

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO DOPADO COM COBALTO VIA REAÇÃO GÁS-SÓLIDO EM REATOR DE LEITO ROTATIVO.

Tertuliano, R.S.C¹, C.P.B. de Araújo¹, Frota, A. V.V. M.¹, Moriyama¹ A.L.L., C. P. de Souza¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química.

Avenida Senador Salgado Filho, s/n, Campus Universitário Lagoa Nova, UFRN, Caixa Postal: 1524; Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC), Natal/RN-Brasil CEP: 59078-970; E-mail: ruasavio@hotmail.com

RESUMO:

A busca por materiais de alto valor agregado, alta aplicabilidade e sustentabilidade, motiva inovações em todas as áreas da engenharia. Nesse contexto, incluem-se os chamados carbeto dopados, compostos de cerâmica e metal. Este trabalho propõe a síntese e caracterização do carbeto de tungstênio dopado com cobalto (WC-Co) através de reação gás-sólido em reator de leito rotativo. As etapas de produção do material são: síntese do precursor por via úmida, secagem a 80°C, caracterização do precursor por MEV, DRX e FRX, reação gás-sólido a 750°C em atmosfera redutora de CH₄/H₂ em reator rotativo a 34 rpm e caracterização do produto da reação pelas técnicas já citadas. Os resultados obtidos mostraram que foram produzidos pós do carbeto de tungstênio com o cobalto inserido na estrutura, de alta área superficial, grãos nanométricos e com potencial para aplicações nas áreas de catálise, reatores e células combustíveis, mostrando a relevância desse tipo de pesquisa.

Palavras-chave: carbeto de tungstênio, cobalto, dopagem via úmida, reação gás-sólido, reator de leito rotativo.

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados são compostos que apresentam várias características que justificam seu uso em diversas áreas, dentre essas características, destacam-se: grãos muito finos (escala nanométrica), microestrutura geralmente homogênea, boas propriedades físico-mecânicas como dureza e tenacidade à fratura [1,2]. Devido a isso, vários compostos

estão sendo desenvolvidos baseados nesse tipo de estrutura, como por exemplo os carbetos, como o desenvolvido neste trabalho.

O uso de carbetos (ou carbonetos), apresenta algumas características para vários tipos de processo, pois une fatores que servem como bons parâmetros de qualidade, tais como: boa molhabilidade e densificação, excelente resistência mecânica, tenacidade, condutividade térmica e baixa porosidade [3]. Devido a essas qualidades, vários processos se destacam recentemente em aplicações, a destacar: processos de permeação de hidrogênio, devido ao poder ligante do cobalto [4], em reações catalíticas, a fim de reduzir energias de ativação e de acelerar reações [5], além desses existem também aplicações em células combustíveis, devido a atividade eletrolítica dos carbetos [6] e em outro campo existem também a produção de ferramentas de corte [7].

O processo em reator de cilindro rotativo em comparação ao método clássico de produção de carbetos apresenta a vantagem de operar em temperaturas mais baixas para um tempo de reação semelhante. Além disso, nesse tipo de processo há uma economia de energia, tanto devido a temperatura menor quanto ao fato de que esse processo há um acúmulo menor de gases, o que demanda menos reagentes e uma consequente otimização do processo [8].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi sintetizado o precursor para a reação a ser realizada. A síntese foi processada em via úmida na presença de etanol (C_2H_6O), sob agitação magnética e a proporção da mistura foi calculada estequiometricamente para se obter a percentagem de cobalto de 5%. Os reagentes para formar o precursor foram: nitrato de cobalto II hexahidratado $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ e paratungstato de amônio tetra hidratado $[(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O]$. Após a mistura o produto foi levado a estufa para secagem e seguiu para reação gás-sólido.

A reação gás-sólido foi conduzida em atmosfera redutora, promovendo a queima da fase sólida durante o tempo de processamento até a obtenção do produto. Para tanto, o precursor foi submetido à mistura metano/hidrogênio (95% de hidrogênio e 5% de metano) à vazão total de $15 L h^{-1}$ ($250 cm^3 min^{-1}$) através do reator de leito rotativo.

O processamento da reação em leito rotativo foi realizado em um forno bipartido com dimensões de 35 mm de diâmetro externo e 80 cm de comprimento e a câmara de reação, como na figura 1, para acondicionar as amostras de precursores foi um compartimento interno do mesmo. A alimentação do precursor foi de 3,6g, que foi determinada como uma quantidade suficiente para a reação, pois caso fosse usado uma massa pequena, existiria o risco de um arraste de pó devido a velocidade do gás, o que geraria uma quantidade bem pequena de produto; Os tempos de reação foram: 30 min para P1, 60 min para P2 e 120 min para P3, escolhidos baseados em [9].

Os produtos obtidos, passaram pela etapa de caracterizações das amostras, a fim de conhecer a composição, a estrutura interna dos materiais,

as ligações atômicas existentes e a área interfacial dos pós, essa caracterização foi feita pelas análises de DRX, FRX e MEV.

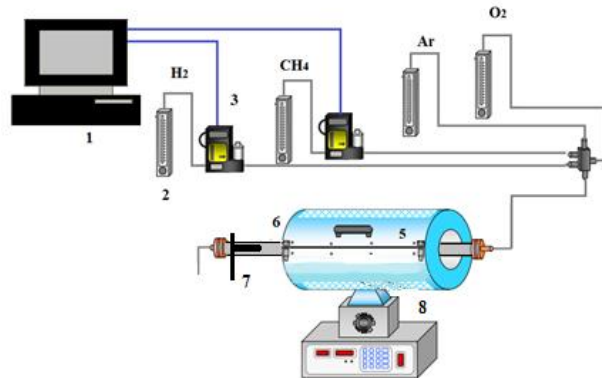


Figura 1- Sistema de cilindro rotativo. 1) Computador para aquisição de dados, 2) Rotômetro para o H₂, 3) Rotômetro para o metano, 4) Misturador de gases, 5) Forno resistivo bipartido, 6) Reator de leito rotativo, 7) Flange para vedação, 8) Controle do forno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1- Avaliação dos precursores

Análise de FRX: A avaliação de por fluorescência de raios-x, foi realizada a fim de verificar se as percentagens de W e Co estavam inseridas como desejado, a tabela 1 apresenta os valores obtidos, que se aproximaram do esperado (95/5).

Tabela 1- Proporção de W e Co nos precursores

Amostra	FRX
	% W/ Co
P1	97/3
P2	92,7/7,3
P3	96,3/3,7

Avaliação das fases por DRX: O DRX dos precursores apresentou tendência de traços do paratungstato de amônio (APT), isso ocorreu devido ao fato de que ele é o principal componente dos precursores (95%), mas também foi possível visualizar a presença do cobalto.

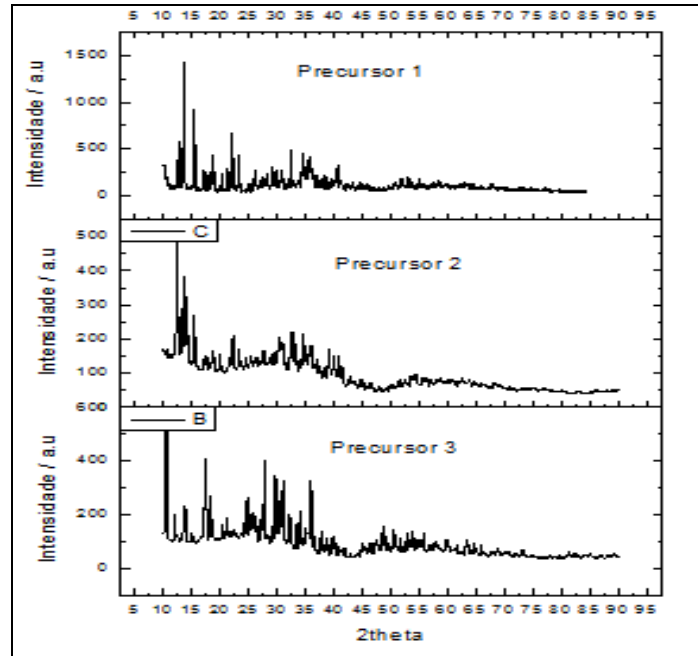
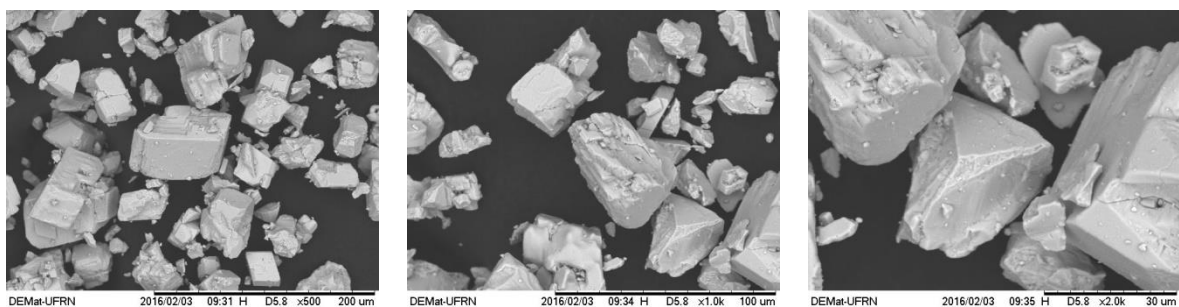


Figura 2- DRX dos precursores.

Avaliação por MEV: A Figura 3 apresenta imagens de MEV para o reagente inicial (APT) antes da dopagem e a figura 4 mostra o precursor depois da dopagem. Em relação a figura 3, inicialmente identificou-se o tipo de geometria, que se apresentou em formas de cubos irregulares, o que se mostrou dentro do esperado [10]. Analisando as imagens obtidas no MEV para o precursor dopado (figura 4), é possível perceber a deposição/agregação de pequenas partículas arredondadas (cobalto) na parte externa de algumas moléculas mais retangulares (APT), como mostrado nas figura 3 (a,b e c) e as arredondadas provavelmente do cobalto.



a) Zoom 500x

b) Zoom 1000x

c) Zoom 1500x

Figura 3- MEV para o APT para diferentes zoom

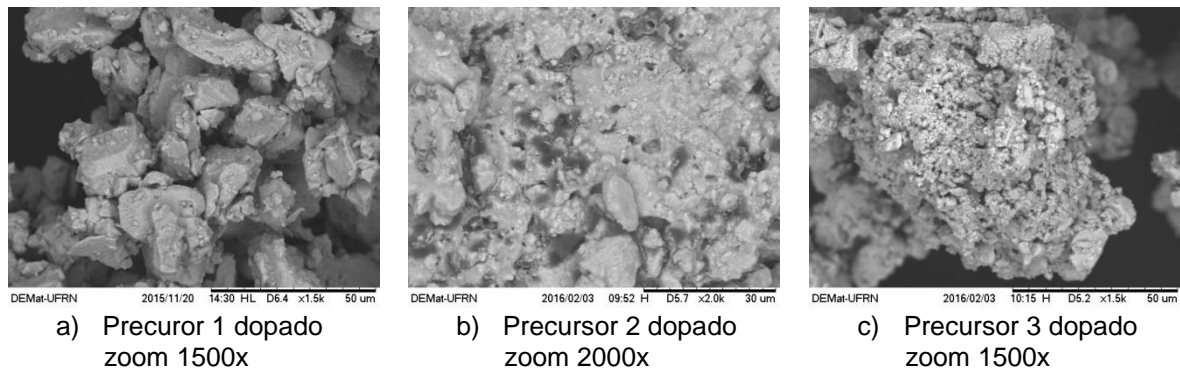


Figura 4- MEV para os precursores em diferentes zoom

Avaliação de estabilidade térmica (TG): A Figura 5 apresenta o perfil de decomposição térmica para o precursor puro (APT) utilizado nesse estudo. A faixa avaliada iniciou-se em 31°C (100% de massa). Os eventos ocorridos aconteceram no intervalo de 88 a 150°C quando há perda de água por evaporação, entre 150 e 200° C, quando perde-se massa de NH₃ e a efetivamente a decomposição total acontece entre 240°C e 450°C [10]. Além disso, percebe-se também que a perda total do reagente foi cerca de 11% e que numa temperatura aproximada de 400°C a perda de massa se estabiliza até a o final da análise (1000°C).

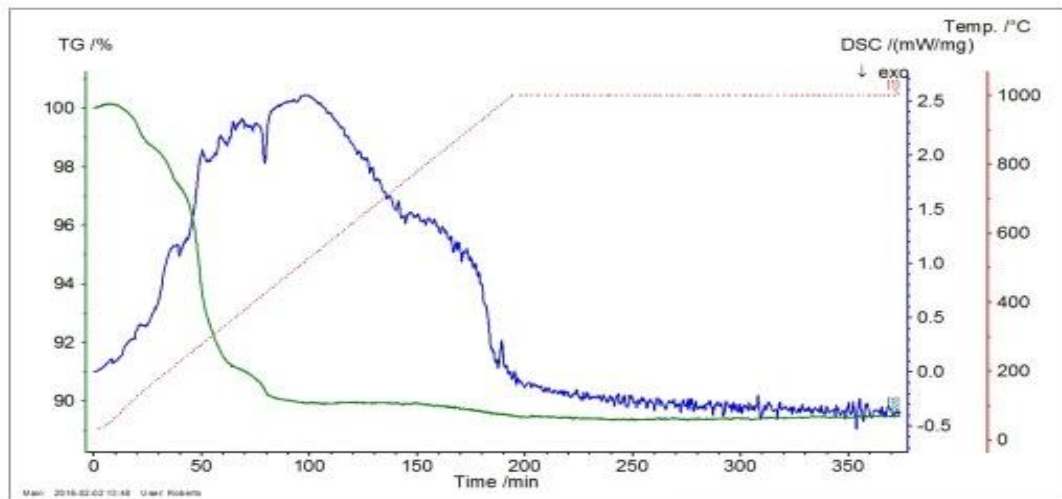


Figura 5- TG/DTA para o APT

3.2- Avaliação dos produtos da reação

Análise de FRX: Uma avaliação de por fluorescência de raios-x, semelhante a feito para aos precursores, foi realizada a fim de verificar se as percentagens de W

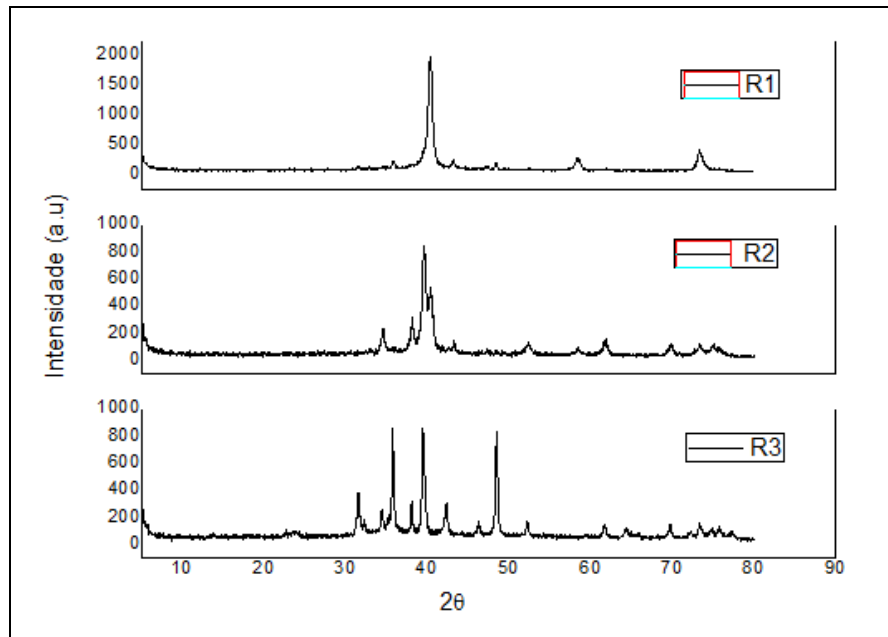
e Co após a reação, a tabela 2 apresenta os valores obtidos em relação aos produtos. Avaliando os valores obtidos após as análises, percebe-se que se aproximaram da proporção 95/5, pode-se ainda inferir a influência do tempo de reação no processo, pois os produtos vão gradativamente se aproximando mais ao valor esperado que (95% de tungstênio e 5% de cobalto).

Tabela 2- Proporção de W e Co nos precursores

Amostra	FRX % W/ Co
R1	97,2/2,8
R2	96,5/2,5
R3	96/4

Avaliação das fases por DRX:

Avaliando as fases por DRX, percebeu-se que com mais tempo na temperatura de patamar, os compostos obtidos apresentaram um menor número de fases intermediárias. Em relação à amostra R1 (750 °C e 30 min), verificou-se a presença de tungstênio metálico, óxido de tungstênio, carbetos de cobalto e carbetos de tungstênio. A amostra R2 (750°C e 60 min), apresentou W_2C e W_4CCo_2 , o que indica o início da formação de fases de carbetos, mas com carbono impregnado. A amostra R3 (750°C e 120 min) apresentou somente fases de carbetos, como: WC, W_2C e WC-Co com carbono impregnado, indicando que as condições testadas foram melhores que as anteriores, mas que a queima nesta temperatura ou o tempo de reação ainda não foi o suficiente para um produto puro.



Análise de MEV: Os precursores, de composição de acordo com a tabela 1, como foram preparados três precursores, então formaram-se três produtos. Avaliando as obtidas no MEV disposta a figura 6, percebeu-se uma tendência semelhante aos precursores dopados mostrados na figura 3, que mostrou formas circulares aderidas a geometrias retangulares; Entretanto, apesar de um comportamento semelhante aos precursores, observou-se que as partículas arredondadas distribuíram-se melhor na estrutura dos produtos, o que representa que a forma de distribuição interna do material de altera com a reação que aconteceu. Além disso, verificou-se que no produto 3, esse efeito de distribuição ocorre de forma mais efetiva, o que provavelmente aconteceu devido a influência do tempo de reação, que nesse caso foi de 120 minutos.

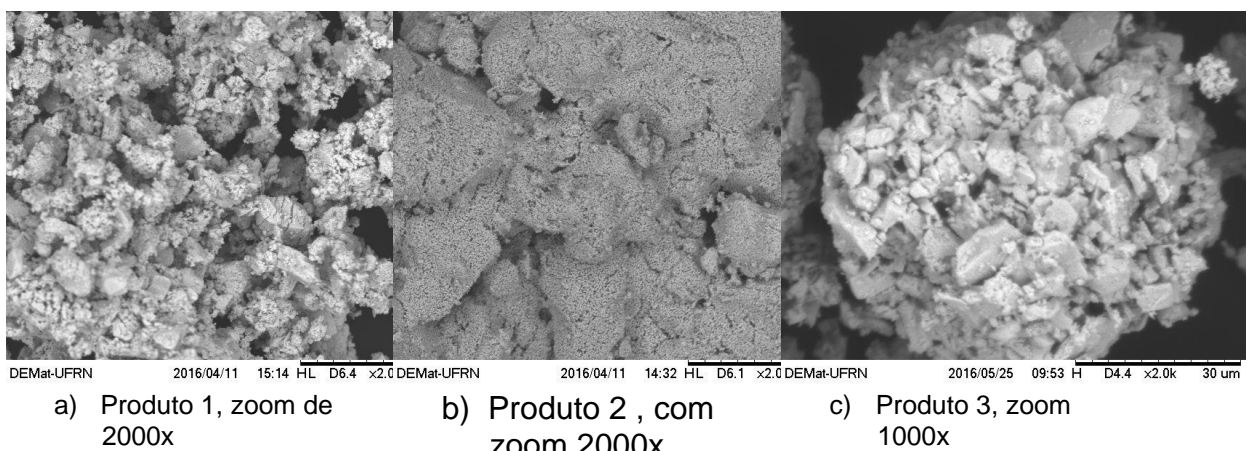


Figura 6- Mev dos produtos

4. CONCLUSÕES

De acordo com os experimentos realizados e as caracterizações expostas, verificou-se que o sistema rotativo, representa uma inovação no sistema de produção de carbetos. Em relação ao processamento por meio de reação gás-sólido em atmosfera de CH₄ e H₂, os parâmetros testados de vazão de 15L/h só seria possível em reator de leito rotativo a temperaturas acima da 750°C, que foi a testada até aqui. Além disso, tempo de reação (patamar), deveria também ser um pouco maior que o de 120 min testado nos experimentos.

Apesar da necessidade ajuste de parâmetros, a análise de DRX mostrou a formação de fases intermediárias em relação ao produto desejado (WC-Co), essas fases são: óxido de tungstênio e carbono livre. A formação de óxido é uma das fases comum de produção do carbeto aqui testado, o que indica que para obtenção adequada do produto seria necessária uma maior exposição do precursor a uma maior temperatura ou maior patamar de reação [10].

Em relação à microscopia eletrônica de varredura, conclui-se que os produtos se assemelham aos precursores em relação á estrutura interna, composta basicamente de cubos irregulares com pequenas partículas arredondadas, que representa uma estrutura de APT com cobalto aderido.

Por fim, pode-se inferir que o trabalho acima exposto pode servir como base para trabalhos futuros, sendo útil na forma de operação do reator para o processamento, mas necessitando de ajustes de parâmetros de temperatura, vazão e tempo de reação.

5. REFERÊNCIAS

1. FABIJANIC, T. A; ALAR, Ž; ČORIĆ, D. Influence of consolidation process and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of near nano- and nano-structured WC-Co cemented carbides. **International journal of refractory metals and hard materials**, [s.l.], v. 54, p.82-89, jan. 2016. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.07.017. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0263436815300901?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 19 jan. 2016.

2. Pierson HO. Handbook of refractory carbides and nitrides :properties, characteristics, processing and applications. Bunshah, Rointan F.; McGuire, G. E.; Rossnagel SM, editor. Westwood, New Jersey: Noyes Publications; 1996. 360 p.
3. MARQUES, C. M. F. G. **Estudo da influência da alta pressão e da alta temperatura nas propriedades do Wc-10Co dopado com terras-raras.** 2011. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes- RJ, 2011.
4. PARK, J; HONG, Tae-whan; JUNG, M. Hydrogen permeation on Al₂O₃-based nickel/cobalt composite membranes. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 35, n. 23, p.12976-12980, dez. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.076.Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S036031991000772X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 20 set. 2016.
5. LEAL, G. F. **ESTUDO DE CATALISADORES À BASE DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO PARA APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DA CELULOSE.** 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Química, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos- SP, 2014.
6. OH, Y *et al.* Improved performance using tungsten carbide/carbon nanofiber based anode catalysts for alkaline direct ethanol fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 28, p.15907-15912, set. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.010. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S036031991400336X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 19 set. 2016.

7. SILVA, Fábio T. da *et al.* **OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE TUNGSTÊNIO METÁLICO E CARBETOS DE TUNGSTÊNIO PARA PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS DE CORTE. UMA IDÉIA. Revista Holos**, [s.i], v. 3, n. 23, p.233-240, dez. 2007.
8. FONTES, Francisco Assis de Oliveira *et al.* **NIOBIUM CARBIDE SYNTHESIS BY SOLID-GAS REACTION USING A ROTATING CYLINDER REACTOR. Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, Natal- Rn/ Brasil, v. 21, n. 3, p.393-403, set. 2004.
9. GOMES, U. U. ; SOUZA, C, P. ; DE MEDEIROS, F, F, P. **Obtenção de pós compósitos de WC-Co nanoestruturado a partir do precursor de paratungstato de amônia (APT) através de reação gás-sólido.** Brasil patente BR n. PI0605737-3, 2006 Dezembro 07. Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, n. 1960,p.99.
10. DE MEDEIROS, F.F.P. **Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo.** 2002. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2002.