

# CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO A PARTIR DA REDUÇÃO PARCIAL DO $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**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 uma pseudocélula, contendo um núcleo magnético envolto 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) sintetizado a partir da redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode atender tal especificação, particularmente quando se encontra constituído por partículas na escala nano.

Este trabalho aborda a possibilidade de obtenção da magnetita, dentro de características particulares, a partir da redução parcial de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que, por sua vez, é gerado pela dissociação do nitrato de ferro.

## II - Objetivos

Dentro desta perspectiva, os objetivos gerais do projeto são:

- Estudar a dissociação do nitrato de ferro [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] e a possível formação da hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] em diferentes granulometrias;
- Estudar a redução parcial do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com hidrogênio e, assim, tentar obter a magnetita [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], também em diferentes granulometrias.
- Conduzir os ensaios de dissociação e redução e analisar os produtos obtidos no que tange às fases presentes.
- Em parceria com o Departamento de Física o material obtido será submetido à ensaios para que sejam avaliadas as suas características paramagnéticas.

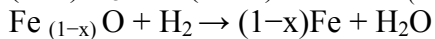
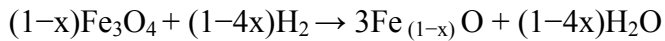
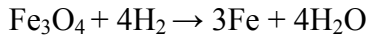
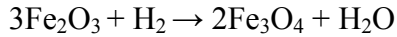
### III - Fundamentação Teórica

#### III.I - Dissociação

Estudos anteriores (1) mostram que é possível a obtenção da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a partir da dissociação do nitrato de ferro sob devidas condições de temperatura e tempo.

#### III.II - Redução

Estudos anteriores (1) mostram que é possível a obtenção da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A redução da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) até o ferro metálico, pelo  $\text{H}_2$ , ocorre em dois ou três estágios, para temperaturas abaixo e acima de  $570^\circ\text{C}$  respectivamente.



A Figura 1 ilustra estas possibilidades e permite que se identifique uma região operacional onde a fase mais estável é o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

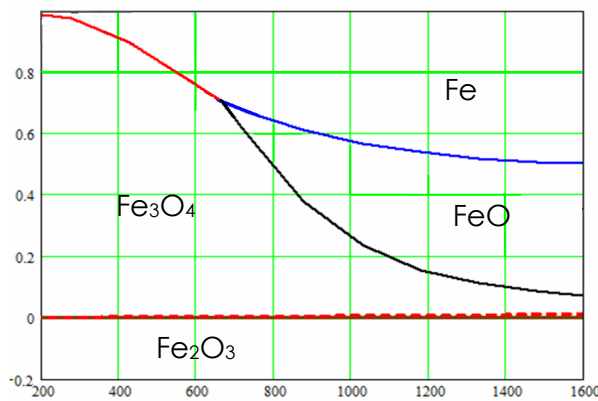


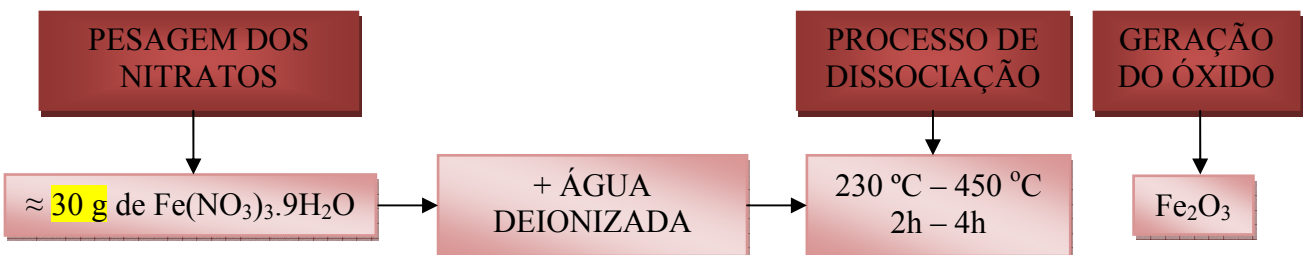
Figura 1 – Diagrama de Chaudron - Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O-  $\text{H}_2$  em função da temperatura.

### 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 2) – previamente estudadas – obtendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e reduzi-lo parcialmente com hidrogênio (Figura 3), 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 do nitrato a 400°C por 3 horas é responsável pela produção de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, condições estas que vêm sendo adotadas.

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.

Reação correspondente desta etapa:  $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}$

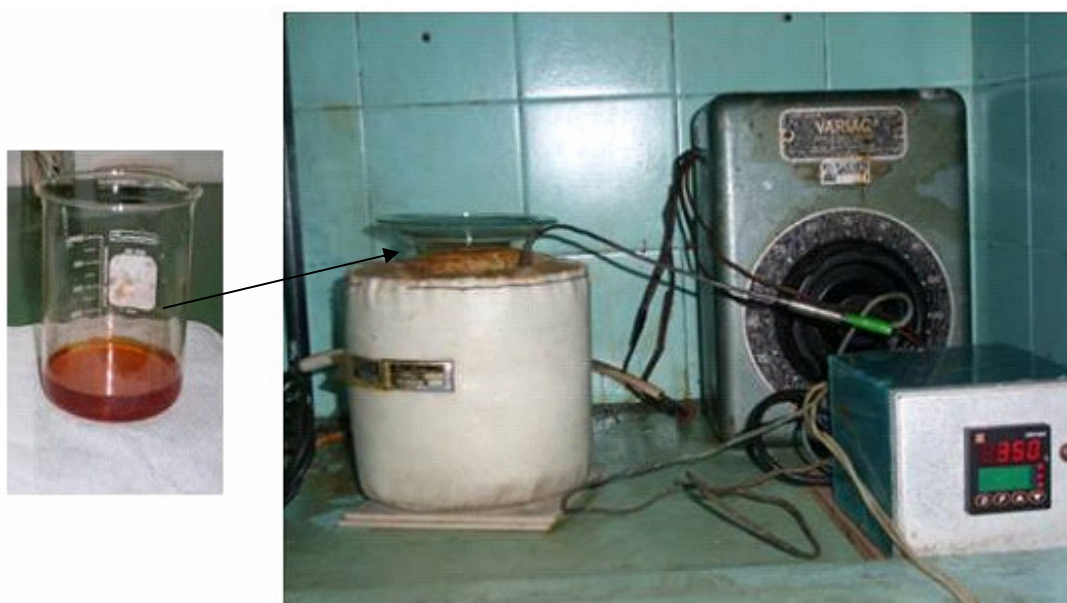


Figura 2 – Dissociação do nitrato de ferro

#### 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 a 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 determinados tempos a amostra é pesada e sua redução de massa é quantificada

Reação correspondente (desejada) desta etapa:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Figura 3 – Câmara reacional

Daí, os procedimentos seguintes são identificar através de métodos analíticos, como por Difração de RaioX, a evolução da reação de redução até a presença da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e/ou do Fe metálico, 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

Todas as condições de dissociação viabilizaram a obtenção do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , todos com duração de 3 horas.

TEMPERATURA ( $^\circ\text{C}$ )	TEMPO (h)	TAMANHO DO CRISTALITO ( $\eta\text{m}$ )
350	3	31,76
400	3	34,56
450	3	41,75

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

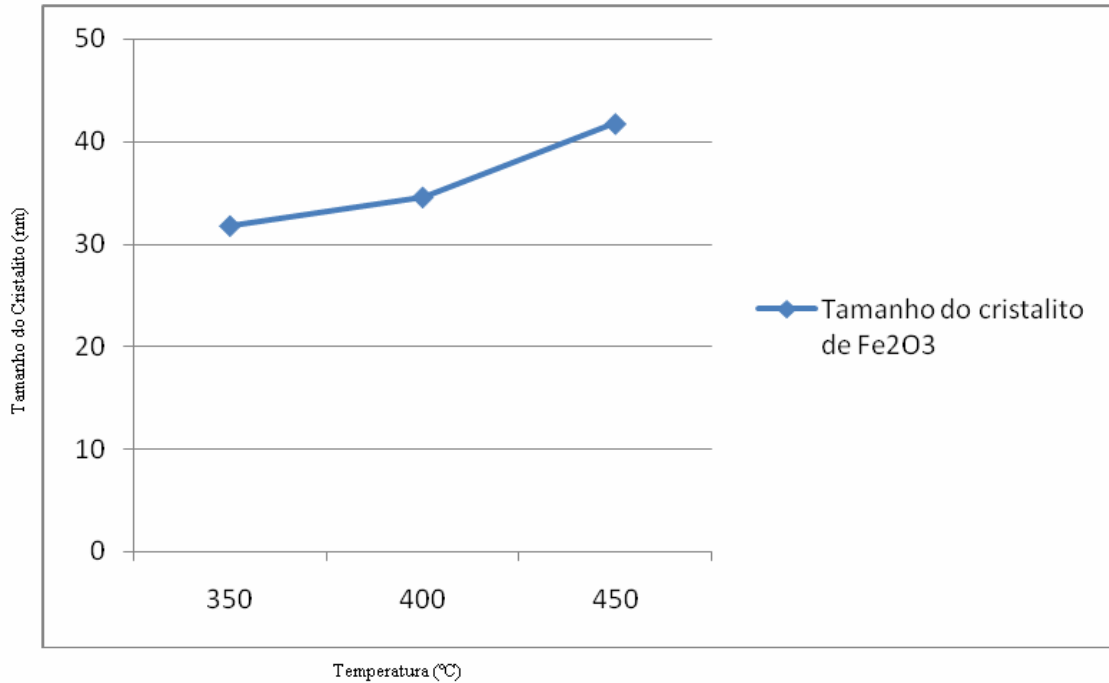


Figura 4 – Variação do tamanho do cristalito de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em função da temperatura

Estes dados indicam a formação de partículas na escala nano como, também, nos ensaios efetivados a  $250^\circ\text{C}$  por 5 horas, cujo resultado do ensaio de medição granulométrica está ilustrado na Figura 5. Este diagrama indica a existência de partículas com dimensões acima da prevista e desejada, uma vez que elas deveriam estar constituídas no entorno de  $200\text{ nm}$  e no limite de  $1\mu\text{m}$ . Tais resultados indicam, claramente, que ocorre aglomeração dos cristalitos que, por sua vez, apresentam dimensões variadas em função da temperatura implementada na dissociação (Figura 6).

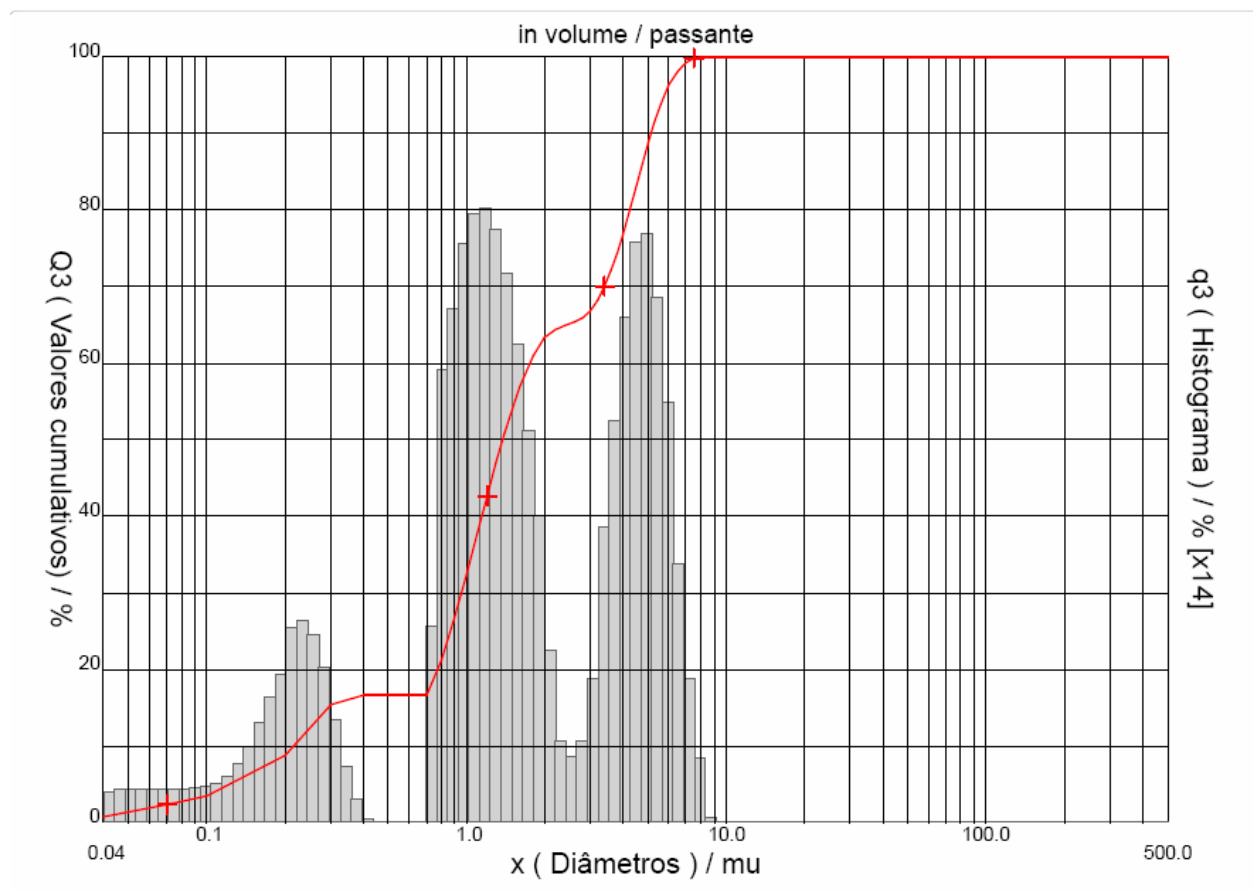


Figura 5 – Distribuição granulométrica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir da dissociação no nitrato de ferro a  $250^\circ\text{C}$  por 5 horas

Figura 6 – Influência da temperatura no tamanho de cristalito do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

## V.II - Redução

No que diz respeito à redução, foram realizados testes em diferentes temperaturas / tempo ( $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  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 7.

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  constituído por partículas diminutas.

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da temperatura.

TEMPERATURA	Amostra	t(min)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da temperatura.

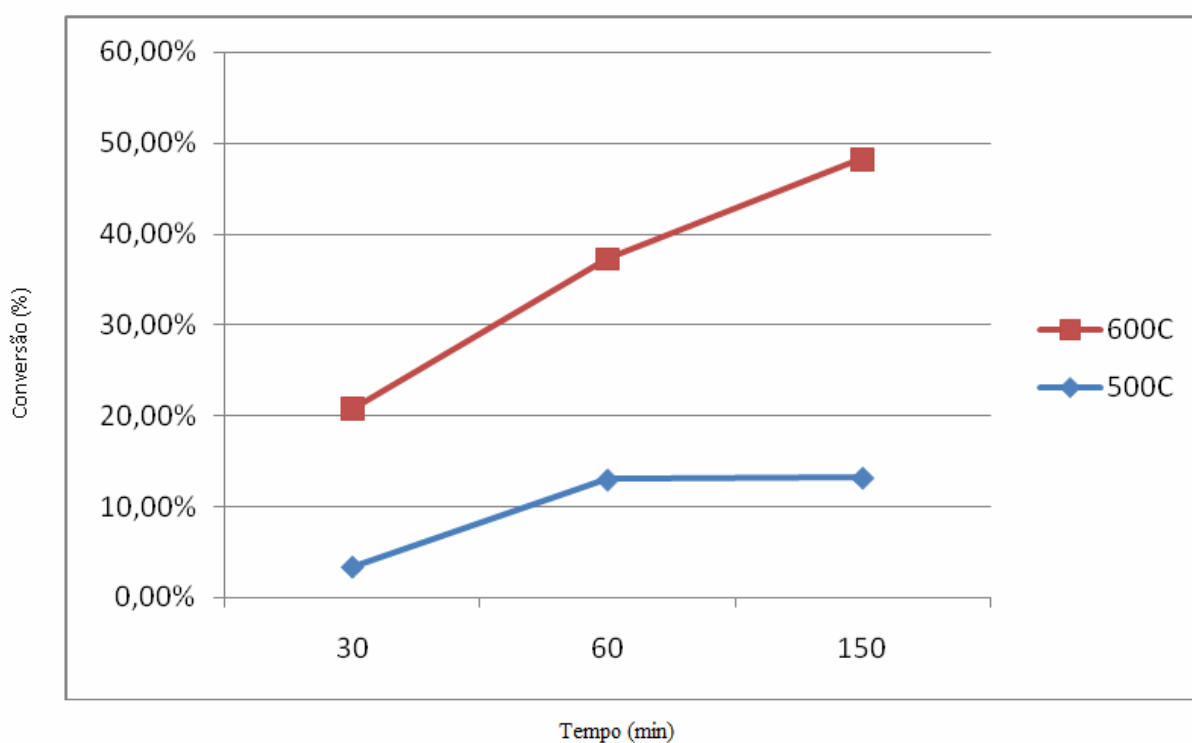


Figura 7 – Conversão do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ao longo do tempo por diferentes temperaturas.

### V.III - Caracterização

A Figura 8 ilustra a faixa granulométrica do material obtido. 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.

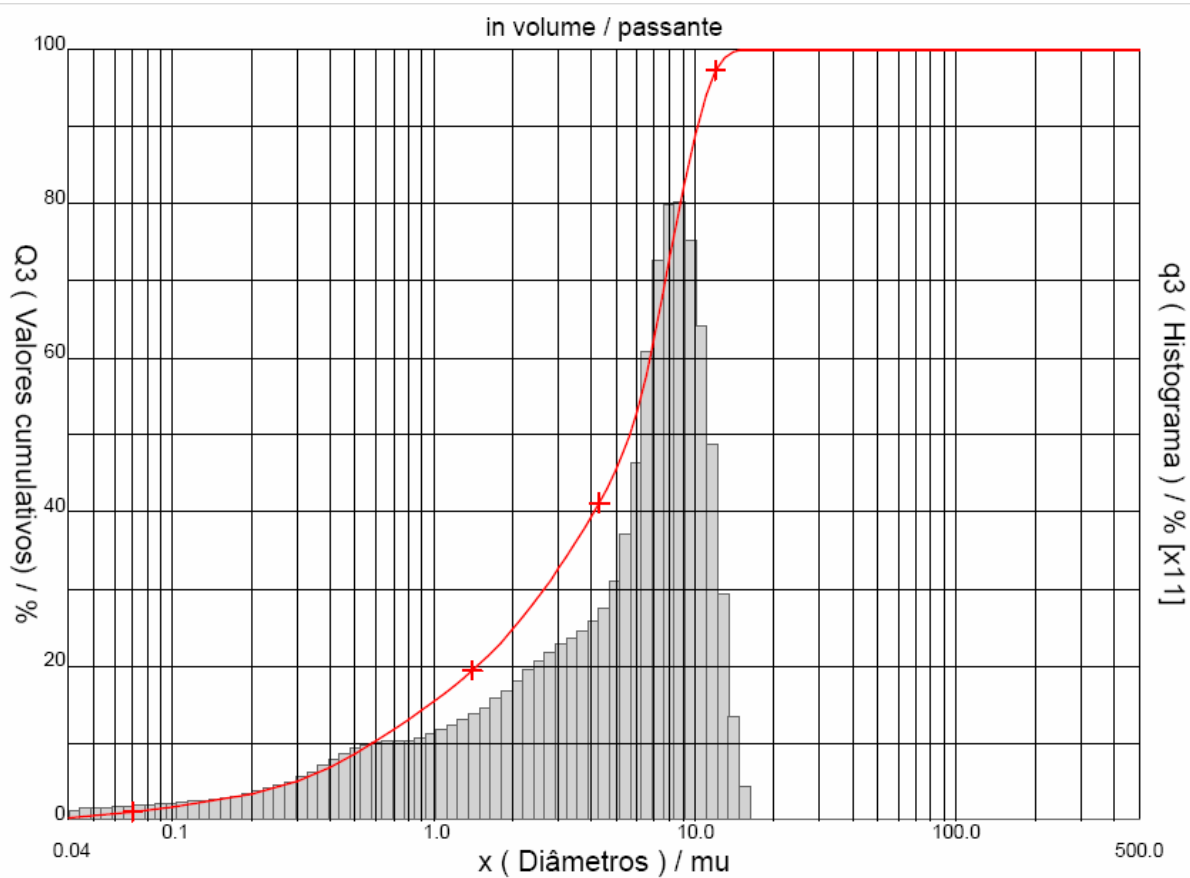


Figura 8 – Distribuição granulométrica do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a partir da redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas.

O material obtido também foi submetido a uma análise por Difração de Raio-X., conforme ilustrado na Figura 9. 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).

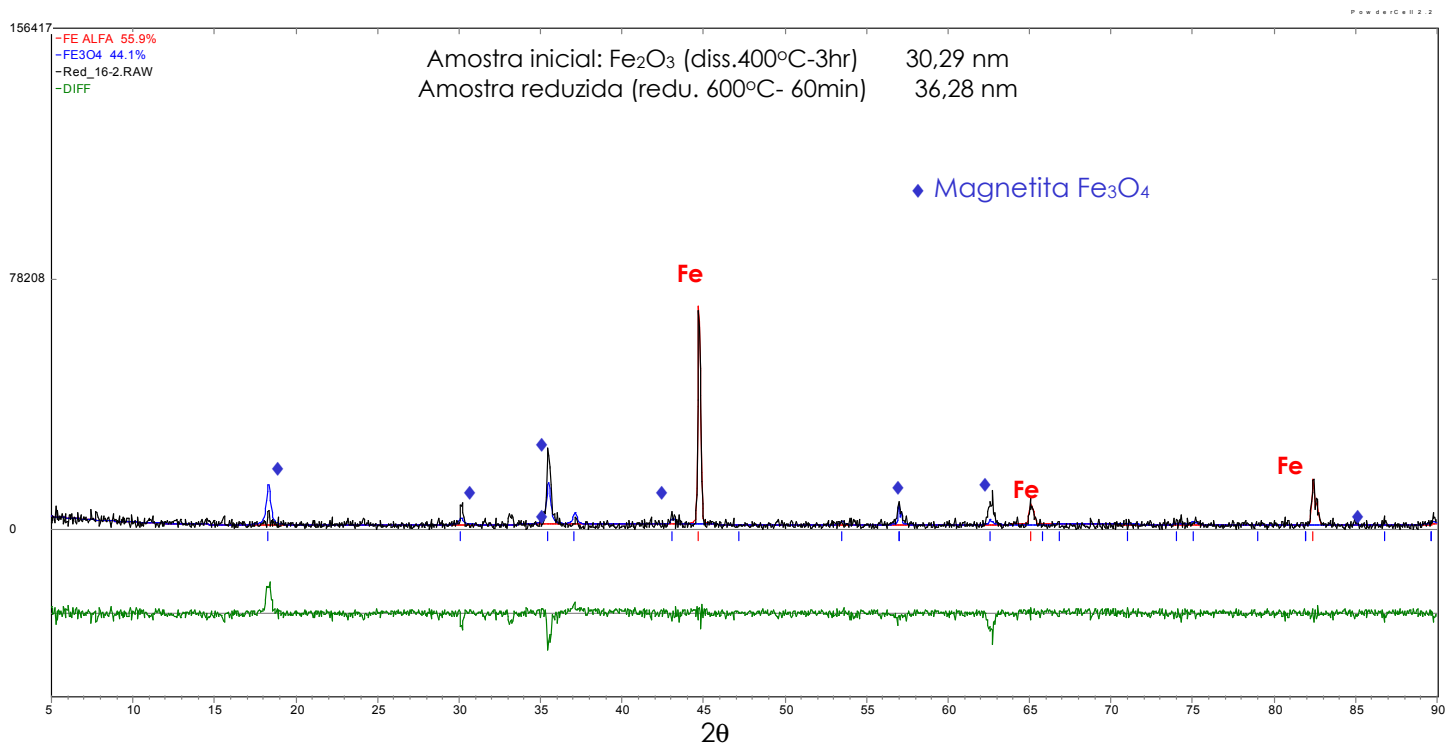


Figura 9 – Difratoograma da amostra parcialmente reduzida

## VI - Conclusões

- Os resultados experimentais confirmaram as avaliações termodinâmicas uma vez que a dissociação do nitrato de ferro conduzido a 400°C por 3 horas foi responsável pela obtenção de partículas do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No entanto, não permitiu a obtenção de partículas do tamanho desejado em função da aglomeração dos cristalitos.
- Foi possível obter elevadas taxas de redução sob as diversas condições utilizadas. Foi possível a formação seletiva da magnetita. No entanto, mais uma vez, o tamanho de grão médio permaneceu acima do desejado. Tal fato indica que para o material ser obtido na faixa granulométrica necessária, talvez possa ser conveniente que o seu processamento seja conduzido em temperaturas mais elevadas, todavia em curtos intervalos de tempo. Isto tanto para a obtenção do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , através da dissociação do nitrato, como para a do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , na etapa de redução com hidrogênio.

## Referências

- 1- Doneda, Marina. Obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a partir da redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Anais do XVI Seminário de Iniciação Científica da PUC-Rio, Rio de Janeiro, pp.265-266, 2008.
- 2- Cortez, Orfelinda Avalo. Síntese e Caracterização de ligas Fe-Ni Nanoestruturadas, Tese de Doutorado, DCMM / PUC-Rio, 2008.