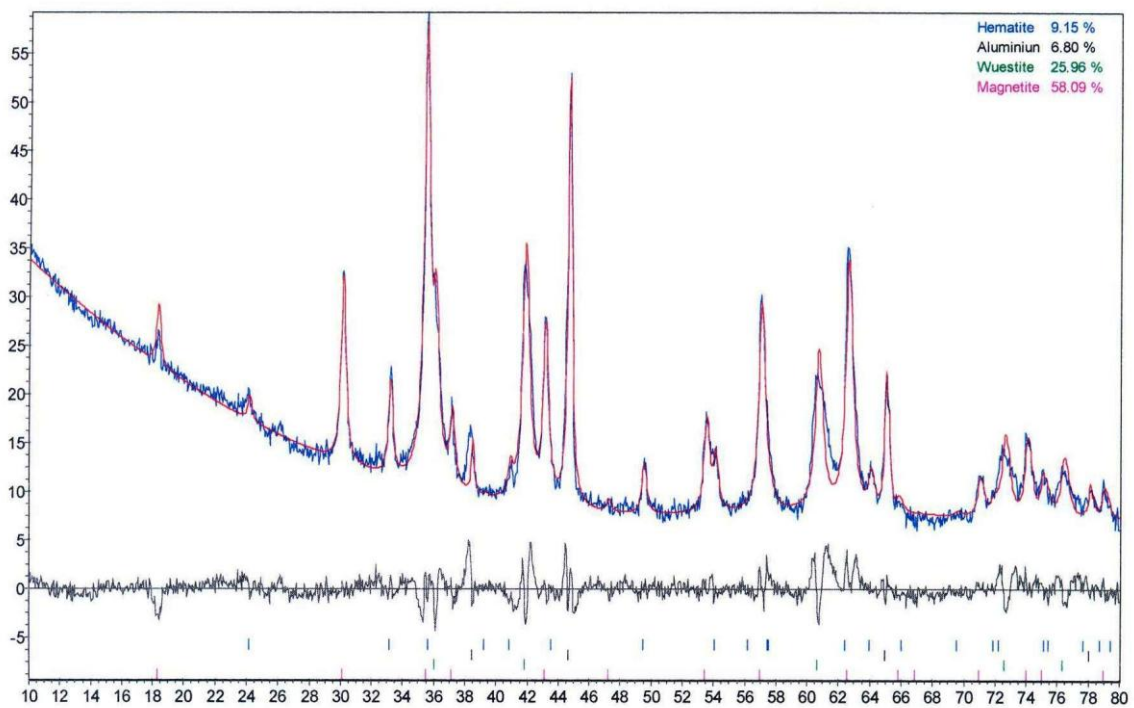


Figura 14 – Difratoograma da amostra 14 (redução de Fe_2O_3 a 500°C / 30 min)

Sample/Crystalline size(nm)	Hematite	Magnetite	Wustite
AM10 (T: 500°C, t: 60min)	45,31	43,56	36,69
AM11 (T: 600°C, t: 60min)	21,82	39,09	23,25
AM12 (T: 600°C, t: 30min)	26,60	25,64	45,16
AM13 (T:500°C, t:150min)	31,72	29,06	-
AM14 (T: 500°C, t: 30min)	42,43	38,69	30,00
AM15 (T: 600°C, t: 150min)	96,60	27,43	55,81

Tabela 10: Tamanho de grão das fases presentes nas amostras de Fe_2O_3 reduzidas.

Medidas de magnetização foram conduzidas para uma amostra totalmente reduzida. Os resultados (Figura 3) ilustram a ausência quase total de histerese na curva $M \times H$, realizada à 300 K, confirmando o caráter superparamagnético das amostra produzidas a partir da dissociação do seus nitratos e posterior redução pelo hidrogênio.

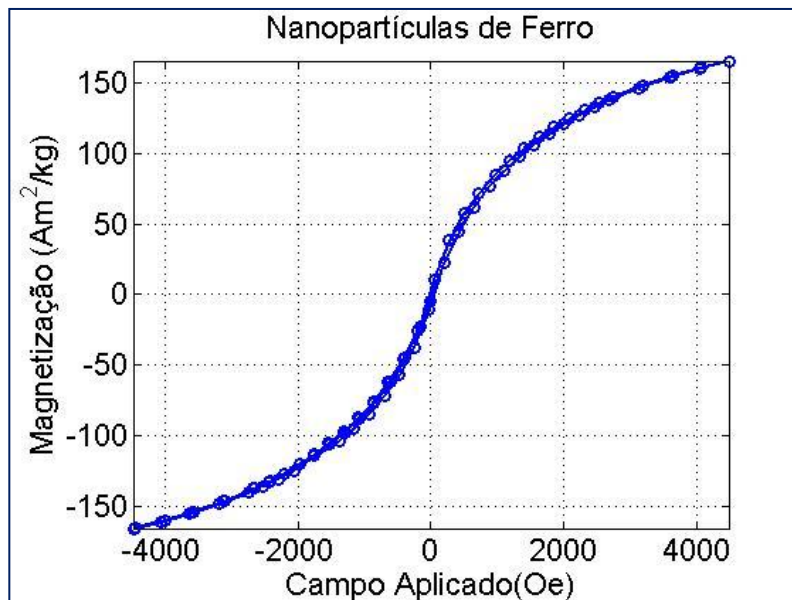


Figura 3: Curva de magnetização do ferro

Os resultados experimentais indicam a possibilidade de que seja obtido um material com as propriedades desejadas a partir do método descrito.

VI - Conclusões

- Os resultados experimentais confirmaram as avaliações termodinâmicas uma vez que todas as condições impostas para a dissociação do nitrato de foram responsáveis pela obtenção de partículas do Fe_2O_3 .
- Foi possível obter elevadas taxas de redução sob as diversas condições utilizadas. Foi possível a formação seletiva da magnetita.
- Como esperado, o processamento do material conduzido em temperaturas mais elevadas e em curtos intervalos de tempo foi responsável pela obtenção da faixa

granulométrica necessária. Isto tanto para a obtenção do Fe_2O_3 , através da dissociação do nitrato, como para a do Fe_3O_4 , na etapa de redução com hidrogênio.

VII - Referências

- 1- Doneda, Marina. Obtenção de Fe_3O_4 a partir da redução de Fe_2O_3 ; Anais do XVI Seminário de Iniciação Científica da PUC-Rio, Rio de Janeiro, pp.265-266, 2008.
- 2- Avalo Cortez, Orfelinda. Síntese e caracterização de ligas Fe-Ni nanoestruturadas, Tese de Doutorado, DEMa/PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2008.