



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Daniel Auri Schaefer

Estudo da manuseabilidade, moldagem e sinterização de pós nanométricos e
submicrométricos

Florianópolis–SC

2024

Daniel Auri Schaefer

Estudo da manuseabilidade, moldagem e sinterização de pós nanométricos e
submicrométricos

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa Catarina como
requisito à obtenção do grau de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein

Coorientador: Prof. Dr. Valderes Drago

Coorientadora: Profa. Dra. Tatiana Bendo

Florianópolis

2024

Schaefer, Daniel Auri

Estudo da manuseabilidade, moldagem e sinterização de pós nanométricos e submicrométricos / Daniel Auri Schaefer ; orientador, Aloisio Nelmo Klein, coorientador, Valderes Drago, coorientadora, Tatiana Bendo, 2024.

179 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Sustentabilidade. 3. Redução por Hidrogênio. 4. Partículas nanoestruturadas. 5. Óxidos de ferro. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Drago, Valderes. III. Bendo, Tatiana IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

Daniel Auri Schaefer

Estudo da manuseabilidade, moldagem e sinterização de pós nanométricos e submicrométricos

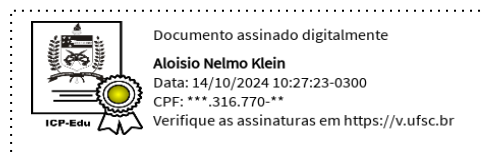
O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 16 de julho de 2024,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nicolás Ignacio Araya Rivera
Membro Externo

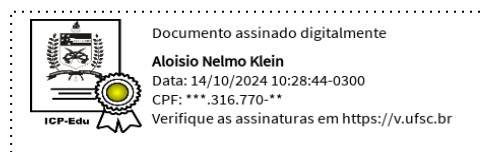
Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Membro UFSC

Dra. Isadora Schramm Deschamps
Membro UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Dr.-Ing. Aloisio Nelmo Klein
Orientador

Florianópolis, 2024

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aloisio Nelmo Klein, profissional ímpar em quem eu me espelho, agradeço a oportunidade de desenvolver minha formação sob sua orientação. Pelos temas desafiadores propostos e pelos conselhos dados ao longo dessa caminhada, sou imensamente grato.

Aos meus coorientadores, Prof. Valderes Drago e Profa. Tatiana Bendo, por compartilharem seus valiosos conhecimentos durante a construção dessa tese.

Aos membros da banca, Prof. Nicolás, Prof. João e Dra. Isadora, por dedicarem o seu tempo e conhecimento para avaliarem o estudo desenvolvido.

Aos colegas de laboratório, que fizeram parte dessa jornada, compartilhando ideias e suporte na elaboração da parte experimental.

Ao Rogério Antônio Campos, pela eficiência com que desempenha seu trabalho à frente da secretaria do PPGMAT/UFSC, sempre disposto em ajudar os estudantes.

À CAPES, ao PPGMAT e ao LABMAT pelo apoio financeiro.

Ao laboratório LINDEN, pela realização das análises de DRX.

Aos meus amigos que me acompanharam durante esses anos, sendo sempre uma fonte de incentivos.

Agradeço aos meus pais, Roque e Marilena, meus irmãos Claídes, César, Cláudio e Márcia, e à minha sogra, Kátia (*in memoriam*), por todo o apoio durante essa caminhada.

E em especial, agradeço à minha esposa, Vanessa, por trilhar esse caminho comigo, compartilhando as minhas angústias, medos e sonhos, me incentivando e ajudando a enfrentar todas as dificuldades encontradas para a conclusão desta tese. TE AMO!

RESUMO

Atualmente, o desenvolvimento tecnológico vem levando fortemente em consideração a necessidade de aumentar a eficiência energética e a sustentabilidade ambiental dos processos e o uso mais racional dos recursos naturais. Assim, o aprimoramento dos processos de fabricação dos materiais, bem como, o desenvolvimento de novos materiais igualmente vem buscar atender a estes objetivos. Especial atenção está sendo dada à indústria de produção de ferro e aço, cujo setor é responsável por até 9% das emissões anuais de CO₂, onde há uma busca pela transição no uso de carvão para hidrogênio na redução dos minérios e óxidos de ferro, procurando com isso uma maior sustentabilidade para o setor. Adicionalmente, o processamento de componentes a partir de pós é uma tecnologia que se adequa bem às demandas de aumento da sustentabilidade, devido ao menor consumo energético, em especial, quando trabalhando com pós-finos (submicrométricos e nanométricos), onde temperaturas de processamento relativamente baixas podem ser aplicadas. Tendo isso em mente, a presente tese visa o desenvolvimento de componentes metálicos a partir de pós-finos (submicrométricos e/ou nanométricos) abordando as várias etapas de processamento, dentre elas a obtenção da matéria-prima (seja por síntese ou extração de uma fonte natural), o manuseio desses pós, a moldagem de componentes e os tratamentos térmicos de redução com hidrogênio e sinterização. Para tanto, em um primeiro momento foram sintetizadas partículas nanoestruturadas de NiP (esferas ocas), procurando o desenvolvimento de um componente poroso, para a redução de seu peso. Após sinterização em 700 °C, por até 120 minutos, ainda há manutenção da estrutura em casca das partículas de NiP, permitindo que um componente com boa resistência mecânica e até 65% de porosidade aberta fosse desenvolvido. Ainda dentro do mesmo foco, o do estudo na manuseabilidade de pós nanométricos e/ou submicrométricos, foram preparadas pré-formas de Fe₂O₃ submicrométrico, combinadas ou não com matéria-prima natural (argila de um latossolo brasileiro), onde por redução com hidrogênio é gerado um corpo ferroso com elevada porosidade. Essa peça porosa (pré-forma metálica) é então conformada a frio para sua maior densificação e, na sequência, sinterizada, permitindo o desenvolvimento de um componente (metálico ou compósito de matriz metálica) com elevada densificação. A redução com hidrogênio de um compactado de Fe₂O₃ submicrométrico em temperatura de 700 °C, por 60 minutos, resulta em um corpo poroso de ferro metálico. Por conformação dessa pré-forma metálica em pressões superiores a 400 MPa, é obtido um componente ferroso com densificação superior a 95%, após sinterização na temperatura de 890 °C. Esse componente possui dureza similar à de um material comercial (ferro carbonila) sinterizado nas mesmas condições, porém apresenta melhor densificação, além de permitir temperaturas menores de sinterização. Já a adição de partículas finas de fração argila de latossolo, permite ainda o desenvolvimento de um material compósito com distribuição homogênea das regiões de reforço, com ótima interface entre a matriz metálica e o material de reforço, apresentando dureza de até 260 HV_{0,05} após sinterização em 1120 °C. Os resultados obtidos mostram o potencial da formulação de uma linha de pesquisa substancialmente mais sustentável na área de materiais sinterizados, aplicando o processamento de pós-óxidos finos combinados com a metodologia de redução por hidrogênio, para a produção de componentes de alto desempenho em menores temperaturas de processamento.

Palavras-Chave: Sustentabilidade; Redução por Hidrogênio; Óxido de ferro; Partículas nanoestruturadas; Sinterização.

ABSTRACT

Technological development has been considering the need to increase energy efficiency and environmental sustainability of processes and the more rational use of natural resources. Thus, the improvement of material manufacturing processes and the development of new materials also seek to meet these objectives. Special attention is being given to the iron and steel production industry, which is responsible for up to 9% of annual CO₂ emissions, where there is a search for the transition from the use of coal to hydrogen in the reduction of iron ores and oxides, thus seeking greater sustainability for the sector. Additionally, the processing of components from powders is a technology that is well suited to the demands of increased sustainability, due to the lower energy consumption, especially when working with fine powders (submicrometric and nanometric), where relatively low processing temperatures can be applied. With this in mind, this thesis aims to develop metal components from fine powders (submicrometric and/or nanometric) addressing the various processing steps, including obtaining the raw material (either by synthesis or extraction from a natural source), handling these powders, molding the components, and heat treatments of hydrogen reduction and sintering. To this end, nanostructured NiP particles (hollow spheres) were first synthesized, seeking to develop a porous component to reduce its weight. After sintering at 700 °C for up to 120 minutes, the shell structure of the NiP particles was still maintained, allowing a component with good mechanical strength and up to 65% open porosity to be developed. Still within the same focus, that of the study on the handling of nanometric and/or submicrometric powders, preforms of submicrometric Fe₂O₃ were prepared, combined or not with natural raw material (clay from a Brazilian latosol), where by reduction with hydrogen a ferrous body with high porosity is generated. This porous piece (metallic preform) is then cold-formed for greater densification and, subsequently, sintered, allowing the development of a component (metallic or metal matrix composite) with high densification. The reduction with hydrogen of a compacted submicrometric Fe₂O₃ at a temperature of 700 °C, for 60 minutes, results in a porous body of metallic iron. By forming this metallic preform at pressures above 400 MPa, a ferrous component with densification above 95% is obtained, after sintering at a temperature of 890 °C. This component has a hardness similar to that of a commercial material (carbonyl iron) sintered under the same conditions, but it presents better densification, in addition to allowing lower sintering temperatures. The addition of fine particles of clay fraction from latosol also allows the development of a composite material with a homogeneous distribution of the reinforcement regions, with an excellent interface between the metal matrix and the reinforcement material, presenting a hardness of up to 260 HV_{0.05} after sintering at 1120 °C. The results show the potential of formulating a substantially more sustainable line of research in the area of sintered materials, applying the processing of fine oxides powders combined with the hydrogen reduction methodology, for producing high-performance components at lower processing temperatures.

Keywords: Sustainability; Hydrogen Reduction; Iron oxide; Nanostructured particles; Sintering.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Diagrama esquemático do processo de granulação a seco.....	27
Figura 2: Diagrama esquemático do processo de granulação via úmida.....	28
Figura 3: curvas de densidade relativa em função da pressão de compactação para pós-metálicos e pós cerâmicos, a depender do tamanho de partículas utilizado, ilustrando as menores densidades relativas ao utilizar pós-finos.....	29
Figura 4: Curvas de densidade relativa em função da temperatura de sinterização para três pós de níquel com tamanho médio de partículas diferentes, ilustrando o início de sinterização e a maior densificação em menores temperaturas para pós com tamanhos menores.....	30
Figura 5: Ilustração de um possível mecanismo de formação das esferas ocas de níquel a partir de uma modelo macio de níquel dodecilsulfato.....	42
Figura 6: Ilustração do procedimento para preparo de esferas ocas de níquel assistida por automodelo de hidróxido de níquel.	42
Figura 7: Representação esquemática do procedimento geral para preparar microesferas ocas de Ni a partir da deposição de liga de Ni sobre modelo duro de PMMA.....	44
Figura 8: Representação proposta para o direcionamento de deposição de partículas de Ni-P a partir de vesículas de SDS e estruturas no formato de “novelos de lã” de PEG. 45	45
Figura 9: Fluxograma descrevendo o processamento das partículas de NiP desde a síntese até a sinterização final.	46
Figura 10: Imagens MEV de elétrons secundários (SE) das amostras após síntese, em magnificações de 20000X (a) e 70000X (b), ilustrando a morfologia esférica, com larga faixa de tamanhos de partículas, em comportamento bimodal.....	50
Figura 11: Histograma da distribuição de tamanho de partículas de Ni-P após a síntese, ilustrando uma larga faixa de tamanhos de partículas, em comportamento bimodal.....	51
Figura 12: Picos identificados durante a análise de difratometria de raios-X. Somente são identificados picos correspondentes a fase Ni CFC (COD 2102245).	52
Figura 13: Picos identificados durante a análise de difratometria de raios-X após tratamento térmico a 500 °C, durante 30 minutos. São identificados picos correspondentes a fase Ni CFC (COD 2102245) e a fase Ni ₃ P (COD 9011823).....	53
Figura 14: Curva referente a análise térmica de DSC, apresentando um pico exotérmico em 337 °C, associado a cristalização da fase Ni ₃ P e outro, endotérmico, em 897 °C, referente a fusão da fase Ni ₃ P.....	54

Figura 15: Imagens MEV – SE das partículas de Ni-P, após ataque com solução de HNO ₃ , apresentando a característica oca das partículas imagens a) e b) . Já os detalhes nas imagens c) e d) ilustram a natureza nanoestruturada da casca das partículas.	55
Figura 16: a) curva de sinterização em dilatômetro de amostra compactada de Ni-P. b) detalhe da mudança de curvatura no aquecimento, associada a cristalização de Ni ₃ P..	57
Figura 17: Curva de sinterização em dilatômetro, realizada com amostra previamente aquecida até 500 °C, ilustrando a ausência da mudança de curvatura durante o aquecimento.....	58
Figura 18: Imagens MEV – SE da amostra sinterizada em dilatômetro em 800 °C, durante 60 minutos. Na imagem a) , temos a imagem MEV da superfície da amostra, já na imagem b) temos a seção transversal, após lixar, polir e ataque com solução HNO ₃ . Nas imagens c) temos os mapas de composição química para uma área selecionada na seção transversal, ilustrando o mapa de composição química para os elementos níquel e fósforo, respectivamente.	59
Figura 19: Imagens MEV – SE da região de fratura da amostra sinterizada em (a) 500 °C/60 min e (b) em 700 °C/60 min.	60
Figura 20: Imagens MEV – SE das amostras produzidas via <i>slip casting</i> , após tratamento térmico em 700 °C / 60 min. Imagem a) ilustra a presença de macroporos no interior das amostras. Imagem b) ilustra a presença de contaminantes (oriundos do molde de gesso, identificados por análise de EDS, não mostrada aqui).	61
Figura 21: Imagens MEV – SE apresentando a morfologia de superfície das amostras compactadas em 100 MPa e sinterizadas em: 600 °C/2h (a) ; 650 °C/2h (b) ; 700 °C/2h (c) e 750 °C/2h (d)	63
Figura 22: Imagens MEV – SE da seção transversal de amostras compactadas em 100 MPa e sinterizadas em 700 °C (a) e 750 °C (b) após 120 minutos em temperatura de patamar. Obs. Notar a diferença de tamanho das partículas, devido ao coalescimento das partículas com a temperatura de sinterização.	64
Figura 23: Curvas de difratometria de raios-X para as amostras sinterizadas em temperaturas entre 600 °C e 750 °C, com tempo de patamar de 120 minutos. Picos encontrados correspondentes as fases Ni CFC (COD 2102245) e a fase Ni ₃ P (COD 9011823).....	65
Figura 24: Imagens MEV de elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal (após polimento e ataque com solução HNO ₃), para amostras após tratamento térmico em	

700 °C/60 min. A pressão de compactação utilizada foi: a) 100 MPa, b) 150 MPa, c) 200 MPa e d) 250 MPa.....	66
Figura 25: Imagens MEV das partículas de Ni-P após tratamento térmico de sinterização em 700 °C, ilustrando a característica de núcleo-casca, com o núcleo sendo formado por aglomerados menores, na escala submicrométrica. Imagem a) em SE e imagem b) em BSE.....	67
Figura 26: Ilustração dos mapas de composição química dos sinterizados, os quais permitem identificar a presença preferencial de P na região das cascas, enquanto a distribuição de Ni é mais uniforme por toda a região analisada. Imagem a) sinterizado em 650 C e imagem b) sinterizado em 700 °C.....	68
Figura 27: Termos de pesquisa utilizados para identificar a quantidade de publicações referentes a redução de óxidos e minérios de ferro, com destaque para a redução utilizando hidrogênio, disponíveis na plataforma SCOPUS, junto aos gráficos descritivos da quantidade de publicações por ano.	76
Figura 28: Diagrama de Ellingham para alguns óxidos metálicos selecionados, incluindo as linhas para hidrogênio (vermelha), carbono (azul) e monóxido de carbono (verde). 77	77
Figura 29: Diagrama binário para o sistema Fe-O, ilustrando as regiões de estabilidade dos diferentes óxidos de ferro, em relação a composição química e temperatura.....	79
Figura 30: modelo esquemático da redução do óxido de ferro pelo modelo de núcleo em retração (<i>shrinking core</i>), indicando a concentração de gás H ₂ em diferentes regiões da partícula do óxido em redução.	81
Figura 31: Diagrama de Baur-Glässner para o sistema Fe-O-H ₂ , ilustrando as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro em relação a temperatura e da concentração do gás redutor na atmosfera.	82
Figura 32: Fluxograma descrevendo as etapas experimentais para a etapa de redução de Fe ₂ O ₃ , conformação e sinterização.....	88
Figura 33: Imagens MEV-SE dos pós de Fe ₂ O ₃ utilizados, mostrando a morfologia esferoidizada das partículas e tamanho de partículas inferior a 1 µm.	94
Figura 34: Curva de distribuição de tamanho de partículas dos pós de Fe ₂ O ₃	95
Figura 35: Difratograma de Raios-X (DRX) dos pós de Fe ₂ O ₃ , apresentando somente picos correspondentes a fase hematita (Fe ₂ O ₃) da COD 9015065.	96
Figura 36: Análise de composição química por EDS realizada com os pós de óxidos de ferro, apresentando massas de Fe e O dentro do esperado para a fase hematita (Fe ₂ O ₃).	96

Figura 37: a) Imagem MEV-SE da morfologia do pó de ferro carbonila, ilustrando o formato esférico das partículas. b) Detalhe da superfície do pó, ilustrando a distribuição ampla de tamanho das partículas e a adesão de partículas menores oriundas da condensação da fase vapor.	97
Figura 38: Curva de compactação dos pós de Fe_2O_3 . Densificação fica entre 50 e 60 % na faixa de pressões avaliadas.	99
Figura 39: Imagens MEV-SE do compactado de Fe_2O_3 , após tratamento térmico em atmosfera oxidante (ar sintético), na temperatura de 800 °C/30 minutos.	100
Figura 40: Perda de massa mensurada após os experimentos de redução nas diferentes temperaturas avaliadas; com tempo de patamar de 60 minutos.	101
Figura 41: Imagem ilustrando o deslocamento da camada de hematita formada na superfície, após a reoxidação sofrida pela amostra reduzida em 600 °C, após a abertura do forno.	102
Figura 42: Curva de difração de raios-x para a amostra reduzida em 600 °C, a qual reoxidou após abertura do forno. Hematita foi a única fase cristalina identificada (COD 9015065);.....	102
Figura 43: Evolução da densidade com a temperatura após 60 minutos de redução. ..	103
Figura 44: Retração linear apresentada no diâmetro das amostras, após a redução em H_2 , nas diferentes temperaturas avaliadas, após 60 minutos em patamar.....	104
Figura 45: Imagens MEV da região de fratura da amostra reduzida em 700 °C / 60 min. Região de análise corresponde ao núcleo da amostra, em ampliações de 1000 e 5000x (imagens SE a e b) na linha superior, e ampliações em 20000x na linha inferior, com imagem SE (c) e BSE (d). Porosidade entre partículas no corpo reduzido fica na faixa de 2 μm	105
Figura 46: Difratoograma de raios-x para a amostra reduzida em 700 °C durante 60 minutos, ilustrando somente a presença de picos de difração correspondentes aos Fe CCC (COD 9000657).	106
Figura 47: Análise de EDS para avaliar a composição química do corpo reduzido em 700 °C/ 60 min.....	107
Figura 48: Diagrama esquemático ilustrando as etapas estudadas nessa seção. As Pré-formas de ferro obtidas na etapa de redução são conformadas	108
Figura 49: Ilustração da região onde, durante a recompactação do corpo poroso obtido por redução em 850 °C/60minutos, não houve preenchimento adequado da matriz,	

gerando defeitos, como porosidade elevada e trincas, durante a recompactação. Já na região central, poucos defeitos podem ser observados.....	109
Figura 50: Imagens MEV-SE da região central da amostra, ilustrando elevada densificação do sinterizado, com presença de poros pequenos (na faixa de 1 µm), majoritariamente isolados na matriz metálica (a) . Detalhes da microestrutura obtidos após polimento e ataque químico com reagente Nital 2 % (b)	110
Figura 51: Curva de compressibilidade obtida para. a) pós de ferro carbonila, e b) pré-formas reduzidas em 700 °C/60 minutos, apresentando a densificação (em relação a densidade teórica do ferro puro) em função da pressão de compactação.....	111
Figura 52: Curvas de sinterização em dilatômetro de amostras compactadas/conformadas em 600 MPa e sinterizadas em temperatura de 890 °C, com patamar de 60 minutos para: a) compactado de ferro carbonila; e b) pré-forma de ferro (obtida pela redução de Fe ₂ O ₃ com H ₂ em 700 °C).....	112
Figura 53: Densificação em função do aumento da pressão de conformação para as amostras após sinterização em temperaturas de 750 °C, 800 °C e 890 °C, mantendo tempo de patamar em temperatura final fixo em 60 minutos.	113
Figura 54: Aumento percentual da densidade e retração após tratamento térmico de sinterização em 890 °C, 800 °C e 750 °C. respectivamente.....	115
Figura 55: retração linear (no diâmetro) para as amostras obtidas a partir da sinterização de pré-formas compactadas	116
Figura 56: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, e em d) a microestrutura obtida por sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.	118
Figura 57: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, e em d) a microestrutura obtida por sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.	119
Figura 58: Medidas de microdureza Vickers (HV _{0,5}) realizadas com as amostras com diferentes pressões de compactação e sinterizadas em a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C por 60 minutos. Imagem d) a microdureza encontrada para o sinterizado obtido com ferro carbonila (material de referência).....	120

Figura 59: Imagens MEV – BSE ilustrando a presença de óxidos (coloração escura) após o tratamento de sinterização. Imagens referentes ao sinterizado em 750 °C (a; d), 800 °C (b; e) e 890 °C (c; f). Imagens a, b e c com magnificação de 5000x (barra de escalas com comprimento de 10 µm) e as imagens d, e, e f com magnificação de 20000X (barra de escalas de 2 µm).	122
Figura 60: Fluxograma descrevendo resumidamente as etapas experimentais para a extração da fração argila a partir do solo.....	136
Figura 61: Descritivo resumido das etapas de preparação dos compósitos a partir da mistura da fração argila com Fe ₂ O ₃	137
Figura 62: Imagens MEV – SE das partículas obtidas após separar frações de 100ml de suspensão a partir do topo da proveta, após as 24 horas de sedimentação. Imagem: a) precipitado ao fundo da proveta; b) Em suspensão até 0,2 L; c) Em suspensão: 0,2 – 0,35 L; d) Em suspensão: 0,35 – 0,5 L; e) Em suspensão: 0,5 – 0,6 L; f) Em suspensão: 0,6 – 0,7 L; g) Em suspensão: 0,7 – 0,8 L; h) Em suspensão: 0,8 – 0,9 L; e i) Em suspensão: 0,9 – 1,0 L.....	140
Figura 63: Imagens MEV – SE dos pós de óxidos obtidos a partir da separação da fração argila do latossolo.....	141
Figura 64: Difratoograma de raios-X das partículas obtidas após as etapas de sedimentação. Na curva “ a ” temos o difratograma referente ao material que ficou precipitado ao fundo da proveta, e o difratograma “ b ”, é referente ao material que estava em suspensão após as 24 horas de sedimentação (fração drenada).	143
Figura 65: Análise de EDS realizadas com as partículas da fração argila, após a secagem.	144
Figura 66: Análise de DRX dos pós de fração argila após tratamento térmico ao ar em 850 °C e 1120 °C. Presença de hematita além de uma fase amorfa após tratamento térmico em 850 °C ao ar (curva preta), enquanto que em 1120 °C, temos, além da hematita, a presença de mulita e sílica, precipitadas a partir da fase amorfa formada em temperaturas menores.....	145
Figura 67: Análise de DRX das partículas da fração argila após redução sob fluxo de H ₂ em 800 °C e 850 °C/60 minutos.....	146
Figura 68: análise de composição química por EDS obtidas com os pós de fração argila, após redução com H ₂ em 800 °C / 60 minutos.....	147
Figura 69: Compósito preparado contendo 50 %. de Fe ₂ O ₃ e 50% (em massa) de partículas finas da fração argila, após redução em 750 °C/60minutos. Há a presença de trincas no	

corpo reduzido (imagem a), além de pouco ferro metálico, como ilustra a imagem b , em imagem da microestrutura da seção transversal obtida por MEV – SE.	149
Figura 70: Amostras compósitas contendo argila, reduzidas na temperatura de 750 °C por 60 minutos, conformadas em 600 MPa e sinterizadas em 890 °C/60 minutos, ilustrando uma distribuição relativamente homogênea das regiões de partículas duras oriundas da fração argila (imagem a) para 5% em massa de Argila e imagem c) para 10% em massa de argila). Detalhe da microestrutura, ilustrando que o crescimento dos grãos de ferro está limitado pela presença da fase oxida nos contornos de grãos (imagem b) para 5% em massa de Argila e imagem d) para 10% em massa de argila).	151
Figura 71: Imagens MEV da seção transversal do compósito sinterizado em 1120 °C/60 minutos, ilustrando uma distribuição relativamente homogênea das regiões de partículas duras oriundas da fração argila (imagem a) para 5% em massa de Argila e imagem c) para 10% em massa de argila). Detalhe da microestrutura, ilustrando uma ótima adesão entre matriz metálica e partículas de reforço (imagem b) para 5% em massa de Argila e imagem d) para 10% em massa de argila).....	152
Figura 72: Análises de composição química por EDS (em mapa e pontual) para o compósito sinterizado em 1120 °C. Há a formação de duas regiões com concentrações distintas de Al (seta vermelha) e Si (seta branca), oriundas da decomposição da metacaulinita em mulita e SiO ₂	153
Figura 73: Medidas de microdureza realizadas com os compósitos das formulações 1 e 2, após sinterização em 890 °C [F1 (890 °C) e F2 (890 °C)] e 1120 °C [F1 (1120 °C) e F2 (1120°C)]......	154
Figura 74: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 200 MPa.....	166
Figura 75: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 200 MPa.....	167
Figura 76: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b)	

800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 300 MPa.....	168
Figura 77: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 300 MPa.....	169
Figura 78: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.....	170
Figura 79: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.....	171
Figura 80: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 500 MPa.....	172
Figura 81: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada:500 MPa.....	173
Figura 82: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 600 MPa.....	174

Figura 83: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 600 MPa	175
Figura 84: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 700 MPa	176
Figura 85: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 700 MPa	177
Figura 86: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 800 MPa	178
Figura 87: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 800 MPa	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses e seus respectivos fornecedores.	46
Tabela 2: Quantitativo de cada reagente utilizado na síntese das amostras do grupo S.01.	47
Tabela 3: Densidade por geometria e densificação percentual (em relação a uma liga de NiP com 9% de P), de amostras compactadas em 100 MPa e sinterizadas por 120 minutos em temperaturas entre 600 °C e 750 °C.	62
Tabela 4: Microdureza em função da pressão de conformação/compactação para as pré-formas e o material de referência.	121
Tabela 5: Principais rochas contendo ferro. (* percentual teórico).	131
Tabela 6: Os óxidos de Ferro.	131
Tabela 7: Composição química, por EDS, das partículas retiradas em cada fração separada durante a sedimentação.	142
Tabela 8: Formulações de compósitos preparados a partir de Fe ₂ O ₃ com adição de partículas da fração argila.	148

LISTA DE ABREVIATURAS

SPS	Spark Plasma Sintering
PVA	Polivinil álcool
PVB	Polivinil Butiral
PVP	Polivinilpirrolidona
PEG	Polietilenoglicol
TD	Densidade teórica (<i>theoretical density</i>)
HV	Dureza Vickers (<i>Vickers hardness</i>)
CMC	Concentração Micelar Crítica
SDS	Dodecil sulfato de sódio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
MM	Massa Molecular
PMMA	Polimetilmetacrilato
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
TMAH	tetrametilamônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
DRX	Difratometria De Raios-X
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
SE	elétrons secundários (<i>Secondary Electrons</i>)
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas

FWHM	Largura a meia altura (full width at half maximum)
PA	Puro para Análise
BSE	elétrons retroespalhados (Back Scattered Electron)
HyDR	Redução direta por Hidrogênio (<i>hydrogen-based direct reduction</i>)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (<i>charge-coupled device</i>)
MIM	Moldagem de pós-metálicos por injeção (<i>Metal Injection Moulding</i>)
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
DRI	Ferro produzido por redução direta, no estado sólido (<i>Direct Reduced Iron</i>)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO	21
1.1. OBJETIVOS	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS A PARTIR DE PÓS	26
REFERÊNCIAS	33
2.2. PARTE 1: SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE Ni-P NANOESTRUTURADAS E SINTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS PRODUZIDOS A PARTIR DESTAS	38
2.2.1. Síntese de partículas finas	38
2.2.1.1. Síntese de Esferas Ocas Micrométricas e/ou Nanoestruturadas	39
2.2.1.2. Síntese de esferas ocas de Ni e suas ligas.....	40
2.2.2. Metodologia.....	46
2.2.2.1. Metodologia de Preparação das Partículas Ocas de Ni-P.....	47
2.2.2.2. Preparação dos Corpos de Prova	48
2.2.2.3. Caracterizações	49
2.2.3. Resultados.....	50
2.2.3.1. Caracterização das partículas de Ni-P sintetizadas:	50
2.2.3.2. Moldagem de corpos de prova e estudos de sinterização:.....	56
2.2.3.3. Moldagem por slip casting das partículas de Ni-P	56
2.2.3.4. Moldagem por compactação das partículas de Ni-P	61
2.2.4. Conclusões.....	69
2.2.5. REFERÊNCIAS	70
2.3. PARTE 2: REDUÇÃO DE Fe_2O_3 COM H_2	75
2.3.1. Conceitos termodinâmicos, cinéticos e estado da arte	75
2.3.2. Metodologia.....	88
2.3.2.1. Matérias-primas	89
2.3.2.2. Preparação dos Corpos de Prova	89
2.3.2.3. Granulação dos pós.....	89
2.3.2.4. Compactação das pré-formas.....	89
2.3.2.5. Pré-sinterização e redução das pré-formas;	89
2.3.2.6. Conformação final	90
2.3.2.7. Sinterização dos corpos de prova	90
2.3.2.8. Caracterizações	90

2.3.3.	Resultados.....	94
2.3.3.1.	Caracterização das matérias-primas	94
2.3.3.2.	Prensagem do pó de Fe_2O_3	98
2.3.3.3.	Experimentos de redução Fe_2O_3	100
2.3.3.4.	Conformação das pré-formas de Fe e Sinterização	108
2.3.4.	Conclusões.....	123
2.3.5.	Referências	125
2.4.	PARTE 3: USO DE FRAÇÃO ARGILA DE LATOSSOLO COMO FONTE DE MATÉRIA-PRIMA NATURAL.....	129
2.4.1.	Óxidos a partir do solo:	129
2.4.1.1.	Óxidos de ferro no solo	130
2.4.1.2.	Obtenção de Ferro a partir da redução de solos e resíduos:	133
2.4.2.	Metodologia.....	136
2.4.2.1.	Separação da fração argila	136
2.4.2.2.	Preparo dos compósitos	137
2.4.2.3.	Caracterizações	138
2.4.3.	Resultados.....	139
2.4.3.1.	Caracterização dos pós da fração argila	139
2.4.3.2.	Redução da fração argila em H_2	145
2.4.3.3.	Compósitos Fe_2O_3 + Fração argila	148
2.4.4.	Conclusões.....	155
2.4.5.	Referências	157
3.	CONCLUSÕES GERAIS.....	161
4.	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	163
	APÊNDICE A	165

1. INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais e o aprimoramento dos processos de fabricação para que estes tenham aumentada a sua eficiência energética é de fundamental importância para um consumo energético sustentável e que permita reduções das emissões de gases de efeito estufa, colaborando assim para atingir os objetivos globais de segurança energética, desenvolvimento econômico e sustentabilidade ambiental. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023).

As oportunidades para aumentar a eficiência de materiais existem em cada estágio do seu ciclo de vida, desde o projeto/design e fabricação, passando pelo uso e finalmente até o fim da vida útil, englobando projetos para longa vida útil, redução de peso dos componentes, redução de perdas de materiais durante a fabricação, menor gasto de energia na etapa de processamento, extensão da vida útil, uso mais intensivo, reutilização e reciclagem. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019).

Uma metodologia que atende bem muitos dos requisitos do processamento sustentável é o processamento a partir de pós, que é uma tecnologia que permite ampla flexibilidade para o desenvolvimento de uma microestrutura personalizada para as características específicas desejadas ao componente final, bem como, pela sua capacidade de produção seriada de peças acabadas com geometria complexa e estreitas tolerância dimensionais a um baixo custo.

No quesito sustentabilidade, o processamento a partir de pós permite, além de diminuição no consumo energético, uma maior eficiência no consumo de matéria-prima, resultando em menores perdas em relação aos processos convencionais, como fundição, forjamento e principalmente usinagem. Outro ponto que pode permitir maiores ganhos energéticos para o processamento via tecnologia do pó é o uso de pós-finos (submicrométricos e/ou nanométricos), os quais podem permitir temperaturas de sinterização tão baixas quanto 30% da temperatura absoluta de fusão do material, quando trabalhando com pós na escala nanométrica (THÜMMLER e OBERACKER, 1993).

Além dos ganhos energéticos, o uso de pós nanométricos ainda permite uma melhor distribuição de composição química, facilitando a formação de ligas *in situ* (KENEL et al. 2020); (LEE et al. 1997); (PAEK et al. 2019); (ZHANG et al. 2013), assim como a possibilidade de refino de microestrutura, o que pode permitir uma maior

resistência mecânica, como maior dureza e de resistência a tração do sinterizado, devido ao menor tamanho de grãos do material (ZHANG et al. 2021).

Uma forma de aumentar a eficiência energética de um componente é por meio da redução de seu peso, o que pode ser obtido, dentre outras formas, por meio do desenvolvimento de um material poroso. Materiais metálicos com porosidade nanoestruturada e homogeneamente dispersa são reportados como apresentando uma combinação única de resistência mecânica excepcional com ultrabaixa densidade (PIKUL et al. 2019). No entanto, limitações de processo dificultam o desenvolvimento de componentes com distribuição homogênea de poros que sejam maiores do que alguns milímetros (JIANG e PIKUL, 2021).

Entretanto, materiais ferrosos com elevada porosidade (>40%) e microestrutura ultrafina (nanoestruturada) podem ser desenvolvidos por meio do processamento a partir de pós, como no caso da sinterização por *spark plasma* (SPS) de esferas ocas submicrométricas em liga de Fe-N (CUI et al. 2016a). Esses materiais porosos apresentam, além de baixa densidade, excelentes propriedades de resistência a compressão, com alta tensão de escoamento e larga faixa de escoamento, em forma de platô, a qual é apropriada para aplicações de absorção de energia. Adicionalmente, o processo se apresenta como sendo uma alternativa sustentável para o desenvolvimento de materiais porosos, por não requerer a adição e remoção de elementos formadores de vazios (*space holders*) (CUI et al. 2016b).

De modo similar, por sinterização de esferas ocas nanoestruturadas de Ni via *spark plasma* sem adição de pressão, Trusov et al. (2019) desenvolveram um material com elevada porosidade (até 93%) e com propriedades mecânicas características de material para aplicação em absorção de impacto. Elevada sinterabilidade é obtida, devido a parede nanométrica (20 nm) das esferas ocas, permitindo aplicar temperaturas de sinterização tão baixas quanto 400 °C.

Nessa direção, o desenvolvimento de um componente metálico poroso com baixa densidade, a ser desenvolvido a partir do processamento convencional de sinterização de esferas ocas é um tema que ainda está por ser explorado, podendo permitir o desenvolvimento de um componente metálico com baixa densidade possuindo porosidade nanométrica.

De outro modo, estruturas metálicas porosas também podem ser geradas a partir da redução no estado sólido de um compactado de óxidos finos (MOCELLIN, 2012), utilizando hidrogênio ou monóxido de carbono como agente redutor (PATISSON,

MIRGAUX, 2020). Comercialmente, esse processo é aplicado na produção de ferro esponja, obtido a partir da redução de pellets de minério de ferro, e utilizado como matéria-prima em fornos a arco elétrico na produção de ferro e aço (RAABE, TASAN, OLIVETTI, 2019).

Devido as elevadas emissões de gases de efeito estufa causadas pela indústria de produção de ferro e aços, as quais representam entre 7 e 9% das emissões anuais de CO₂ (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2024), maior atenção está sendo dada crescentemente pela comunidade científica para o desenvolvimento de metodologias que permitam realizar a transição da produção de aços baseada em carvão e coque, para a redução de minérios com hidrogênio (RAABE, TASAN, OLIVETTI, 2019).

Adicionalmente, a redução por hidrogênio de óxidos nanométricos de ferro também pode ser aplicada para a obtenção de aglomerados de nanopós metálicos, os quais após sua moldagem, possibilitam o desenvolvimento de componentes ferrosos com densificação total (*full density*) em temperaturas de sinterização tão baixas quanto 700 °C (ZHANG et al. 2021); (LEE et al. 2013).

Dessa forma, a conformação mecânica de ferro esponja em componentes para a posterior sinterização é um processo a ser explorado, podendo assim permitir o desenvolvimento de um componente ferroso com elevada densificação, tendo como matéria-prima inicial o minério de ferro purificado, sem que esse metal precise passar por uma etapa de fusão, representando elevados ganhos energéticos durante o processamento. Desse modo, ao utilizar óxidos finos (submicrométricos), temos a possibilidade de desenvolver um componente com elevada densificação, sinterizado em temperaturas mais baixas, que possa apresentar microestrutura final refinada.

Além dos minérios comerciais, estudos de recuperação de rejeitos de mineração (JOVIČEVIĆ-KLUG et al. 2024) e de recuperação de solos contaminados (MEEGODA, KAMOLPORNWIJIT, BATAGODA, 2016) mostraram-se uma metodologia viável para a obtenção de ferro e outros elementos metálicos. Considerando que os solos apresentam em sua fração argila partículas muito finas, menores que 2 µm (FONTES; WEED, 1991) e que as quantidades de óxidos de ferro presentes em latossolos brasileiros podem ser de até 800g por kg de solo (KÄMPF; CURI, 2003; APUD FINK et al., 2016), os latossolos podem ser utilizados como uma fonte para obter óxidos de ferro de forma sustentável e assim reduzir os impactos de mineração. Nesse sentido, estudar a redução de latossolos com hidrogênio como uma fonte sustentável para obter ferro metálico é um tema que carece maior investigação. Adicionalmente, como nos solos há óxidos

termodinamicamente mais estáveis que os óxidos de ferro, os quais não são redutíveis na faixa de temperaturas de redução dos óxidos de ferro, estes podem permitir o desenvolvimento de compósitos de matriz metálica com reforços possivelmente nanoestruturados, sendo outro tema a ser investigado.

Contudo, além das vantagens apresentadas, diversas dificuldades estão associadas a manipulação de pós-finos. Em especial, temos que destacar as dificuldades de moldagem, as quais estão relacionadas a baixa escoabilidade dos pós e as perdas de pressão por atrito entre partículas durante a compactação. Da mesma forma, há de se considerar também aspectos relacionados à segurança, como a piroforicidade dos pós-metálicos finos (submicrométricos e nanométricos) ou os riscos à saúde humana e de animais (devido a facilidade desses pós-finos entrarem em suspensão no ar e assim entrarem no corpo dos animais) ou ainda aspectos econômicos, devido aos elevados custos associados a produção industrial desses pós.

Assim, em função do elevado custo das matérias-primas comerciais, citando os pós-metálicos finos (como o ferro carbonila para injeção, com custo aproximado de USD 10,00 o kg, por exemplo) e das dificuldades associadas aos pós-metálicos submicrométricos, além da síntese de pós-finos (submicrométricos), no presente trabalho de tese será procurado o uso de matéria-prima natural (óxidos purificados ou parcialmente purificados) a depender da aplicação pretendida para o componente sinterizado.

Nesse sentido, esse estudo propõe o desenvolvimento de componentes, sejam eles densos ou porosos (metálicos ou compósitos de matriz metálica) a partir de pós-finos (submicrométricos e/ou nanoestruturados) abordando três metodologias distintas de processamento, as quais englobam a síntese de pós-finos (partículas de Ni-P nanoestruturadas), o uso de uma matéria-prima comercial (Fe_2O_3) e a obtenção de partículas nanométricas a partir da separação da fração argila de latossolos brasileiros.

Esse estudo visa aprofundar o conhecimento do grupo de pesquisa no desenvolvimento de materiais sinterizados a partir de pós-finos, e ao mesmo tempo abordar metodologias que permitam alcançar maior sustentabilidade ao processamento de materiais a partir de pós.

1.1.OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é contribuir para o conhecimento do grupo de pesquisa no manuseio de partículas finas (submícron e nanométricas) desde a preparação do feedstock até o sinterizado final, seja a partir de matérias-primas sintéticas e/ou naturais. Adicionalmente, procura-se contribuir com o desenvolvimento de rotas mais sustentáveis para a produção de materiais a partir da tecnologia do pó.

Para avançar no objetivo geral proposto, as seguintes macro atividades foram desenvolvidas:

- a) Produção de matéria-prima sintética nanoestruturada por meio da síntese de ligas de níquel-fósforo (Ni-P) e o desenvolvimento de um componente poroso a partir da sinterização dessas partículas nanoestruturadas produzidas;
- b) Produção de componentes metálicos densos iniciando com matéria-prima (pós submicrométricos) comercialmente disponível de óxido de ferro (hematita - Fe_2O_3) e o estudo das condições ideais de processamento (tempo e temperatura) para a redução completa de um compactado de óxidos de ferro;
- c) Avaliação experimental do potencial de obtenção de partículas nanoestruturadas a partir de matéria-prima natural (latossolo) por meio da separação da fração argila;
- d) Estudo experimental do potencial de obtenção de partículas metálicas a partir da redução dos óxidos presentes na fração argila do latossolo;
- e) Avaliação experimental da possibilidade de obtenção de materiais compósitos contendo partículas de reforço nanoestruturas utilizando a fração argila do latossolo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como o presente estudo aborda três temáticas diferentes, as quais são, respectivamente, a síntese de partículas nanoestruturadas de níquel-fósforo (Ni-P), a redução com hidrogênio de compactados de óxidos de ferro submicrométrico e o uso de partículas finas (submicrométricas e nanométricas) da fração argila de um latossolo brasileiro, e que, todos os temas são conectados pelo processamento a partir de pós, será apresentado um breve capítulo abordando aspectos relacionados ao processamento a partir de pós, voltado a pós-finos (submicrométricos e nanoestruturados).

Na sequência do texto, para evitar confusão entre os temas e facilitar a compreensão, cada temática será abordada separadamente em forma de uma seção independente, apresentando fundamentação teórica, metodologia, resultados, conclusões e referências apresentadas como subcapítulos.

2.1. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS A PARTIR DE PÓS

O processamento de materiais a partir de pós é uma metodologia de produção de componentes a partir da união de materiais particulados, onde uma massa de pós é moldada na forma desejada, adquirindo assim uma resistência “à verde” que permita a sua manipulação (retirar o componente da matriz e a levar ao forno) e tem suas propriedades mecânicas consolidadas por meio de um tratamento térmico de sinterização.

De um modo geral, o processamento a partir dos pós engloba quatro etapas principais, as quais são a obtenção (síntese) dos pós, o preparo dos pós (mistura, granulação), a moldagem dos componentes e a sinterização.

A primeira etapa é a obtenção do material particulado, a qual é uma das etapas mais importantes, pois as características que o pó apresentar influenciam todas as etapas posteriores de processamento. Diversas técnicas podem ser aplicadas para a obtenção de pós, podendo ser processos mecânicos (como a redução do tamanho de partículas sólidas por meio das diversas técnicas de moagem), processos de atomização a partir do fundido, processos de precipitação de pós a partir de soluções, além de processos de redução (com auxílio de gases redutores, como hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), por exemplo), entre outras (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

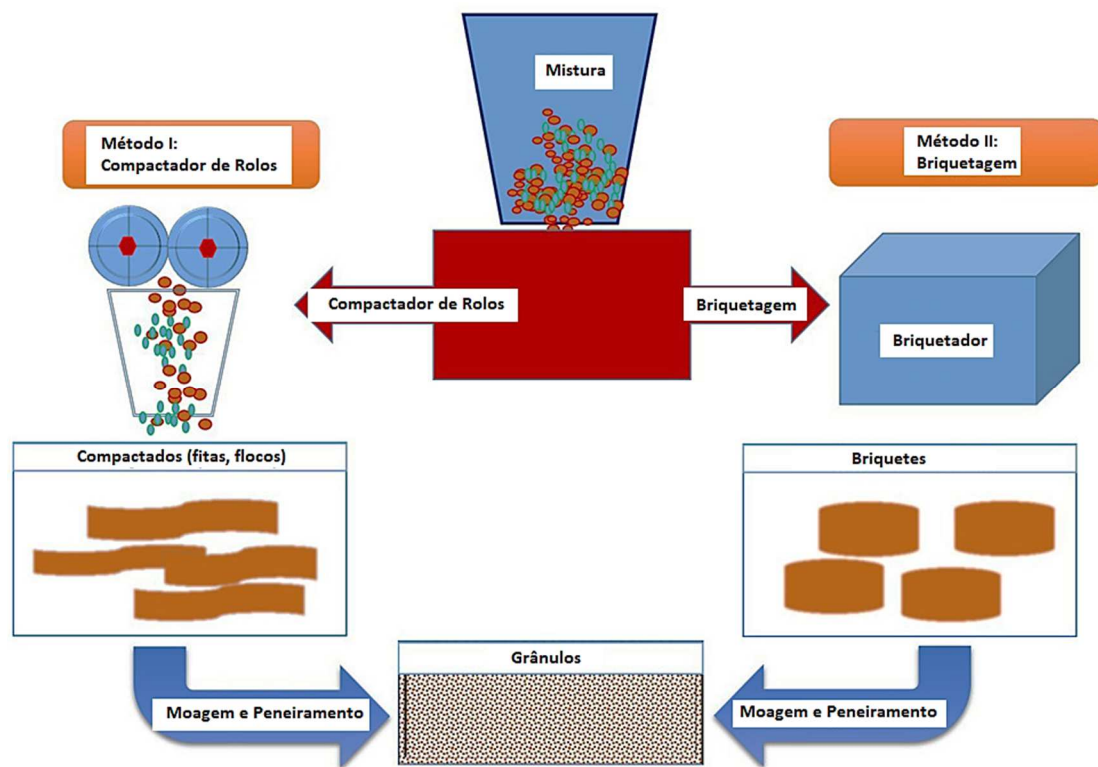
Após produzida a matéria-prima, é realizada a preparação dos pós-metálicos, com a finalidade de facilitar a moldagem dos componentes, por meio do ajuste de propriedades de escoabilidade dos pós, classificação de tamanho de partícula, mistura e

homogeneização da distribuição da granulometria do pó e dos elementos de liga, além da adição de lubrificantes ou ligantes, caso necessários.

Quando trabalhando com pós muito finos, em especial para tamanhos inferiores a $10\ \mu\text{m}$, uma etapa de aglomeração dos pós via granulação faz-se necessária para otimizar a escoabilidade do pó, além de aumentar a densidade aparente do material. A granulação é especialmente importante para melhorar a escoabilidade de pós muito finos ou para evitar a segregação de misturas. O processo de aglomeração por granulação pode ser obtido por diversas metodologias, divididas em duas classes principais, a granulação a seco e a granulação via úmida.

A granulação a seco é obtida por meio de compactação (seja por briquetagem ou por rolos compactadores), seguida por moagem e peneiramento, como ilustra a Figura 1.

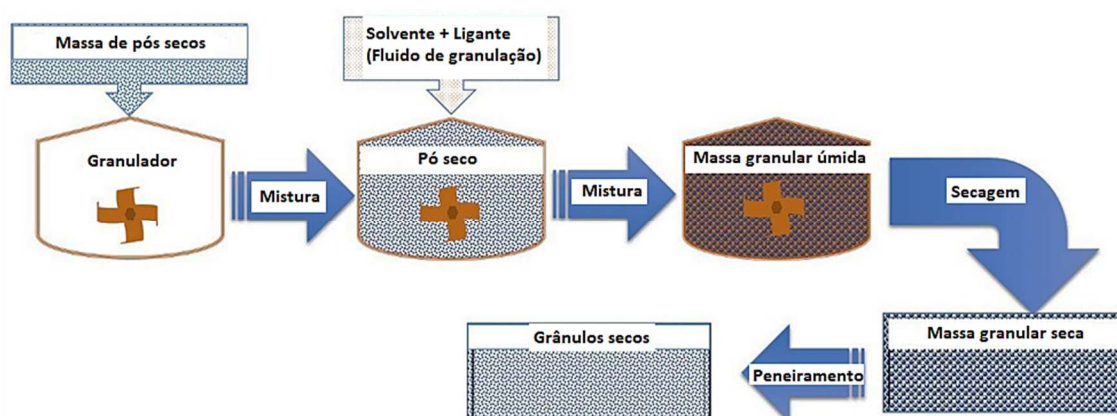
Figura 1: Diagrama esquemático do processo de granulação a seco.



FONTE: adaptado de Shanmugam (2015)

Já o processo geral de granulação via úmida é apresentado na Figura 2, onde temos inicialmente a massa de partículas secas, seguida pela adição da solução de granulação (solvente + ligante), seguido por uma etapa de mistura e secagem e por fim, pela separação por tamanhos de grânulos desejados.

Figura 2: Diagrama esquemático do processo de granulação via úmida.



FONTE: adaptado de Shanmugam (2015)

Diversas técnicas de granulação via úmida podem ser utilizadas (SHANMUGAM, 2015); (SZULC et al. 2024), como a granulação em leito fluidizado (PANG et al. 2024); (DE ANDRADE et al.2018), granulação por pulverização (*spray-drying*) (SAMOKIN et al.2021), granulação por liofilização (*freeze-drying*) (DU et al. 2023), granulação em tambor rotativo, entre outras.

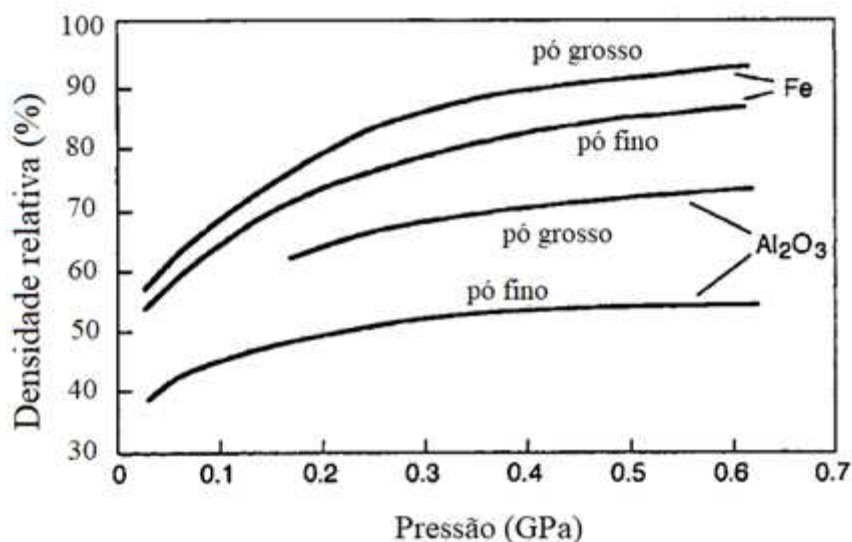
Da mesma forma, diferentes elementos ligantes podem ser utilizados, como por exemplo, polivinil álcool (PVA) (AVCIOGLU; OZKAL, 2019); (NAMPI et al. 2011), polivinil butiral (PVB) (SAMOKIN et al. 2021); (DOROFEEV et al. 2023); polivinilpirrolidona (PVP) (KIM e JUNG, 2007), polietilenoglicol (PEG) (DOROFEEV et al. 2023), sacarose (SAMOKHIN et al. 2024); (DOROFEEV et al. 2023), ou ainda somente utilizando um dispersante adicionado ao solvente (DU et al. 2023); (MIAO et al. 2020).

Realizada a preparação dos pós (quando necessária), a próxima etapa é a moldagem onde a massa de pós recebe a forma desejada para o componente. Diferentes técnicas podem ser aplicadas para a moldagem dos pós, dentre essas, podemos citar a compactação uniaxial em matriz, compactação isostática, laminação de pós, extrusão de pós e moldagem de pós por injeção, além de processos a partir de suspensões, como a colagem de barbotina (*slip casting*) e da deposição sobre fitas (*tape casting*), usual para materiais cerâmicos (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A técnica escolhida é a que melhor permite obter a forma e as propriedades desejadas para a peça.

Assim como na etapa de preparo dos pós, na etapa de moldagem os pós-finos tendem a apresentar algumas dificuldades de processamento, em especial, pôr as propriedades de escoabilidade serem inferiores nos pós-finos e ao maior atrito entre

partículas. Essas dificuldades tendem a levar a menores valores de densidade relativa à verde no componente moldado, se comparado a um componente obtido com pós maiores, como ilustrado qualitativamente na Figura 3. Assim, ajustes de processamento precisam ser feitos quando se trabalha com partículas finas, seja na etapa de preparo dos pós, com a realização de uma etapa de granulação ou na escolha adequada do processo de moldagem, como por exemplo, a moldagem de pós por injeção ou a moldagem a partir de suspensões.

Figura 3: curvas de densidade relativa em função da pressão de compactação para pós-metálicos e pós cerâmicos, a depender do tamanho de partículas utilizado, ilustrando as menores densidades relativas ao utilizar pós-finos.



Fonte: Imagem adaptada de Thümmler; Oberacker (1993).

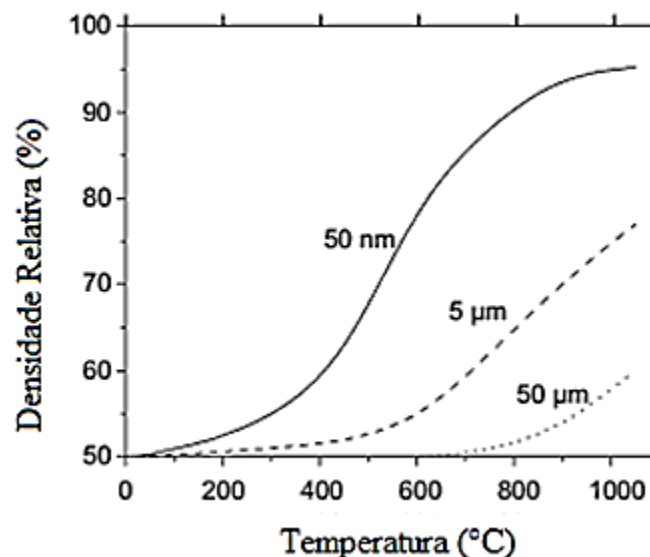
Por fim, o componente moldado é levado a um forno para o aquecimento da massa de pós em temperaturas superiores a 50% da temperatura absoluta de fusão ($0,5 T_f$), onde ocorre a formação de uma ligação entre as partículas, num processo denominado sinterização. Essa ligação é ocasionada por transferência de massa termicamente ativada, causando a formação de contatos de sinterização entre as partículas, a densificação e retração do componente e por consequência o aumento de resistência mecânica (GERMAN, 2014). Nessa etapa ocorre a consolidação da peça moldada, proporcionando a ela as propriedades finais desejadas.

No caso de partículas finas, ao reduzir o tamanho das partículas, temos uma maior área de superfície, além de uma maior quantidade de contatos entre partículas. Da mesma forma, como a força motriz de sinterização é inversamente proporcional ao

tamanho das partículas a sinterizar, ao reduzir o tamanho das partículas, por exemplo de $5\ \mu\text{m}$ para $50\ \text{nm}$, temos uma força motriz de sinterização com duas ordens de grandeza maior (FANG; WANG, 2010). Dessa forma, com uma força motriz de sinterização muito maior, por consequência, a sinterização de pós nanométricos ocorre em temperaturas consideravelmente inferiores às necessárias para a sinterização de pós de tamanho micrométrico, podendo ocorrer em temperaturas entre 0,2 e 0,3 da T_f (em K), enquanto em pós maiores essas temperaturas são na faixa de 0,5 a 0,7 T_f (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

A influência do tamanho de partícula no início da sinterização e na densificação do material pode ser vista na Figura 4, como exemplificado para a sinterização de pós de Ni (ANDRIEVSKI, 1994 apud RAHAMAN, 2015), onde com a redução do tamanho da partícula há um deslocamento do início da sinterização para uma menor temperatura e há uma maior densificação do sinterizado. Isso se deve ao fato de, ao utilizar pós menores, maior quantidade de contatos de sinterização estarem presentes, o que associado a maior força motriz de sinterização (devido a elevada área de superfície), levar ao início da sinterização em temperaturas menores.

Figura 4: Curvas de densidade relativa em função da temperatura de sinterização para três pós de níquel com tamanho médio de partículas diferentes, ilustrando o início de sinterização e a maior densificação em menores temperaturas para pós com tamanhos menores.



Fonte: Imagem adaptada de Andrievski, 1994 APUD Rahaman, 2015.

Como ilustrado na Figura 4, a sinterização de pós-finos nos apresenta a possibilidade de obtenção de elevada densificação após sinterização ainda em baixas temperaturas, o que, por outro lado, para pós maiores (micrométricos) somente é possível utilizando técnicas especiais de processamento, como técnicas de compactação isostática e/ou à quente, sinterização assistida por pressão, processos de dupla compactação e dupla sinterização, elevadas pressões de conformação, ou ainda em elevadas temperaturas.

A produção de pós-metálicos finos (submicrométricos e nanométricos) é obtida com relativa facilidade por meio de processos de moagem de pós de óxidos metálicos até a escala nanométrica, seguida de uma etapa de redução por hidrogênio. Essa técnica tem sido extensivamente demonstrada na literatura para a formação de aglomerados de nanopós, utilizados para a produção de componentes sinterizados com densificação total via processos tradicionais de metalurgia do pó (KNORR; NAM; LEE, 2000; LEE; CHA; KANG, 2005; LEE et al., 2013; LEE; KANG, 2001; LEE; YOU; CHOI, 2011).

Quando da sinterização de compactados preparados com aglomerados de nanopós em liga γ -NiFe, partindo de uma densificação a verde de 45 %, Knorr, Nam e Lee (2000) encontraram total eliminação de porosidade intragranular (no interior dos grânulos) após sinterização em 1026 °C, porém há manutenção de porosidade entre grânulos. O aumento da densidade a verde do compactado para 73% de densificação, com a diminuição da porosidade entre grânulos por compactação em elevadas pressões de 1250 MPa, permitiu a obtenção de um componente com densificação total após sinterização em 1000 °C (LEE e KANG 2001).

O ajuste na distribuição de tamanho de aglomerados dos nanopós permite que, componentes com menor densidade à verde possam atingir densidade total em temperaturas de sinterização relativamente baixas. Lee et al. (2013) reportam que, ajustando a distribuição de tamanho dos aglomerados de nanopós de Fe para uma faixa entre 0,5 e 5,0 μm (por meio de um processo de moagem), foi possível obter densidade total em um componente sinterizado na temperatura de 700 °C, o qual após compactação em pressão de 250 MPa apresenta 46 % de densificação a verde. Durante o processo de sinterização, já ao atingir 700 °C, os compactados apresentam 96,3 % de densificação e após 4 horas em 700 °C apresentam 99 % da densidade teórica (TD – *theoretical density*). O tamanho médio de grãos apresenta crescimento de 570 nm para 1,3 μm após 4 horas em 700 °C. O baixo crescimento de tamanho de grãos está associado ao efeito de fixação de poros finos (*pore pinning*), os quais estão localizados nos contornos de grãos e junções triplas, no estágio final de sinterização.

Avaliando a evolução do processo de sinterização com a temperatura, Zhang et al. (2021) reportam o desenvolvimento de um componente com densidade total a partir da sinterização de compactados de nanopós de ferro em temperaturas entre 600 e 1300 °C. Os corpos de prova foram preparados por compactação dos nanopós em 300 MPa, mantendo a pressão final por 120 segundos e posteriormente sinterizados sob fluxo de H₂. Densidade total é obtida em temperaturas de sinterização superiores a 700 °C (97,3 % TD, resistência a tração de 510 MPa, 14 % de alongamento, microdureza de 200 HV e tamanho de grão de 0,45 µm), alcançando 99,6 % TD em 1300 °C (com resistência a tração de 334 MPa, 33,4 % de alongamento, microdureza de 59 HV e tamanho de grão de 81 µm). Até temperatura de sinterização de 900 °C, o crescimento de grão é moderado (1,08 µm), com crescimento de grão acelerado em temperaturas superiores.

Nesse sentido, a sinterização de partículas metálicas finas (na escala submícron e nanométrica) é uma alternativa para a produção de componentes com alto desempenho ainda em moderadas temperaturas de sinterização, devido a elevada força motriz de sinterização oriunda da elevada área de superfície que estas partículas apresentam, permitir excelente sinterabilidade ao compactado de pós.

Dentre as diversas metodologias para a obtenção de partículas finas (submicrométricas e nanoestruturadas), temos as técnicas de síntese a partir de soluções aquosas contendo íons dos metais a precipitar; a redução por hidrogênio de partículas finas de óxidos metálicos; além da obtenção de partículas finas já presentes na natureza, oriundas a partir dos processos de intemperismo. Dessa forma, a manipulação de partículas finas oriundas a partir dessas três metodologias será abordada nos próximos capítulos.

REFERÊNCIAS

(**Andrievski, 1994**) - ANDRIEVSKI, R. A. Compaction and sintering of ultrafine powders. *International journal of powder metallurgy* (1986), v. 30, n. 1, p. 59–66, 1994.

(**Avcioglu, Ozkal, 2019**) - AVCIOGLU, Celal; OZKAL, Burak. Study on the Granulation Behavior of TiO₂-PVA Composite Powders Prepared Via Spray Drying Technique. *Journal Of The Korean Ceramic Society*, v. 56, n. 5, p. 443-452, 30 set. 2019. Korean Ceramic Society. <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2019.56.5.07>.

(**Cui et al. 2016a**) - CUI, Guodong; WEI, Xialu; OLEVSKY, Eugene A.; GERMAN, Randall M.; CHEN, Junying. Preparation of high performance bulk Fe–N alloy by spark plasma sintering. *Materials & Design*, v. 90, p. 115-121, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.122>.

(**Cui et al. 2016b**) - CUI, Guodong; WEI, Xialu; OLEVSKY, Eugene; GERMAN, Randall; CHEN, Junying. The Manufacturing of High Porosity Iron with an Ultra-Fine Microstructure via Free Pressureless Spark Plasma Sintering. *Materials*, v. 9, n. 6, p. 495, 21 jun. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9060495>.

(**De Andrade et al. 2018**) - ANDRADE, Diego Fontana de; OLIVEIRA, Edilene Gadelha de; POHLMANN, Adriana Raffin; GUTERRES, Sílvia Stanisçuaski; KÜLKAMP-GUERREIRO, Irene Cledes; BECK, Ruy Carlos Ruver. Fluid bed granulation as an innovative process to produce dry redispersible nanocapsules: influence of cationic coating of particles. *Powder Technology*, v. 326, p. 25-31, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.048>.

(**Dorofeev et al. 2023**) - DOROFEEV, A. A.; SAMOKHIN, A. V.; FADEEV, A. A.; ALEKSEEV, N. V.; SINAYSKIY, M. A.; LITVINOVA, I. S.; ZAVERTYAEV, I. D.. Investigation of Nanopowder Granulation in W–Ni–Fe Systems Using Spray-Drying Approach. *Inorganic Materials: Applied Research*, v. 14, n. 3, p. 884-895, jun. 2023. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s2075113323030115>.

(**Du et al. 2023**) - DU, Wenchao; CARAWAY, Brey C.; LI, Ming; MIAO, Guanxiong; PEI, Zhijian; MA, Chao. Preparation of granulated powders via freeze drying at different levels of slurry solid loading and comparison of their powder bed quality in roller-compaction-assisted binder jetting. *Manufacturing Letters*, v. 35, p. 583-591, ago. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mfglet.2023.08.032>.

(**Fang e Wang, 2010**) - FANG, Z.Z.; WANG, H.. Sintering of ultrafine and nanosized particles. *Sintering Of Advanced Materials*, p. 434-473, 2010. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845699949.3.434>.

(**Fink et al. 2016**) - FINK, Jessé Rodrigo; INDA, Alberto Vasconcellos; TIECHER, Tales; BARRÓN, Vidal. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 40, n. 4, p. 369-379, ago. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1413-70542016404023016>.

(**Fontes e Weed, 1991**) - FONTES, M. P. F.; WEED, S. B.. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: i. mineralogy. Soil Science Society Of America Journal, v. 55, n. 4, p. 1143-1149, jul. 1991. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500040040x>.

(**German, 2014**) - GERMAN, Randall M.. Thermodynamic and Kinetic Treatments. Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles, p. 183-226, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-401682-8.00007-0>.

(**International Energy Agency, 2019**) - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Material efficiency in clean energy transitions. 2019. Disponível em: https://iea.blob.core.windows.net/assets/52cb5782-b6ed-4757-809f-928fd6c3384d/Material_Efficiency_in_Clean_Energy_Transitions.pdf. Acesso em: 07 out. 2024.

(**International Energy Agency, 2023**) - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Energy Technology Perspectives 2023. 2023. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/a86b480e-2b03-4e25-bae1-da1395e0b620/EnergyTechnologyPerspectives2023.pdf>. Acesso em: 07 out. 2024.

(**Jiang; Pikul, 2021**) – JIANG, Zhimin; PIKUL, James H.. Centimetre-scale crack-free self-assembly for ultra-high tensile strength metallic nanolattices. Nature Materials, v. 20, n. 11, p. 1512-1518, 17 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1038/s41563-021-01039-7>.

(**Jovicevic-Klug et al. 2024**) - JOVIĆEVIĆ-KLUG, Matic; SOUZA FILHO, Isnaldi R.; SPRINGER, Hauke; ADAM, Christian; RAABE, Dierk. Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. Nature, v. 625, n. 7996, p. 703-709, 24 jan. 2024. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-023-06901-z>

(**Kämpf e Curi, 2003**) - KÄMPF, N.; CURTI, N. Argilominerais em solos brasileiros. em: CURTI, N. et al. Tópicos em ciência do solo. Viçosa:Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.1-54.

(**Kenel et al. 2020**) - KENEL, C.; DAVENPORT, T.; LI, X.; SHAH, R.N.; DUNAND, D.C.. Kinetics of alloy formation and densification in Fe-Ni-Mo microfilaments extruded from oxide- or metal-powder inks. Acta Materialia, v. 193, p. 51-60, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.038>.

(**Kim e Jung, 2007**) - KIM, Dae-Joon; JUNG, Ji-Young. Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder. Journal Of The European Ceramic Society, v. 27, n. 10, p. 3177-3182, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.01.013>.

(**Knorr, Nam e Lee, 2000**) - KNORR, P.; NAM, J. G.; LEE, J. S.. Sintering behavior of nanocrystalline γ -Ni-Fe powders. Metallurgical And Materials Transactions A, v. 31, n. 2, p. 503-510, fev. 2000. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-000-0286-9>.

(**Lee et al. 1997**) - LEE, J.s.; KIM, T.H.; YU, J.H.; CHUNG, S.W.. In-situ alloying on synthesis of nanosized Ni-Fe powder. *Nanostructured Materials*, v. 9, n. 1-8, p. 153-156, 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0965-9773\(97\)00041-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0965-9773(97)00041-x)

(**Lee, Cha e Kang, 2005**) - LEE, J.-S.; CHA, B.-H.; KANG, Y.-S.. Processing of Net-shaped Nanocrystalline Fe-Ni Material. *Advanced Engineering Materials*, v. 7, n. 6, p. 467-473, jun. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200400194>.

(**Lee et al. 2013**) - LEE, Jai-Sung; YUN, Joon-Chul; CHOI, Joon-Phil; LEE, Geon-Yong. Consolidation of Iron Nanopowder by Nanopowder-Agglomerate Sintering at Elevated Temperature. *Journal Of Korean Powder Metallurgy Institute*, v. 20, n. 1, p. 1-6, 28 fev. 2013. The Korean Powder Metallurgy & Materials Institute. <http://dx.doi.org/10.4150/kpmi.2013.20.1.001>.

(**Lee e Kang, 2001**) - LEE, Jai-Sung; KANG, Yun-Sung. Processing of bulk nanostructured Ni-Fe materials. *Scripta Materialia*, v. 44, n. 8-9, p. 1591-1594, maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6462\(01\)00780-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6462(01)00780-1).

(**Lee, You e Choi, 2011**) - LEE, Jai-Sung; YOU, Woo-Kyung; CHOI, Joon-Phil. A Breakthrough for Processing of Net-shaped PM Parts using Nanopowders. *Journal Of The Japan Society Of Powder And Powder Metallurgy*, v. 58, n. 11, p. 663-672, 2011. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. <http://dx.doi.org/10.2497/jjspm.58.663>.

(**Meegoda, Kamolpornwjit, Batagda, 2016**) - MEEGODA, Jay N.; KAMOLPORNWIJIT, Wiwat; BATAGODA, Janitha Hewa. A Detailed Laboratory Scale Feasibility Study of Recovering Metallic Iron and Chromium from Chromium Contaminated Soils. *Indian Geotechnical Journal*, v. 47, n. 4, p. 437-444, 20 set. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40098-016-0208-4>.

(**Miao et al. 2020**) - MIAO, Guanxiong; DU, Wenchao; MOGHADASI, Mohammadamin; PEI, Zhijian; MA, Chao. Ceramic binder jetting additive manufacturing: effects of granulation on properties of feedstock powder and printed and sintered parts. *Additive Manufacturing*, v. 36, p. 101542, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2020.101542>.

(**Mocellin, 2012**) - MOCELLIN, Irene Cristina Magnabosco. UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS POROSAS METÁLICAS VIA METALURGIA DO PÓ. 2012. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/96245>. Acesso em: 07 out. 2024.

(**Nampi et al. 2011**) - NAMPI, Padmaja Parameswaran; KUME, Shoichi; HOTTA, Yuji; WATARI, Koji; ITOH, Michiyoshi; TODA, Hitoshi; MATSUTANI, Akinori. The effect of polyvinyl alcohol as a binder and stearic acid as an internal lubricant in the formation, and subsequent sintering of spray-dried alumina. *Ceramics International*, v. 37, n. 8, p. 3445-3450, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.149>.

(**Paek et al, 2019**) - PAEK, Min-Kyu; KIM, Do-Hyeong; LINDBERG, Daniel; PAK, Jong-Jin. Production of High-Purity Mo and Fe–Mo Alloys from Recycled Mo Oxide and Mill Scale Through Hydrogen Reduction. The Minerals, Metals & Materials Series, p. 207-213, 2019. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-10386-6_24.

(**Pang et al. 2024**) - PANG, Jianming; SONG, Yaoxin; LI, Shiwen; YUE, Chongfeng; ZHAO, Zhimin; LUO, Lingen. Fluidization characteristics of iron ore powder in fluidized bed. Journal Of Physics: Conference Series, v. 2720, n. 1, p. 012012, 1 mar. 2024. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2720/1/012012>.

(**Patisson, Mirgaux, 2020**) - PATISSON, Fabrice; MIRGAUX, Olivier. Hydrogen Ironmaking: how it works. Metals, v. 10, n. 7, p. 922, 9 jul. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met10070922>.

(**Pikul et al.2019**) – PIKUL, James H.; ÖZERINÇ, Sezer; LIU, Burigede; ZHANG, Runyu; BRAUN, Paul V.; DESHPANDE, Vikram S.; KING, William P.. High strength metallic wood from nanostructured nickel inverse opal materials. Scientific Reports, v. 9, n. 1, p. 1-12, 24 jan. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-36901-3>.

(**Raabe, Tasan e Olivetti, 2019**) - RAABE, Dierk; TASAN, C. Cem; OLIVETTI, Elsa A.. Strategies for improving the sustainability of structural metals. Nature, v. 575, n. 7781, p. 64-74, 6 nov. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1702-5>.

(**Rahaman, 2015**) - RAHAMAN, Mohamed N.. Sintering Theory and Fundamentals. Powder Metallurgy, p. 205-236, 30 set. 2015. ASM International. <http://dx.doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006117>.

(**Samokhin et al. 2021**) - SAMOKHIN, Andrey; ALEKSEEV, Nikolay; ASTASHOV, Aleksey; DOROFEEV, Aleksey; FADEEV, Andrey; SINAYSKIY, Mikhail; KALASHNIKOV, Yulian. Preparation of W-C-Co Composite Micropowder with Spherical Shaped Particles Using Plasma Technologies. Materials, v. 14, n. 15, p. 4258, 30 jul. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14154258>.

(**Samokhin et al. 2024**) - SAMOKHIN, A.V.; ALEKSEEV, N.V.; DOROFEEV, A.A.; FADEEV, A.A.; SINAYSKIY, M.A.; ZAVERTIAEV, I.D.; GRIGORIEV, Y.V.. Preparation of spheroidized W–Cu pseudo-alloy micropowder with sub-micrometer particle structure using plasma technology. Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China, v. 34, n. 2, p. 592-603, fev. 2024. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(23\)66420-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(23)66420-9).

(**Shanmugam, 2015**) - SHANMUGAM, Srinivasan. Granulation techniques and technologies: recent progresses. Bioimpacts, v. 5, n. 1, p. 55-63, 15 ago. 2017. Maad Rayan Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.15171/bi.2015.04>.

(**Szulc et al. 2024**) - SZULC, Agnieszka; SKOTNICKA, Ewa; GUPTA, Munish Kumar; KRÓLCZYK, Jolanta Beata. Powder agglomeration processes of bulk materials – A state of the art review on different granulation methods and applications. Powder Technology, v. 431, p. 119092, jan. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119092>.

(**Thümmeler e Oberacker, 1993**) - THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. Institute of Materials, 1993.

(**Trusov et al. 2019**) – TRUSOV, G.V.; TARASOV, A.B.; MOSKOVSKIKH, D.O.; ROGACHEV, A.s.; MUKASYAN, A.s.. High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering. Journal Of Alloys And Compounds, v. 779, p. 557-565, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.250>.

(**Worldsteel Association, 2024**) - WORLDSTEEL ASSOCIATION. Climate change and the production of iron and steel. Disponível em: <<https://worldsteel.org/climate-action/climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel/>>. Acesso em: 12 abr. 2024

(**Zhang et al. 2021**) - ZHANG, Deyin; JIA, Baorui; WU, Haoyang; WANG, Yuelong; SUN, Jianzhuo; ZHANG, Lin; QIN, Mingli; QU, Xuanhui. Microstructural evolution and magnetic properties of pressureless-sintered nanosized iron prepared by a facile combustion-based route. Advanced Powder Technology, v. 32, n. 5, p. 1481-1487, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2021.03.011>.

(**Zhang et al. 2013**) - ZHANG, Y.; WEI, W.; YANG, X.; WEI, F.. Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems. Journal Of Mining And Metallurgy, Section B: Metallurgy, v. 49, n. 1, p. 13-20, 2013. National Library of Serbia. <http://dx.doi.org/10.2298/jmmb120208038z>.

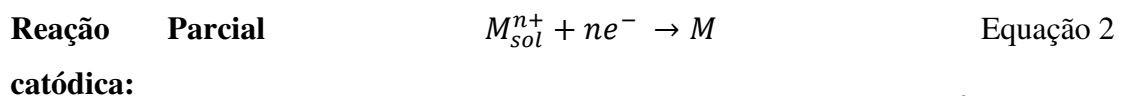
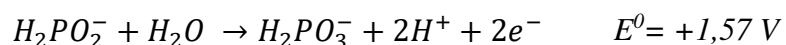
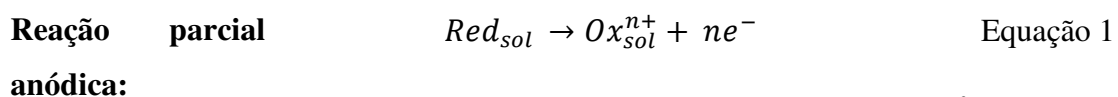
2.2.PARTE 1: SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE NI-P NANOESTRUTURADAS E SINTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS PRODUZIDOS A PARTIR DESTAS

2.2.1. Síntese de partículas finas

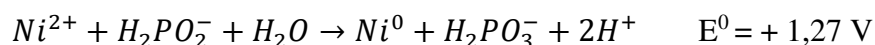
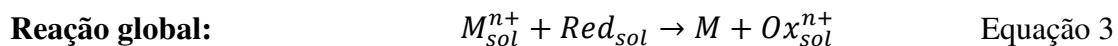
O uso de partículas finas no processamento por pós apresenta algumas vantagens, dentre as quais podemos citar a possibilidade de obtenção de melhores propriedades mecânicas por meio de refinamento de grãos do sinterizado, uma maior homogeneidade química devido as menores distâncias de difusão dos átomos entre as partículas, ou ainda menores temperaturas de sinterização, já que há uma maior área de superfície e por consequência maior força motriz de sinterização em pós-finos (THÜMLER; OBERACKER, 1993).

A produção de partículas metálicas para uso no processamento de materiais a partir do pó, em especial partículas finas, pode ser obtida, entre outros métodos, a partir de uma solução aquosa contendo íons do metal que se deseja gerar (THÜMLER; OBERACKER, 1993). Dentre as diferentes técnicas que se utilizam de um meio aquoso, a deposição autocatalítica (*electroless*) é uma metodologia que permite a síntese de pós nanoestruturados para a metalurgia do pó, além de ser amplamente utilizada para a deposição de revestimentos (MALLORY, 1990; OKINAKA; OSAKA, 1993), gerar estruturas complexas micro e nanoestruturadas (SCHAEDLER et al., 2011), esferas ocas (BERNARDI et al., 2008; DENG et al., 2005; TIERNO; GOEDEL, 2006), entre outras.

A síntese (deposição química) de pós-metálicos puros e/ou ligas, por meio de um processo autocatalítico envolve mecanismos eletroquímicos que compreendem a simultânea redução catódica do metal e a oxidação anódica de um agente redutor (MALLORY, 1990; OKINAKA; OSAKA, 1993), como apresentado na Equação 1 e na Equação 2, exemplificadas para a redução de Ni^{2+} com hipofosfito de sódio em solução básica:



as quais, em uma reação global, podem ser descritas, como apresentado na Equação 3:



onde M^{n+} representa o sal metálico, **Red** o redutor, ambos em solução, **M** o metal reduzido e Ox^{n+} é o produto de oxidação do redutor.

As condições eletroquímicas para que a redução e a deposição química ocorram são que o potencial de oxidação do redutor seja maior do que o potencial de redução do íon metálico, e que o metal possua uma razoável atividade catalítica com o substrato sobre o qual será depositado. O processo de deposição por *electroless* é chamado de uma reação autocatalítica, pois o próprio material precipitado atua como catalisador da reação de redução (MALLORY, 1990).

Diversos metais podem ser depositados de forma individual por meio da deposição autocatalítica, os quais apresentam características de catalisador, como Ni, Co, Ag, Au, Cu, Pt, além da possibilidade de formação de ligas por meio da co-deposição destes com diversos outros elementos, como P, B, Fe, Mo, W, V, Cr, Zn (OKINAKA; OSAKA, 1993).

2.2.1.1. Síntese de Esferas Ocas Micrométricas e/ou Nanoestruturadas

Devido à presença de cavidades, estruturas ocas apresentam uma área de superfície significativamente maior e uma densidade muito menor do que a de uma partícula sólida densa, para volumes equivalentes de material. Assim, partículas ocas permitem obter uma combinação única de propriedades com aplicações em micro/nanorreatores, na catálise, no armazenamento de energia, como sensores, na biomedicina, na recuperação ambiental, no desenvolvimento de estruturas leves, entre outras (SOARES et al. 2018): (LU; GAO, 2016), (YU, YU, LOU, 2018).

A síntese de estruturas ocas submícron/nanoestruturadas pode ser obtida de forma mais efetiva a partir do uso de um modelo (*template*). Esse modelo pode ser dividido em 3 classes: modelo duro (*hard template*), modelo macio (*soft template*) e automodelo (*self template*) (WANG et al., 2016). Num processo típico, a formação de esferas ocas se inicia com a produção dos modelos, a qual é seguida por uma etapa de revestimento da superfície externa do modelo com uma camada do material desejado, formando uma estrutura compósita do tipo casca-modelo (*shell-template*). Por fim, por

meio da remoção seletiva do material do modelo de sacrifício, esferas ocas são geradas (WANG et al., 2016).

Em sua grande maioria, os processos utilizando um modelo podem ser consideradas técnicas *bottom-up* (LU; LIEBER, 2007), sendo que o tamanho e a forma da cavidade interna da estrutura oca dependerão do modelo aplicado, já a espessura da casca do material dependerá dos parâmetros do processo de deposição (WANG et al., 2016).

O uso de modelos rígidos leva a controle de forma e de distribuição de tamanho das esferas ocas (LOU; ARCHER; YANG, 2008), entretanto, o processo de remoção dos modelos duros é relativamente complexo e demorado. Uma alternativa para facilitar o processo é o uso de modelos macios, os quais são líquidos ou gases, podendo ser encontrados na forma de gotas em emulsão, micelas e/ou vesículas ou bolhas de gás, tornando a etapa de extração do modelo muito mais simples (SOARES et al., 2019; WANG et al., 2016). Porém, como os modelos são flexíveis, há um menor controle de tamanho e forma nessa metodologia em relação aos modelos duros (LOU; ARCHER; YANG, 2008).

Destas estratégias, uma abordagem para gerar modelos macios é a formação de micelas e/ou vesículas, as quais podem ser formadas por automontagem (*self-assembly*) de moléculas anfifílicas (surfactantes, copolímeros em bloco etc.) acima de uma concentração micelar crítica (CMC), quando em uma fase solvente (YU; YU; LOU, 2018). Para direcionar a deposição de metais em meio aquoso, modelos do tipo micela/vesícula obtidos a partir de surfactantes aniônicos, como, por exemplo, o SDS (dodecil sulfato de sódio) (WANG et al., 2016), ou surfactantes catiônicos como o CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) (LI; ZHANG, 2017) podem ser utilizados.

De forma similar, agregados poliméricos livres de surfactantes também têm sido reportados como modelos para direcionar a formação de esferas ocas, como, por exemplo, o uso de agregados de polietilenoglicol (PEG-MM20000) para direcionar a deposição de esferas ocas de CoPd (LI et al., 2006) ou micelas de polietilenoglicol como modelo macio para direcionar a formação de esferas ocas de Cu₂O (XU et al., 2007b).

2.2.1.2. Síntese de esferas ocas de Ni e suas ligas

Esferas ocas em ligas de Ni possuem aplicações potenciais como materiais para catalisadores em diversas áreas, como na eletrólise de água na produção de gás hidrogênio (DAS et al. 2020; XIANG et al. 2021), em eletrodos para baterias de íon-Li (LIU et al.

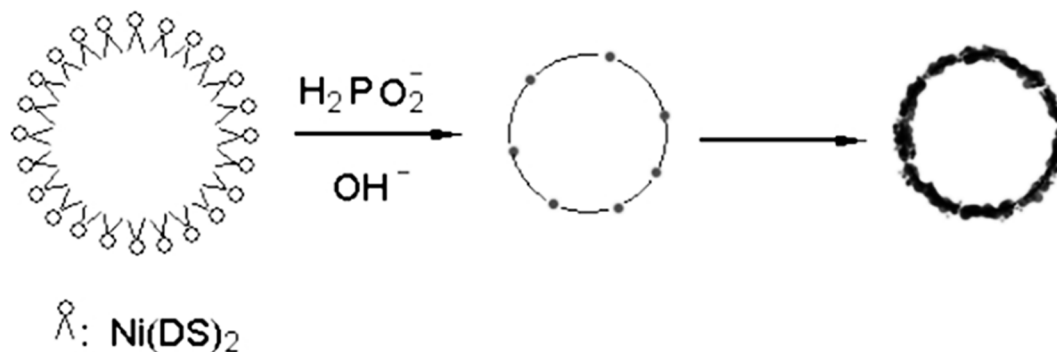
2015) ou de íon-Na (FULLENWARTH et al. 2014, SUN; NI, 2022), no armazenamento de energia como supercapacitores (CHANG et al. 2016; HOU et al. 2017), como propelente sólido (ZHANG et al. 2021), em materiais de absorção de micro-ondas (WANG et al. 2013; GUO et al. 2016); ou materiais de tratamento ambiental, com remoção de contaminantes do ambiente (LIN et al. 2024), ou ainda como materiais para estruturas leves (TRUSOV et al. 2019).

Para o desenvolvimento de esferas ocas submicrométricas e/ou nanoestruturadas em ligas a base de Níquel, a cavidade pode ser gerada utilizando modelos macios (BAO et al., 2003; CHANG et al., 2016; LIU; LIN; TONG, 2015), modelos duros (CHEN; XU; LIU, 2015; WANG et al., 2013, WANG et al., 2008) ou mesmo sem o uso de um modelo (LIU et al., 2016). A deposição do metal sobre o modelo pode ocorrer por reações redox utilizando processos hidrotérmicos em autoclave (LI et al., 2009), processos solvotérmicos (GUO et al., 2016), de eletrodeposição (DUAN et al., 2006; XU et al., 2007a), ou ainda por deposição autocatalítica (electroless) (BERNARDI et al., 2008; DENG et al., 2005; XU et al., 2003).

Nesses processos autocatalíticos, íons de níquel (Ni^{2+}) são depositados sobre um modelo e em uma etapa posterior, reduzidos a níquel metálico, o qual atuará como catalisador para posterior deposição de níquel, formando uma camada de metal. Alguns mecanismos para a produção de esferas ocas em ligas de Ni serão apresentados a seguir:

Liu et al. (2005) utilizaram um sistema de micelas de níquel dodecilsulfato ($\text{Ni}(\text{DS})_2$) como modelo, obtendo nanoesferas ocas de Ni com tamanhos de 50 – 60 nm em um processo hidrotérmico (a 100 °C por 14 horas) de uma solução alcalina a partir da reação redox de $\text{Ni}(\text{DS})_2$ com NaH_2PO_2 (ver Figura 5). Nesse processo, o $\text{Ni}(\text{DS})_2$ (sintetizado previamente com SDS e cloreto de níquel - $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi utilizado tanto para gerar a estrutura de micelas quanto como fonte de íons Ni^{2+} , as quais são reduzidas para níquel metálico pelo NaH_2PO_2 .

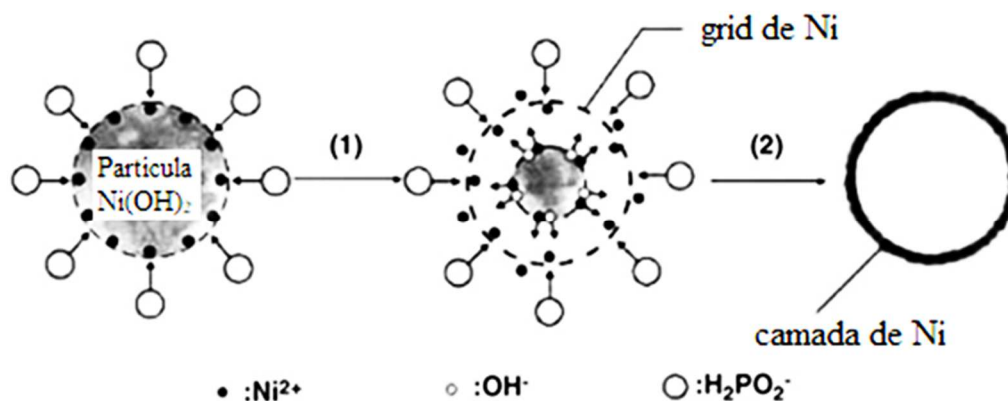
Figura 5: Ilustração de um possível mecanismo de formação das esferas ocas de níquel a partir de uma modelo macio de níquel dodecilsulfato.



Fonte: Liu et al. (2005).

Já em um processo sem uso de modelo (automodelo), DENG et al. (2005) relatam a síntese de esferas ocas submicrométricas de Ni preparadas por meio de um processo de redução autocatalítico (*electroless*) contendo sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hipofosfito de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH), além de ácido acético e ácido cítrico. Segundo os autores, a partir de uma solução aquosa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com NaOH sob agitação, é formado um coloide de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o qual é estabilizado com etileno glicol e posteriormente reduzido com $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, formando uma camada de Ni metálico, a qual atua como início para a subsequente redução autocatalítica (Figura 6).

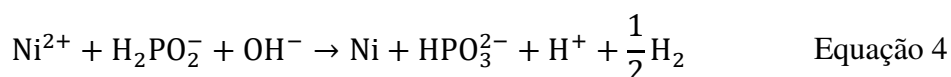
Figura 6: Ilustração do procedimento para preparo de esferas ocas de níquel assistida por automodelo de hidróxido de níquel.



Fonte: Adaptado de Deng et al. (2005).

Segundo os autores, as partículas coloidais de Ni(OH)_2 adsorvem os íons em solução, como uma dupla camada elétrica ao redor das partículas para manter o balanço elétrico, e assim, uma grande quantidade de íons Ni^{2+} são ligados nas superfícies da partícula (primeira ilustração da Figura 6).

Adicionando o hipofosfito de sódio à solução, este é dissolvido e as moléculas de hipofosfito (H_2PO_2^-) difundem para a superfície da partícula, levando as reações redox in situ do Ni^{2+} com o H_2PO_2^- , as quais são autocatalisadas preferencialmente ao redor das partículas de Ni(OH)_2 gerando rapidamente uma fina camada de Ni.



Como uma grande quantidade de íons Ni^{2+} e OH^- estão sendo consumidos na Equação 4, a reação de equilíbrio é movida para o lado direito (Equação 5),



decompondo continuamente o Ni(OH)_2 em íons Ni^{2+} e OH^- , fazendo com que a partícula coloidal fique cada vez menor, até eventualmente desaparecer (Figura 6, passos 1 e 2).

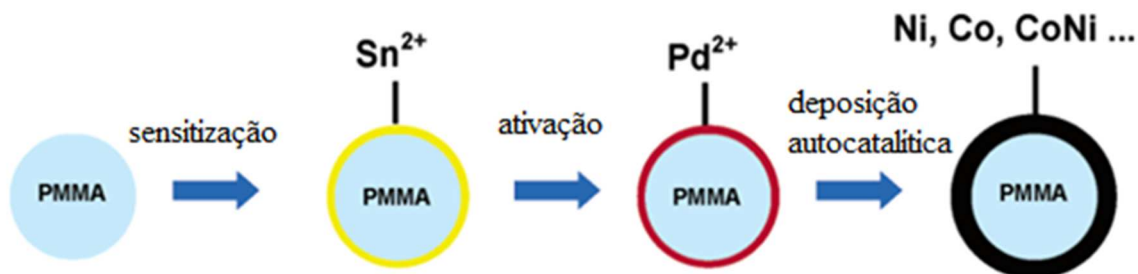
Com isso, a continuidade dos processos de redução e deposição, faz com que átomos de Ni sejam continuamente adicionados à camada de Ni metálico formada anteriormente, (Figura 6, passo 2), aumentando sua espessura e resultando em uma esfera oca de Ni metálico, com P (oriundo do agente redutor) em solução sólida ao final. Por meio desse processo, esferas ocas de Ni-P com diâmetros de até 3 μm podem ser obtidas. Resultados semelhantes são reportados por DENG et al. (2006), onde esferas ocas de até 5 μm de diâmetro e com ~80 nm de espessura de parede são obtidas utilizando a mesma metodologia.

Também por deposição autocatalítica, Tierno e Goedel (2006) reportam a deposição de ligas de Ni sobre esferas de polimetilmetacrilato (PMMA) ativadas com íons de estanho (Sn^{2+}) e íons de Paládio (Pd^{2+}), as quais atuam como modelo duro para direcionar a deposição da liga metálica. O procedimento para a deposição é descrito na Figura 7.

Numa primeira etapa é sintetizada a esfera de PMMA, para usar como modelo duro. Em duas etapas posteriores, ativação com Sn^{2+} e Pd^{2+} é realizada, para gerar uma superfície catalítica, sobre a qual os íons de Ni^{2+} oriundos do banho, possam ser depositados e em processo autocatalítico, reduzidos, formando uma camada de Ni

metálico sobre a superfície da esfera de PMMA. Por fim, por meio de ataque com solventes, o núcleo de PMMA é removido, resultando em uma esfera oca.

Figura 7: Representação esquemática do procedimento geral para preparar microesferas ocas de Ni a partir da deposição de liga de Ni sobre modelo duro de PMMA.

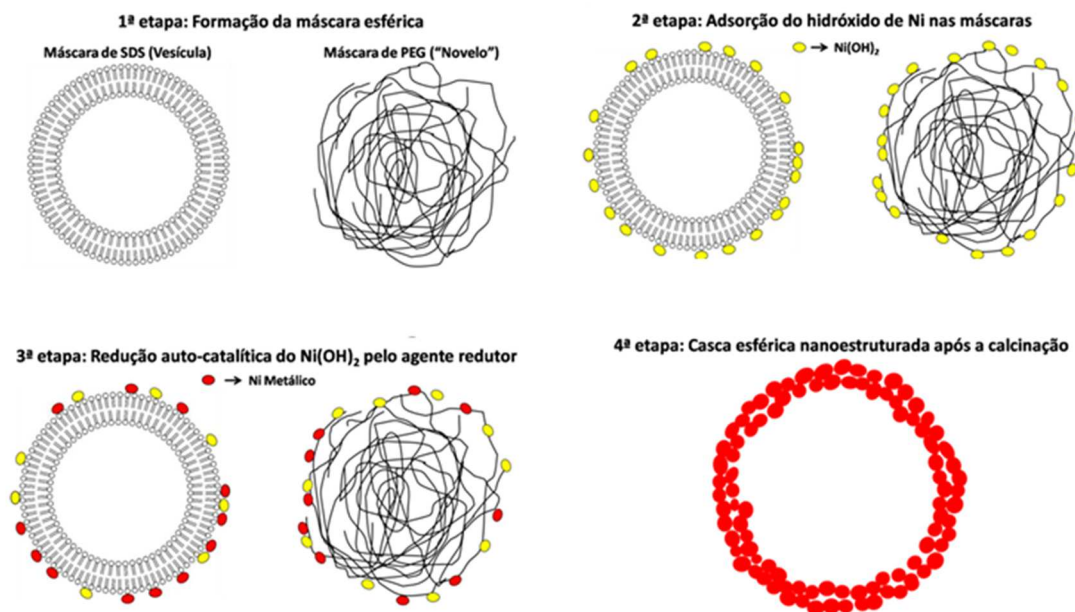


Fonte: Adaptado de Tierno e Goedel (2006).

E por fim, temos os trabalhos de Bernardi et al. (2008) e de Tontini (2013), desenvolvidos aqui na UFSC, os quais reportam a síntese de esferas ocas de Ni-P e Ni, respectivamente. Bernardi et al. (2008) utilizam como modelo uma máscara de SDS em formato de vesícula, a qual, em um processo de deposição autocatalítica direciona a deposição de Ni, resultando em esferas ocas de até 2 μm de diâmetro. De forma similar, Tontini (2013), descreve a formação de esferas ocas de Ni utilizando agregados de polietilenoglicol (PEG MM10000) como modelo. As etapas para a síntese de esferas ocas descritas nos estudos acima citados são descritas na Figura 8, exemplificado para o SDS como surfactante e o PEG como agregado polimérico, formando estruturas do tipo “novelo de lã” como modelo para a deposição de Ni-P e Ni (TONTINI, 2013).

Inicialmente, é necessário formar o modelo desejado, para numa próxima etapa, o material a ser depositado interagir com as moléculas do polímero, direcionando a deposição. Por fim, uma etapa de extração (seja química ou térmica) remove o modelo, resultando em uma esfera oca.

Figura 8: Representação proposta para o direcionamento de deposição de partículas de Ni-P a partir de vesículas de SDS e estruturas no formato de “novelos de lã” de PEG.



Fonte: Adaptado de Tontini (2013)

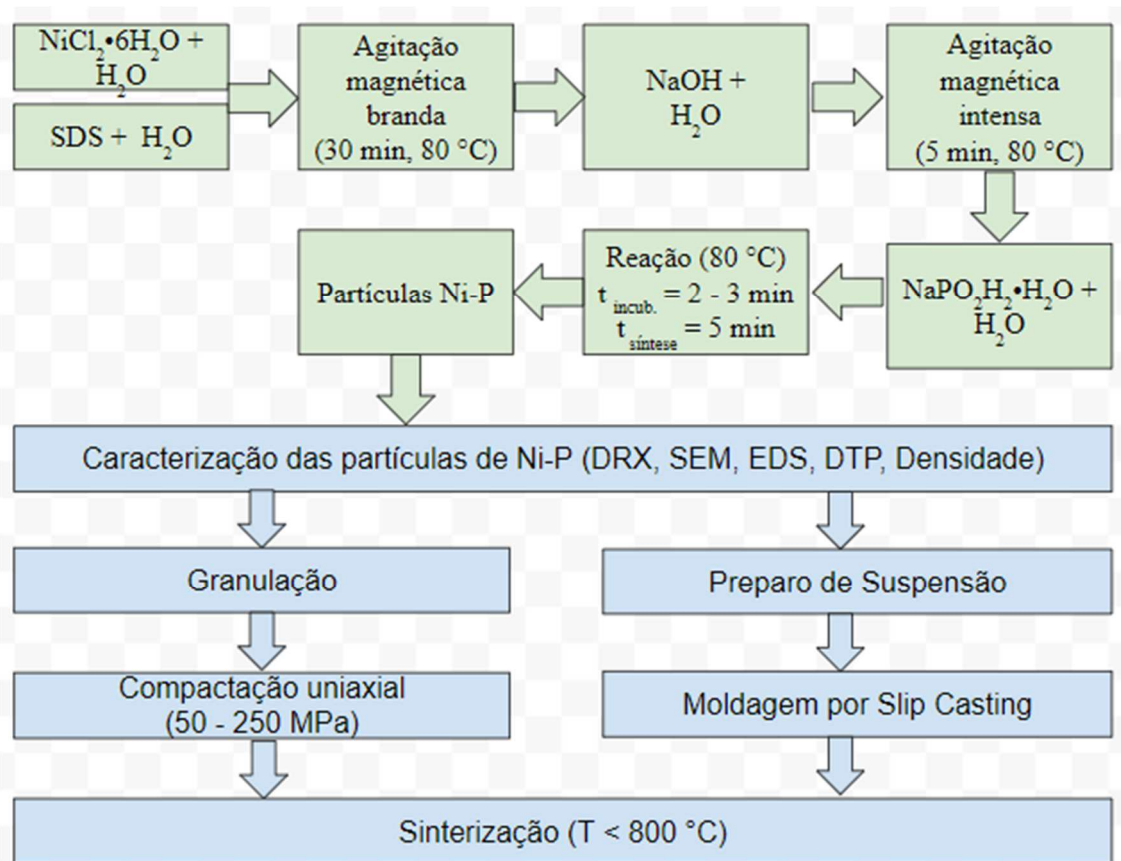
Já Trusov et al. (2019) reportam a síntese de esferas ocas de níquel a partir da combustão de uma solução por pulverização (*spray-solution combustion synthesis* – SSCS), na qual esferas de até 5 μm de diâmetro e casca de 20 nm de espessura podem ser geradas. A rápida sinterização por *spark plasma* (SPS) sem aplicação de pressão, em temperaturas tão baixas como 400 $^{\circ}\text{C}$ e tempos de 15 minutos, permite o desenvolvimento de uma estrutura leve, com até 93% de porosidade, e que apresenta o característico comportamento de absorção de energia mecânica.

Dessa forma, a sinterização de esferas ocas em ligas de níquel pode permitir o desenvolvimento de um material leve com potenciais aplicações na absorção de energia, como a absorção de impacto, por exemplo. Assim, a sinterização de esferas ocas de NiP geradas por meio da síntese autocatalítica reportada por Bernardi et al. (2008) e por Tontini (2013) será estudada, procurando o desenvolvimento de um material leve com potencial aplicação para absorção de energia.

2.2.2. Metodologia

A Figura 9 apresenta um fluxograma descrevendo a sequência de processamento utilizada, desde a síntese das partículas de NiP, o processamento para produção de um componente e as etapas de caracterizações utilizadas.

Figura 9: Fluxograma descrevendo o processamento das partículas de NiP desde a síntese até a sinterização final.



Fonte: elaborado pelo autor

Para a síntese das partículas (ocas) de Ni-P, foram utilizados os seguintes reagentes (Tabela 1).

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses e seus respectivos fornecedores.

Reagente	Nome	MM	Fabricante
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de níquel hexahidratado	237,69	Êxodo Científica
SDS	Dodecil sulfato de sódio	88,38	Êxodo Científica
NaOH	Hidróxido de sódio	40,00	Nuclear
$\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hipofosfito de sódio monoidratado	105,99	Êxodo Científica

Fonte: elaborado pelo autor

2.2.2.1. Metodologia de Preparação das Partículas Ocas de Ni-P

A produção das esferas ocas de Ni-P foi realizada com base na descrição encontrada na literatura (BERNARDI et al., 2008; TONTINI, 2013). A Tabela 2 apresenta as quantidades de cada reagente utilizado para a síntese das esferas ocas da formulação S.01.

Tabela 2: Quantitativo de cada reagente utilizado na síntese das amostras do grupo S.01.

Função do reagente	Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Fonte de íons de Ni	NiCl ₂ •6H ₂ O	2,711	11,41	0,76
Agente complexante	NaOH	0,920	23,00	0,38
Agente redutor	NaPO ₂ H ₂ •H ₂ O	4,362	41,15	4,11
Agente formador de máscara	SDS	3 (mg)	1,04 x 10 ⁻²	6,93 x 10 ⁻⁴

Fonte: elaborado pelo autor

O procedimento para a síntese das esferas ocas de liga Ni-P, utilizando vesículas de SDS como máscaras (modelo) de sacrifício e hipofosfito de sódio como agente redutor, são descritas a seguir. Todo o procedimento foi realizado com as soluções sob agitação magnética e a uma temperatura de 80 °C.

- Dissolve-se 3 mg (1,04x10⁻² mmol) de SDS em 15 ml de água.
- Dissolve-se 2,711 g (11,41 mmol) de NiCl₂ • 6H₂O em 15 ml de água e mistura-se ao SDS. É formada uma solução de coloração verde escura (viva).
- Mantêm-se a mistura sob agitação por 30 min.
- Dissolve-se 0,92 g (23,00 mmol) de NaOH em 20 ml de água e mistura-se na solução. Agita-se fortemente durante 5 minutos, para formar um coloide de coloração verde clara (pálida) de Ni(OH)₂.
- Dissolve-se 4,362 g (41,15 mmol) de NaPO₂H₂ • H₂O em 10 ml de água e acrescenta-se na solução sob forte agitação.

Após aproximadamente 2 – 3 minutos da adição do agente redutor (item e), dá-se o início da reação de redução, onde pequenos pontos escuros são formados no interior da solução. Em seguida, se inicia uma intensa evolução de gases e a solução adquire coloração preta de forma abrupta. Em pouco mais de 5 minutos a evolução de gases encerra e o pó produzido se acumula ao fundo do recipiente deixando a solução restante

transparente. O pH resultante da solução, medido com fita indicadora, se encontra entre 2 e 3.

Por fim, o precipitado foi lavado 3 vezes com água destilada e 3 vezes com etanol e 1 vez com acetona, e separado magneticamente. Posteriormente, o precipitado foi calcinado em estufa à vácuo a 100 °C por 2 horas.

2.2.2.2.Preparação dos Corpos de Prova

A moldagem dos corpos de prova foi avaliada por meio de duas técnicas, a primeira utilizando uma rota úmida e a segunda por compactação uniaxial em matriz de duplo efeito.

Na moldagem via meio aquoso, utilizou-se da técnica de colagem de barbotina, procurando evitar deformações mecânicas nas partículas de Ni-P possivelmente ocas. A metodologia de preparo das suspensões a ser seguida é a descrita em VIEIRA et al.(2011) e será brevemente apresentada aqui.

As suspensões foram preparadas por meio da adição das partículas de Ni-P em água destilada contendo dispersante poli-acrilato de amônio (DOLAPIX CE 64) e pH ajustado para 10.0 ± 0.1 com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). O dispersante deve adsorver nas partículas de Ni-P para fácil dispersão destas no meio aquoso. O quantitativo total de sólido proposto para a suspensão é de 30 %v/v. Para o preparo, as suspensões foram previamente desagregadas com um ultrassom de ponteira por 3 minutos.

As suspensões foram moldadas por colagem de barbotinas (*slip casting*) sobre um molde plano de gesso utilizando um molde polimérico cilíndrico de drenagem para assegurar filtração uniaxial. Após a moldagem, as amostras foram removidas do molde e levadas a uma estufa a 75 °C, por 4 horas para secagem.

Já para a compactação uniaxial, as partículas de Ni-P foram inicialmente granuladas com polivinil butiral (PVB) para ajuste da escoabilidade. A metodologia de granulação envolve a dissolução do polímero (utilizado em 2% em massa em relação a massa de sólidos na suspensão) em etanol. Após obter uma solução homogênea, as partículas de Ni-P foram adicionadas e agitadas até obter uma suspensão homogênea. A suspensão foi então aquecida até temperatura de 100 °C para a remoção do etanol. Por fim, a massa seca (partícula + polímero ligante) foi moída para diminuição de tamanho dos aglomerados e estes foram separados em faixas de tamanho de grânulos (53 – 180 µm; 180 – 250 µm e 250 – 500 µm). Por fim, os grânulos foram compactados em amostras cilíndricas de 9,9 mm de diâmetro por 0,25 mm de altura e uma massa média de

0,75 g por amostra, em pressões entre 50 e 250 MPa, para avaliar a moldagem de corpos de prova e a manutenção da estrutura esférica das partículas.

Por fim, a sinterização dos componentes foi realizada em forno tubular, sob fluxo de 0,4 l/min de uma atmosfera levemente redutora (Ar contendo 5% de H₂), em temperaturas inferiores a 800 °C, para evitar a formação de fase líquida, devido a fusão da fase Ni₃P (890 °C). A taxa de aquecimento utilizada foi de 3 °C/min até 440 °C (com 20 minutos de patamar) para a extração térmica do ligante PVB (para as amostras granuladas) ou aquecimento em 5 °C/min até 500 °C (mantendo 40 minutos de patamar) para a extração do dispersante DOLAPIX CE 64. Por fim, a taxa de aquecimento até a temperatura de sinterização foi de 10 °C/min. Patamar de sinterização inferior a 120 minutos.

2.2.2.3. Caracterizações

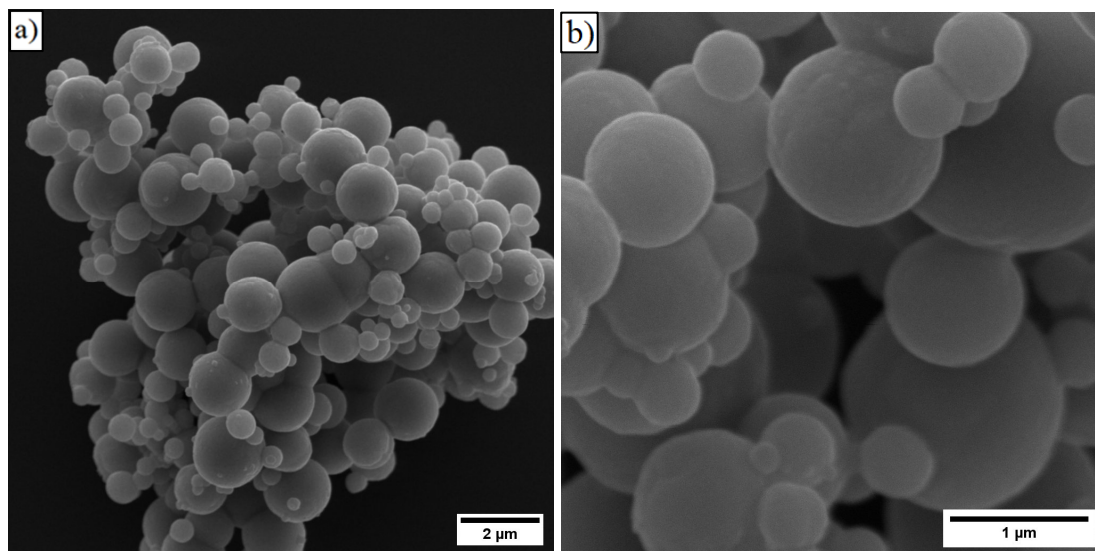
As partículas de Ni-P foram caracterizadas quanto a sua morfologia por meio de análises de imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TESCAN Vega 3), a distribuição de tamanho de partículas (DTP) foi avaliada a partir de análise de imagens MEV utilizando o software ImageJ. A composição química foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Oxford Instruments Aztec Energy X-Act). As fases cristalinas foram avaliadas por difratometria de raios-X (DRX) (Rigaku MiniFlex600 DRX). Para a caracterização dos picos do perfil de DRX foi utilizado o software Profex (um software aberto), utilizando a base de estruturas cristalinas gratuita disponível na COD (*Crystallography Open Database*). O comportamento de cristalização foi acompanhado por análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) (TA Instruments SDT Q600) e por ensaios de sinterização em dilatômetro (Netzsch DIL 402C), e a densidade é avaliada por Arquimedes.

2.2.3. Resultados

2.2.3.1. Caracterização das partículas de Ni-P sintetizadas:

Experimentos procurando a síntese de esferas ocas foram realizados, utilizando SDS como máscara para direcionar a deposição de Ni, conforme descrito nos estudos de BERNARDI et al. (2008) e TONTINI (2013). Na Figura 10-**a** está ilustrada a morfologia das partículas obtidas, as quais apresentam-se esféricas e com superfície lisa. A análise da imagem permite identificar elevada aglomeração das partículas, além de uma larga distribuição no diâmetro das partículas, demonstrando um comportamento bimodal.

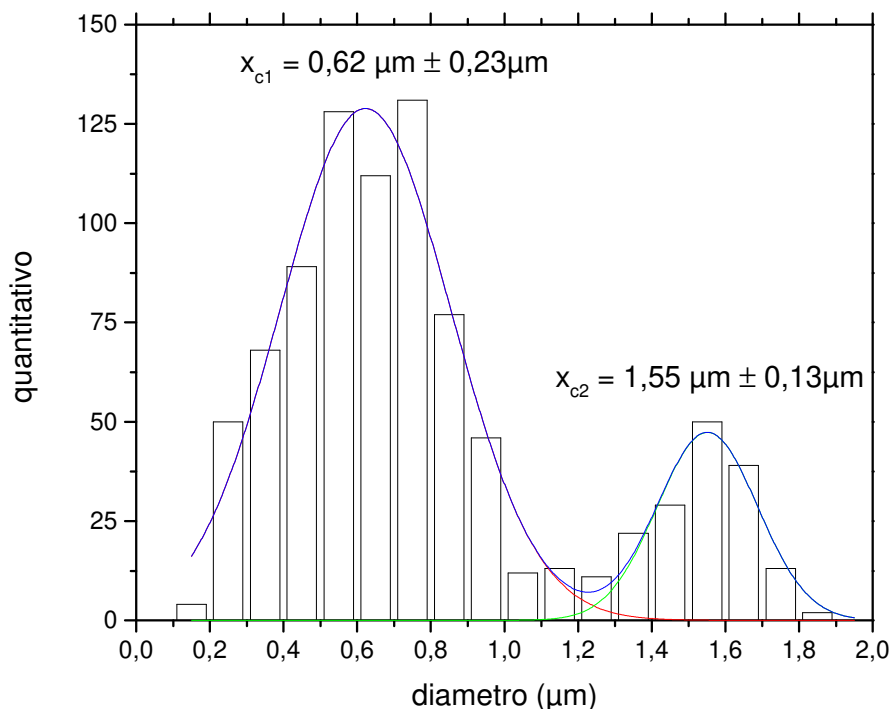
Figura 10: Imagens MEV de elétrons secundários (SE) das amostras após síntese, em magnificações de 20000X (**a**) e 70000X (**b**), ilustrando a morfologia esférica, com larga faixa de tamanhos de partículas, em comportamento bimodal.



Fonte: elaborado pelo autor

Esse comportamento de distribuição bimodal de diâmetro das partículas é confirmado a partir de medidas de diâmetro das partículas, como ilustrado na Figura 11, com média para o primeiro pico em 0,62 µm e desvio padrão de 0,23 µm, e um segundo pico com tamanho médio de partículas de 1,55 µm, com desvio padrão de 0,13 µm. Esses valores diferem levemente dos encontrados por Bernardi et al. (2008), onde esferas com distribuição de tamanhos médio próximos a 2 µm foram encontrados.

Figura 11: Histograma da distribuição de tamanho de partículas de Ni-P após a síntese, ilustrando uma larga faixa de tamanhos de partículas, em comportamento bimodal.

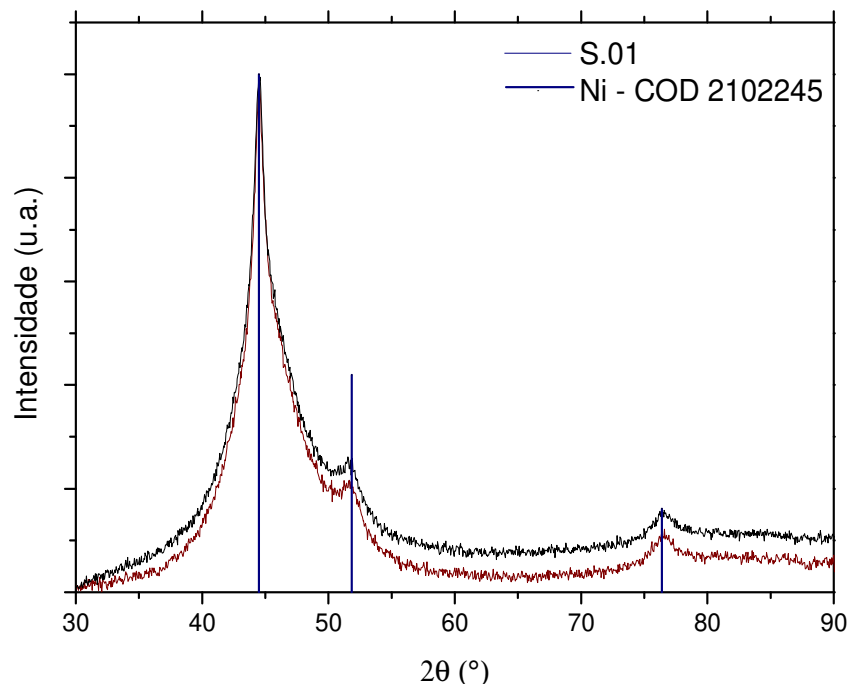


Fonte: elaborado pelo autor

Análises de composição química via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicam que as partículas apresentam elevado teor de P (> 9 % em peso), codepositado durante o processo de redução do Ni.

O perfil de DRX das amostras sintetizadas é mostrado na Figura 12, apresentando perfil de uma amostra com bastante amorfização, mas ainda assim permitindo identificar os picos de difração característicos do Ni CFC (COD 2102245), mesmo estando alargados, indicando um pico intenso em $2\theta = 44,497^\circ$ referente ao plano (111) e dois outros picos menos intensos em $2\theta = 51,851^\circ$ (200), $2\theta = 76,383^\circ$ (220). O tamanho de cristalito é estimado a partir da largura a meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade, por meio da fórmula de Scherrer, resultando em cristalitos com 4 nm. A amorfização presente no difratograma ocorre devido à presença de fósforo intersticial, o qual deforma a rede de níquel, reduzindo a ordem a longo alcance.

Figura 12: Picos identificados durante a análise de difratometria de raios-X. Somente são identificados picos correspondentes a fase Ni CFC (COD 2102245).

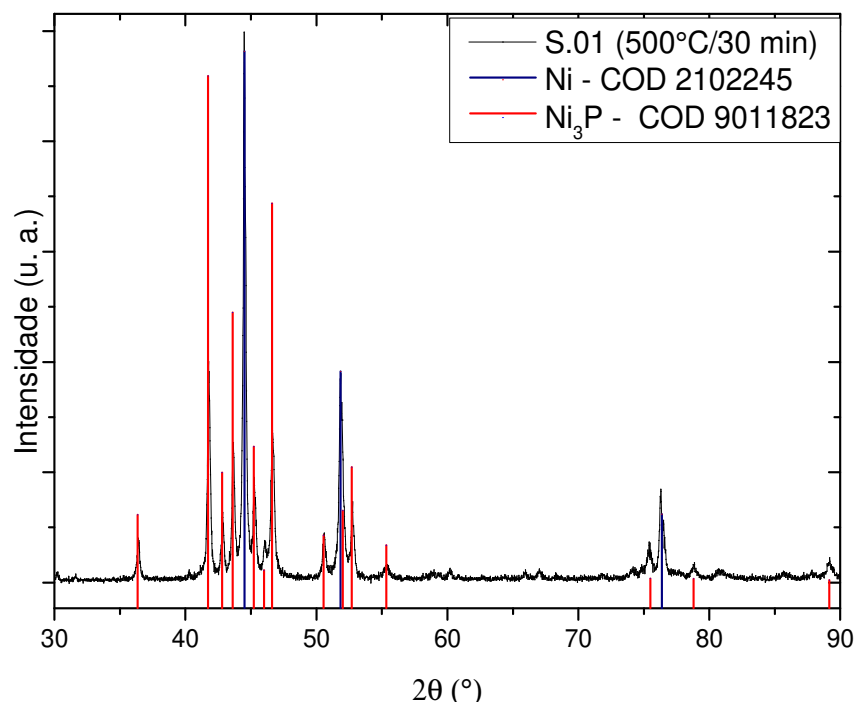


Fonte: elaborado pelo autor

A partir das informações obtidas pela análise de DRX pode-se concluir que o P está presente em solução sólida no Ni, levando a uma amorfização parcial da liga, como já descrito anteriormente (BERNARDI et al., 2008).

Isso pode ser demonstrado pela formação da fase Ni_3P após tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos, como ilustrado a imagem da Figura 13. Nessa figura pode-se identificar os picos localizados em $2\theta = (36,381^\circ; 41,767^\circ; 42,824^\circ; 43,627^\circ; 45,265^\circ; 46,034^\circ; 46,673^\circ; 50,580^\circ; 52,050^\circ; 52,744^\circ; 55,378^\circ; 75,524^\circ; 78,840^\circ; \text{e } 89,206^\circ)$ os quais podem ser associados a fase Ni_3P (conforme COD 9011823), além dos picos correspondentes ao Ni CFC (COD 2102245) em $2\theta = (44,497^\circ; 51,851^\circ; \text{e } 76,383^\circ)$ como citado anteriormente. Adicionalmente, como é de se esperar, após o tratamento térmico há aumento no tamanho médio de cristalito, onde é identificado o tamanho médio de 31 nm para a fase Ni CFC e 29 nm para a fase Ni_3P . Quantificação de fases indica a presença de 42 % em massa de fase Ni CFC e 58 % em massa da fase Ni_3P . A partir dessas informações e das massas atômicas de Ni e do P, pode-se estimar a composição da liga, a qual pode ser caracterizada como contendo aproximadamente 9 % em peso de P.

Figura 13: Picos identificados durante a análise de difratometria de raios-X após tratamento térmico a 500 °C, durante 30 minutos. São identificados picos correspondentes a fase Ni CFC (COD 2102245) e a fase Ni₃P (COD 9011823)

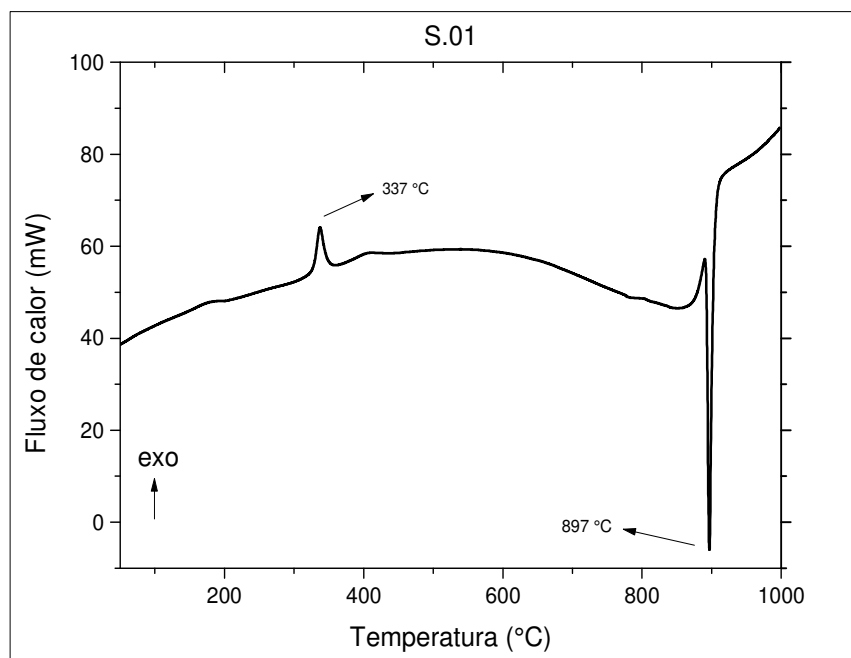


Fonte: elaborado pelo autor

A cristalização das partículas de Ni-P foi acompanhada utilizando análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) (ver Figura 14) obtida em uma atmosfera de fluxo de nitrogênio a 10 °C/min. A partir do espectro de DSC obtido é possível identificar a presença de um pico exotérmico na temperatura de 337 °C, o qual pode ser associado a formação da fase Ni₃P, conforme descrito por BERNARDI et al. (2008), enquanto um segundo pico, endotérmico, em 897 °C corresponde a fusão da fase Ni₃P (OKAMOTO, 2010).

A ocorrência da fusão em uma faixa estreita de temperatura pode ser relacionada a composição da liga, a qual é muito próxima à da composição eutética da liga Ni-P, a qual se encontra em 10 % em peso de P, evidenciando o que também foi encontrado via análises de EDS e quantificação de fase por DRX, como apresentado anteriormente.

Figura 14: Curva referente a análise térmica de DSC, apresentando um pico exotérmico em 337 °C, associado a cristalização da fase Ni_3P e outro, endotérmico, em 897 °C, referente a fusão da fase Ni_3P .



Fonte: elaborado pelo autor

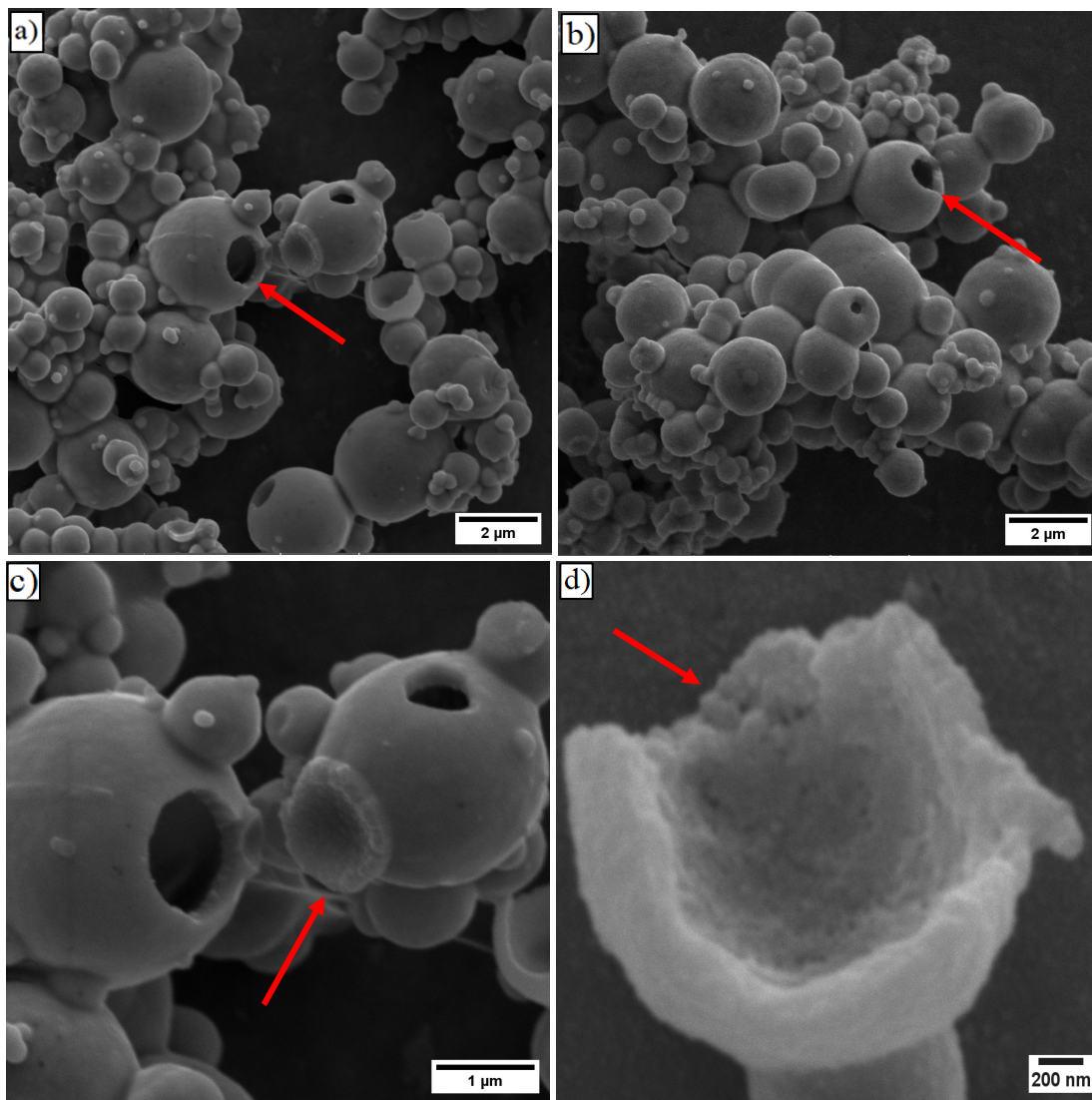
Medidas de densidade foram realizadas pelo método Arquimedes, onde foi encontrado que os pós de Ni-P apresentam valores de densidade entre 3,0 e 3,5 g/cm³. Esses valores de densidade são consideravelmente inferiores aos esperados para ligas densas de Ni-P (8,2 g/cm³ para uma liga Ni-P com 9% em massa de P) (OKINAKA; OSAKA, 1993) ou do Ni puro (8,9 g/cm³), dados que sugerem a formação de estrutura oca nas partículas durante a síntese e são condizentes com os valores encontrados por BERNARDI et al. (2008).

Procurando evidenciar essa característica oca das partículas e mensurar a espessura da parede da camada de Ni, foi realizado ataque químico de corrosão seletiva das paredes das esferas utilizando uma solução aquosa de ácido nítrico (20 % v/v de HNO_3), durante 5 minutos (em temperatura ambiente), conforme descrito por BERNARDI et al. (2008).

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas atacadas por HNO_3 (Figura 15 – **a** e **b**) permitem identificar regiões corroídas mostrando o interior vazio (oco), o que corrobora com o encontrado nas medidas de densidade. Adicionalmente, os detalhes da Figura 15 – **c** e **d**, representados pelas setas, ilustram que

a camada depositada (casca da esfera) é composta por nanopartículas, confirmando o comportamento nanoestruturado encontrado no difratograma de raios-x (Figura 12).

Figura 15: Imagens MEV – SE das partículas de Ni-P, após ataque com solução de HNO_3 , apresentando a característica oca das partículas imagens **a)** e **b)**. Já os detalhes nas imagens **c)** e **d)** ilustram a natureza nanoestruturada da casca das partículas.



Fonte: elaborado pelo autor

Análises de imagem para mensurar a espessura da camada de casca foram realizadas, onde valores entre 90 nm e 140 nm puderam ser encontrados. Esses valores estão coerentes com os que podem ser calculados a partir da densidade teórica do material, densidade para a “esfera oca” e do raio das partículas pela equação 6 (LI et al. 2010):

$$\frac{t}{R} = 1 - \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_m}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 6}$$

onde t é a espessura da camada de material, R é o raio da esfera, ρ_h é a densidade da “esfera oca” e ρ_m é a densidade teórica do material.

2.2.3.2. *Moldagem de corpos de prova e estudos de sinterização:*

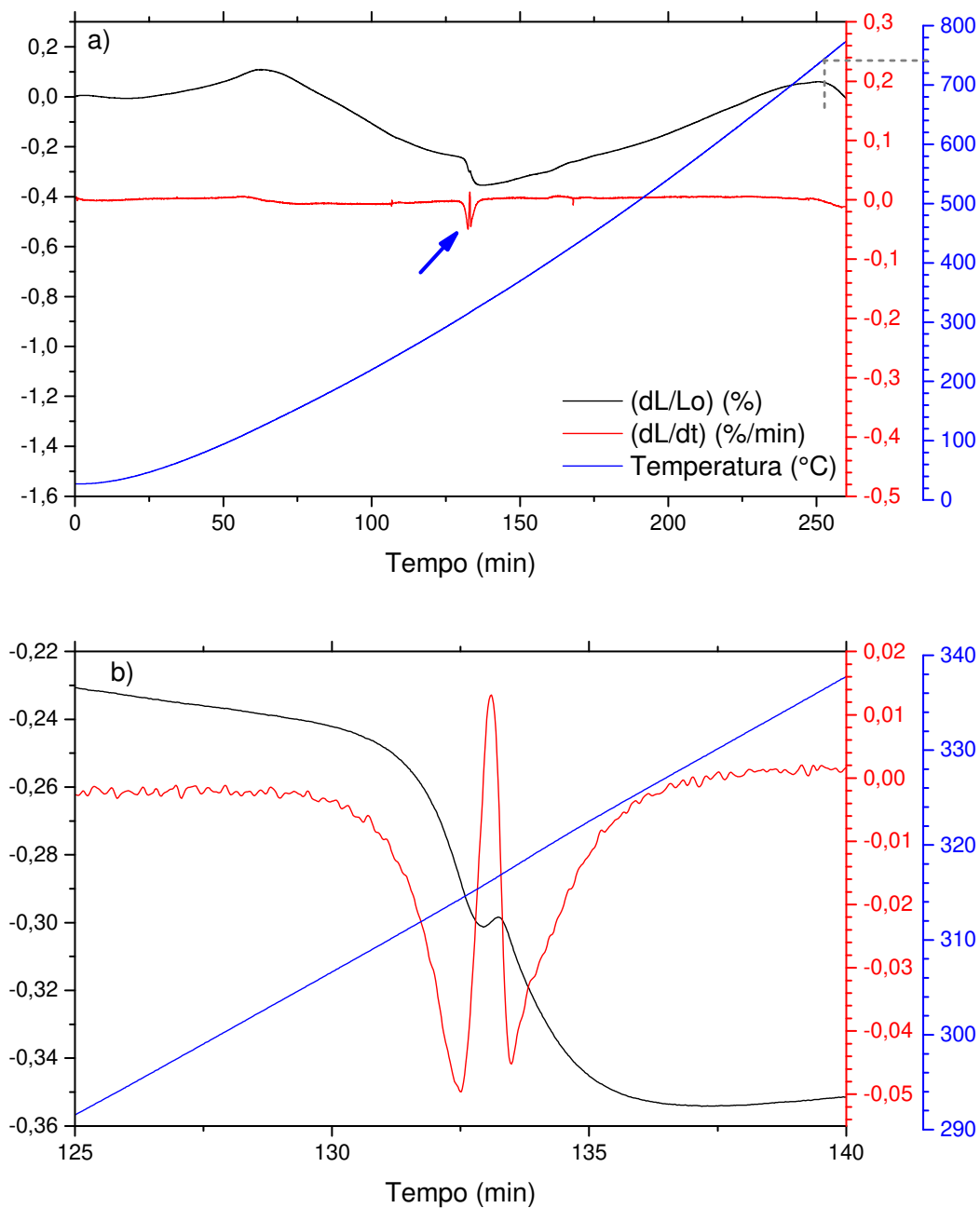
Os corpos de prova para os estudos de sinterização foram produzidos por duas metodologias. Em um primeiro momento, as amostras foram produzidas por meio de moldagem por meio aquoso (*slip casting*), onde após a moldagem os corpos apresentam densidade à verde de $1,9 \text{ g/cm}^3$ (23% de densificação), avaliada por geometria. Já na outra metodologia, as amostras foram preparadas por compactação uniaxial. Quando da pressão de compactação de 100 MPa, a densidade a verde é de $3,75 \text{ g/cm}^3$ (45% de densificação).

2.2.3.3. *Moldagem por slip casting das partículas de Ni-P*

Para definir uma temperatura de sinterização, foi realizado estudo de sinterização em dilatômetro até temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, para avaliar o comportamento de retração, e poder identificar a temperatura a partir da qual se inicia a densificação acentuada da massa de partículas de Ni-P.

As curvas de sinterização em dilatômetro são apresentadas nas Figura 16 e Figura 17. Durante o aquecimento, em temperaturas entre 310 e $330 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 16), temos uma mudança dupla na curvatura da derivada de variação do comprimento em relação ao tempo (dL/dt). Nos ensaios de sinterização em dilatômetro, a presença de dois picos na primeira derivada da curva de dilatometria podem ser relacionados a uma mudança no mecanismo de transferência de massa atuante (THÜMLER; OBERACKER, 1993). Como a cristalização da fase Ni_3P ocorre na faixa de temperatura em que essa mudança na curvatura é observada, podemos associá-la com essa mudança de curvatura da derivada. Como na análise de DSC a taxa de aquecimento utilizada foi maior ($10 \text{ }^\circ\text{C/min}$), pode-se esperar que a temperatura de cristalização tenha sido levemente deslocada para temperaturas superiores em comparação ao ensaio de sinterização em dilatômetro (realizada em $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

Figura 16: **a)** curva de sinterização em dilatômetro de amostra compactada de Ni-P.
b) detalhe da mudança de curvatura no aquecimento, associada a cristalização de Ni₃P.

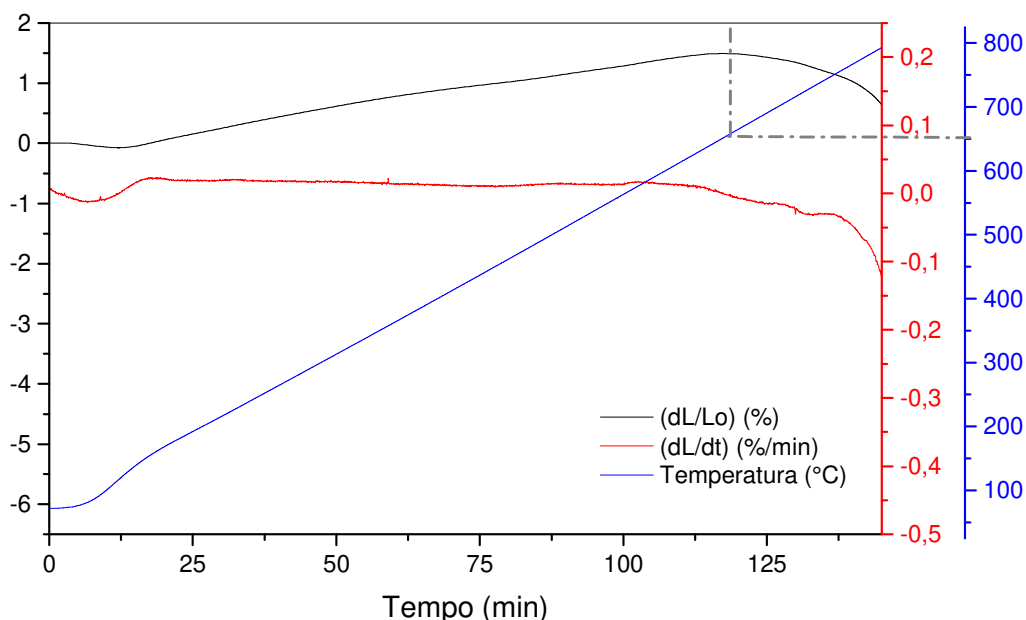


Fonte: elaborado pelo autor

Quando é realizada uma nova análise em um corpo de prova que já foi aquecido até 500 °C (Figura 17), e por consequência com a fase Ni₃P já cristalizada, a curva da derivada (dL/dt) apresenta comportamento linear durante o aquecimento, confirmando que esse fenômeno é realmente associado a cristalização da fase Ni₃P. Densificação do

sinterizado inicia em temperaturas logo acima de 650 °C, como ilustrado pelas linhas tracejadas apresentadas na imagem.

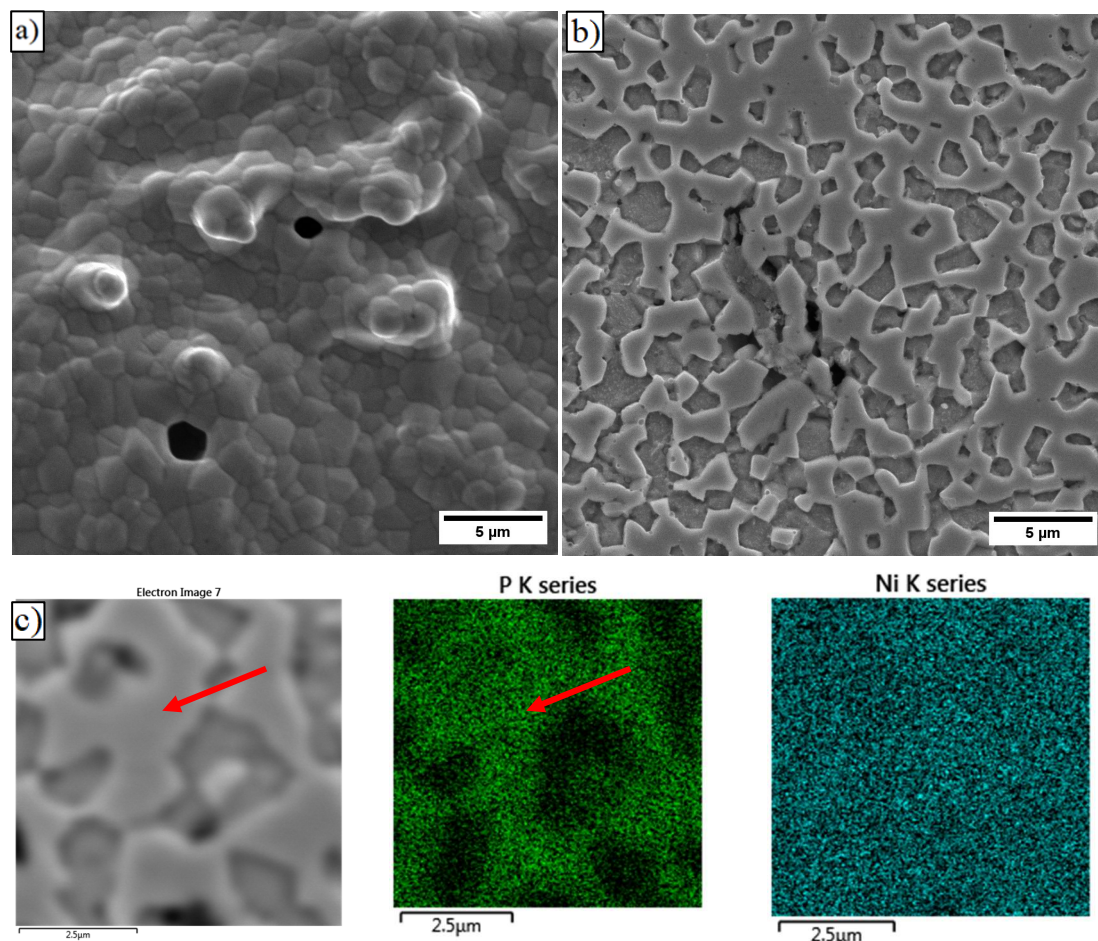
Figura 17: Curva de sinterização em dilatômetro, realizada com amostra previamente aquecida até 500 °C, ilustrando a ausência da mudança de curvatura durante o aquecimento.



Fonte: elaborado pelo autor

Após sinterização em 800 °C por 60 minutos (em dilatômetro), temos elevada densificação para o componente sinterizado, sem evidências de manutenção de estrutura de casca nas partículas, com as mesmas não podendo ser identificadas isoladamente, perdendo a morfologia esférica, conforme ilustra a imagem da Figura 18. Na imagem Figura 18-**a**, temos a ilustração da morfologia do topo da amostra, onde alguns poros pequenos estão presentes e as partículas perdem completamente o formato esférico. Já na imagem Figura 18-**b**, temos uma ilustração da seção transversal, após polimento e ataque com solução HNO_3 , onde não temos evidência de manutenção da estrutura oca das partículas, podendo ser identificadas duas regiões distintas. Mapas de composição química obtidos por EDS (ilustrações da Figura 18-**c**) nos indicam a presença de uma região rica em P, enquanto a outra região somente apresenta a presença de Ni.

Figura 18: Imagens MEV – SE da amostra sinterizada em dilatômetro em 800 °C, durante 60 minutos. Na imagem **a)**, temos a imagem MEV da superfície da amostra, já na imagem **b)** temos a seção transversal, após lixar, polir e ataque com solução HNO₃. Nas imagens **c)** temos os mapas de composição química para uma área selecionada na seção transversal, ilustrando o mapa de composição química para os elementos níquel e fósforo, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor

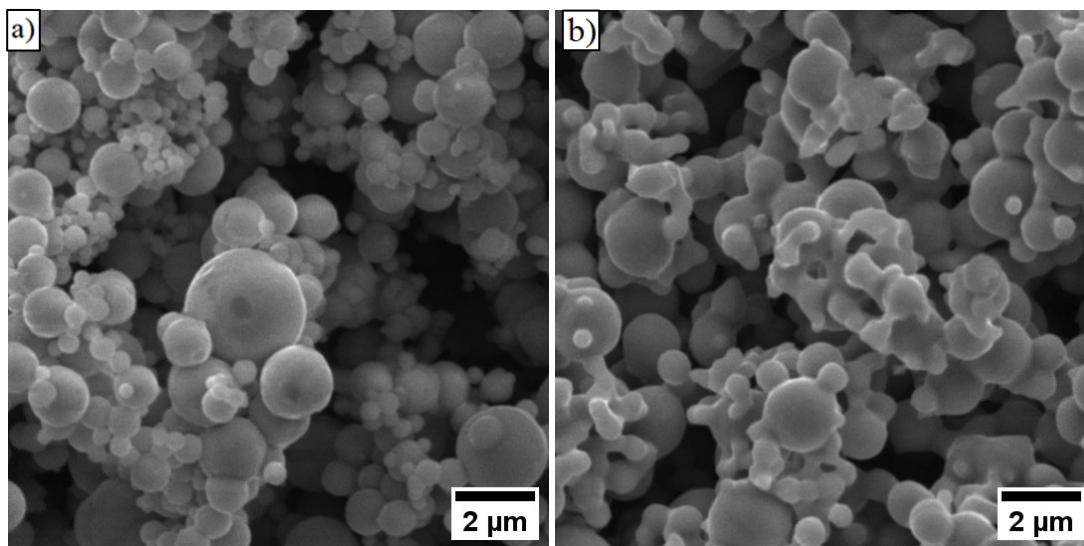
Dessa forma, as amostras moldadas por *slip casting* (primeiro grupo avaliado) foram submetidas a tratamento térmico de sinterização em 500 °C e 700 °C, mantendo 60 minutos em temperatura de patamar. Após o tratamento térmico, os corpos de prova sinterizados apresentam leve aumento na densidade, partindo dos 1,9 g/cm³ à verde para 2,3 g/cm³.

Após os tratamentos térmicos, a resistência mecânica desses corpos sinterizados foi avaliada de forma qualitativa. As amostras que passaram por tratamento térmico em 500 °C apresentam baixa resistência mecânica, sofrendo fraturas de forma fácil quando manipuladas com as mãos. Já as amostras tratadas em 700 °C apresentam,

qualitativamente, uma maior resistência mecânica, sendo que para que ocorra a fratura, é necessário o auxílio de ferramenta (alicate de corte).

Essa diferença na resistência mecânica dos corpos sinterizados nas duas temperaturas avaliadas pode ser compreendida ao analisar a seção de fratura apresentada. A partir das imagens de MEV da seção fraturada (Figura 19), podemos identificar que quando da amostra sinterizada em 500 °C (imagem da Figura 19-a), temos a manutenção da característica esférica das partículas, com indícios de início de formação de pescoços entre partículas, mas pouco desenvolvidos. Já quando da amostra sinterizada em 700 °C (imagem da Figura 19-b), podemos identificar a manutenção da característica esférica das partículas maiores, entretanto, as partículas menores acabam sendo consumidas para formar contatos de sinterização (pescoços) entre as demais partículas, contatos de sinterização estes que agora são bem evidentes. Além disso, a fratura, quando ocorre, está localizada nas regiões dos pescoços, não chegando a atravessar as partículas, indicando que após 60 minutos em 700 °C ainda há pouca transferência de massa para os contatos de sinterização, os quais ainda são a região mais frágil do sinterizado.

Figura 19: Imagens MEV – SE da região de fratura da amostra sinterizada em (a) 500 °C/60 min e (b) em 700 °C/60 min.

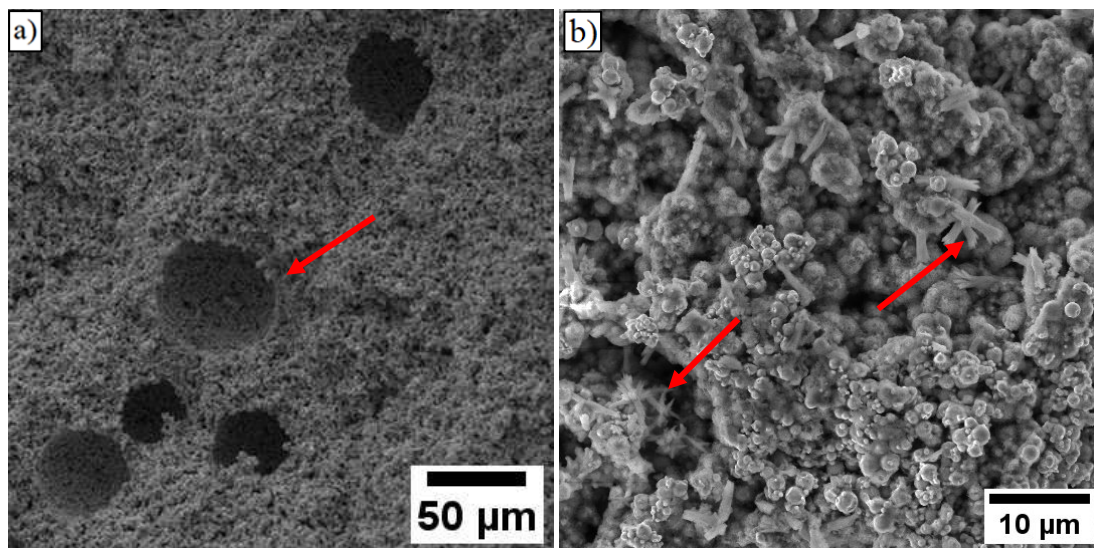


Fonte: elaborado pelo autor

Análises de absorção de líquido (etanol PA) foram realizadas com os corpos de prova após o tratamento térmico, apresentando volume de poros abertos de 65 %. Isso se deve em grande parte devido a presença de macroporos no interior das amostras, como ilustra a Figura 20-a. Adicionalmente, temos a incorporação de contaminantes, com

regiões ricas em cálcio (Figura 20-b), contaminantes estes que são oriundos do molde de gesso utilizado para a moldagem dos corpos de prova.

Figura 20: Imagens MEV – SE das amostras produzidas via *slip casting*, após tratamento térmico em 700 °C / 60 min. Imagem **a)** ilustra a presença de macroporos no interior das amostras. Imagem **b)** ilustra a presença de contaminantes (oriundos do molde de gesso, identificados por análise de EDS, não mostrada aqui).



Fonte: elaborado pelo autor

2.2.3.4. Moldagem por compactação das partículas de Ni-P

Devido a presença de macroporos quando da moldagem via *slip casting*, aliada a presença de contaminação de Ca (oriunda do molde de gesso), optou-se por alterar a metodologia de moldagem para compactação uniaxial. Amostras compactadas uniaxialmente em matriz cilíndrica, foram submetidas a tratamento térmico de sinterização em temperaturas entre 600 °C e 750 °C, mantendo por 60 minutos ou 120 minutos em temperatura de patamar.

A pressão de compactação avaliada foi entre 50 e 250 MPa. Entretanto, as amostras compactadas em 50 MPa não apresentaram resistência à verde suficiente que permitisse a manipulação das amostras. Dessa forma, inicialmente, foi avaliada a sinterização de amostras produzidas com a menor pressão de compactação que permitisse uma amostra íntegra após a moldagem. Assim, amostras compactadas em 100 MPa foram sinterizadas nas diferentes temperaturas (entre 600 °C e 750 °C), mantendo 120 minutos de patamar. Essas amostras apresentam, após tratamento térmico de sinterização, valores

de densidade por geometria inferior a $4,5 \text{ g/cm}^3$ (como ilustrado na Tabela 3), valores levemente superiores aos encontrados para as amostras a verde ($3,75 \text{ g/cm}^3$).

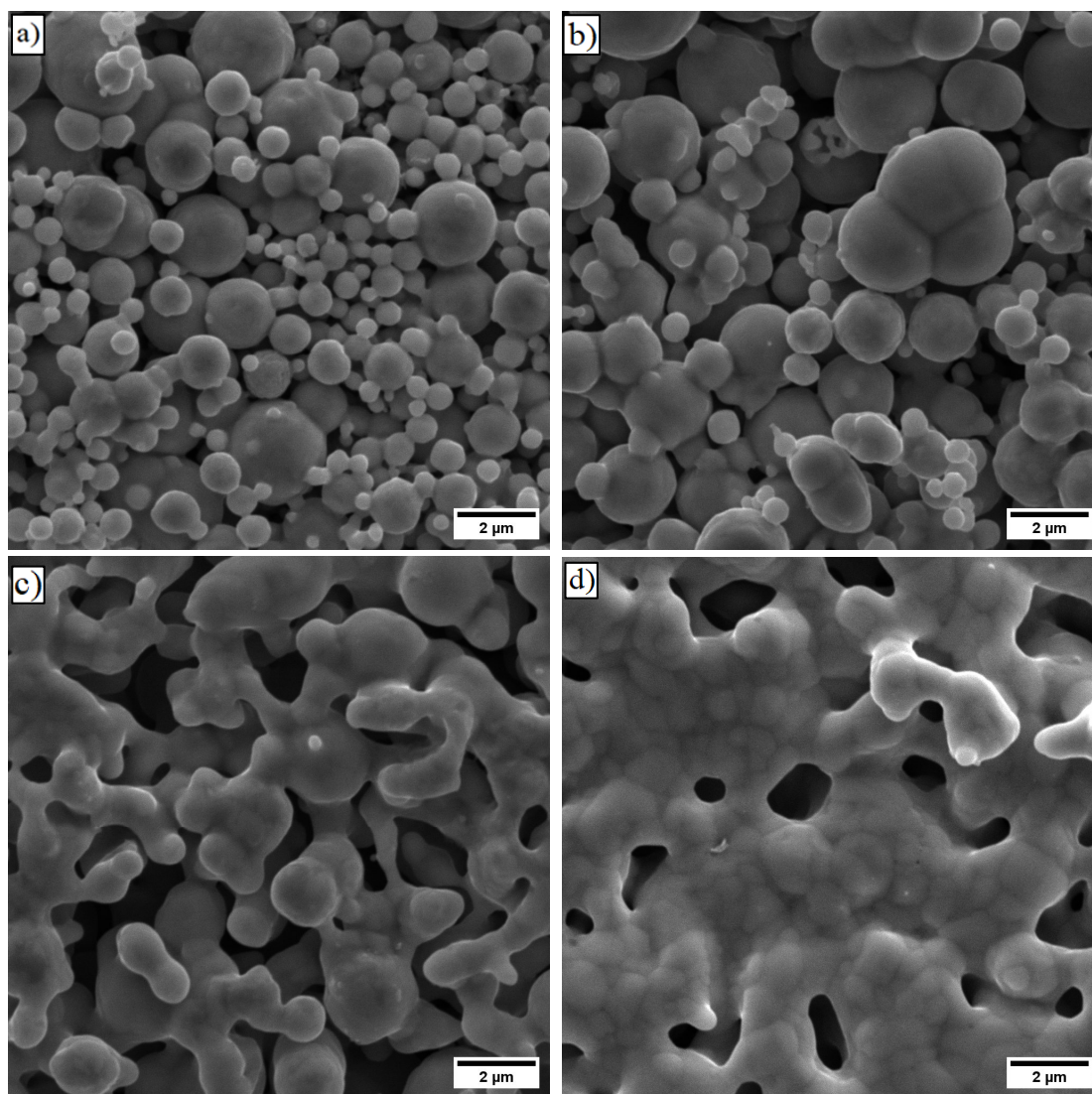
Tabela 3: Densidade por geometria e densificação percentual (em relação a uma liga de NiP com 9% de P), de amostras compactadas em 100 MPa e sinterizadas por 120 minutos em temperaturas entre 600°C e 750°C .

Temperatura de Sinterização ($^\circ\text{C}$)	Densidade (g/cm^3)	Densificação (%)
600	3,93	47,92
650	3,95	48,17
700	4,00	48,78
750	4,30	52,44

Fonte: elaborado pelo autor

A morfologia da superfície das amostras após o tratamento térmico de sinterização é apresentada nas imagens MEV de elétrons secundários da Figura 21. A partir das imagens da superfície das amostras sinterizadas, podemos identificar que somente há avanço significativo na sinterização das partículas de Ni-P quando em temperaturas superiores à 700°C , onde as esferas mais finas começam a ser consumidas para o avanço da formação de contatos de sinterização entre as esferas maiores, o que é refletido na maior resistência mecânica (não fraturar ao manipular) que estas apresentam. Nas temperaturas inferiores a 700°C , somente um leve avanço na formação de pescoços entre partículas ocorre.

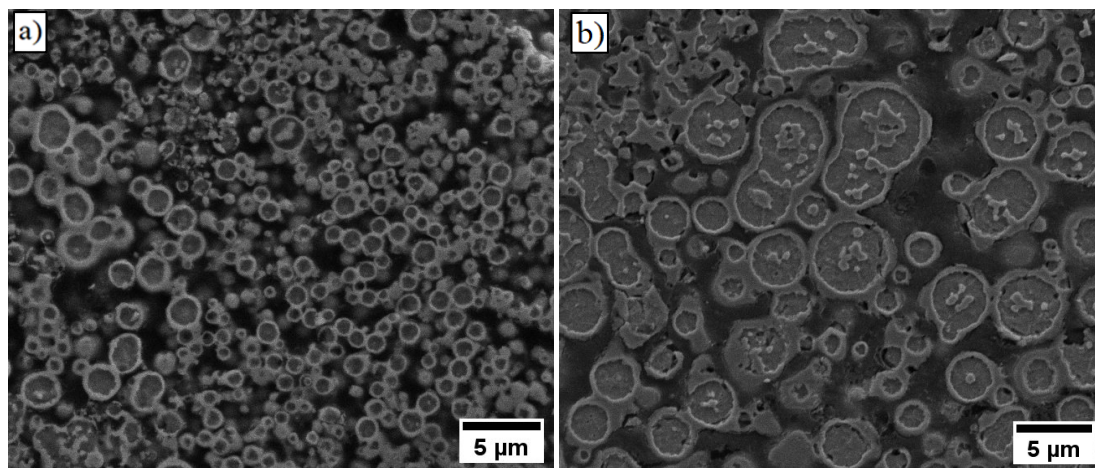
Figura 21: Imagens MEV – SE apresentando a morfologia de superfície das amostras compactadas em 100 MPa e sinterizadas em: 600 °C/2h (a); 650 °C/2h (b); 700 °C/2h (c) e 750 °C/2h (d).



Fonte: elaborado pelo autor

Avaliando a seção transversal, quando da sinterização por 120 minutos em 700 °C, ainda temos a manutenção da estrutura do tipo casca bem definida, mas sem crescimento considerável das partículas (ver Figura 22-a). Já em 750 °C, essa característica começa a ser perdida, acompanhada de um aumento considerável no tamanho das partículas, as quais estão sendo consumidas, e coalescidas para formar partículas maiores, com elevada densificação na região interna da partícula, como ilustra a Figura 22-b.

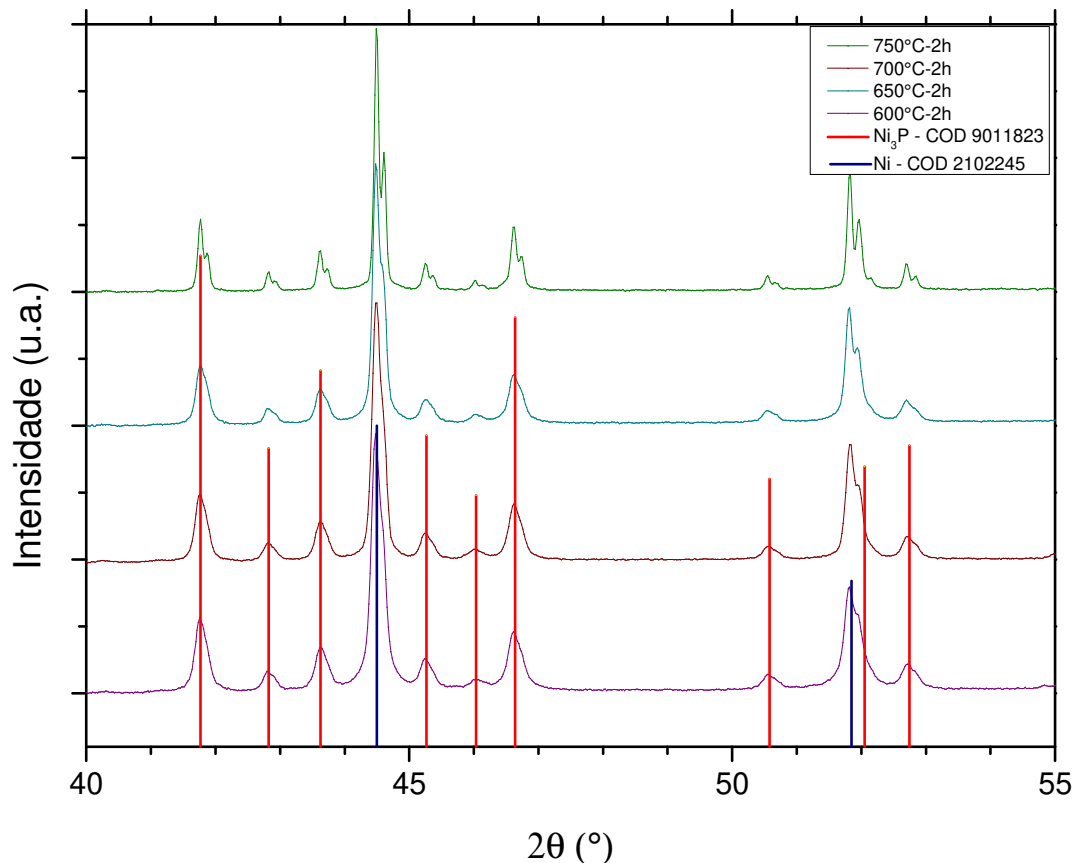
Figura 22: Imagens MEV – SE da seção transversal de amostras compactadas em 100 MPa e sinterizadas em 700 °C **(a)** e 750 °C **(b)** após 120 minutos em temperatura de patamar. Obs. Notar a diferença de tamanho das partículas, devido ao coalescimento das partículas com a temperatura de sinterização.



Fonte: elaborado pelo autor

Após tratamento térmico de sinterização em temperaturas entre 600 e 750 °C, as análises de DRX somente apresentam a presença das fases cristalinas Ni e Ni₃P, identificadas anteriormente (Figura 23). Há crescimento considerável no tamanho dos cristalitos a partir da temperatura de 750 °C, os quais foram mensurados por Scherrer a partir da largura a meia altura do pico principal, apresentando que a fase Ni possui cristalitos com 90 nm, e a fase Ni₃P apresenta 80 nm. Em temperaturas inferiores, os cristalitos estão na faixa dos 35 nm para ambas as fases cristalinas.

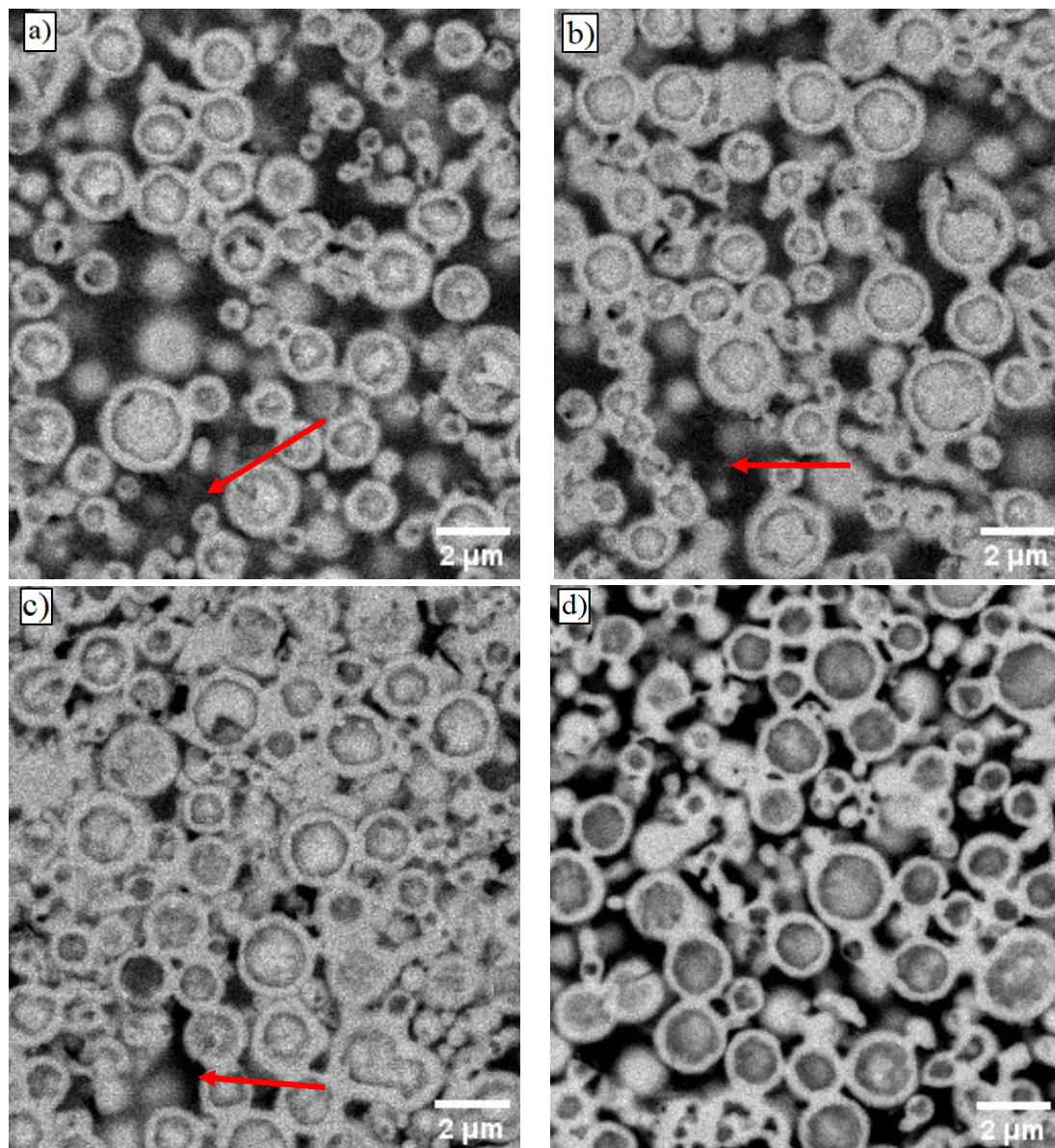
Figura 23: Curvas de difratometria de raios-X para as amostras sinterizadas em temperaturas entre 600 °C e 750 °C, com tempo de patamar de 120 minutos. Picos encontrados correspondentes as fases Ni CFC (COD 2102245) e a fase Ni₃P (COD 9011823)



Fonte: elaborado pelo autor

As amostras compactadas em pressões de compactação entre 100 e 250 MPa foram sinterizadas em 700 °C, por 60 minutos, como ilustra a Figura 24 **a – d**. Ao avaliar a seção transversal após polimento e ataque com solução HNO₃, podemos identificar a manutenção da estrutura de casca nas partículas, mesmo em amostras compactadas em 250 MPa. Há presença de poros com dimensões da ordem de 3 a 4 vezes o tamanho das partículas, como indicado pelas setas vermelhas nas figuras, porém não são identificados macroporos, tampouco é possível identificar deformação plástica nas partículas após a conformação, mesmo na maior pressão de conformação avaliada.

Figura 24: Imagens MEV de elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal (após polimento e ataque com solução HNO_3), para amostras após tratamento térmico em $700\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ min}$. A pressão de compactação utilizada foi: **a)** 100 MPa, **b)** 150 MPa, **c)** 200 MPa e **d)** 250 MPa.

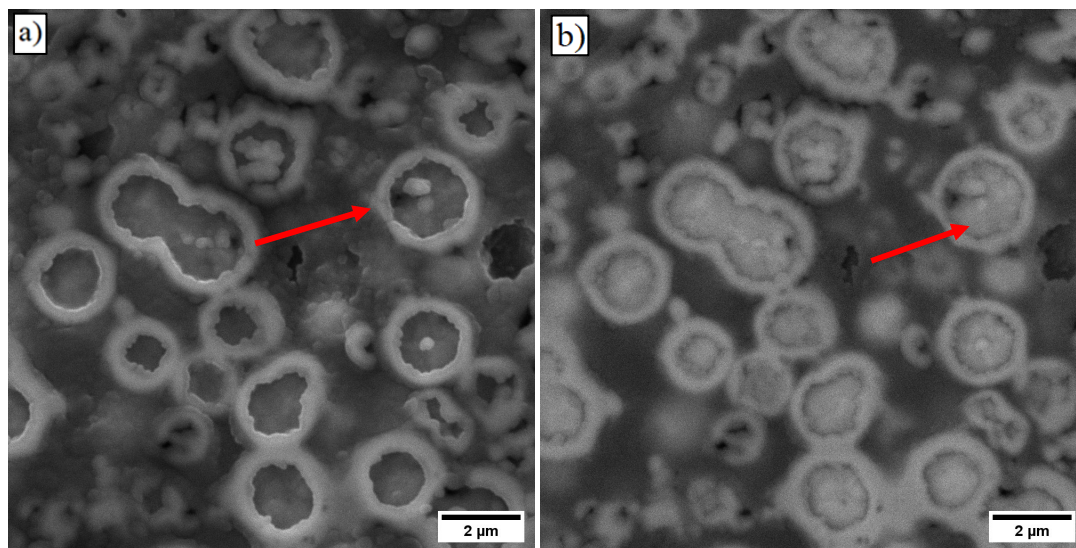


Fonte: elaborado pelo autor

Diferentemente do que foi encontrado a partir das caracterizações após a síntese das partículas, após o tratamento térmico de sinterização o núcleo das partículas apresenta-se preenchido com material sólido, indicando que não temos a presença de esferas-ocas, mas sim uma estrutura núcleo-casca. Nas imagens MEV da Figura 25 com maior resolução das partículas, podemos identificar que o material sólido presente no interior da partícula (a região núcleo) é composta por um aglomerado de nanopartículas,

como ilustram as imagens de elétrons secundários (Figura 25-a) e de elétrons retroespalhados (Figura 25-b).

Figura 25: Imagens MEV das partículas de Ni-P após tratamento térmico de sinterização em 700 °C, ilustrando a característica de núcleo-casca, com o núcleo sendo formado por aglomerados menores, na escala submicrométrica. Imagem a) em SE e imagem b) em BSE.

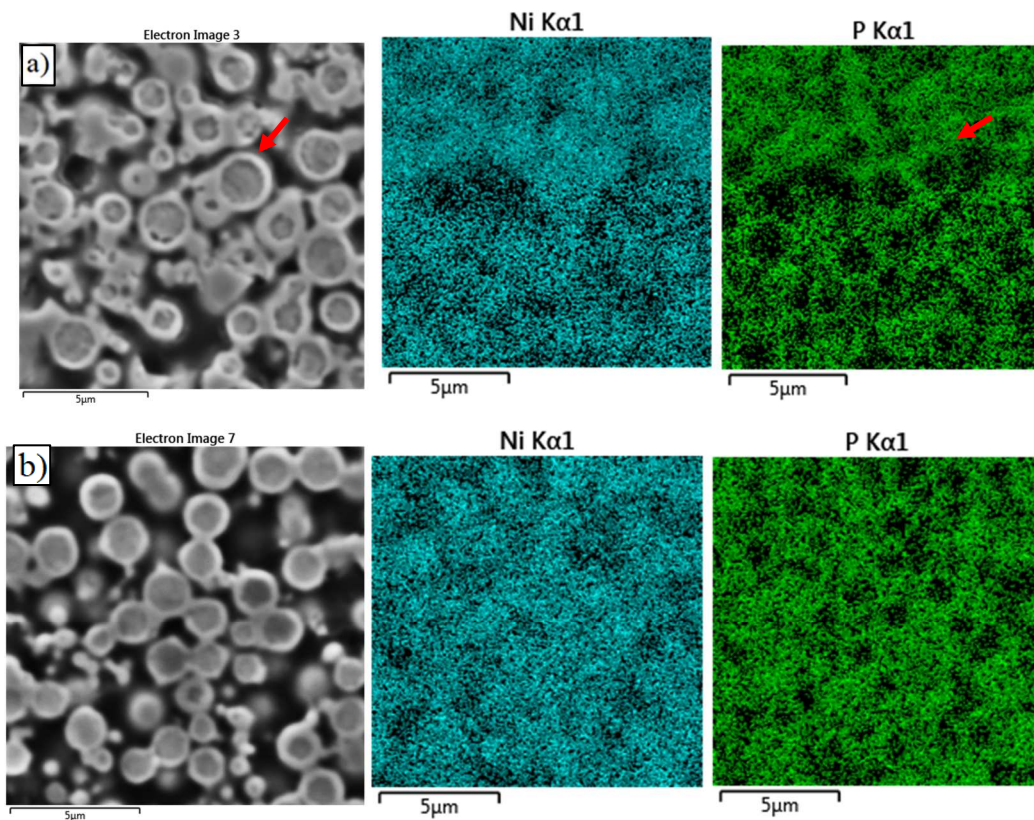


Fonte: elaborado pelo autor

A presença de material sólido no interior das partículas após o tratamento térmico de sinterização, como pode ser identificado na Figura 24 e na Figura 25, pode ser oriunda de processos incompletos durante a síntese, onde diferentemente da deposição de uma camada de NiP sobre uma vesícula, essa deposição tenha ocorrido sobre um aglomerado de partículas coloidais de Ni(OH)_2 , em um processo similar ao reportado DENG et al. (2005). Nesse sentido, com o tratamento térmico sob atmosfera redutora (H_2), esse aglomerado pode ter sido convertido de Ni(OH)_2 para Ni durante o ciclo térmico de sinterização.

Esse mecanismo pode justificar por que a microestrutura do sinterizado apresenta partículas do tipo núcleo-casca (*core-shell*), as quais apresentam aglomerados de nanopartículas em seu interior (ricos em níquel, contendo pouco ou nenhum P), enquanto a casca que envolve esse aglomerado apresenta-se rica em P, como ilustrado pelas setas indicativas na Figura 26 a e b. Adicionalmente, análises pontuais de composição química por EDS indicam presença de aproximadamente 12% em peso de P na camada (casca), enquanto no núcleo, somente níquel pode ser identificado.

Figura 26: Ilustração dos mapas de composição química dos sinterizados, os quais permitem identificar a presença preferencial de P na região das cascas, enquanto a distribuição de Ni é mais uniforme por toda a região analisada. Imagem **a)** sinterizado em 650 C e imagem **b)** sinterizado em 700 °C.



Fonte: elaborado pelo autor

Adicionalmente, como o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pode ser solúvel em solução ácida, por este ser um hidróxido (base), podemos esperar que, na etapa de caracterização após a síntese, quando do ataque com solução HNO_3 , o hidróxido de níquel tenha sido removido preferencialmente, deixando a casca vazia de Ni-P para trás, o que justificaria do porquê termos partículas ocas na etapa de caracterização após a síntese, porém em partículas que não sofreram nenhum ataque com solução HNO_3 , como as que foram utilizadas para os estudos de sinterização, temos partículas do tipo núcleo-casca (*core-shell*).

2.2.4. Conclusões

A partir do processo de síntese apresentado, é possível descrever a obtenção de partículas submicrométricas de Ni-P com estrutura interna vazia (esferas ocas), cuja casca nanoestruturada apresenta espessura entre 140 e 200 nm.

Contrariando os resultados encontrados na etapa de síntese, a análise de seção transversal dos sinterizados apresenta partículas do tipo núcleo-casca, com o núcleo das partículas composto por partículas nanoestruturadas de Ni e a casca composta por Ni-P, com aproximadamente 12% em peso de P.

Componentes com elevada porosidade são obtidos após tratamento térmico em 700 °C. Componentes moldados por *slip-casting* e posterior tratamento térmico em 700 °C, durante 60 minutos em patamar, resultam em um corpo poroso, com baixa densidade ($< 2,3 \text{ g/cm}^3$), elevada porosidade aberta (65% de poros em volume) e que apresente resistência mecânica aceitável. Já em amostras produzidas por compactação uniaxial em 100 MPa, sinterizadas em temperaturas de até 700 °C, ainda apresentam densidade inferior a $4,0 \text{ g/cm}^3$.

Após tratamento térmico em 700 °C, mantendo por 120 minutos em patamar, ainda há evidências de manutenção da estrutura tipo núcleo-casca nas partículas do sinterizado. Elevado coalescimento das partículas é observado após tratamento térmico em temperaturas de 750 °C, com a perda da característica núcleo-casca no sinterizado.

Elevada densificação é observada quando de tratamento térmico em 800 °C/60 minutos, com perda da morfologia das partículas.

2.2.5. REFERÊNCIAS

(**Bao et al. 2003**) - BAO, J.; LIANG, Y.; XU, Z.; SI, L.. Facile Synthesis of Hollow Nickel Submicrometer Spheres. *Advanced Materials*, v. 15, n. 21, p. 1832-1835, 4 nov. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200305315>.

(**Bernardi et al. 2008**) - BERNARDI, C.; DRAGO, V.; BERNARDO, F. L.; GIRARDI, D.; KLEIN, A. N.. Production and characterization of sub micrometer hollow Ni-P spheres by chemical reduction: the influence of ph and amphiphilic concentration. *Journal Of Materials Science*, v. 43, n. 2, p. 469-474, 6 set. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-1829-x>.

(**Chang et al. 2016**) - CHANG, Jinfa; LI, Songtao; LI, Guoqiang; GE, Junjie; LIU, Changpeng; XING, Wei. Monocrystalline Ni₁₂P₅hollow spheres with ultrahigh specific surface areas as advanced electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal Of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 25, p. 9755-9759, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ta03481k>.

(**Chen, Xu e Liu, 2015**) - CHEN, Huiyu; XU, Chunju; LIU, Yaqing. A general route to the synthesis of PS/metal composites and their conversion to metal hollow microspheres. *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 12, p. 10049-10054, 29 ago. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3686-8>.

(**Das et al. 2020**) - DAS, Jiban K.; SAMANTARA, Aneeya K.; SATYARTHY, Saumya; ROUT, Chandra Sekhar; BEHERA, J. N.. Three-dimensional NiCoP hollow spheres: an efficient electrode material for hydrogen evolution reaction and supercapacitor applications. *Rsc Advances*, v. 10, n. 8, p. 4650-4656, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ra09714g>.

(**Deng et al. 2005**) - DENG, Yida; ZHAO, Ling; LIU, Lei; SHEN, Bin; HU, Wenbin. Submicrometer-sized hollow nickel spheres synthesized by autocatalytic reduction. *Materials Research Bulletin*, v. 40, n. 10, p. 1864-1870, out. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.04.046>.

(**Deng et al. 2006**) - DENG, Yida; ZHAO, Ling; SHEN, Bin; LIU, Lei; HU, Wenbin. Microwave characterization of submicrometer-sized nickel hollow sphere composites. *Journal Of Applied Physics*, v. 100, n. 1, p. 014304 (1-5), 1 jul. 2006. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2210187>.

(**Duan et al. 2006**) - DUAN, Guotao; CAI, Weiping; LI, Yue; LI, Zhigang; CAO, Bingqiang; LUO, Yuanyuan. Transferable Ordered Ni Hollow Sphere Arrays Induced by Electrodeposition on Colloidal Monolayer. *The Journal Of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7184-7188, 23 mar. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp057421t>.

(**Fullenwarth et al.2014**) - FULLENWARTH, J.; DARWICHE, A.; SOARES, A.; DONNADIEU, B.; MONCONDUIT, L.. NiP₃: a promising negative electrode for li- and na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 7, p. 2050-2059, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13976j>.

(**Guo et al. 2016**) - GUO, Heng; PU, Bingxue; CHEN, Haiyuan; YANG, Jin; ZHOU, Yajun; YANG, Jian; BISMARCK, Boateng; LI, Handong; NIU, Xiaobin. Surfactant-assisted solvothermal synthesis of pure nickel submicron spheres with microwave-absorbing properties. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, n. 1, p. 1, 29 jul. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1562-y>.

(**Hou et al. 2017**) - HOU, Shujin; XU, Xingtao; WANG, Miao; XU, Yingqiao; LU, Ting; YAO, Yefeng; PAN, Likun. Carbon-incorporated Janus-type Ni₂P/Ni hollow spheres for high performance hybrid supercapacitors. *Journal Of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 36, p. 19054-19061, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ta04720g>.

(**Li, Zhang, 2017**) - LI, Fa-Liang; ZHANG, Hai-Jun. Synthesis of Hollow Sphere and 1D Structural Materials by Sol-Gel Process. *Materials*, v. 10, n. 9, p. 995, 25 ago. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10090995>.

(**Li et al. 2009**) - LI, Jun; NI, Yonghong; LIAO, Kaiming; HONG, Jianming. Hydrothermal synthesis of Ni₁₂P₅ hollow microspheres, characterization and photocatalytic degradation property. *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 332, n. 1, p. 231-236, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.058>.

(**Li et al. 2010**) - LI, Zhibin; DENG, Yida; SHEN, Bin; LIU, Lei; HU, Wenbin. Synthesis, characterization and microwave properties of Ni-Co-P hollow spheres. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 491, n. 1-2, p. 406-410, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.198>.

(**Li et al. 2006**) - LI, Yingguang; ZHOU, Ping; DAI, Zhihui; HU, Zhixin; SUN, Peipei; BAO, Jianchun. A facile synthesis of PdCo bimetallic hollow nanospheres and their application to Sonogashira reaction in aqueous media. *New Journal Of Chemistry*, v. 30, n. 6, p. 832-837, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b604581m>.

(**Lin et al. 2024**) - LIN, Yang; LI, Xiaojun; LIU, Shuling; TONG, Jianbo. Mixed surfactant assisted synthesis of single-crystal Ni₂P hollow spheres with excellent adsorption performance. *Journal Of Crystal Growth*, v. 636, p. 127721, jun. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127721>.

(**Liu et al. 2005**) - LIU, Q.; LIU, H.; HAN, M.; ZHU, J.; LIANG, Y.; XU, Z.; SONG, Y.. Nanometer-Sized Nickel Hollow Spheres. *Advanced Materials*, v. 17, n. 16, p. 1995-1999, 30 jun. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200500174>.

(**Liu et al. 2015**) - LIU, Shuling; MA, Lanbing; ZHANG, Hongzhe; HAN, Xiaoli. Template-free synthesis of Ni₂P hollow microspheres with great photocatalytic and electrochemical properties. *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 3, p. 2248-2254, 11 nov. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-4018-8>.

(**Liu et al. 2016**) - LIU, Shuling; MA, Lanbing; ZHANG, Hongzhe; HAN, Xiaoli. Template-free synthesis of Ni₂P hollow microspheres with great photocatalytic and electrochemical properties. *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 3, p. 2248-2254, 11 nov. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-4018-8>.

(**Liu, Lin, Tong, 2015**) - LIU, Shuling; LIN, Yang; TONG, Jianbo. Mixed surfactant controlled syntheses of solid Ni₂P and yolk-shell Ni₁₂P₅ via a hydrothermal route and their photocatalytic properties. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 644, p. 140-146, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.193>.

(**Lou, Archer, Yang, 2008**) - LOU, Xiong Wen (David); ARCHER, Lynden A.; YANG, Zichao. Hollow Micro-/Nanostructures: synthesis and applications. *Advanced Materials*, v. 20, n. 21, p. 3987-4019, 29 out. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200800854>.

(**Lu, Lieber, 2007**) - LU, Wei; LIEBER, Charles M.. Nanoelectronics from the bottom up. *Nature Materials*, v. 6, n. 11, p. 841-850, nov. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2028>.

(**Lu, Gao, 2016**) - LU, Qingyi; GAO, Feng. Synthesis and property studies of hollow nanostructures. *Crystengcomm*, v. 18, n. 39, p. 7399-7409, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ce01036a>.

(**Mallory, 1990**) - MALLORY, G. O. The fundamental aspects of electroless nickel plating. Em: GLENN O. MALLORY; HAJDU, J. B. (Eds.). *Electroless Plating: Fundamentals and applications*. 1. ed. William Andrew, 1990. p. 538.

(**Okamoto, 2010**) OKAMOTO, H.. Ni-P (Nickel-Phosphorus). *Journal Of Phase Equilibria And Diffusion*, v. 31, n. 2, p. 200-201, 28 jan. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-010-9664-1>.

(**Okinaka, Osaka, 1993**) - OKINAKA, Yutaka; OSAKA, Tetsuya. Electroless Deposition Processes: fundamentals and applications. *Advances In Electrochemical Sciences And Engineering*, p. 55-116, 25 nov. 1993. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527616770.ch2>.

(**Schaedler et al. 2011**) - SCHAEGLER, T. A.; JACOBSEN, A. J.; TORRENTS, A.; SORENSEN, A. E.; LIAN, J.; GREER, J. R.; VALDEVIT, L.; CARTER, W. B.. Ultralight Metallic Microlattices. *Science*, v. 334, n. 6058, p. 962-965, 18 nov. 2011. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1211649>.

(**Soares et al. 2019**) - SOARES, Sofia F.; FERNANDES, Tiago; DANIEL-DA-SILVA, Ana L.; TRINDADE, Tito. The controlled synthesis of complex hollow nanostructures and prospective applications. *Proceedings Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 475, n. 2224, p. 20180677, abr. 2019. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2018.0677>.

(**Sun e Ni, 2022**) - SUN, Bingxue; NI, Jiangfeng. NiP nanoparticles encapsulated in lamellar carbon as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, v. 141, p. 107344, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107344>.

(**Thümmeler, Oberacker, 1993**) - THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. *An Introduction to Powder Metallurgy*. Institute of Materials, 1993.

(**Tierno, Goedel, 2006**) - TIERNO, Pietro; GOEDEL, Werner A.. Using Electroless Deposition for the Preparation of Micron Sized Polymer/Metal Core/Shell Particles and Hollow Metal Spheres. *The Journal Of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 7, p. 3043-3050, 1 fev. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp054213s>.

(**Tontini, 2013**) - TONTINI, Gustavo. Síntese e sinterização de esferas ocas nanoestruturadas de Ni e Ni-P. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/122647>. Acesso em: 07 out. 2024.

(**Trusov et al. 2019**) - TRUSOV, G.V.; TARASOV, A.B.; MOSKOVSKIKH, D.O.; ROGACHEV, A.s.; MUKASYAN, A.s.. High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 779, p. 557-565, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.250>.

(**Vieira et al. 2011**) - VIEIRA, Luiz E.; RODRIGUES NETO, João B.; KLEIN, Aloísio N.; MORENO, Rodrigo; HOTZA, Dachamir. Rheological and Structural Characterization of Ni-SiO₂ Nanocomposites Produced by Aqueous Colloidal Processing. *Journal Of The American Ceramic Society*, v. 94, n. 12, p. 4179-4183, 21 jul. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04754.x>.

(**Wang et al. 2013**) - WANG, Guiqin; WANG, Lifang; GAN, Yulin; LU, Wei. Fabrication and microwave properties of hollow nickel spheres prepared by electroless plating and template corrosion method. *Applied Surface Science*, v. 276, p. 744-749, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.162>.

(**Wang et al. 2008**) - WANG, Shuai; YANG, Wu-Li; YU, Guo-Bin; XIE, Song-Hai; QIAO, Ming-Hua; FAN, Kang-Nian. Amorphous Ni-P Hollow Spheres Prepared by Self-assembly of Ni-P Nanoparticles on Polystyrene Beads. *Chinese Journal Of Chemistry*, v. 26, n. 7, p. 1191-1194, jul. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.200890217>.

(**Wang et al. 2016**) - WANG, Xiaojing; FENG, Ji; BAI, Yaocai; ZHANG, Qiao; YIN, Yadong. Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 18, p. 10983-11060, 9 maio 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>.

(**Xiang et al. 2021**) - XIANG, Dong; ZHANG, Biao; ZHANG, Hongsheng; SHEN, Liangping. One-Step Synthesis of Bifunctional Nickel Phosphide Nanowires as Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *Frontiers In Chemistry*, v. 9, p. 1, 14 out. 2021. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2021.773018>.

(**Xu et al. 2007a**) - XU, Changwei; HU, Yonghong; RONG, Jianhua; JIANG, San Ping; LIU, Yingliang. Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 8, p. 2009-2012, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.05.028>.

(**Xu et al. 2003**) - XU, H. et al. A new electromagnetic functional material composed of metallic hollow micro-spheres. *Journal of Southeast University (English Edition)*, v. 19, n. 1, p. 8-11, 2003.

(**Xu et al. 2007b**) - XU, Yanyan; CHEN, Dairong; JIAO, Xiuling; XUE, Keyan. Nanosized Cu₂O/PEG400 Composite Hollow Spheres with Mesoporous Shells. *The Journal Of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 44, p. 16284-16289, 5 out. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp075358x>.

(**Yu, Yu, Lou, 2018**) - YU, Le; YU, Xin Yao; LOU, Xiong Wen (David). The Design and Synthesis of Hollow Micro-/Nanostructures: present and future trends. *Advanced Materials*, v. 30, n. 38, p. 1800939 (1-27), 15 jul. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201800939>.

(**Zhang et al. 2021**) - ZHANG, Teng; SHI, Hongbin; ZHANG, Yabing; LIU, Qing; FEI, Weiyang; WANG, Tao. Hollow flower-like nickel particles as the promoter of ammonium perchlorate-based solid propellant. *Applied Surface Science*, v. 552, p. 149506, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149506>.

2.3.PARTE 2: REDUÇÃO DE Fe_2O_3 COM H_2

2.3.1. Conceitos termodinâmicos, cinéticos e estado da arte

Devido à grande importância do ferro e dos aços para a economia mundial, o comportamento da redução de óxidos de ferro é um tema frequente nas pesquisas relacionadas a metalurgia do ferro, tendo sido extensivamente investigado desde os anos 1900, com mais de 20000 artigos publicados referentes a esse assunto (PATISSON; MIRGAUX, 2020).

Somente no ano de 2022, foram produzidas mundialmente 1,88 bilhões de toneladas de aço bruto, sendo que 72,4 % dessa produção foi feita via processos usando alto-forno e forno conversor a oxigênio (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2024a). Como em um alto-forno, o coque atua como fonte de energia e como agente redutor, grandes quantidades de monóxido e dióxido de carbono são emitidas para a atmosfera. Para cada tonelada de aço produzido, em média 1.89 toneladas de gases de efeito estufa são emitidas para a atmosfera, o que faz com que o setor de siderurgia tenha gerado emissões diretas de 2,3 bilhões de toneladas de CO_2 , representando entre 7 e 9 % das emissões antropogênicas globais de CO_2 (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2024b).

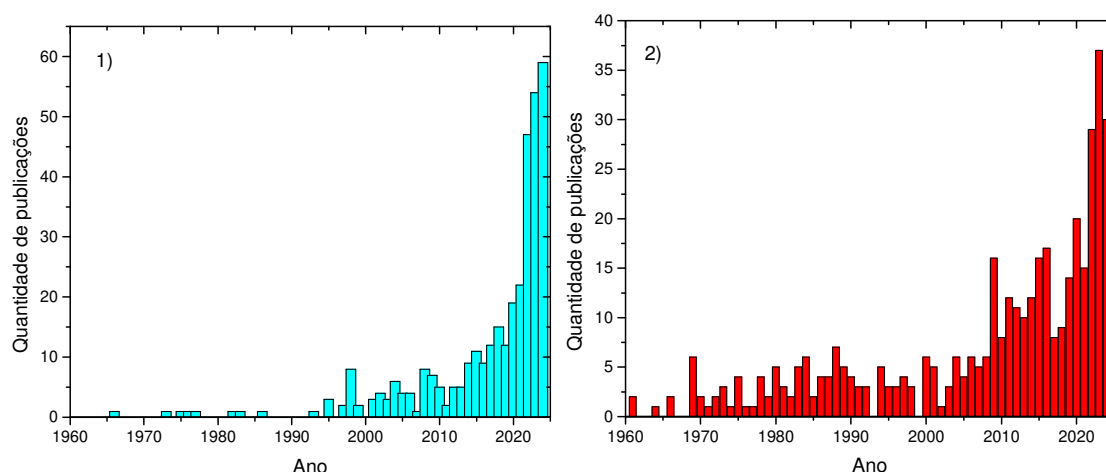
Esse elevado valor de emissões de gases de efeito estufa nos mostra a importância de um repensar na indústria siderúrgica, fazendo-se necessário olhar para outras tecnologias que sejam mais sustentáveis. Nesse sentido, uma alternativa é o uso de gás hidrogênio no setor de redução de minério de ferro para ferro metálico, visto que o uso de hidrogênio tem como produto de redução a formação do metal reduzido e de vapor de água, se apresentando uma alternativa para a diminuição nos níveis de emissões de gases de efeito estufa desse setor.

Essa busca por uma mudança no processo de produção de ferro e aço está refletida no aumento significativo de publicações relacionadas ao tema redução de minério e óxidos de ferro com hidrogênio, especialmente na última década, conforme mostra a Figura 27.

Os dois gráficos na parte inferior da Figura 27 apresentam a distribuição do número de publicações com o tempo para os dois primeiros termos pesquisados, ilustrando a relevância dada ao tema redução com hidrogênio nos últimos anos.

Figura 27: Termos de pesquisa utilizados para identificar a quantidade de publicações referentes a redução de óxidos e minérios de ferro, com destaque para a redução utilizando hidrogênio, disponíveis na plataforma SCOPUS, junto aos gráficos descritivos da quantidade de publicações por ano.

Termo de pesquisa	Número de publicações
1 – TITLE-ABS-KEY ("direct reduced iron" OR DRI AND (H2 OR hydrogen))	350
2 – TITLE-ABS-KEY(("hydrogen reduction" or "H2 reduction") and ("Iron ore" or "Iron Oxide"))	409
3 – TITLE-ABS-KEY ("direct reduced iron")	891
4 – TITLE-ABS-KEY (reduction AND ("Iron ore" OR "Iron Oxide"))	21,255
5 – TITLE-ABS-KEY ("green steel")	229



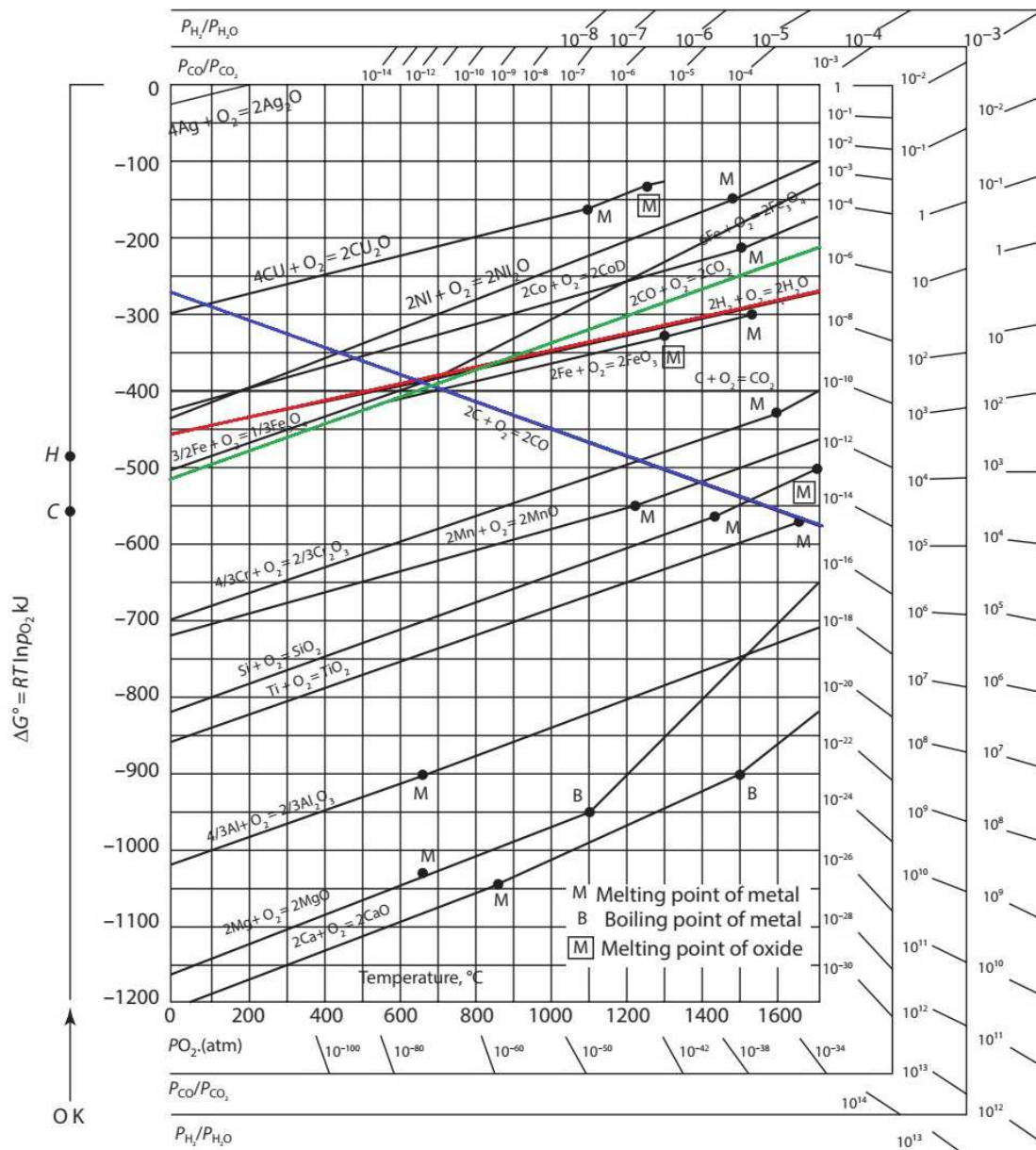
FONTE: Plataforma SCOPUS (www.scopus.com), com pesquisa feita em 25/08/2024

A redução com hidrogênio, na melhor das hipóteses produzida por meio de energias renováveis (hidrogênio verde), é uma alternativa voltada para o futuro, quando comparada aos combustíveis fósseis comumente usados. Entretanto, alguns fatores impedem a troca total das fontes fósseis por hidrogênio para a redução de óxidos de ferro (SPREITZER; SCHENK, 2019a).

Primeiro, atualmente a produção de hidrogênio verde ainda não atende as necessidades para a indústria do ferro e aços (BORETTI, 2023). Além disso, há a necessidade de criar toda uma nova infraestrutura para a redução de minérios, pois o uso de gás hidrogênio nos processos de redução em altos fornos não são viáveis por diversos fatores. Isso ocorre, pois o coque é usado nos altos fornos não somente para reduzir, mas também para gerar calor e como a redução por hidrogênio é endotérmica, outra fonte de energia precisa ser utilizada. Em segundo ponto, a difusividade de hidrogênio em fase

líquida é dificultada, tornando o processo de redução menos efetivo (SPREITZER; SCHENK, 2019a); (RUKINI et al. 2022). Além disso, em altas temperaturas o gás H_2 é um redutor menos eficiente que CO como ilustrado no diagrama de estabilidade de óxidos (Diagrama de Ellingham) da Figura 28. Dessa forma, para aumentar a capacidade de redução de óxidos de ferro por meio da aplicação de processos de redução auxiliados por hidrogênio, novos processos se fazem necessários.

Figura 28: Diagrama de Ellingham para alguns óxidos metálicos selecionados, incluindo as linhas para hidrogênio (vermelha), carbono (azul) e monóxido de carbono (verde).



Fonte: Gaskell; Laughlin (2017)

Nesse contexto, a redução direta por hidrogênio de minérios de ferro (*hydrogen-based direct reduction – HyDR*) é a tecnologia mais atraente para a produção

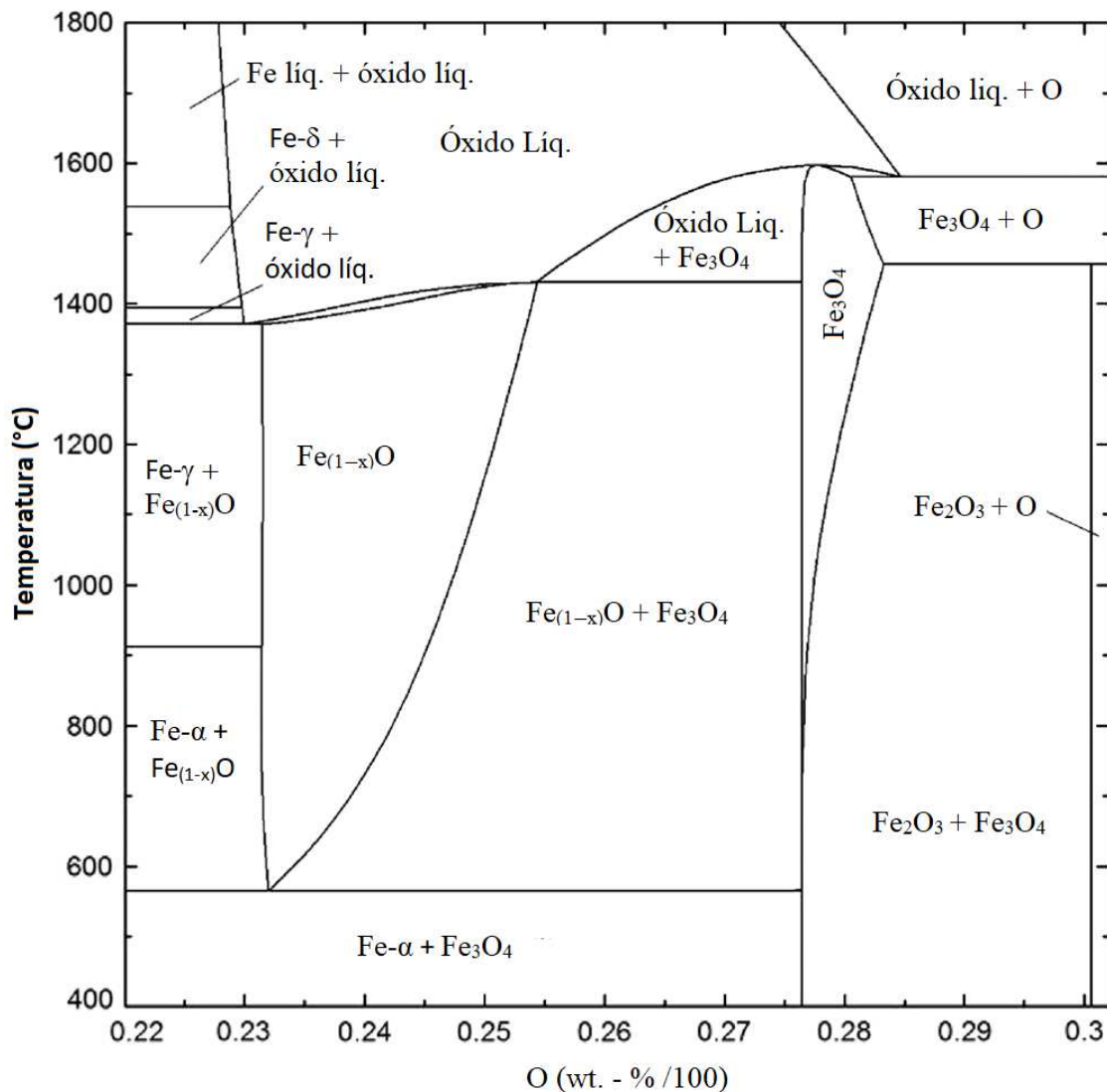
verde/sustentável de ferro e aço, por ser uma tecnologia em estágio mais avançado de maturação (RAABE, TASAN, OLIVETTI, 2019), isso pois a tecnologia de redução direta de ferro (*direct reduced iron – DRI* ou ferro esponja) já é aplicada na indústria.

Na redução direta de ferro, a redução dos minérios e óxidos de ferro (na forma de pedaços, pellets ou finos) ocorre no estado sólido, utilizando como agentes redutores carvão ou uma mistura de CO e H₂ obtida a partir da reforma do gás natural (PATISSON; MIRGAUX, 2020). Esse processo é normalmente realizado em fornos de poço (*shaft furnaces*), fornos de leito fluidizado ou fornos de retortas, onde os processos comerciais de maior representatividade no mercado são o MIDREX e o HYL-ENERGIRON. (PATISSON; MIRGAUX, 2020), apresentando uma produção anual de 125 milhões de toneladas de ferro em 2022 (BASSON, 2023).

Procurando viabilizar o processo de redução direta com hidrogênio, diversos projetos pilotos em escala comercial estão em desenvolvimento, no entanto, a tecnologia ainda está em estágios relativamente iniciais. Alguns exemplos e iniciativas com destaque que estão em andamento incluem o Projeto HYBRIT (Suécia) (<https://www.hybritdevelopment.se/en/>), H2FUTURE (Áustria) (<https://www.h2future-project.eu/en/>), JFE Steel (Japão) (www.jfe-steel.co.jp/en/company/pdf/carbon-neutral-strategy_220901_1.pdf), Tata Steel (Holanda) (<https://www.tatasteelnederland.com/en/Green-steel-and-sustainability>) e Posco (Coreia do Sul) ([https://newsroom.posco.com/en/special-project-for-great-conversion-to-low-carbon-eco-friendly-steelmaking-process-\(1\)-hyrex/](https://newsroom.posco.com/en/special-project-for-great-conversion-to-low-carbon-eco-friendly-steelmaking-process-(1)-hyrex/)). (PATISSON; MIRGAUX, 2020); (BORETTI, 2023).

O processo de redução direta do ferro baseado em hidrogênio é uma reação de estado sólido que ocorre em várias etapas, onde minérios de ferro (hematita ou magnetita) são gradualmente reduzidos a ferro em altas temperaturas, comumente entre 500 a 1100 °C (SPREITZER; SCHENK, 2019a), como ilustrado pelo diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Fe-O (Figura 29).

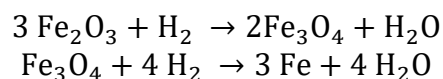
Figura 29: Diagrama binário para o sistema Fe-O, ilustrando as regiões de estabilidade dos diferentes óxidos de ferro, em relação a composição química e temperatura.



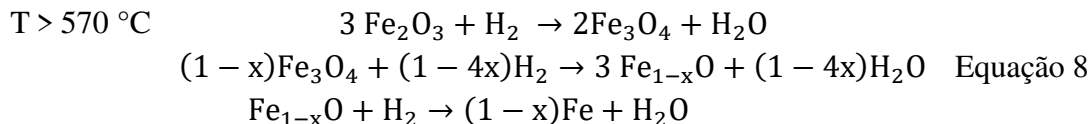
Fonte: Adaptado de Spreitzer e Schenk, 2019a

Na reação de redução, o hidrogênio reage com o oxigênio quimicamente ligado ao óxido de ferro e a sequência de reação prossegue gradualmente do estado de oxidação mais alto para o mais baixo do ferro, ou seja, através da hematita (Fe_2O_3) para magnetita (Fe_3O_4), wüstite (Fe_{1-x}O , onde x indica a deficiência de Fe na rede) e ferro metálico (Fe). Em temperaturas abaixo de 570 °C, a wüstite é termodinamicamente instável e, portanto, a magnetita é diretamente reduzida a ferro metálico. Dessa forma, o caminho para a redução direta da hematita com gás hidrogênio (H_2) pode ser descrito pelas seguintes reações:

$T < 570\text{ °C}$



Equação 7



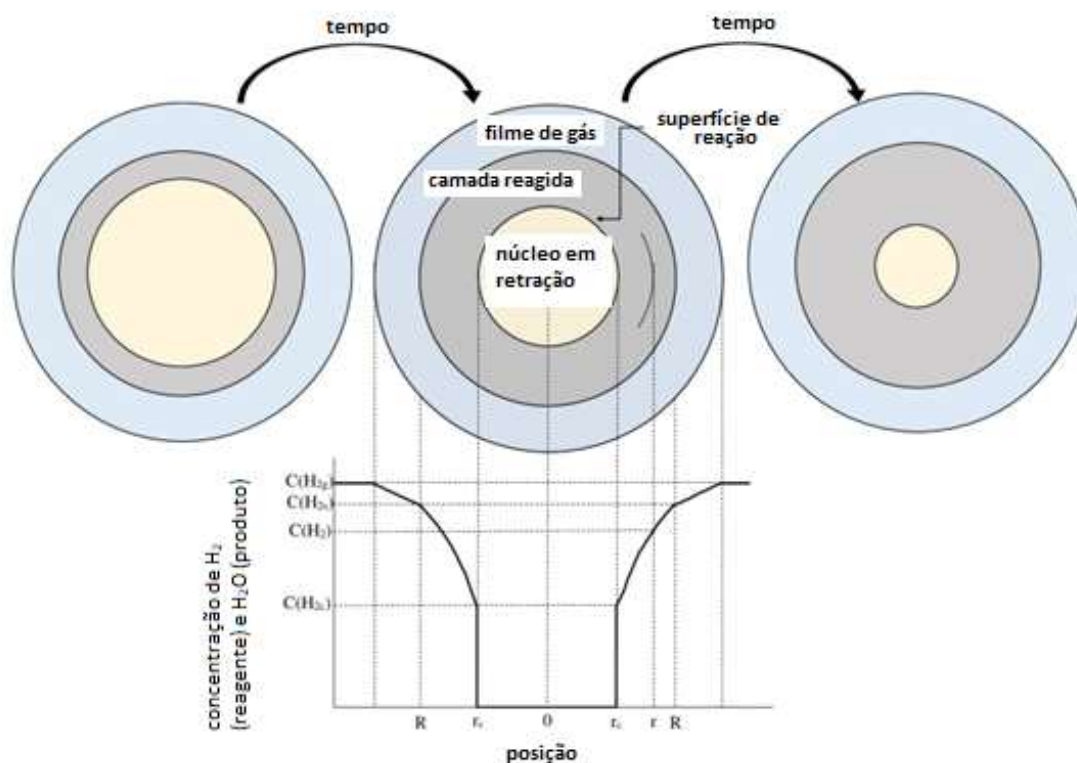
As reações químicas apresentadas na Equação 7 e na Equação 8 são reações sólido-gás heterogêneas que ocorrem nas interfaces entre gás e sólido e entre sólidos. Em nível de grão, essas reações ocorrem sequencialmente, porém em um pellet ou em um compactado poroso essas reações podem ocorrer simultaneamente.

Além dos processos químicos envolvidos com a redução (adsorção do gás, reação entre compostos e dessorção do produto gerado), também estão envolvidos processos de transporte físico. Isso, pois o reagente gasoso precisa chegar ao local da reação e o produto gasoso precisa ser removido, geralmente por difusão em fase gasosa, ou então via difusão de espécies na fase sólida. Dessa forma, na redução de um óxido de ferro poroso (por exemplo, de um pellet), as seguintes etapas ocorrem (FEILMAYR et al., 2004; HABERMANN et al., 2000; LEVENSPIEL, 1998):

- a) Transferência de massa das espécies gasosas (H_2 , o gás redutor) do fluxo de gás através da camada gasosa aderida ao óxido até a interface, com a adsorção das moléculas de H_2 na interface do óxido;
- b) Remoção de oxigênio por reação de interface de fase (*phase boundary reaction*) para a formação de H_2O e de ferro metálico, acompanhada pela dessorção dos produtos gasosos de reação; e
- c) Difusão em estado sólido dos produtos sólidos de reação, nucleação e crescimento do núcleo, enquanto os produtos gasosos de reação (H_2O) difundem “de volta” para a camada gasosa aderida, sendo por fim removidos para o fluxo de gás por meio de transferência de massa através da camada gasosa aderida.

De modo geral, três mecanismos de controle cinético podem ocorrer durante essas etapas do processo de redução, as quais são a difusão através da camada de filme gasoso, a difusão através da camada reagida/reduzida e a reação química em si, com o processo mais demorado sendo o que limita a taxa com que a redução ocorre. Conforme o mecanismo de controle de difusão atuante, diferentes concentrações de gás redutor (H_2) e produto de reação (H_2O) podem estar presentes na interface de reação (Figura 30), fazendo com que diferentes taxas de reação química ocorram.

Figura 30: modelo esquemático da redução do óxido de ferro pelo modelo de núcleo em retração (*shrinking core*), indicando a concentração de gás H_2 em diferentes regiões da partícula do óxido em redução.



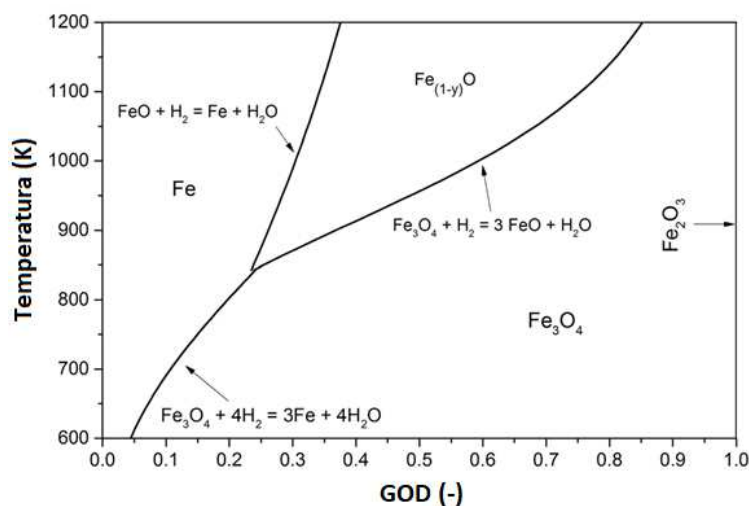
Fonte: Adaptado de Heidari et al. (2021).

Em fluxos de gás com elevadas velocidades, a resistência oferecida pela camada de gás pode ser desconsiderada (LEVENSPIEL, 1998), fazendo com que o transporte de massa (difusão pela camada reagida) e a reação química sejam os principais responsáveis pelo controle da cinética de redução. Esses dois mecanismos de controle de cinética de redução podem ser influenciados pelos parâmetros de processo (temperatura, pressão e composição do gás) assim como pelas propriedades do material a reduzir (tamanho de partícula, morfologia e porosidade).

Em relação a cinética, uma maior temperatura apresenta vantagens devido a dependência dos fatores limitantes de taxa de redução com a temperatura. Isso pois, a taxa de difusão e a reação de interface de fase (*phase-boundary reaction*) aceleram com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, a reação química é lenta, sendo ela o fator limitante de taxa, porém com o aumento da temperatura, a transferência de massa se torna o fator limitante de redução, pois o transporte de reagente (hidrogênio) e produto (vapor de água) é menor que a intensidade da reação química.

De um ponto de vista termodinâmico, a redução de óxidos de ferro pode ser obtida em temperaturas tão baixas quanto 300 °C, porém devido à baixa cinética de redução, a eficiência do processo é reduzida levando tempos elevados (superiores a 24 h) para redução completa (TURKDOGAN; VINTERS, 1971), implicando em uma temperatura mínima para que o uso de gás hidrogênio seja economicamente viável em aplicações industriais. De acordo com o diagrama Baur–Glässner (Figura 31), quando utilizando hidrogênio como agente redutor, a força motriz de redução aumenta com o aumento da temperatura, o que leva a benefícios tanto no quesito termodinâmico quanto de cinética.

Figura 31: Diagrama de Baur–Glässner para o sistema Fe-O-H₂, ilustrando as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro em relação a temperatura e da concentração do gás redutor na atmosfera.



Fonte: Adaptado de Spreitzer; Schenk, 2019a.

Adicionalmente, uma maior temperatura favorece o transporte do reagente (H₂) e do produto (H₂O) da reação de redução. De um modo geral, a difusão de hidrogênio é boa, entretanto, o vapor de água formado e o vapor de água na mistura de gás redutor apresenta baixa difusão e dessorção. Assim, uma alta temperatura de processo auxilia com uma menor adsorção da água durante o processo (LYU et al., 2017; SHAO et al., 2021; SPREITZER; SCHENK, 2019b). Assim, usualmente, a faixa entre 700 °C – 1100 °C é a mais utilizada por causa da difusividade do gás que é mais elevada, permitindo um menor tempo para difundir o gás por completo.

Isso se reflete nos menores tempos necessários para a conclusão da reação de redução com o aumento da temperatura. Quando da redução de pellets de hematita em

700 °C, sob fluxo de 0,5 *l/min* de H₂, Kim et al. (2021) e Ma et al. (2022) obtiveram tempos superiores a 100 minutos para a redução completa de Fe₂O₃ para Fe. Esse tempo de redução pode ser reduzido para 15 minutos nas temperaturas de 850 °C, sob fluxo de 2 *l/min* de H₂ (BONALDE, HENRIQUEZ; MANRIQUE, 2005), e em 1000 °C, sob fluxo de H₂ em 1 *l/min* (TURKDOGAN; VINTERS, 1971). Já com fluxos de 10 *l/min*, em 1000 °C, o tempo de redução completa pode ser diminuído para 10 min (TURKDOGAN; VINTERS, 1971).

Essa diferença no tempo de redução pode ser associada à difusão mais acelerada de oxigênio nas temperaturas de 850 °C e 1000 °C. Da mesma forma, o maior fluxo de gás utilizado nesses estudos (1, 2 e 10 *l/min*) também pode permitir um aumento na taxa de transporte de massa, tanto do reagente H₂ até a superfície de reação, quanto favorecer a remoção do vapor de água formado (nas temperaturas de 850 °C e 1000 °C), se comparado em relação aos 0,5 *l/min* utilizados nos estudos realizados em 700 °C.

A atmosfera redutora utilizada é um dos fatores mais importantes no controle da taxa de redução, onde a composição do gás leva a diferentes taxas de redução e as condições de equilíbrio químico na atmosfera definem o sentido que a reação ocorre. O uso de H₂ permite que a redução do óxido ocorra muito mais rapidamente, se comparada com CO, em uma mesma temperatura (BONALDE; HENRIQUEZ; MANRIQUE, 2005; EL-GEASSY, 1986; ZUO et al., 2015; PATISSON, MIRGAUX, BIRAT, 2021). Essa diferença pode ser relacionada ao menor tamanho e peso molecular do gás H₂ (0,074 nm e 2g, respectivamente) em comparação ao monóxido de carbono (0,113 nm, e 28g, respectivamente).

Já as condições de equilíbrio químico são definidas pela constante de equilíbrio K de acordo com a lei da ação das massas, onde K é a razão entre as concentrações dos materiais de partida e dos reagentes. No caso específico da redução de óxidos por gás hidrogênio, essa condição de equilíbrio é dada como $K_{(T)} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$, na forma da razão das pressões parciais dos reagentes gasosos, porque as atividades das fases sólidas são consideradas constantes (unidade). Dessa forma, para garantir a redução do óxido, é necessário manter fluxo de gás redutor (hidrogênio) para manter o valor de K menor que 1 (maior pressão de vapor de H₂ do que de H₂O). Caso a pressão de vapor de H₂O seja maior que a de H₂, ocorre a inversão do sentido da reação, com a tendência de reoxidar o metal (THÜMLER; OBERACKER, 1993).

Já maiores pressões de hidrogênio levam a maiores taxas de redução, como demonstrado por Özgün et al. (2024) na redução direta de pellets de hematita em 700 °C. Esse aumento na taxa de redução com o aumento da pressão está associado a maior pressão parcial de hidrogênio presente na atmosfera. Em relação a microestrutura, os poros presentes passaram de um formato alongado (em baixas pressões) para esférico com o aumento da pressão de H₂. Adicionalmente, em baixas pressões, uma camada densa de ferro é formada, enquanto em elevadas pressões uma estrutura porosa é obtida, com formação de uma microestrutura ultrafina no caso extremo de 100 bar de pressão.

Quanto ao tamanho de partícula, a taxa de redução aumenta quando o tamanho da partícula de óxido diminui, em especial nos estágios inicial e final da redução, devido as mudanças de etapas limitantes de taxa. Para partículas da ordem de 20 µm reduzidas entre 1150 e 1350 °C, até 90 % da redução ocorre nos primeiros segundos, devido a boa cinética dos pós muito finos combinada com o uso de hidrogênio como meio redutor (CHEN et al., 2015).

O tipo do óxido a reduzir também possui grande influência na velocidade com que o processo ocorre (FRADET; ALI; RIEDEL, 2022). A redução de magnetita e hematita apresentam comportamentos bem distintos de redução, com a redução de hematita apresentando uma maior repetibilidade de processo. Isso ocorre devido a estrutura densa da magnetita, a qual permite a formação de uma camada densa de ferro reduzido na superfície da partícula, limitando o processo de redução. Dessa forma, comercialmente, a magnetita é oxidada para hematita durante o processamento de pelletização e posteriormente reduzida, com a hematita sintética apresentando praticamente o mesmo comportamento de redução da hematita natural. Estudos de EDSTROM (1953) mostram que a redução partindo da hematita é mais rápida que a redução partindo da magnetita, em experimentos utilizando tanto H₂ quanto CO.

Na redução direta com hidrogênio de pellets de hematita, altas taxas de redução são observadas para as duas primeiras etapas de redução, ou seja, de hematita (Fe₂O₃) para magnetita (Fe₃O₄) e de magnetita para wüstite (Fe_(1-x)O). Entretanto, a redução da wüstite para α -ferro (α -Fe) ocorre de forma consideravelmente lenta e desacelera continuamente em direção ao final da reação de redução (KIM et al. 2021), (MA et al. 2022), (PATISSON; MIRGAUX, 2020), (PATISSON; MIRGAUX; BIRAT, 2021), (HAMMANN et al. 2023).

Além disso, a microestrutura também influencia como a reação de redução ocorre. A presença de porosidade no óxido e a formação desta durante o processo de

redução influencia na taxa com que a redução do óxido ocorre. Uma maior porosidade permite uma melhor cinética de redução, devido a maior permeabilidade, permitindo um acesso facilitado do gás redutor à superfície a ser reduzida e a dessorção do vapor de água gerado. No caso da redução de pellets de hematita, Higuchi e Heerema (2005) encontraram que os macroporos são mais importantes para a redução do que microporos ($<15\mu\text{m}$).

No caso dos pellets, a estrutura interna destes é constituída por um aglomerado poroso de grãos densos de hematita, onde na escala de pellet, com o transcorrer da redução, um aumento da porosidade é observado, com os poros sendo formados inicialmente na superfície dos grãos (PATISSON; MIRGAUX, 2020). Adicionalmente, a temperatura de processo também influencia na porosidade formada, onde temperaturas maiores levam a formação de poros maiores na superfície reduzida, como observado por Turkdogan e Vinters (1971) em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou a formação de macroporos na redução acima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ observada por Kotvun et al.(2024), enquanto em temperaturas menores de redução, na faixa dos $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (KIM et al. 2021), (MA et al. 2022) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (KOTVUN et al. 2024), (PATISSON; MIRGAUX, 2020), poros finos e altamente dispersos são encontrados. Kotvun et al. (2024) reportam a presença de elevada porosidade após a redução, com valores entre 50 e 68% de poros entre 700 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, ao aumentar a temperatura para $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, diminuição na porosidade é observada indicando ocorrência de processo de sinterização nessa temperatura, com a eliminação dos poros finos e formação dos macroporos (com os poros passando de um tamanho médio de $1\text{ }\mu\text{m}$ em $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ para aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A microestrutura dos pellets evolui com o passar do processo de redução. De acordo com Patisson e Mirgaux (2020), em nível de pellet, somente aumento na porosidade é observado, porém na escala de grãos as mudanças que ocorrem são mais significativas, onde os grãos de ferro gerados apresentam forte dependência da temperatura de redução, com o aumento desta levando a grãos com superfícies menos rugosas e com tamanhos maiores.

Durante o estágio de redução com a presença de wüstite, os grãos tendem a se quebrar em grãos menores, com posterior crescimento da fase ferro internamente às custas desses núcleos de wüstite. Nos estágios finais da redução, algumas das regiões internas restantes da wüstite tornaram-se cada vez mais encapsuladas por ferro, tornando o processo final de redução consideravelmente lento, em especial em temperaturas acima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PATISSON; MIRGAUX, 2020). Um comportamento semelhante também é

observado por Ma et al. (2022) e Kim et al. (2021) nos estágios finais da redução, mas na temperatura de 700 °C, onde essa característica leva a uma redução considerável na cinética de redução, devido as dificuldades de difusão pela camada densa de ferro.

Kim et al. (2021) mostram que, em 700 °C, a evolução do processo de redução ocorre preferencialmente nas superfícies mais externas dos pellets, devido às pequenas distâncias de difusão do oxigênio a partir da interface de redução até a superfície. Conforme os autores, até atingir 33% de redução, o ferro metálico é todo formado na casca (superfície) do pellet, com o núcleo formado por wüstite.

Esse comportamento também é relatado por Ma et al. (2022), os quais encontraram um gradiente na microestrutura, na porosidade e nas fases entre as regiões próximas à superfície e internas do pellet. Após 30 minutos de redução em 700 °C, a superfície do pellet é a que apresenta o maior grau de metalização, com 88,3% vol. de Fe- α , já em uma profundidade de 3 mm, somente 15,1% de ferro alfa é encontrada, a qual reduz para 3,6 % vol. de Fe- α no núcleo do pellet, com a fase oxida residual majoritariamente constituída por wüstite. A microestrutura dos pellets ilustra que todo o ferro se formou adjacente às superfícies livres do pellet, uma característica correspondente às expectativas cinéticas em relação à rápida intrusão de hidrogênio devido à difusão da superfície gasosa ao longo dessas regiões de volume livre e à rápida taxa de remoção de oxigênio nas interfaces internas, onde o vapor de água foi formado e armazenado.

Essas diferenças nas taxas de redução e na metalização ao longo do raio do pellet, demonstram que o processo de redução ocorre lentamente (na temperatura de 700 °C), e apresenta baixa eficiência para o uso de hidrogênio como agente redutor nessa temperatura. Dessa forma, para que o processo de redução de pellets e compactados de óxidos de ferro, por meio de processos de redução direta, seja eficiente e economicamente viável, é necessário repensar o projeto de peletização ou então otimizar os processos de redução direta com hidrogênio.

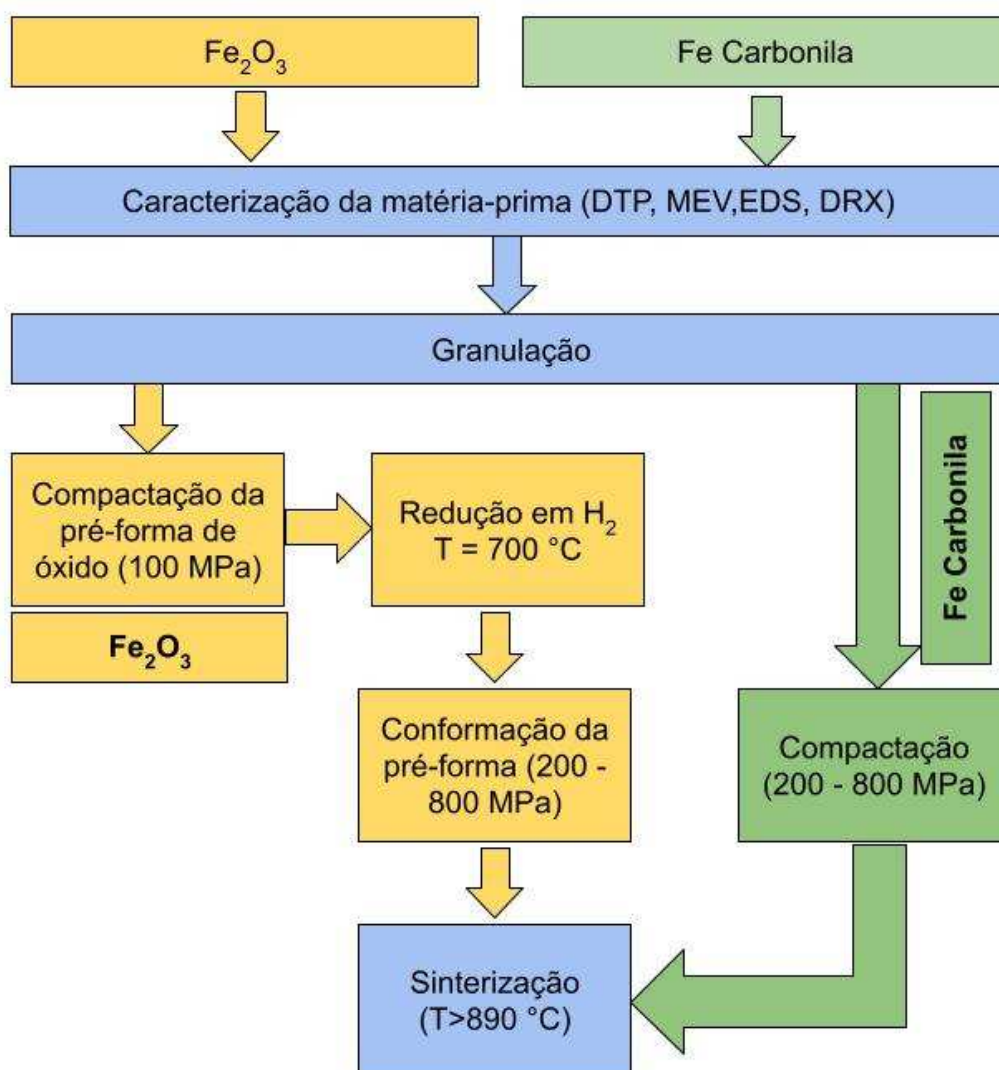
Uma estrutura porosa com comunicação tridimensional se faz necessária para garantir maior efetividade do processo de redução direta com hidrogênio (HyDR). Adicionalmente, espessuras menores nas regiões sólidas também podem permitir a obtenção de melhores resultados de redução. Assim, o preparo de compactados de pós-finos de óxidos de ferro, com porosidade comunicante e homogeneamente distribuída no interior do material é um ponto que pode favorecer uma redução mais rápida em temperaturas menores, se comparada aos pellets comerciais disponíveis.

Com isso em mente, o presente estudo possui como objetivo o desenvolvimento de uma nova técnica para a produção de componentes ferrosos com elevada densificação via tecnologia de processamento de pós. Nesse sentido, é proposta a redução de compactados de óxidos de ferro (partículas finas / submicrométricas) por ação de gás hidrogênio, procurando gerar uma pré-forma porosa de ferro. Essa pré-forma porosa de ferro é então conformada para densificação à verde e posteriormente sinterizada para consolidação final.

2.3.2. Metodologia

O processo de desenvolvimento do componente ferroso denso, iniciando com os pós-finos de óxido de ferro, ocorre por meio da compactação de pós de Fe_2O_3 para gerar pré-formas de óxido, seguida de uma etapa de redução com hidrogênio. Após a redução, as pré-formas metálicas foram conformadas para aumentar sua densificação e sinterizadas em diferentes temperaturas (entre 750 e 890 °C). Para fins comparativos, pós de ferro carbonila foram compactados e sinterizados em 890 °C. O fluxograma da Figura 32 descreve o caminho do processamento, ilustrando as etapas envolvidas.

Figura 32: Fluxograma descrevendo as etapas experimentais para a etapa de redução de Fe_2O_3 , conformação e sinterização.



Fonte: Elaborado pelo autor

2.3.2.1. Matérias-primas

Como matéria-prima para os estudos de redução dos compactados de óxidos, foi utilizado pó de óxido de ferro (Fe_2O_3 , Sigma Aldrich, $D_{99} < 5 \mu\text{m}$). Já como material de referência, é utilizado pó de ferro carbonila de alta pureza (Fe Sintez, $D_{90} = 6 \mu\text{m}$).

2.3.2.2. Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram produzidos por meio de compactação uniaxial dos pós, em matriz de duplo efeito. Como o pó utilizado é muito fino (submicrométrico) foi necessário utilizar uma etapa de granulação para melhorar a escoabilidade.

2.3.2.3. Granulação dos pós

Para ajustar a escoabilidade dos pós submicrométricos e assim obter melhor preenchimento da matriz de compactação, é realizada uma etapa de granulação dos pós, utilizando como ligante o polímero polivinil butiral (PVB) diluído em etanol. Para tanto, utilizou-se de um rota-evaporador, onde, em um balão de vidro foi adicionado etanol juntamente com o polímero PVB, e em seguida foi aquecido para diluição do polímero. A seguir, foi adicionada a mistura de pós. Essa mistura (etanol, PVB e pós óxidos) é levada ao rota-evaporador a 110°C para remoção do etanol, formando grânulos após a completa remoção deste último. Os grânulos foram separados em diferentes granulometrias por meio de peneiras ($< 53 \mu\text{m}$, $53 \mu\text{m} < 180 \mu\text{m}$; $180 \mu\text{m} < 250 \mu\text{m}$; e $250 \mu\text{m} < 500 \mu\text{m}$);

2.3.2.4. Compactação das pré-formas

Os pós de óxido de ferro, em formato de grânulos, foram compactados a 100 MPa em uma prensa manual (Skay) no formato cilíndrico (10x8 mm) para gerar um corpo poroso que possua resistência mecânica suficiente para ser manipulado e levado ao forno. Os corpos de prova apresentam em média 1,8 g de massa de óxido.

2.3.2.5. Pré-sinterização e redução das pré-formas;

As pré-formas de óxido foram levadas a um forno tubular (Fortelab) para pré-sinterização em temperaturas inferiores a 850°C . Essa etapa de pré-sinterização foi realizada sob atmosfera oxidante (ar sintético). Após atingir a temperatura apropriada para a redução, foi realizada uma etapa de bombeamento para remover o ar sintético do

tubo do forno e posteriormente foi admitida a entrada de fluxo de gás hidrogênio. A etapa de redução dos óxidos foi realizada com atmosfera de gás H_2 , sob fluxo de 0,5 l/min por um período inferior a 60 minutos na temperatura de patamar (máximo de 850 °C).

2.3.2.6. Conformação final

As pré-formas porosas obtidas após a redução do compactado de óxidos foram compactadas em pressões de até 1000 MPa para densificação prévia a etapa de sinterização.

2.3.2.7. Sinterização dos corpos de prova

Os corpos de prova foram levados para a etapa final de sinterização, em forno tubular, sob fluxo de 0,4 l/min de atmosfera levemente redutora (95%Ar + 5% H_2), em temperaturas inferiores a 890 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e o tempo de sinterização foi mantido fixo em 1 h para todos os experimentos.

2.3.2.8. Caracterizações

As caracterizações utilizadas, seja para as matérias-primas, seja para as pré-formas quanto para os sinterizados são descritas a seguir.

Distribuição de tamanho de partículas A medição do tamanho das partículas da matéria-prima foi realizada com o equipamento analisador de tamanho de partículas (Cilas 1190 L), o qual utiliza uma técnica combinada de aquisição de imagem por câmera CCD e difração de laser, a qual permite a identificação de partículas com tamanhos entre 0,04 e 2500 μm .

Massa e densidade: A densidade dos sinterizados foi medida pelo método de Arquimedes utilizando etanol como fluido. Essa técnica consiste em medir a massa da amostra seca e submersa em um fluido de densidade conhecida, e com isso, pelo conceito do empuxo é possível calcular o volume e então a densidade da peça. O equipamento utilizado foi uma balança (Mettler Toledo XS205) com precisão de 0,1 mg.

Variação dimensional: A análise da variação dimensional foi efetuada para mensurar a diferença nas dimensões dos corpos de prova a verde e após sinterizado. As dimensões medidas foram o diâmetro e a espessura da amostra, efetuando-se três medidas em cada dimensão. Para as medidas foi utilizado um micrometro (Mitutoyo) com resolução de 0,001 mm.

Densidade Aparente: A densidade aparente dos componentes compactados foi determinada através do método geométrico, a partir da massa (g) e das dimensões (diâmetro e altura – mm). Todas as amostras preparadas foram avaliadas em todas as etapas de processamento (após compactação dos pós de óxidos, após redução, após recompactação e após a sinterização).

Análise da remoção do oxigênio: A remoção do oxigênio após os experimentos de redução foi acompanhada pela medição da perda de massa das amostras. As medidas foram efetuadas com o uso de uma balança com 0,1 mg de resolução. Para complementar, foram caracterizadas as fases cristalinas presentes após os experimentos de redução por meio de análises de difratometria de Raios-X (DRX) utilizando difratômetro (Rigaku MiniFlex600 DRX) com ânodo de cobre, radiação $K\alpha$ 0,154056 nm, gerada a 30 mA. Como parâmetros de medida foram utilizados velocidade de varredura de 5° por minuto, tamanho de passo de 0,02° e faixa de varredura 2θ de 20 – 90°. Para a caracterização dos picos do perfil de DRX foi utilizado o software Profex (um software aberto), utilizando a base de estruturas cristalinas gratuita disponíveis na COD (*Crystallography Open Database*). Adicionalmente, também foi realizado acompanhamento da composição química por meio de análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X utilizando detector de EDS (Oxford Instruments Aztec Energy X-Act).

Análise metalográfica A análise da microestrutura foi realizada nas amostras após sinterização, de modo a identificar a microestrutura, para avaliar o tamanho de grãos e poros, além de auxiliar na estimativa da densificação do componente final. As amostras foram embutidas em resina epóxi (embutimento realizado a frio) e seguiram a sequência de lixamento (lixas com granas 120, 220, 400, 600 e 1200 mesh) e polimento com suspensões de alumina (com tamanho de partículas de 1 μ m e 0,3 μ m). Após polimento, foi necessário um processo de abertura das porosidades, realizado com auxílio de ataque químico com Nital 2%, o qual também foi utilizado para evidenciar os contornos de grãos. A avaliação da microestrutura por microscopia ótica foi feita utilizando microscópio (Leica DM 4000M LED) com câmera digital acoplada (Leica DFC450).

Microscopia eletrônica de varredura A caracterização da microestrutura das amostras foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (TESCAN Veja 3) para a análise detalhada da morfologia das superfícies das matérias-primas e da microestrutura das amostras sinterizadas, nesta última avaliando a morfologia dos poros, o tamanho dos grãos e possíveis regiões não reagidas que possam estar presentes. Também foi utilizado detector de Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios-X (EDS)

(Oxford Instruments Aztec Energy X-Act) para a identificação e mapeamento de elementos químicos nas amostras.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica foram analisadas em relação a tamanho de grãos, com auxílio do software LAS v4.9 e a porosidade residual após sinterização foi avaliada com auxílio de software aberto de análise de imagens ImageJ.

Para realizar a análise das imagens, tanto para identificar o tamanho médio de grãos, quanto a porosidade, foi necessário realizar algumas etapas de processamento das imagens, as quais serão brevemente descritas, para cada uma das situações.

Porosidade residual e quantidade de segunda fase: medidas com o software ImageJ, utilizando fotos com ataque, coloridas, inicialmente convertidas em 8-bit. Em uma segunda etapa, é utilizado o plugin *Non-local Means Denoising* ($\sigma = 6$ e *Smoothing Factor* = 1). Numa próxima etapa, é utilizado filtro *Unsharp Masks* ($\text{Radius}(\sigma) = 1,0$ pixels e *Mask Weight* = 0,6), em seguida é utilizado o filtro *Median* ($\text{Radius} = 1,0$ pixel) e novamente o filtro *Unsharp Masks* ($\text{Radius}(\sigma) = 1,0$ pixels e *Mask Weight* = 0,6), para acentuar o contraste dos poros. Para identificar qual fase corresponde aos poros, foi utilizado o método de diferenciação de tons de cinza através da variação no histograma de cor por limiar (*threshold*) com o método Otsu. Para eliminar pontos que possam não ter sido preenchidos, foi utilizado o filtro *Fill Holes* e para remover pontos de ruído, foi utilizado o filtro *Despeckle*. Por fim, a quantidade de segunda fase (porosidade residual) foi avaliada tomando como referência a fração de área correspondente aos poros. Foram utilizadas 20 fotos de microscopia óptica para cada análise em aumento de 500X. O resultado apresentado representa uma média da análise destas 20 fotos.

Tamanho de grão: medido com auxílio do módulo *GrainExpert* do software LAS v4.9, feito através do método de interceptos de acordo com a norma ASTM E112-13 (extensão do software). Devido à dificuldade de detecção automática por parte do software, que identificava alguns contornos de segunda fase e poros como grãos, os interceptos foram medidos manualmente e inseridos um a um em cada uma das imagens. Neste caso foram utilizadas 25 fotos em aumento de 500X, em padrão de cores RGB com acentuação da saturação da imagem através do próprio software de aquisição de imagens (facilitando a visualização dos contornos).

Dureza: A avaliação da dureza do sinterizado final foi realizada por meio do uso do microdurômetro (LECO AMH 43), aplicando cargas entre 50 e 500 g. A escala de

dureza utilizada foi Vickers e os ensaios foram feitos segundo a norma ASTM E-384. Devido a geometria do sinterizado desenvolvido, somente medidas de microdureza foram realizadas.

Dilatometria/Sinterização em Dilatômetro: para acompanhar o processo de densificação a partir da retração linear apresentada pelo componente em sinterização, foram realizados estudos de dilatometria utilizando um forno dilatômetro (Netzsch DIL 402C).

2.3.3. Resultados

Nesse capítulo será abordada a redução por hidrogênio de compactados de hematita e a sua posterior conformação e sinterização. Também foi realizado um estudo avaliativo de sinterização de pó de ferro carbonila como comparativo ao sinterizado produzido nessa etapa;

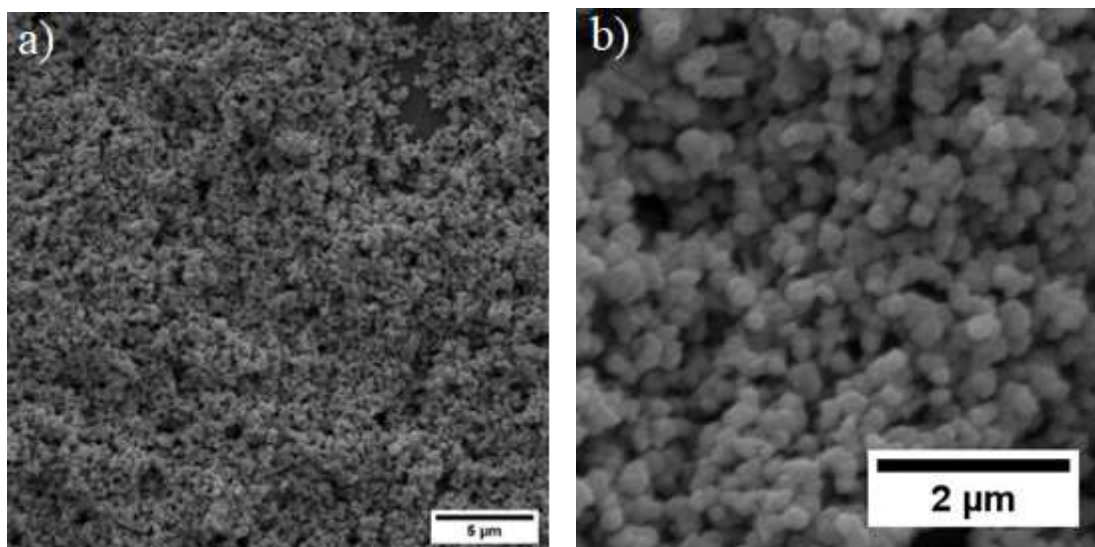
2.3.3.1. Caracterização das matérias-primas

Com as matérias-primas adquiridas para a realização dos experimentos, foram realizadas algumas caracterizações, a fim de determinar propriedades e características fundamentais para a execução do presente estudo. Essas caracterizações serão apresentadas no presente capítulo.

Óxidos de Ferro – Fe_2O_3 :

Como matéria-prima para a obtenção de ferro metálico, é utilizado óxido de ferro (Fe_2O_3) em pó (Sigma Aldrich), com diâmetro informado (pelo fabricante) de partículas inferiores a $5\text{ }\mu\text{m}$. Entretanto, as caracterizações realizadas com os pós nos apresentam tamanhos de partícula menores. A partir de análises de imagem, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, temos como identificar morfologia regular esferoidal nas partículas com leve aglomeração, e tamanho de partícula inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 33).

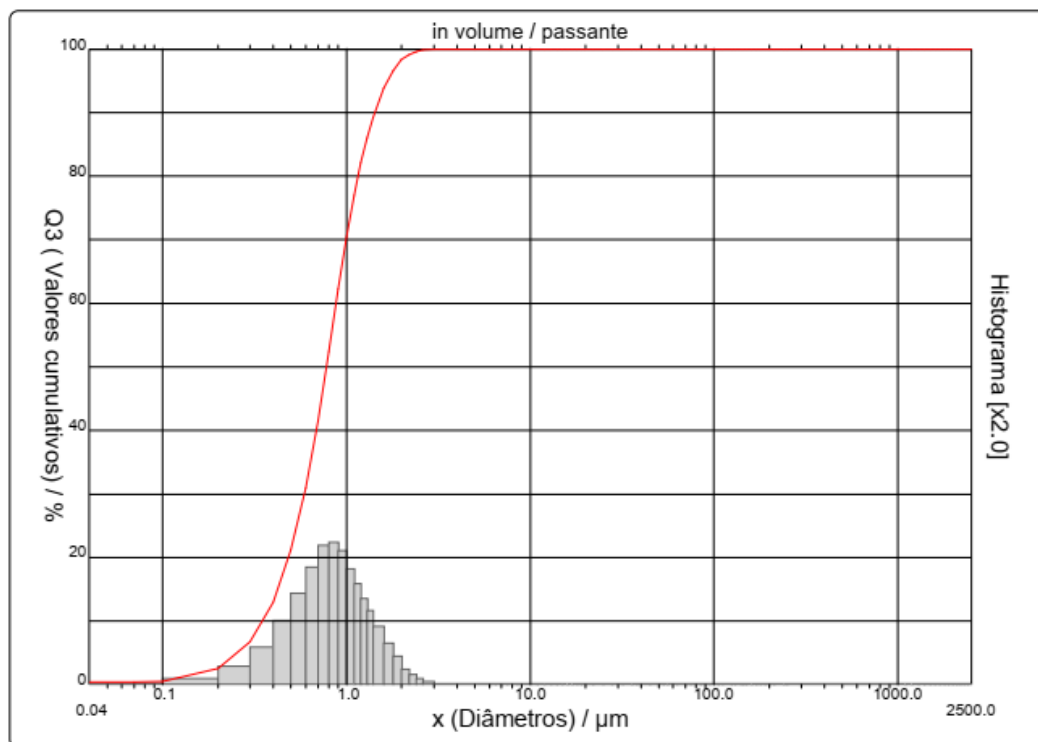
Figura 33: Imagens MEV-SE dos pós de Fe_2O_3 utilizados, mostrando a morfologia esferoidizada das partículas e tamanho de partículas inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$.



Fonte: elaborado pelo autor

A análise de tamanho das partículas realizada por difração de laser, com o equipamento CILAS 1190 (CILAS) apresenta $D_{90} < 2,0 \mu\text{m}$ (Figura 34).

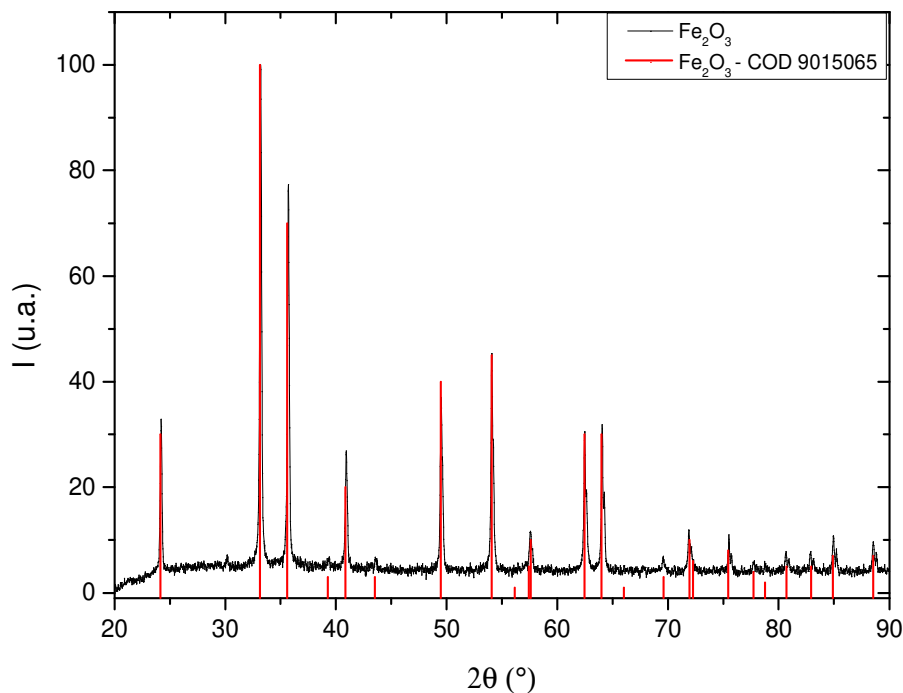
Figura 34: Curva de distribuição de tamanho de partículas dos pós de Fe_2O_3 .



Fonte: elaborado pelo autor

Análise de difratometria de raios-X (DRX) realizada com o pó de óxido de ferro é apresentada na Figura 35, onde somente picos correspondentes a fase hematita (COD 9015065), com sistema cristalino romboédrico, apresentando as principais reflexões com picos em 2θ : $[24,13^\circ; 33,15^\circ; 35,61^\circ; 40,85^\circ; 49,48^\circ; 54,09^\circ; 62,45^\circ; 63,99^\circ]$ podem ser identificadas.

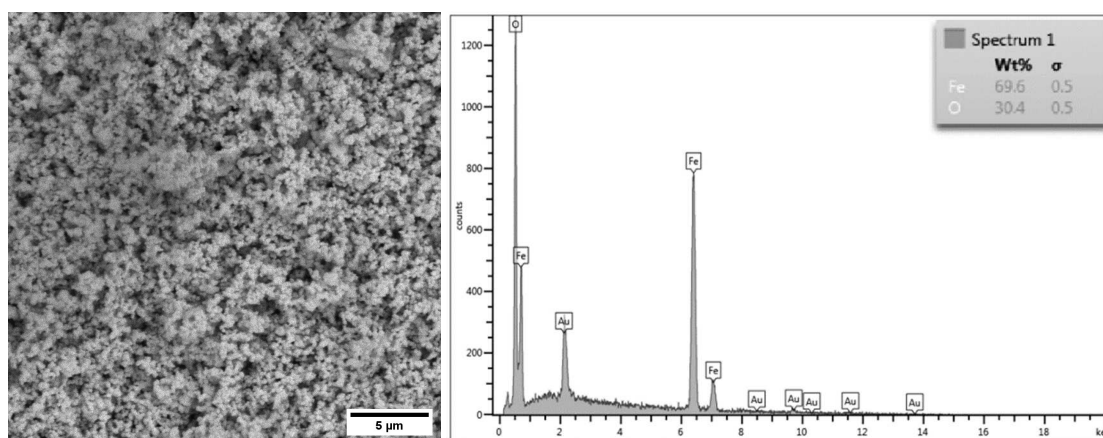
Figura 35: Difratoograma de Raios-X (DRX) dos pós de Fe_2O_3 , apresentando somente picos correspondentes a fase hematita (Fe_2O_3) da COD 9015065.



Fonte: elaborado pelo autor

A hematita apresenta dois íons Fe^{3+} , aos quais estão ligados três íons O^{2-} , resultando em 30,06 % em massa teórica de oxigênio em sua composição, dados validados por análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), como mostra a Figura 36.

Figura 36: Análise de composição química por EDS realizada com os pós de óxidos de ferro, apresentando massas de Fe e O dentro do esperado para a fase hematita (Fe_2O_3).



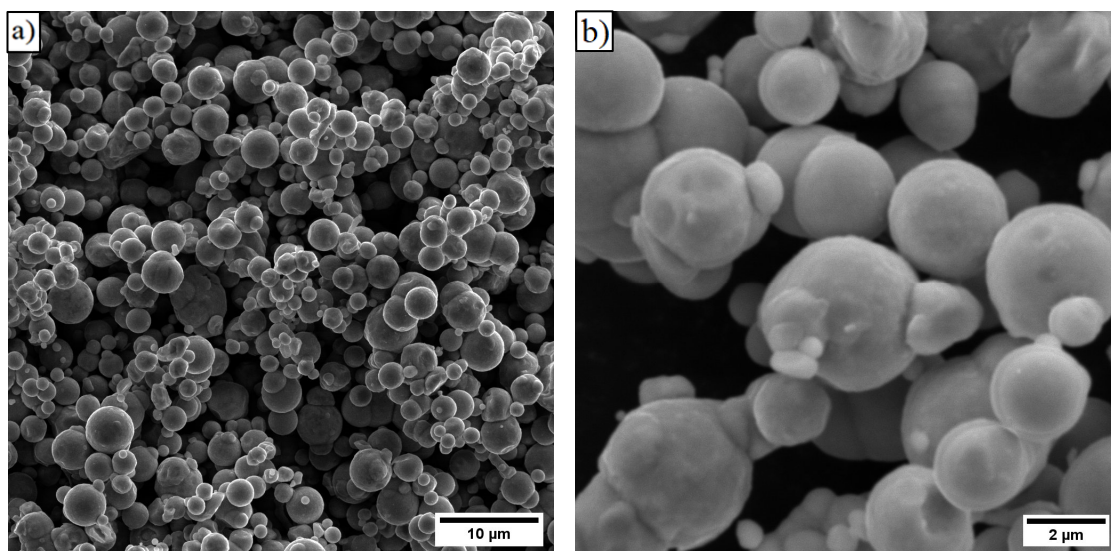
Fonte: elaborado pelo autor

Ferro Carbonila (Sintez)

Como material de referência comparativo ao sinterizado desenvolvido pela técnica de redução + conformação-sinterização, foram utilizados pós de ferro finos de alta pureza (Carbonila), com D_{90} de 6 μm . Esses pós foram escolhidos, por serem uma matéria-prima utilizada comercialmente na produção de componentes por moldagem de pós por injeção (MIM), e assim, poderem permitir uma comparativo das propriedades do sinterizado obtível com pós comerciais finos com as propriedades do sinterizado a ser desenvolvido na etapa de redução + conformação/sinterização.

Conforme apresentado na imagem da Figura 37-**a**, os pós de ferro carbonila apresentam morfologia majoritariamente esférica, oriunda do processo de produção desses pós, o qual ocorre a partir da condensação da fase vapor de ferro carbonila ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), que é decomposta em Fe e CO em temperaturas superiores a 250 °C, formando assim as partículas esféricas de ferro (BLOEMACHER, 1990). Pôr a formação se dar a partir da condensação do Fe, relativa larga distribuição de tamanhos é obtida, como pode ser visto na imagem **b**, na qual maiores detalhes das partículas podem ser identificados.

Figura 37: **a)** Imagem MEV-SE da morfologia do pó de ferro carbonila, ilustrando o formato esférico das partículas. **b)** Detalhe da superfície do pó, ilustrando a distribuição ampla de tamanho das partículas e a adesão de partículas menores oriundas da condensação da fase vapor.



Fonte: elaborado pelo autor

Apesar de os pós de ferro carbonila apresentarem uma característica esférica, a qual em um primeiro momento favorece a escoabilidade do pó, devido ao seu menor

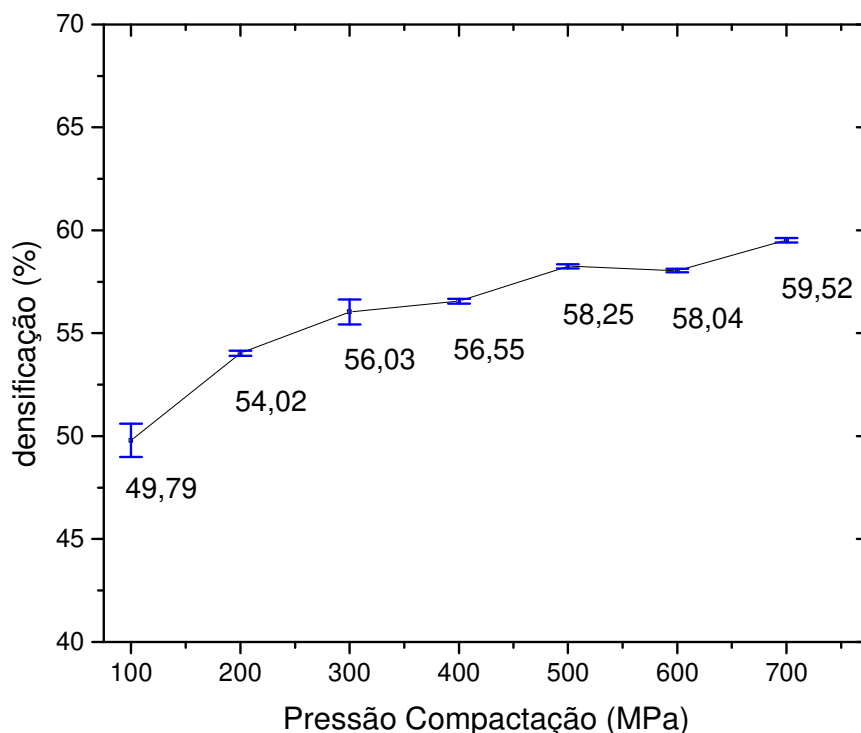
tamanho de partículas em comparação aos outros pós de ferro produzidos por atomização, o pó de ferro carbonila acaba apresentando uma piora na escoabilidade, causada pela elevada interação entre as partículas finas, seja pelas forças de atração entre partículas (gerando aglomeração), seja pelo atrito entre partículas.

2.3.3.2. Prensagem do pó de Fe_2O_3

Para avaliar a condição ideal de compactação para os pós de Fe_2O_3 , a qual permita obter um componente com elevada porosidade aberta e ao mesmo tempo apresentar resistência mecânica suficiente para manipulação, foi realizada uma curva de compactação dos pós granulados, como apresentado na Figura 38.

Após compactação dos pós de Fe_2O_3 na pressão de 50 MPa, têm-se como resultado componentes que fraturam com relativa facilidade. Aplicando 100 MPa de pressão de compactação, temos componentes com resistência mecânica suficiente para permitir a manipulação e que apresentam porosidade aberta de aproximadamente 50% em volume, tomando como referência a densidade do Fe_2O_3 , a qual é 5,25 g/cm³. (ver Figura 38). Não há mudança significativa de densificação com o aumento de pressão de compactação. Além disso, as amostras compactadas em 100 MPa apresentam resistência mecânica suficiente para a manipulação, aliada com uma porosidade aberta próxima à 50 %. Dessa forma, foi escolhida essa pressão de compactação para a produção dos corpos de prova, procurando evitar desgaste desnecessário de ferramental, além de ser necessária menor energia para a compactação.

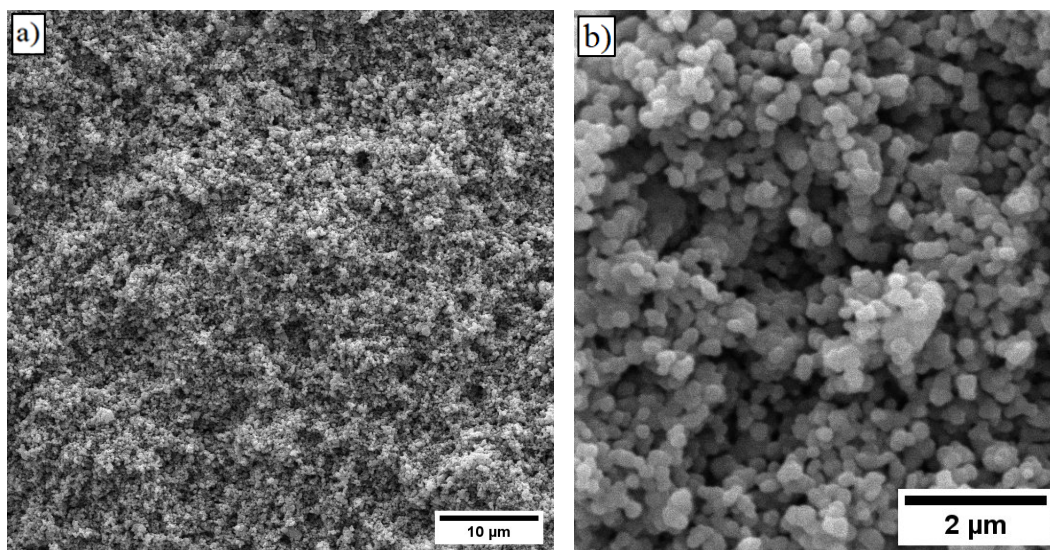
Figura 38: Curva de compactação dos pós de Fe_2O_3 . Densificação fica entre 50 e 60 % na faixa de pressões avaliadas.



Fonte: elaborado pelo autor

Para o processo de redução do compactado de óxido, a presença de porosidade aberta é importante, pois permite acesso do gás redutor ao interior do compactado, além de permitir a remoção da água gerada. Dessa forma, para avaliar a evolução da sinterização dos óxidos e confirmar a manutenção de uma rede de porosidade aberta, foi realizado um tratamento térmico sob atmosfera oxidante (ar sintético). Após pré-sinterização em 800 °C por 30 minutos, podemos identificar que já temos formação de contatos de sinterização entre as partículas, porém ainda sem apresentar densificação do compactado de pós óxidos. Além disso, ainda não foi observado crescimento das partículas de Fe_2O_3 após o tratamento térmico (Figura 39).

Figura 39: Imagens MEV-SE do compactado de Fe_2O_3 , após tratamento térmico em atmosfera oxidante (ar sintético), na temperatura de 800 °C/30 minutos.



Fonte: elaborado pelo autor

Adicionalmente, com o tratamento térmico em atmosfera oxidante (ar sintético) foi possível avaliar a “perda ao fogo”, correspondente à remoção de umidade e parte orgânica (polímero de granulação). A perda de massa de 3,5 % identificada pode ser relacionada à massa de polímero utilizado para a granulação (2,0 % em massa) e à umidade que está adsorvida no corpo compactado (1,5 % em massa).

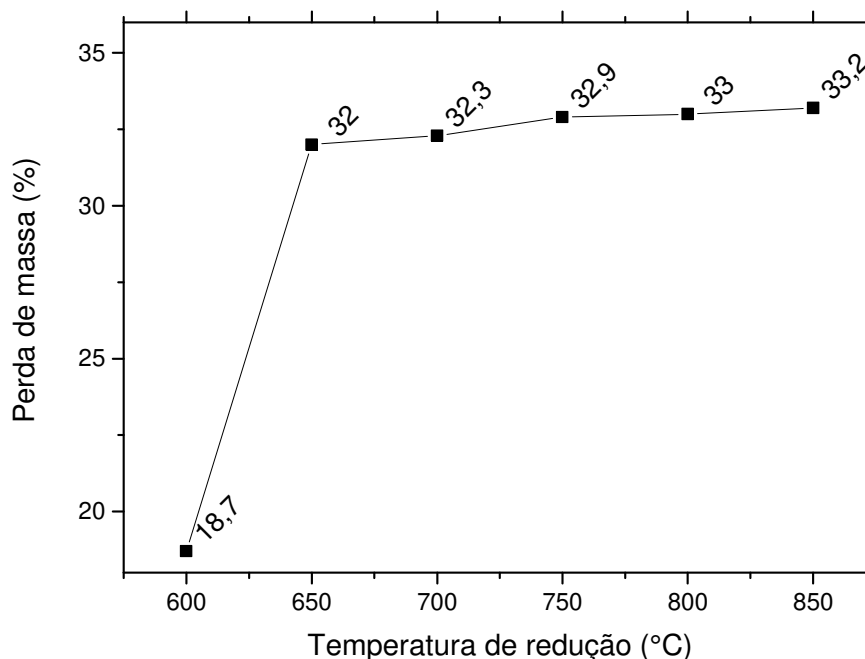
2.3.3.3. Experimentos de redução Fe_2O_3

Para avaliar a redução dos corpos de prova compactados utilizando pós de Fe_2O_3 , foram realizados experimentos de redução com hidrogênio em forno tubular, em temperaturas entre 600 e 850 °C, com tempos de patamar variando entre 15 e 60 minutos. Os experimentos foram inicialmente realizados avaliando a temperatura de redução da maior para a menor (850 → 600 °C). Da mesma forma, o tempo mantido na temperatura de redução também foi estudado do maior para o menor (60 → 15 min).

Para controle do processo de redução, foi avaliada a perda de massa do compactado de óxidos após o tratamento de redução com H_2 . Considerando que a remoção completa de oxigênio da hematita corresponde a 30,06 % em massa, e que a perda de massa devido a umidade e ao polímero de granulação representa 3,5 %, para que o experimento de redução possa ser considerado completo, é necessário obter 32,5 % de perda de massa. Considerar que para 100 g de Fe_2O_3 , temos mais 2,0 g de polímero e 1,5 g de umidade, resultando em uma massa total de 103,5 g. Assim, para uma redução

completa são necessários remover 33,5 g, referentes a massa de oxigênio do óxido, a massa do polímero de granulação e a massa referente a umidade presente no compactado, o que resulta em 32,42% de perda de massa para redução completa.

Figura 40: Perda de massa mensurada após os experimentos de redução nas diferentes temperaturas avaliadas; com tempo de patamar de 60 minutos.



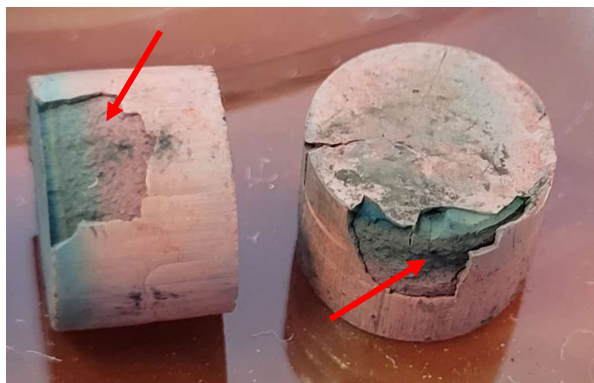
Fonte: elaborado pelo autor

Assim, a partir dos dados de perda de massa após redução, apresentados na Figura 40, obtidos a partir dos experimentos de redução com hidrogênio de corpos compactados de Fe_2O_3 , variando temperatura de redução e mantendo o tempo de redução fixo em 60 minutos, foi encontrado que o processo de redução de Fe_2O_3 para Fe está praticamente completo já em temperaturas superiores a 650 °C.

Quando da temperatura de 600 °C, não foi possível determinar se a redução do compactado ocorreu completamente, pois, ao retirar as amostras do forno, elas passam por um processo de oxidação autocatalisado. Apesar de estarem em temperatura ambiente por mais de 16 h e apresentarem coloração prateada ao retirá-las do forno (sugerindo que a redução tenha ocorrido normalmente), após poucos segundos expostas a atmosfera oxidante (ar ambiente), ocorre aquecimento acelerado das amostras fazendo com que elas se tornem rubras imediatamente. Após novamente resfriadas, apresentam coloração avermelhada na superfície (característica da hematita) e coloração preta no interior

(característica do Fe_3O_4), além de trincas e deslocamento da camada de Fe_2O_3 da camada de Fe_3O_4 , como ilustra a Figura 41.

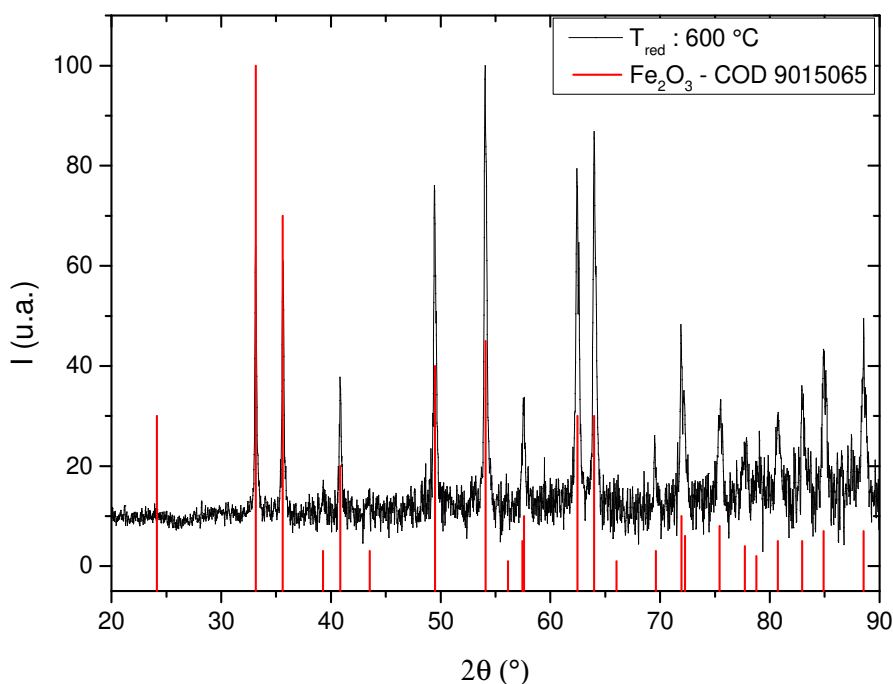
Figura 41: Imagem ilustrando o deslocamento da camada de hematita formada na superfície, após a reoxidação sofrida pela amostra reduzida em $600\text{ }^\circ\text{C}$, após a abertura do forno.



Fonte: elaborado pelo autor

Análise de DRX realizada com esse grupo de amostras confirma a reoxidação das mesmas, com a formação de hematita na camada mais externa, conforme mostra o difratograma de raios-x apresentado na Figura 42.

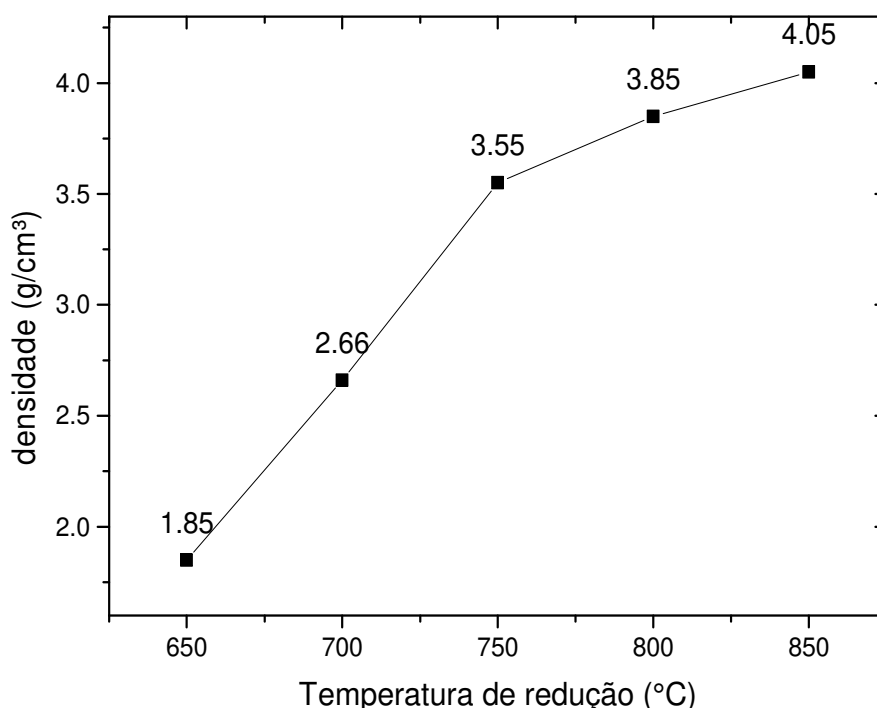
Figura 42: Curva de difração de raios-x para a amostra reduzida em $600\text{ }^\circ\text{C}$, a qual reoxidou após abertura do forno. Hematita foi a única fase cristalina identificada (COD 9015065);



Fonte: elaborado pelo autor

Na temperatura de redução de 650 °C, a perda de massa observada é equivalente a redução completa do óxido. Entretanto, devido a sua baixa densidade após a redução (1,85 g/cm³), como mostra a Figura 43, a amostra se apresenta muito frágil, fraturando durante a manipulação (para a retirada do forno e tomada das medidas de massa e geometria), o que indica que há necessidade de tempo maior de pré-sinterização para permitir maior resistência mecânica e possibilitar a manipulação. Adicionalmente, estando exposta ao ambiente oxidante (ar ambiente), as amostras apresentam ganho de massa com o passar do tempo, o que indica que ocorre oxidação do corpo poroso, mesmo que moderada, possivelmente devido à elevada superfície livre ainda disponível.

Figura 43: Evolução da densidade com a temperatura após 60 minutos de redução.



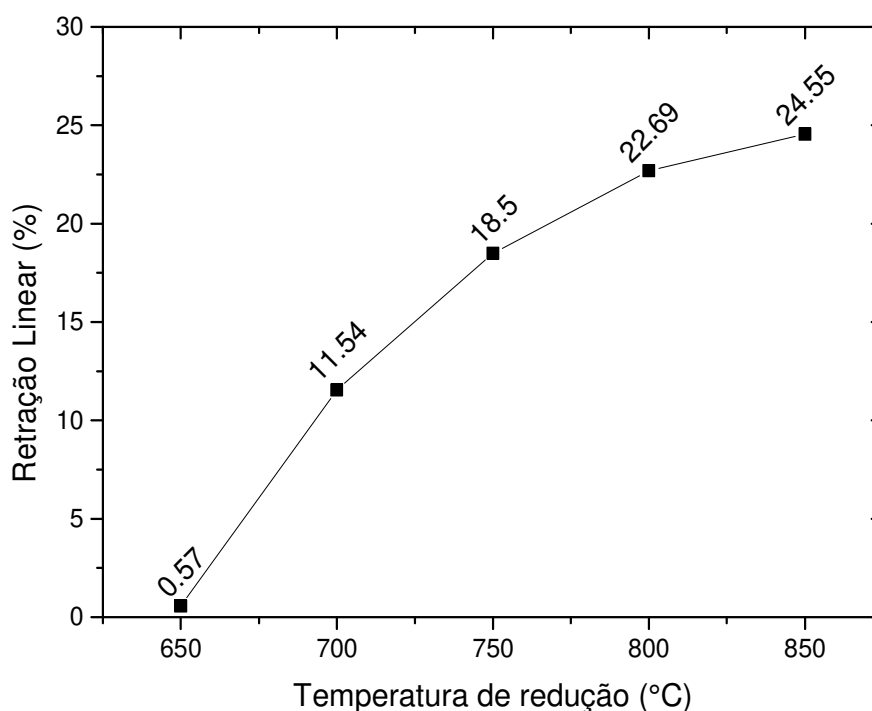
Fonte: elaborado pelo autor

No caso da redução em temperatura de 700 °C, com patamar de 60 minutos, a perda de massa observada é de 32,3% (Figura 40). Essa perda de massa corresponde a redução completa da hematita ao utilizar um patamar de 60 minutos de redução em 700 °C, tempo este consideravelmente inferior aos mais de 100 minutos encontrados na literatura para a redução completa de pellets de hematita, na mesma temperatura e mesmo fluxo de 0,5 l/min de gás H₂ (KIM et al. 2021), (MA et al. 2022).

A retração volumétrica apresentada pelas amostras ficou em aproximadamente 12% (Figura 44), com densidade da amostra após redução em 2,66 g/cm³, valor próximo

ao da amostra de óxidos utilizada para a redução ($2,70 \text{ g/cm}^3$). Entretanto, considerando a maior densidade do ferro ($7,87 \text{ g/cm}^3$) em relação a hematita ($5,25 \text{ g/cm}^3$), temos um aumento da porosidade na amostra após a etapa de redução, quando comparada ao compactado de óxidos. Isso pode ser demonstrado a partir de análises de imagens MEV da região de fratura de um corpo poroso obtido por redução de Fe_2O_3 por H_2 em temperatura de 700°C por 60 minutos, como ilustra a Figura 45.

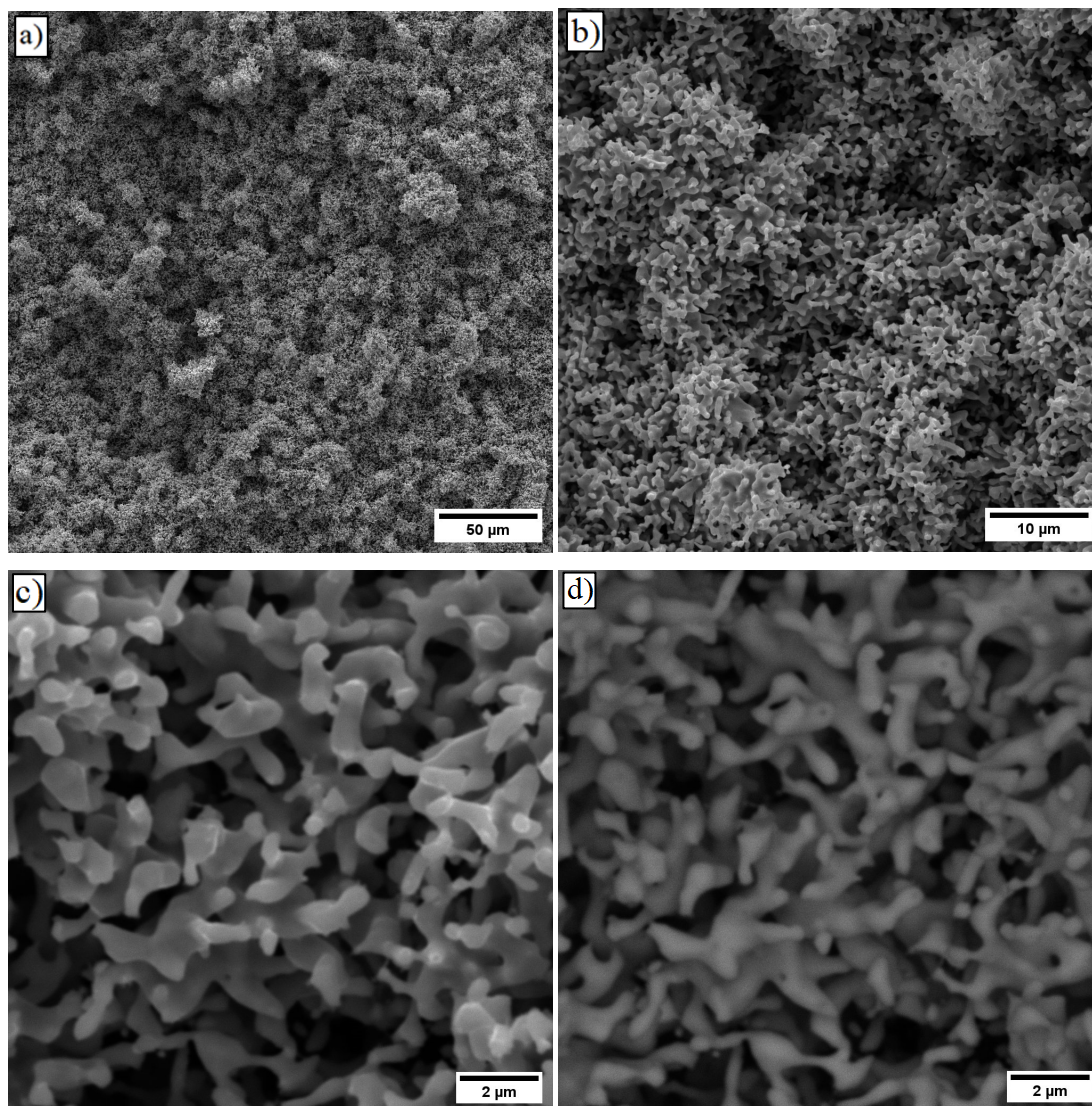
Figura 44: Retração linear apresentada no diâmetro das amostras, após a redução em H_2 , nas diferentes temperaturas avaliadas, após 60 minutos em patamar.



Fonte: elaborado pelo autor

Nessas imagens (Figura 45 - **a** e **b**) podemos identificar que os corpos reduzidos apresentam uma estrutura metálica relativamente contínua, a qual é gerada a partir da sinterização das partículas de ferro obtidas durante a redução da hematita para ferro, estruturas essas que apresentam espessura submicrométrica. Adicionalmente, os corpos porosos não apresentam grandes defeitos (como, trincas e vazios oriundos do preenchimento da matriz de compactação), porém possuem vazios entre as estruturas de ferro, os quais podem ser estimados em aproximadamente $2 \mu\text{m}$ (Figura 45 - **c** e **d**), levando assim a uma estrutura metálica com elevada porosidade aberta.

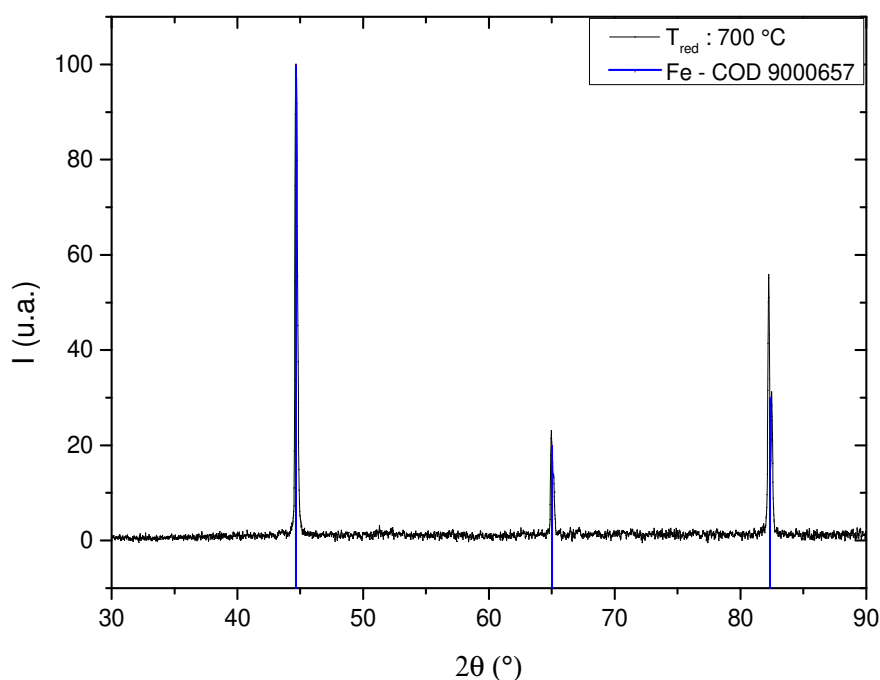
Figura 45: Imagens MEV da região de fratura da amostra reduzida em 700 °C / 60 min. Região de análise corresponde ao núcleo da amostra, em ampliações de 1000 e 5000x (imagens SE **a** e **b**) na linha superior, e ampliações em 20000x na linha inferior, com imagem SE (**c**) e BSE (**d**). Porosidade entre partículas no corpo reduzido fica na faixa de 2 μm .



Fonte: elaborado pelo autor

Análises de difração de raios-X (Figura 46) realizadas com os corpos obtidos após redução em 700 °C por 60 minutos, permitem identificar somente picos correspondentes a fase CCC do ferro (COD 9000657) em 2θ em 44,674°; 65,023° e 82,335°, corroborando com a redução completa nessa temperatura.

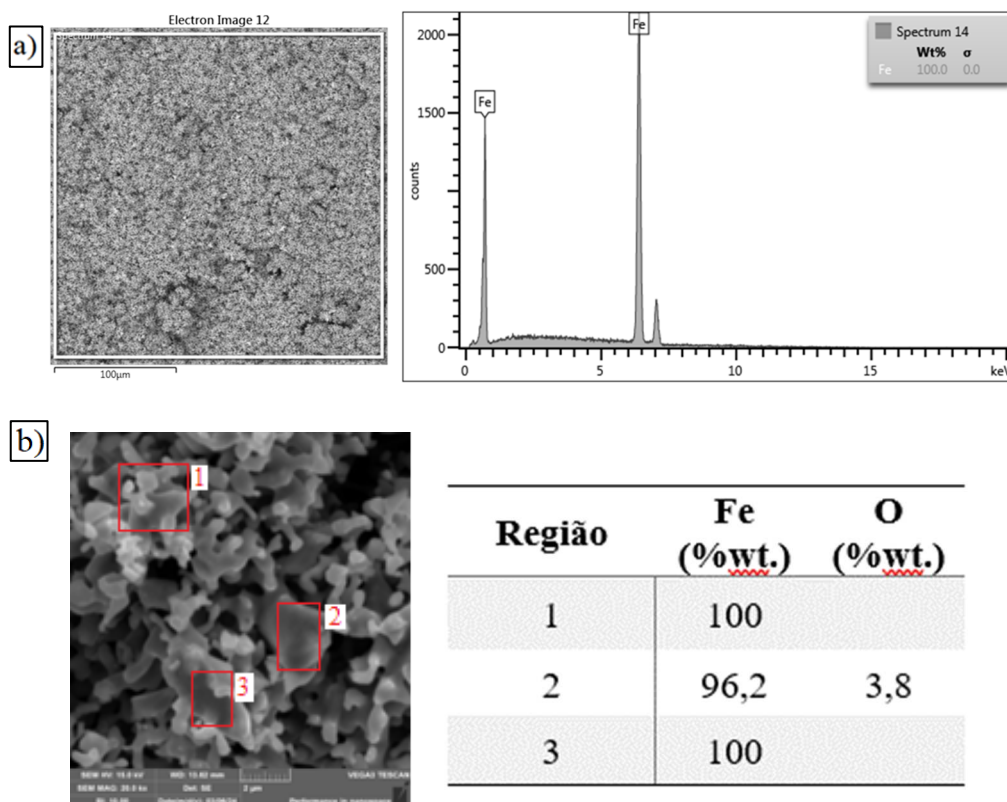
Figura 46: Difratoograma de raios-x para a amostra reduzida em 700 °C durante 60 minutos, ilustrando somente a presença de picos de difração correspondentes aos Fe CCC (COD 9000657).



Fonte: elaborado pelo autor

Já as análises de composição química realizadas por EDS (Figura 47), permitem identificar que o processo de redução pode ser considerado praticamente concluído após redução em 700 °C, durante 60 minutos. Apesar das limitações da técnica de EDS para a análise de composição química (como é uma técnica qualitativa e semiquantitativa, a qual apresenta pouca exatidão para elementos leves ($Z < 11$), como é o caso do O), os resultados obtidos corroboram com os resultados de perda de massa e análise de DRX. Algumas regiões pontuais ainda apresentam pequenos valores de O presente, o que pode ser relacionado a uma possível redução incompleta localizada, o que vai ao encontro dos valores de perda de massa ainda inferiores a 32,5 %.

Figura 47: Análise de EDS para avaliar a composição química do corpo reduzido em 700 °C/ 60 min.



Fonte: elaborado pelo autor

Tendo observado que em 650 °C a redução ocorre, mas o corpo de prova não possui resistência mecânica para manipulação, e que após redução em 700 °C (por 60 minutos) a amostra possui boa resistência mecânica, procurou-se agora reduzir o tempo de patamar de redução. Em um primeiro momento, foi avaliado o tempo de patamar em 30 minutos. Após patamar de redução de 30 minutos em 700 °C, utilizando pequena quantidade de amostras (aproximadamente 6 gramas de óxido de ferro no forno), foi obtida perda de massa compatível com redução completa (32,5 %). Entretanto, com um volume maior de amostras no forno (aproximadamente 30 gramas de óxido), esse tempo de redução não foi suficiente, o que deve demandar mudanças adicionais no processo, como aumento no fluxo de gás, o que não estava no escopo do presente estudo.

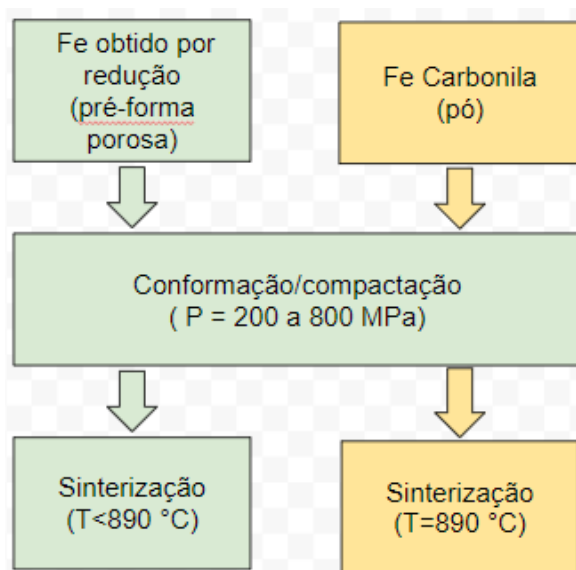
Amostras reduzidas nas temperaturas de **750, 800 e 850 °C**, mantendo patamar de redução em 60 minutos apresentaram perda de massa correspondente a redução completa. Contudo, como na temperatura de 700 °C a redução já pode ser considerada completa, os resultados da mesma não serão discutidos em profundidade. Na temperatura de 850 °C, foi avaliada a diminuição de tempo de redução, onde mantendo patamar de 15

e 30 minutos, a perda de massa encontrada foi considerada como equivalente a redução completa, sendo um resultado condizente com os resultados encontrados por Bonalde, Henriquez e Manrique (2005) para um tempo de redução de 15 minutos, mesmo utilizando um fluxo de gás hidrogênio (0,5 l/min) menor do que o utilizado naquele estudo (2,0 l/min de H₂).

2.3.3.4. Conformação das pré-formas de Fe e Sinterização

Após a redução dos compactados de Fe₂O₃, foi avaliada a conformação mecânica a frio dessas pré-formas reduzidas (ferro metálico), para aumentar a densificação e permitir obter um componente denso após sinterização. Dessa forma, foi avaliada a pressão de conformação e as temperaturas de sinterização apropriadas para obter um componente com elevada densificação (>90%). Para fins comparativos, também foi estudada a compactação e sinterização de pós comerciais de Fe carbonila. As etapas realizadas nessa seção são apresentadas na Figura 48.

Figura 48: Diagrama esquemático ilustrando as etapas estudadas nessa seção. As Pré-formas de ferro obtidas na etapa de redução são conformadas

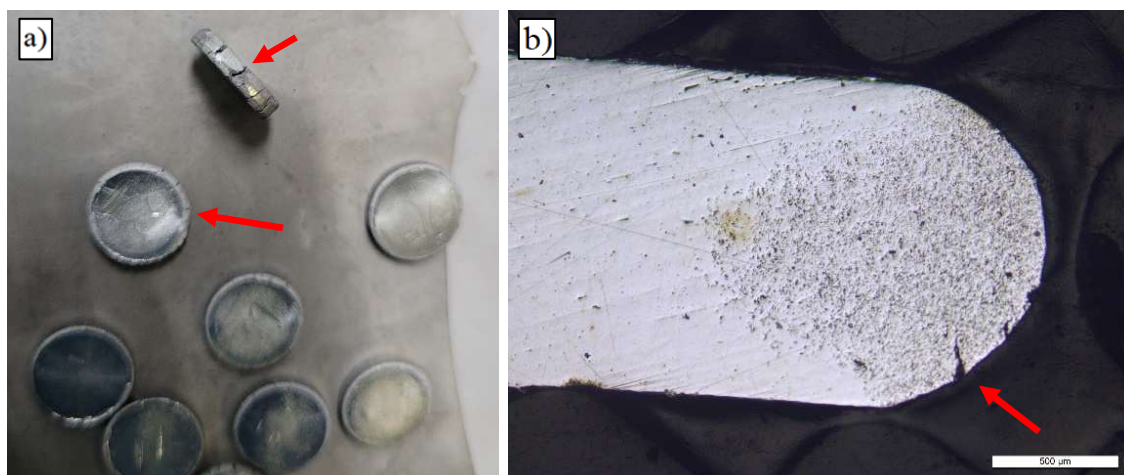


Fonte: elaborado pelo autor

Em um primeiro momento, foram selecionadas as pré-formas de Fe reduzidas em 850 °C/60 minutos, as quais apresentam maior grau de pré-sinterização, apresentando densidade de 4,05 g/cm³ (~50% de densificação). Utilizando a mesma matriz de conformação utilizada para a compactação dos corpos de óxidos, mesmo com aplicação de pressões de 800 MPa, as amostras desse grupo não apresentam deformação plástica

suficiente para preencher completamente a matriz, resultando em componentes com defeitos de conformação, na forma de trincas radiais a partir da superfície externa do cilindro, como ilustra a Figura 49-a, e elevada porosidade em profundidades de até ~1 mm a partir da superfície (Figura 49-b). Esses defeitos ocorrem devido à grande deformação plástica necessária para preencher a matriz de conformação utilizada, visto que após a etapa de redução em 850 °C/60 minutos, os corpos obtidos apresentam 25% de retração linear no diâmetro, como apresentado na Figura 44.

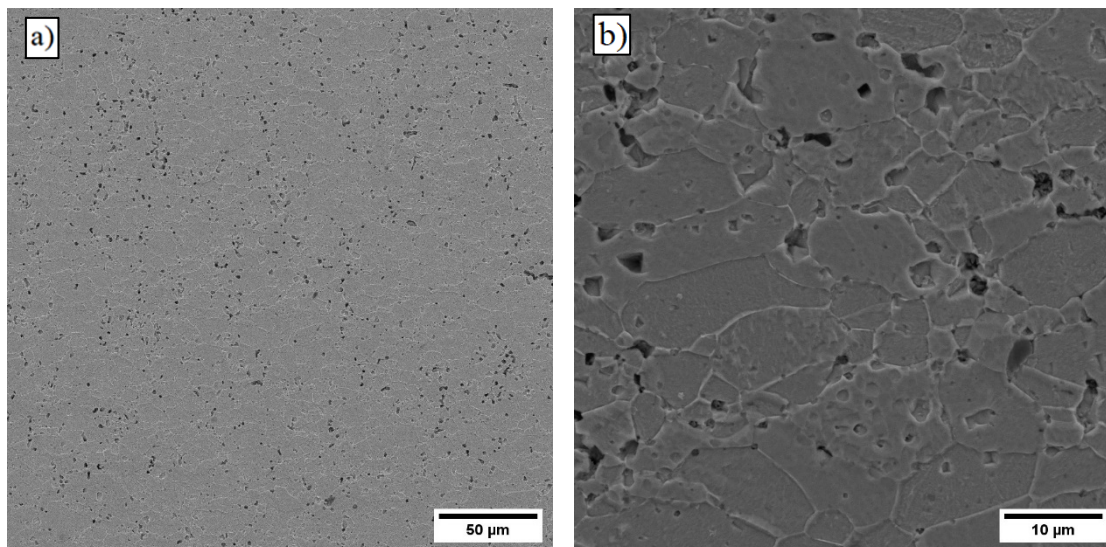
Figura 49: Ilustração da região onde, durante a recompactação do corpo poroso obtido por redução em 850 °C/60 minutos, não houve preenchimento adequado da matriz, gerando defeitos, como porosidade elevada e trincas, durante a recompactação. Já na região central, poucos defeitos podem ser observados.



Fonte: elaborado pelo autor

Apesar disso, como pode ser visto na Figura 50, é possível identificar que a região central da amostra cilíndrica apresenta elevada densificação, com somente pequena quantidade de poros, majoritariamente isolados no interior da matriz metálica, indicando que o uso de uma matriz de conformação com projeto específico para a geometria do corpo pré-sinterizado pode permitir a obtenção de componentes com elevada densificação (próxima da densidade total).

Figura 50: Imagens MEV-SE da região central da amostra, ilustrando elevada densificação do sinterizado, com presença de poros pequenos (na faixa de 1 μm), majoritariamente isolados na matriz metálica **(a)**. Detalhes da microestrutura obtidos após polimento e ataque químico com reagente Nital 2 % **(b)**.



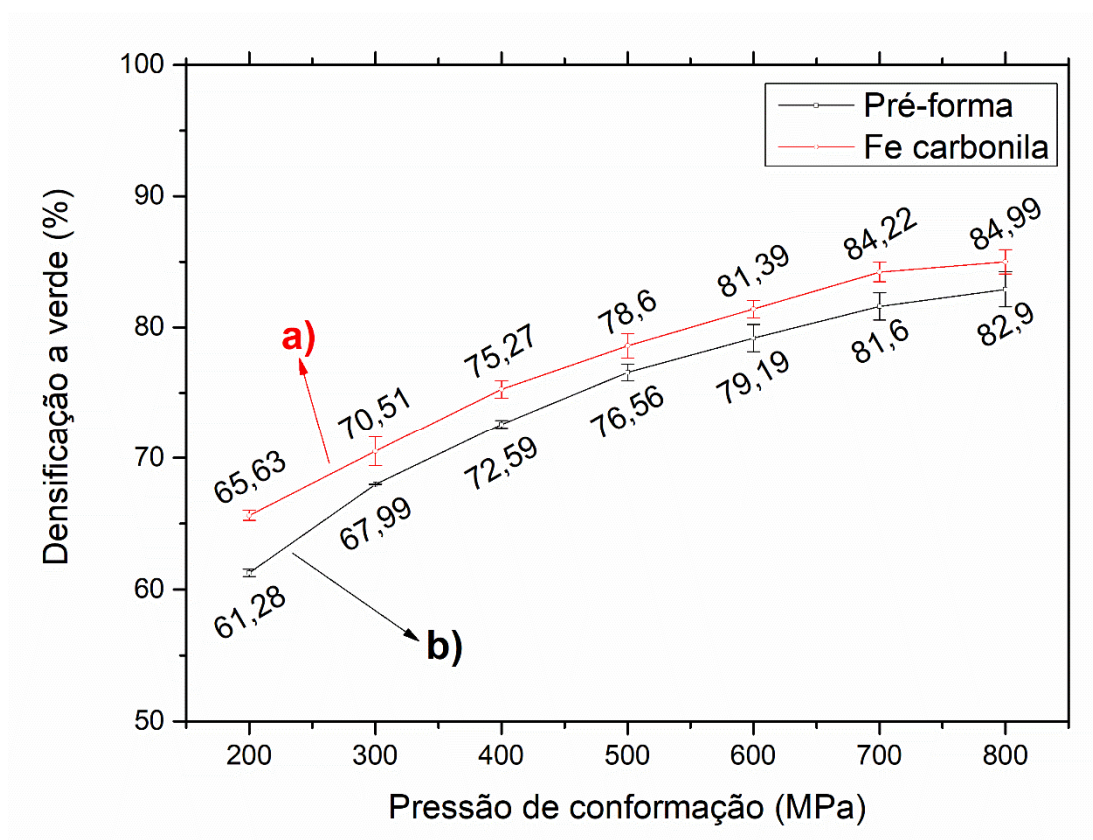
Fonte: elaborado pelo autor

Como não foi possível obter amostras íntegras a partir das amostras reduzidas em 850 °C/60 minutos, foram utilizadas pré-formas reduzidas em temperatura menor (700 °C/60 minutos) as quais apresentam somente 11% de retração linear no diâmetro (ver Figura 44), permitindo assim utilizar a mesma matriz utilizada para a conformação dos pós de óxidos.

Estudos de sinterização de aglomerados de nanopós (LEE; CHA; KANG, 2005) mostram que para atingir densidade total do sinterizado, faz-se necessário atingir ao menos 70 % da densidade teórica (TD) para o corpo a verde. Considerando que no presente estudo não estamos trabalhando com pós nanométricos, mas sim com corpos porosos (pré-formas com partículas na escala submicrométrica), procurou-se encontrar a pressão de conformação que mais se aproxima dessa condição (70 % TD). Dessa forma, para avaliar a resposta das pré-formas reduzidas (cujo processo de obtenção foi apresentado na seção anterior), quando recompactadas (conformadas) a frio e assim identificar a melhor pressão de conformação, foi realizado um estudo de compressibilidade das pré-formas reduzidas. Para fins comparativos, foi realizado estudo de compressibilidade utilizando pós-finos de Fe carbonila. Tanto as pré-formas de ferro (obtidas por redução) quanto o ferro carbonila foram compactados entre 200 e 800 MPa, com suas curvas de compressibilidade sendo apresentadas na Figura 51.

A partir da Figura 51, é possível identificar diferenças sutis na compressibilidade dos dois materiais estudados, onde os pós-finos de Fe carbonila apresentam valor levemente superior de densidade a verde em relação aos obtidos na conformação das pré-formas porosas de ferro reduzido. Densificação a verde superior a 70 % da TD já pode ser obtida após aplicar 400 MPa de pressão de conformação, de modo que elevada densificação pode ser esperada ao sinterizar componentes produzidos a partir dessa condição de conformação.

Figura 51: Curva de compressibilidade obtida para. **a)** pós de ferro carbonila, e **b)** pré-formas reduzidas em 700 °C/60 minutos, apresentando a densificação (em relação a densidade teórica do ferro puro) em função da pressão de compactação.

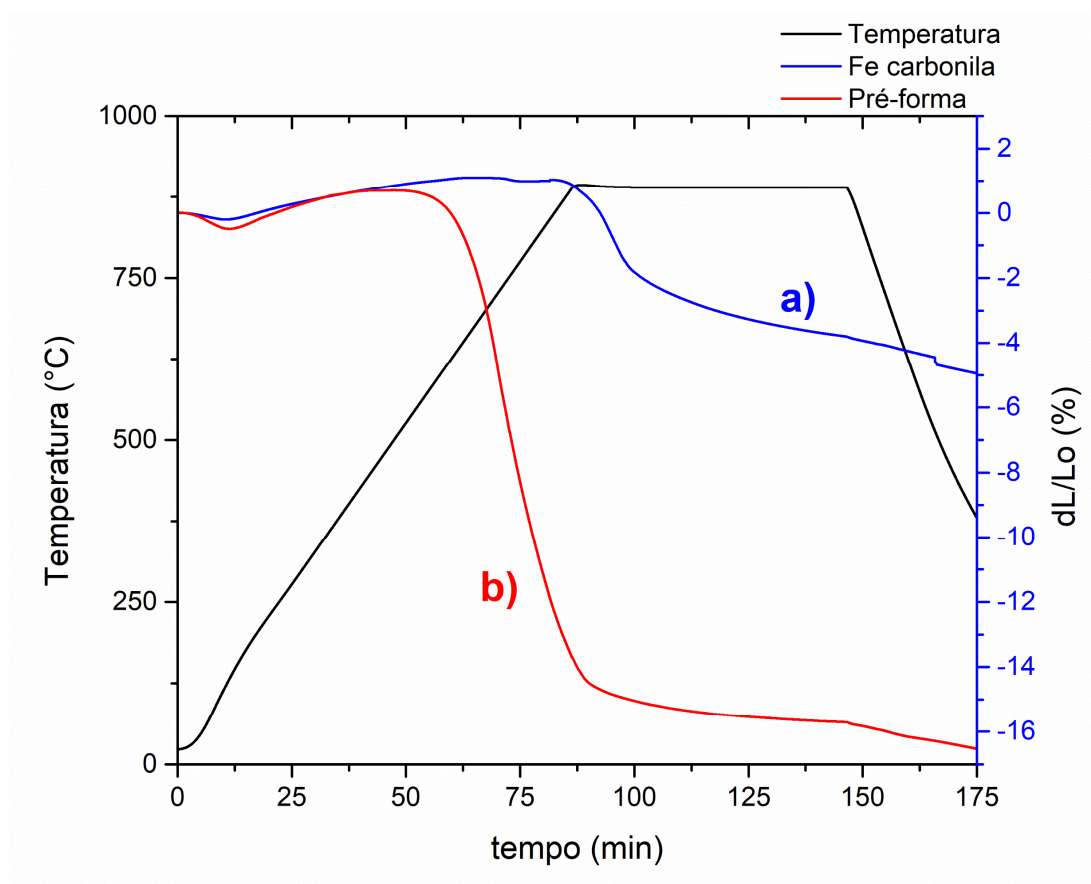


Fonte: elaborado pelo autor

Para avaliar a sinterização ainda na fase alfa do ferro, onde o coeficiente de autodifusão dos átomos de ferro é duas ordens de grandeza superior que em uma temperatura levemente superior à da transição alfa-gama (BRANDES, BROOK, 1992), componentes produzidos em pressão de conformação de 600 MPa foram sinterizados em dilatômetro até a temperatura de 890 °C, mantendo 60 minutos de patamar. Ao analisar as curvas de sinterização (Figura 52), podemos identificar que as pré-formas iniciam o processo de densificação em temperaturas de aproximadamente 600 °C. Adicionalmente,

podemos identificar que não há densificação significativa após atingir a temperatura de patamar de sinterização (890 °C), onde a retração de 16% identificada ocorre durante a etapa de aquecimento. Isso demonstra que o tempo de patamar mantido (60 minutos) leva majoritariamente ao crescimento dos grãos nos sinterizados nessa condição. Já o compactado de ferro carbonila somente apresenta densificação significativa após atingir a temperatura de patamar de sinterização, resultando em aproximadamente 4% de retração linear após os 60 minutos de patamar.

Figura 52: Curvas de sinterização em dilatômetro de amostras compactadas/conformadas em 600 MPa e sinterizadas em temperatura de 890 °C, com patamar de 60 minutos para: **a)** compactado de ferro carbonila; e **b)** pré-forma de ferro (obtida pela redução de Fe_2O_3 com H_2 em 700 °C).



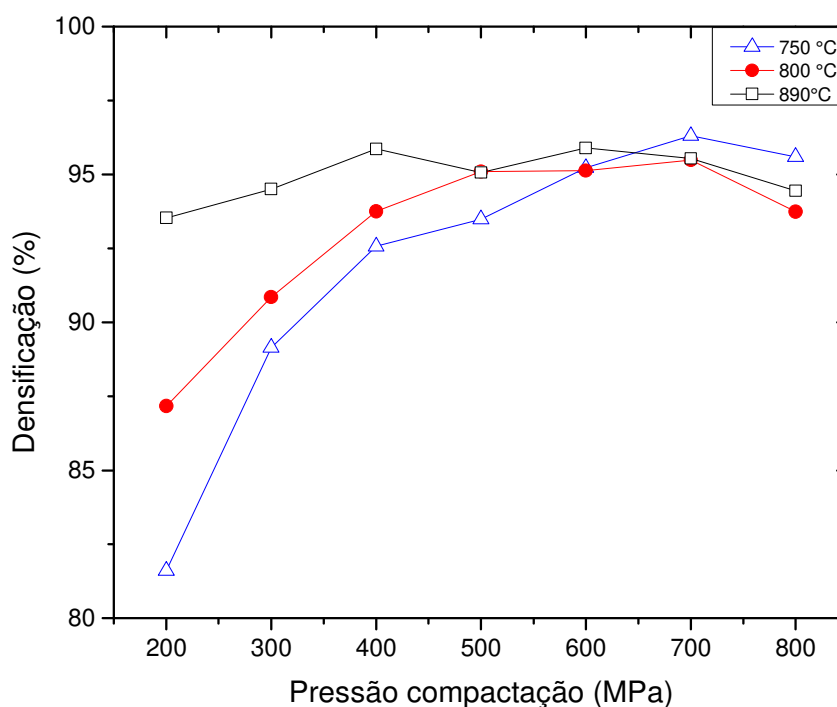
Fonte: elaborado pelo autor

Dessa forma, as amostras preparadas nas diferentes pressões de conformação/compactação foram submetidas a um tratamento térmico de sinterização na temperatura de 890 °C (logo abaixo da transição alfa-gama) para avaliar a sinterização ainda na fase alfa. Já as pré-formas conformadas, por já apresentarem densificação em temperaturas menores também foram sinterizadas nas temperaturas de 800 °C e 750 °C,

procurando avaliar o efeito de temperaturas menores na densificação dos sinterizados. Para fins comparativos, o tempo de patamar na temperatura final foi mantido fixo em 60 minutos.

A partir das imagens da Figura 53, identifica-se que mesmo quando da sinterização por 60 minutos em temperatura de 750 °C, já é possível obter densificação superior a 90 % (a partir das medidas de geometria), para corpos conformados com mais de 70 % da TD. Já quando da sinterização em 890 °C, isso já é obtido mesmo em amostras que apresentam somente 60 % de densificação antes do tratamento térmico.

Figura 53: Densificação em função do aumento da pressão de conformação para as amostras após sinterização em temperaturas de 750 °C, 800 °C e 890 °C, mantendo tempo de patamar em temperatura final fixo em 60 minutos.



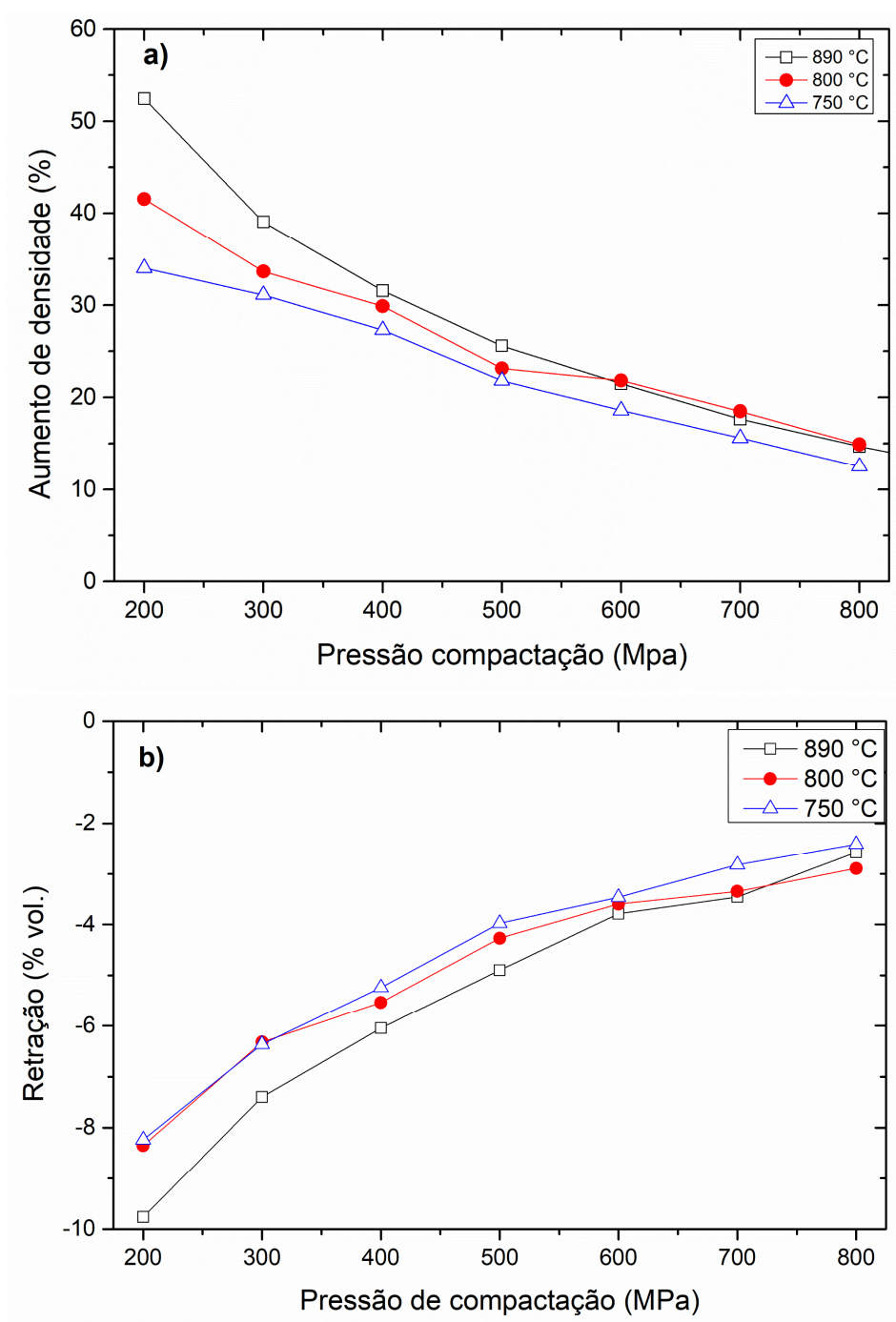
Fonte: elaborado pelo autor

Entretanto, na etapa de sinterização, nos compactados de referência não é obtida densificação superior a 90 % quando da sinterização em 890 °C, durante 60 minutos, diferente do encontrado para as amostras obtidas a partir conformação das pré-formas porosas de ferro e sinterizadas nas mesmas condições, onde mesmo iniciando de uma densificação a verde na faixa de 60% (obtida ao aplicar pressão de conformação de 200 MPa), densificação superior a 90 % é obtida ao sinterizar em 890 °C. . Essa diferença na densificação do pó de referência pode ser relacionada a menor força motriz dos pós de

ferro carbonila em relação ao óxido de ferro reduzido. Isso se deve a diferença no tamanho das partículas do pó de ferro carbonila, que apresenta tamanho médio de $6\mu\text{m}$, enquanto nas pré-formas porosas de ferro obtido a partir da redução, as partículas (nesse caso, a estrutura sólida que forma a pré-forma porosa) ainda apresentam dimensões menores de $1\mu\text{m}$, valor esse que é o “tamanho de partida” antes da sinterização. Adicionalmente, nas maiores pressões de compactação, há um leve decréscimo na densidade do sinterizado produzido a partir de ferro carbonila, devido presença de trincas (possivelmente devido a tensões residuais resultantes do processo de deformação durante a compactação) ou aprisionamento de gases no interior do sinterizado.

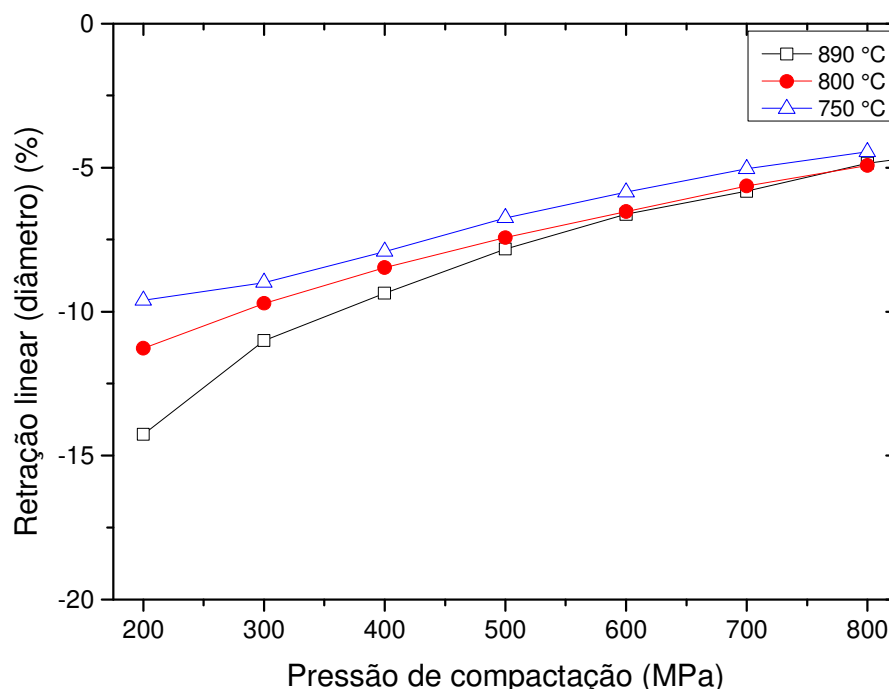
Para as amostras preparadas via conformação a frio das pré-formas porosas de ferro (obtido por redução), após tratamento térmico de sinterização nas temperaturas de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $890\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando são avaliadas amostras preparadas por aplicação de pressão de conformação entre 600 e 800 MPa, os valores do aumento percentual de densidade (Figura 54 – **a**) e da retração linear no diâmetro (Figura 55) são muito similares entre si. Isso pode ser um indicativo que quando da temperatura de sinterização de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, o componente sinterizado esteja em um estágio de sinterização muito similar ao encontrado de $890\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da mesma forma, a retração volumétrica (Figura 54 – **b**) sofrida pelos sinterizados apresenta comportamento idêntico nessas temperaturas, apresentando valores entre 3 % e 4 % em volume. Já para as pressões de conformação menores que 600 MPa, há um nítido aumento da densificação do componente na sinterização, oriundo de elevada retração volumétrica sofrida pelo componente. Isso nos indica que, quando utilizando pressões de conformação entre 600 e 800 MPa, temos a possibilidade de obter componentes *near net shape* após a conformação e sinterização, com um maior controle de dimensões após a sinterização.

Figura 54: Aumento percentual da densidade e retração após tratamento térmico de sinterização em 890 °C, 800 °C e 750 °C. respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 55: retração linear (no diâmetro) para as amostras obtidas a partir da sinterização de pré-formas compactadas



Fonte: elaborado pelo autor

Quanto à microestrutura dos sinterizados, as imagens da Figura 56 e da Figura 57 ilustram a microestrutura para as amostras compactadas/conformadas em 400 MPa (as imagens para as demais pressões de compactação/conformação avaliadas estão apresentadas no APÊNDICE A).

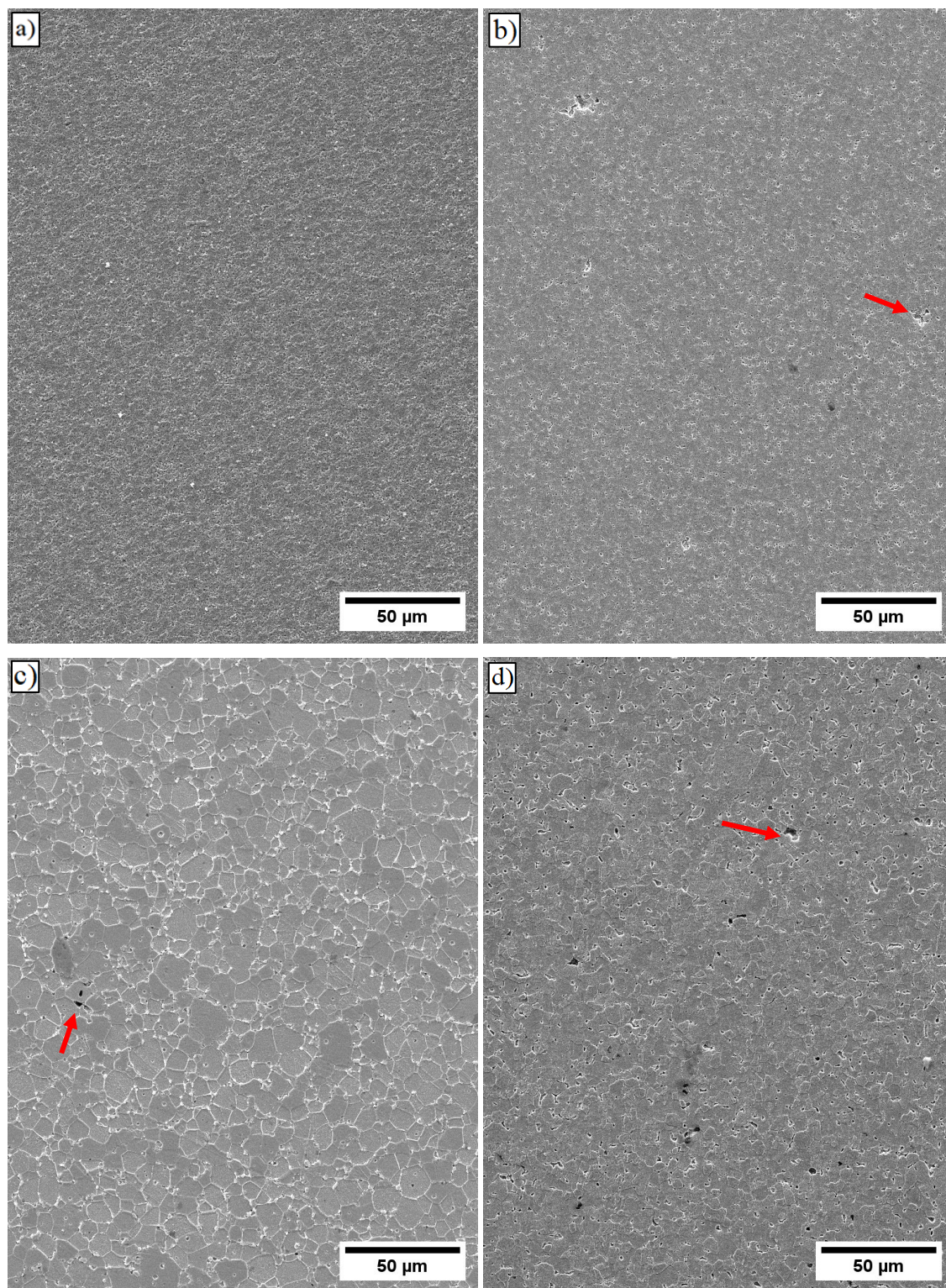
A partir dessas imagens, podemos identificar que, apesar de a densidade (medida por geometria) apresentada nas amostras sinterizadas em 800 °C apresentar valores próximos aos encontrados nas amostras sinterizadas em 890 °C, temos notável diferença na microestrutura apresentada por elas. O tamanho dos grãos das amostras sinterizadas em 890 °C é nitidamente maior e melhor definido, apresentando tamanho médio de 8 μm , enquanto nos sinterizados em 800 °C, o tamanho dos grãos fica na faixa dos 3,5 μm , sem entretanto apresentar clara fronteira entre grãos. Já na amostra sinterizada em 750 °C, as fronteiras dos grãos não estão tão evidentes, porém podemos estimar que as estruturas entre os poros apresentam tamanhos na faixa de 1 μm .

Adicionalmente, entre as amostras sinterizadas em 750 °C e 800 °C, a quantidade de poros residuais é similar (em volume), entretanto a distribuição, tamanho e formato destes apresenta comportamento distinto. Enquanto em 750 °C os poros são pequenos e bem próximos entre si, em 800 °C já há um aumento no tamanho dos poros,

além de um afastamento entre eles, oriundos dos processos de sinterização relacionados ao aumento no tamanho dos grãos e a eliminação de porosidade (iniciando pelos poros menores). Já em 890 °C, temos majoritariamente poros isolados, seja no interior dos grãos ou nos contornos dos grãos.

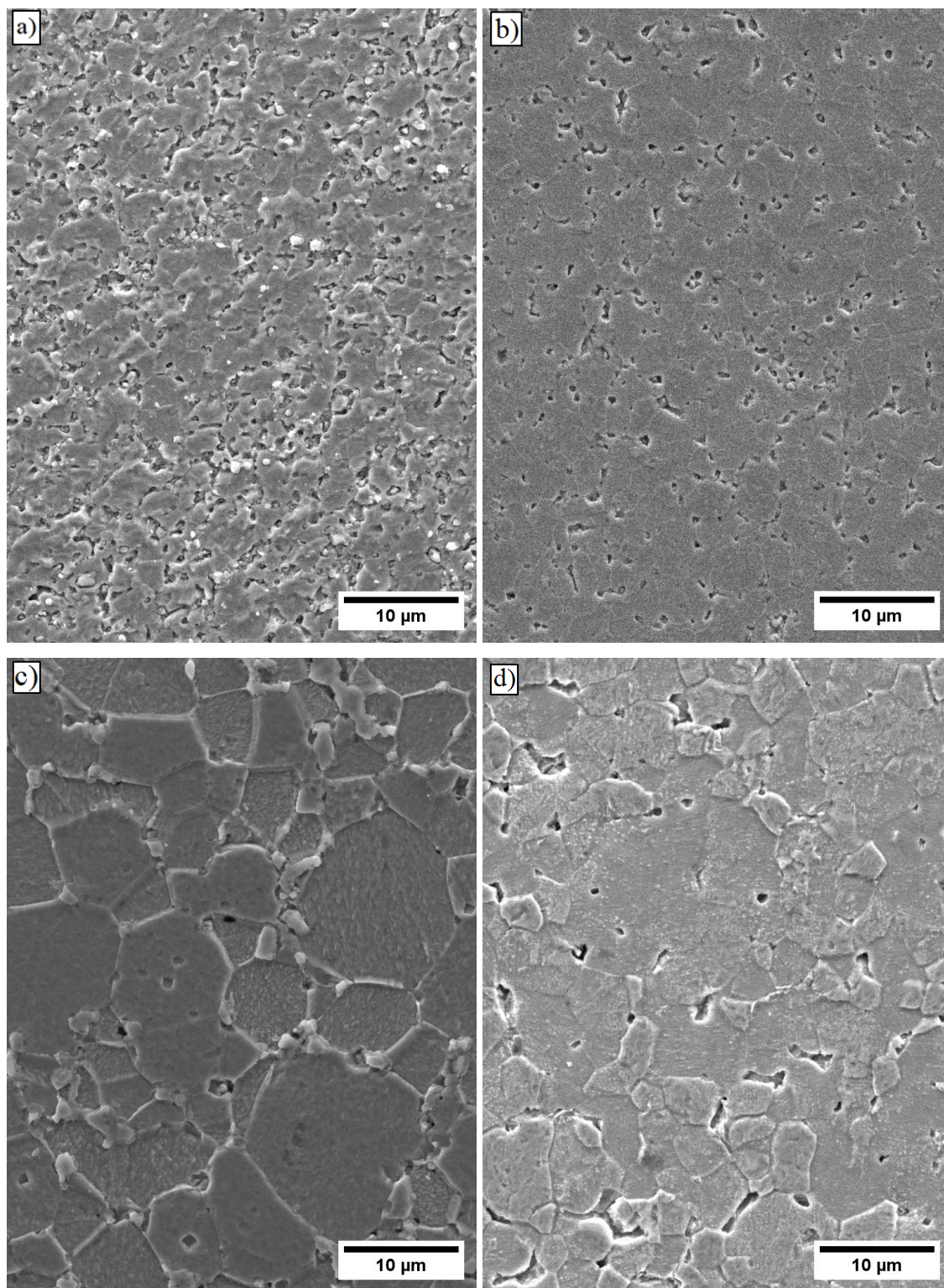
E por fim, a microestrutura do sinterizado do material de referência (Fe carbonila) sinterizado em 890 °C apresenta um tamanho de grão menor em relação ao material produzido por conformação da pré-forma de ferro reduzido (sinterização em 890 °C / 60 minutos), onde a referência apresenta tamanho médio de grãos de 6 μm , contra tamanho médio de 8 μm do sinterizado obtido a partir de ferro reduzido. Esse tamanho médio de grãos da amostra de referência é praticamente o mesmo encontrado para a DTP do pó de ferro carbonila utilizado, de modo que não há crescimento de grãos considerável durante o tratamento térmico de sinterização em 890 °C para a amostra de referência. Adicionalmente, nas imagens da microestrutura, é possível identificar que ainda temos a presença das partículas “soltas” após o tratamento térmico (ver APÊNDICE A) , nos indicando que a sinterização ainda está em estágio inicial ou intermediário, sem a formação apropriada de contatos de sinterização nessas regiões.

Figura 56: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: **a)** 750 °C, **b)** 800 °C e **c)** 890 °C, e em **d)** a microestrutura obtida por sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 57: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: **a)** 750 °C, **b)** 800 °C e **c)** 890 °C, e em **d)** a microestrutura obtida por sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.

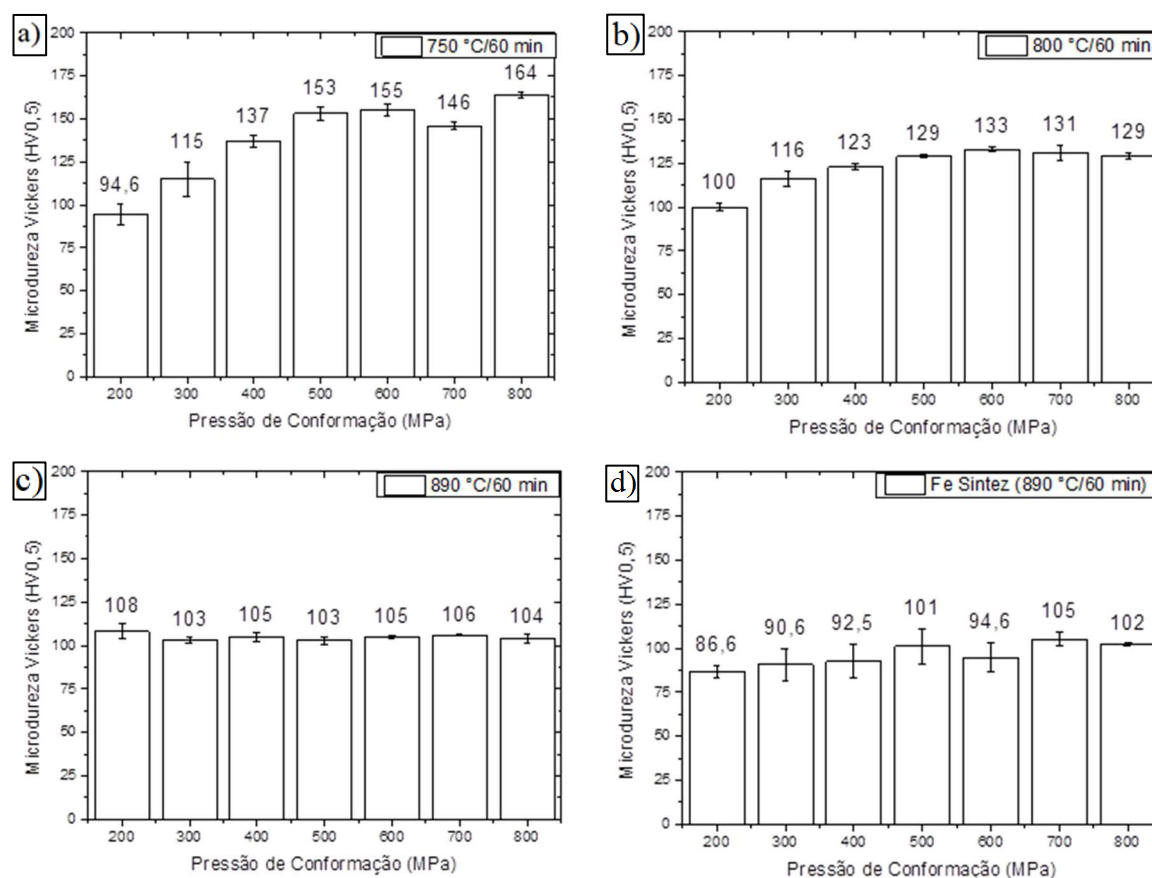


Fonte: elaborado pelo autor

O aumento no tamanho médio dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização pode ser relacionado com a redução no valor da microdureza dos sinterizados, como apresenta a Figura 58. As amostras sinterizadas em 750 °C apresentam um valor médio de microdureza de até 164 HV_{0,5}, já para sinterizados em 800 °C, temos valores de microdureza de até 133 HV_{0,5}, e por fim, para os sinterizados em 890 °C, temos valores de microdureza de 106 HV_{0,5}.

Em relação às propriedades mecânicas, as medidas de microdureza dos sinterizados a partir do pó de ferro carbonila apresentam valores similares aos encontrados no sinterizado produzido a partir da conformação da pré-forma de ferro reduzido nas mesmas condições de sinterização (890 °C / 60 minutos), apesar do menor tamanho médio de grãos apresentado no material de referência (Fe carbonila).

Figura 58: Medidas de microdureza Vickers (HV_{0,5}) realizadas com as amostras com diferentes pressões de compactação e sinterizadas em **a)** 750 °C, **b)** 800 °C e **c)** 890 °C por 60 minutos. Imagem **d)** a microdureza encontrada para o sinterizado obtido com ferro carbonila (material de referência).



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 4: Microdureza em função da pressão de conformação/compactação para as pré-formas e o material de referência.

Amostra →	Pré-formas Fe (redução)			Fe Carbonila
T. sint. →	750 °C	800 °C	890 °C	890 °C
Pressão de Conformação (Mpa)	Microdureza Vickers (HV _{0,5})	Microdureza Vickers (HV _{0,5})	Microdureza Vickers (HV _{0,5})	Microdureza Vickers (HV _{0,5})
200	94,6 ± 6,0	100 ± 2,5	108 ± 4,3	86,6 ± 3,3
300	115 ± 10,1	116 ± 4,1	103 ± 1,6	90,6 ± 9,1
400	137 ± 3,5	123 ± 1,7	105 ± 2,6	92,5 ± 9,6
500	153 ± 3,9	129 ± 1,0	103 ± 2,1	101 ± 9,9
600	155 ± 3,4	133 ± 1,2	105 ± 1,0	94,6 ± 8,2
700	146 ± 2,1	131 ± 4,4	106 ± 0,8	105 ± 3,8
800	164 ± 1,7	129 ± 1,7	104 ± 2,4	102 ± 0,6

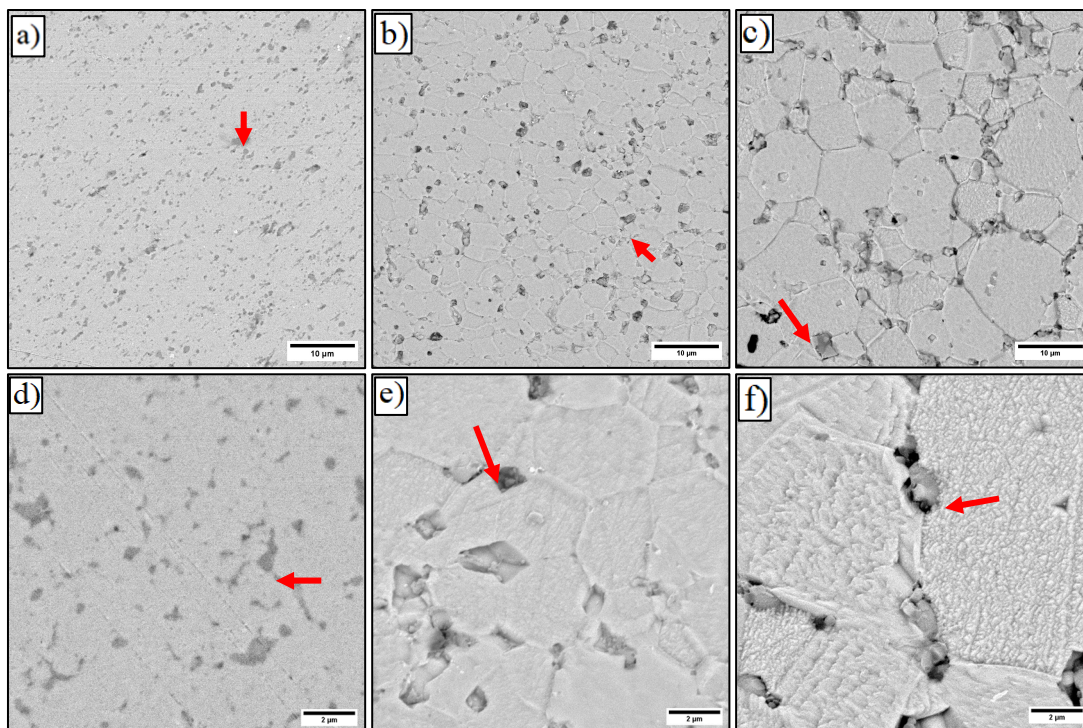
Fonte: elaborado pelo autor

A maior dureza dos componentes sinterizados em 750 °C e 800 °C não pode ser associada somente ao menor tamanho de grão que essas apresentam. Isso, pois temos uma maior porosidade presente nessas amostras, o que leva a uma redução na dureza do componente.

Entretanto, como ilustra a Figura 59, as imagens de MEV de elétrons retroespalhados permitem identificar a presença de óxidos na microestrutura dos sinterizados, os quais podem ser os responsáveis por esse aumento da dureza para as amostras sinterizadas em temperaturas menores (750 e 800 °C). Adicionalmente, esses óxidos estão fina e homogeneamente dispersos na matriz metálica nas amostras sinterizadas em 750 °C (como ilustram as imagens **a** e **d** da Figura 59), e com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre o coalescimento desses óxidos, estando estes agora localizados preferencialmente nos contornos de grãos. Esse coalescimento dos óxidos em temperaturas próximas a 900 °C também foi ilustrado por Patisson e Mirgautx (2020) nas etapas finais da redução, onde as regiões residuais de wüstite são encapsuladas pelo ferro metálico e combinadas umas com as outras.

Assim, a microdureza do sinterizado está sendo influenciada pela presença desses óxidos fina e homogeneamente dispersos na matriz metálica do sinterizado, cuja origem plausível de uma redução incompleta do compactado de hematita ou então de óxidos não redutíveis presentes na matéria-prima (contaminantes). O aumento da temperatura de sinterização leva esses óxidos a se aglomerarem em partículas maiores, tendo assim menor influência na microdureza do sinterizado.

Figura 59: Imagens MEV – BSE ilustrando a presença de óxidos (coloração escura) após o tratamento de sinterização. Imagens referentes ao sinterizado em 750 °C (**a**; **d**), 800 °C (**b**; **e**) e 890 °C (**c**; **f**). Imagens **a**, **b** e **c** com magnificação de 5000x (barra de escalas com comprimento de 10 μm) e as imagens **d**, **e**, e **f** com magnificação de 20000X (barra de escalas de 2 μm).



Fonte: elaborado pelo autor

2.3.4. Conclusões

É possível produzir componentes de Fe metálico com elevada porosidade a partir da redução com H_2 de compactados de Fe_2O_3 , utilizando temperaturas de redução superiores a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 60 minutos;

A condição ideal de tempo e temperatura de processamento encontrada, na qual tenhamos redução “completa” do compactado de hematita, foi de $700\text{ }^{\circ}\text{C}/60$ minutos.

A compactação desses componentes porosos (pré-formas reduzidas) permite a obtenção de densificação “à verde” superior a 60 %, já em pressão de compactação tão baixa quanto 200 MPa.

Componentes metálicos com densificação superior a 90 % da densidade teórica do Fe são obtidos quando a pré-forma conformada apresenta densidade a verde superior a 70 % na temperatura de sinterização de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (patamar de 60 minutos), densificação a verde superior a 65 % para sinterização em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e densificação a verde superior a 60 % na sinterização em temperatura de $890\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A conformação das pré-formas em pressões entre 600 e 800 MPa, leva a uma mínima diferença de retração linear (no diâmetro) entre as temperaturas de sinterização avaliadas.

Há elevado crescimento de grãos após sinterização em $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ (grãos $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$), quando comparado com a sinterização em $800\text{ }^{\circ}\text{C}/60$ minutos (grãos $\sim 3,5\text{ }\mu\text{m}$) e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (grãos $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$).

A sinterização de material de referência (Fe carbonila) apresenta menores valores de densificação após sinterização, quando comparada as pré-formas conformadas e sinterizadas em $890\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No caso das pré-formas de ferro obtido por redução, conformadas e sinterizadas, há considerável diferença na dureza obtida para componentes sinterizados em $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($HV_{0,5} \sim 150$), $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($HV_{0,5} \sim 130$) e sinterizados em $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($HV_{0,5} \sim 100$). Essa diferença pode ser relacionada, além do menor tamanho de grão presente no sinterizado, à presença de óxidos de ferro residuais do processo de redução. Esses óxidos estão finos e homogêneamente dispersos na matriz metálica no sinterizado em $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, e com o aumento da temperatura tendem a ser coalescidos e localizados nos contornos de grãos, no caso do sinterizado em $890\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Não há diferença significativa da dureza entre componentes sinterizados em $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ seja para as amostras reduzidas e recompactadas e as amostras de referência,

produzidas utilizando pó de ferro de alta pureza (Fe Carbonila), onde ambas apresentam dureza na faixa de 100 HV_{0,5};

Ensaio de sinterização em dilatômetro nos mostram que as pré-formas de ferro reduzido com hidrogênio e recompactadas apresentam temperatura de início da sinterização muito inferiores às encontradas para o material de referência (Fe carbonila), diferença de temperatura essa superior a 250 °C. Isso é uma consequência do menor tamanho das estruturas obtidas na pré-forma porosa, que são unidas após a conformação do material. Essas estruturas possuem dimensões na faixa submicrométrica ($<1\ \mu\text{m}$), uma ordem de grandeza inferior à do pó de ferro carbonila, que apresenta tamanho de partícula com $D_{90} = 6\ \mu\text{m}$.

2.3.5. Referências

(**Basson, 2023**) - BASSON, Edwin. World Steel in Figures 2023. 2023. Disponível em: <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2023/>. Acesso em: 25 ago. 2024.

(**Bloemacher, 1990**) - BLOEMACHER, Di. Carbonyl iron powders: its production and new developments. Metal Powder Report, v. 45, n. 2, p. 117-119, fev. 1990. Mark Allen Group. [http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0657\(10\)80122-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0657(10)80122-5).

(**Bonalde, Henriquez, Manrique, 2005**) - BONALDE, A.; HENRIQUEZ, A.; MANRIQUE, M.. Kinetic Analysis of the Iron Oxide Reduction Using Hydrogen-Carbon Monoxide Mixtures as Reducing Agent. Isij International, v. 45, n. 9, p. 1255-1260, 2005. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.45.1255>.

(**Boretti, 2023**) - BORETTI, Alberto. The perspective of hydrogen direct reduction of iron. Journal Of Cleaner Production, v. 429, p. 139585, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139585>.

(**Brandes, Brook, 1992**) - E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), Smithells Metals Reference Book, 7th edition, ButterworthHeinemann, Oxford, 1992. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-25363-3>.

(**Chen et al. 2015**) - CHEN, Feng; MOHASSAB, Yousef; JIANG, Tao; SOHN, Hong Yong. Hydrogen Reduction Kinetics of Hematite Concentrate Particles Relevant to a Novel Flash Ironmaking Process. Metallurgical And Materials Transactions B, v. 46, n. 3, p. 1133-1145, 11 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-015-0332-z>.

(**Edstrom, 1953**) - EDSTROM, J. O. The mechanism of reduction of iron oxides. J. Iron Steel Inst, v. 175, n. 3, p. 289, 1953.

(**El-Geassy, 1986**) - EL-GEASSY, A. A.. Gaseous reduction of Fe₂O₃ compacts at 600 to 1050° C. Journal Of Materials Science, v. 21, n. 11, p. 3889-3900, nov. 1986. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02431626>.

(**Feilmayr et al. 2004**) - FEILMAYR, Christoph; THURNHOFER, Albin; WINTER, Franz; MALI, Heinrich; SCHENK, Johannes. Reduction Behavior of Hematite to Magnetite under Fluidized Bed Conditions. Isij International, v. 44, n. 7, p. 1125-1133, 2004. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.44.1125>.

(**Fradet, Ali e Riedel, 2022**) - FRADET, Quentin; ALI, Mohammed Liaket; RIEDEL, Uwe. Development of a Porous Solid Model for the Direct Reduction of Iron Ore Pellets. Steel Research International, v. 93, n. 12, p. 1-10, 27 abr. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.202200042>.

(**Gaskell e Laughlin, 2017**) - GASKELL, D. R.; LAUGHLIN, D. E. Introduction to the Thermodynamics of Materials. CRC Press, 2017.

(**Habermann et al. 2000**) - HABERMANN, Arno; WINTER, Franz; HOFBAUER, Hermann; ZIRNGAST, Johann; SCHENK, Johannes Leopold. An Experimental Study on the Kinetics of Fluidized Bed Iron Ore Reduction. *Isij International*, v. 40, n. 10, p. 935-942, 2000. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.40.935>.

(**Hammam et al. 2023**) - HAMMAM, Abourehab; NASR, M. I.; ELSADEK, M. H.; KHAN, Inam Ullah; OMRAN, Mamdouh; WEI, Han; QIU, Dejin; YU, Yaowei. Studies on the Reduction Behavior of Iron Oxide Pellet Fines with Hydrogen Gas: mechanism and kinetic analysis. *Journal Of Sustainable Metallurgy*, v. 9, n. 3, p. 1289-1302, 11 ago. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-023-00721-1>.

(**Heidari et al. 2021**) - HEIDARI, Aidin; NIKNAHAD, Niusha; ILJANA, Mikko; FABRITIUS, Timo. A Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7540, 9 dez. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14247540>.

(**Higuchi e Heerema, 2005**) - HIGUCHI, Kenichi; HEEREMA, Ruurd H.. Influence of Artificially Induced Porosity on Strength and Reduction Behavior of Hematite Compacts. *Isij International*, v. 45, n. 4, p. 574-581, 2005. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.45.574>.

(**Kim et al. 2021**) - KIM, Se-Ho; ZHANG, Xue; MA, Yan; SOUZA FILHO, Isnaldi R.; SCHWEINAR, Kevin; ANGENENDT, Katja; VOGEL, Dirk; STEPHENSON, Leigh T.; EL-ZOKA, Ayman A.; MIANROODI, Jaber Rezaei. Influence of microstructure and atomic-scale chemistry on the direct reduction of iron ore with hydrogen at 700°C. *Acta Materialia*, v. 212, p. 116933, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116933>.

(**Kotvun et al. 2024**) - KOVTUN, Oleksandr; LEVCHENKO, Mykyta; ILATOVSKAIA, Mariia O.; ANEZIRIS, Christos G.; VOLKOVA, Olena. Results of Hydrogen Reduction of Iron Ore Pellets at Different Temperatures. *Steel Research International*, p. 1-11, 7 fev. 2024. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.202300707>.

(**Lee, Cha e Kang, 2005**) - LEE, J.-S.; CHA, B.-H.; KANG, Y.-S.. Processing of Net-shaped Nanocrystalline Fe-Ni Material. *Advanced Engineering Materials*, v. 7, n. 6, p. 467-473, jun. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200400194>.

(**Levenspiel, 1998**) - LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. John Wiley & sons, 1998.

(**Lyu et al. 2017**) - LYU, Qing; QIE, Yana; LIU, Xiaojie; LAN, Chenchen; LI, Jianpeng; LIU, Song. Effect of hydrogen addition on reduction behavior of iron oxides in gas-injection blast furnace. *Thermochimica Acta*, v. 648, p. 79-90, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.009>.

(**Ma et al. 2022**) - MA, Yan; SOUZA FILHO, Isnaldi R.; ZHANG, Xue; NANDY, Supriya; BARRIOBERO-VILA, Pere; REQUENA, Guillermo; VOGEL, Dirk; ROHWERDER, Michael; PONGE, Dirk; SPRINGER, Hauke. Hydrogen-based direct reduction of iron oxide at 700°C: heterogeneity at pellet and microstructure scales. *International Journal Of Minerals, Metallurgy And Materials*, v. 29, n. 10, p. 1901-1907, 22 ago. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12613-022-2440-5>.

(**Patisson e Mirgaux, 2020**) - PATISSON, Fabrice; MIRGAUX, Olivier. Hydrogen Ironmaking: how it works. *Metals*, v. 10, n. 7, p. 922, 9 jul. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met10070922>.

(**Patisson, Mirgaux, Birat, 2021**) - PATISSON, Fabrice; MIRGAUX, Olivier; BIRAT, Jean-Pierre. Hydrogen steelmaking. Part 1: physical chemistry and process metallurgy. *Matériaux & Techniques*, v. 109, n. 3-4, p. 303, 2021. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/mattech/2021025>.

(**Özgün et al. 2024**) - ÖZGÜN, Özge; DIRBA, Imants; GUTFLEISCH, Oliver; MA, Yan; RAABE, Dierk. Green Ironmaking at Higher H₂ Pressure: reduction kinetics and microstructure formation during hydrogen-based direct reduction of hematite pellets. *Journal Of Sustainable Metallurgy*, v. 10, n. 3, p. 1127-1140, 1 jul. 2024. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-024-00877-4>.

(**Raabe, Tasan, Olivetti, 2019**) - RAABE, Dierk; TASAN, C. Cem; OLIVETTI, Elsa A.. Strategies for improving the sustainability of structural metals. *Nature*, v. 575, n. 7781, p. 64-74, 6 nov. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1702-5>.

(**Rukini et al. 2022**) - RUKINI, A.; RHAMDHANI, M. A.; BROOKS, G. A.; BULCK, A. van Den. Metals Production and Metal Oxides Reduction Using Hydrogen: a review. *Journal Of Sustainable Metallurgy*, v. 8, n. 1, p. 1-24, 12 jan. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-021-00486-5>.

(**Shao et al. 2021**) - SHAO, Lei; ZHANG, Xiaonan; ZHAO, Chenxi; QU, Yingxia; SAXÉN, Henrik; ZOU, Zongshu. Computational analysis of hydrogen reduction of iron oxide pellets in a shaft furnace process. *Renewable Energy*, v. 179, p. 1537-1547, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.07.108>.

(**Spreatzer e Schenk, 2019a**) - SPREITZER, Daniel; SCHENK, Johannes. Iron Ore Reduction by Hydrogen Using a Laboratory Scale Fluidized Bed Reactor: kinetic investigation.: experimental setup and method for determination. *Metallurgical And Materials Transactions B*, v. 50, n. 5, p. 2471-2484, 24 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-019-01650-9>.

(**Spreatzer e Schenk, 2019b**) - SPREITZER, Daniel; SCHENK, Johannes. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. *Steel Research International*, v. 90, n. 10, p. 1-17, 18 ago. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201900108>.

(**Thümmeler e Oberacker, 1993**) - THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. Institute of Materials, 1993.

(**Turkdogan, Vinters, 1971**) - TURKDOGAN, E. T.; VINTERS, J. V.. Gaseous reduction of iron oxides: part i. reduction of hematite in hydrogen. Metallurgical Transactions, v. 2, n. 11, p. 3175-3188, nov. 1971. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02814970>.

(**Worldsteel Association, 2024a**) - WORLDSTEEL ASSOCIATION. Steel Statistical Yearbook 2023. Disponível em: <https://worldsteel.org/publications/bookshop/ssy_subscription-2023/>. Acesso em: 13 abr. 2024a.

(**Worldsteel Association, 2024b**) - WORLDSTEEL ASSOCIATION. Climate change and the production of iron and steel. Disponível em: <<https://worldsteel.org/climate-action/climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel/>>. Acesso em: 12 abr. 2024b.

(**Zuo et al. 2015**) - ZUO, Hai-Bin; WANG, Cong; DONG, Jie-Ji; JIAO, Ke-Xin; XU, Run-Sheng. Reduction kinetics of iron oxide pellets with H₂ and CO mixtures. International Journal Of Minerals, Metallurgy, And Materials, v. 22, n. 7, p. 688-696, jul. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12613-015-1123-x>.

2.4.PARTE 3: USO DE FRAÇÃO ARGILA DE LATOSSOLO COMO FONTE DE MATÉRIA-PRIMA NATURAL

O uso sustentável de matérias-primas especiais extraídas de latossolos pode contribuir para a valorização de recursos naturais locais e a redução da dependência de matérias-primas sintéticas ou importadas. Com a crescente demanda por materiais mais ecológicos e sustentáveis, a pesquisa sobre o aproveitamento de matérias-primas naturais pré-disponíveis em solo nacional torna-se essencial, não apenas do ponto de vista econômico, mas também ambiental.

O desenvolvimento de partículas nessa escala, em especial as nanopartículas, requerem processos complexos e custosos para a sua obtenção, refletindo nos elevados preços encontrados para pós nanométricos comercialmente disponíveis (por exemplo, aluminossilicatos, SiO_2 , Al_2O_3 , ou ainda o Fe_2O_3), os quais podem ser facilmente encontrados por valores de algumas centenas de reais o kg. Por outro lado, na natureza os processos de intemperismo transformam as rochas formadas por óxidos mais estáveis (óxidos pedogênicos). Esses óxidos são encontrados na fração argila dos solos (FONTES; WEED, 1991) com tamanho de partícula muito pequeno (na faixa submicrométrica e nanométrica). Assim, ao invés de dispendir energia para a fabricação de partículas finas por meio de processos custosos e complexos, podemos nos aproveitar do “trabalho” já feito pela própria natureza e por meio de processos de separação e/ou purificação, obter uma fonte de partículas finas de óxidos estáveis com vasta disponibilidade e relativo baixo custo.

2.4.1. Óxidos a partir do solo:

O solo (pedosfera) é o resultado das ações de longo prazo da atmosfera, biosfera e hidrosfera sobre a litosfera (camada de rochas). As rochas presentes na litosfera são normalmente formadas em condições diferentes das encontradas na superfície da Terra e, quando expostas à superfície, por serem instáveis, são deterioradas em um processo chamado intemperismo. Os processos de intemperismo ocorrem espontaneamente, sendo acompanhados por redução da entalpia e a formação de novas fases mais estáveis de minerais (minerais pedogênicos). Os parâmetros que orientam essas transformações são os constituintes da atmosfera (pressão atmosférica e precipitação, oxigênio, temperatura, constituintes dissolvidos na água da chuva, entre outros fatores) e da biosfera (compostos

orgânicos e inorgânicos, raízes de plantas, fauna e flora do solo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003a).

Esses minerais pedogênicos são encontrados facilmente na fração argila do solo, enquanto os litogênicos, que são aqueles que permanecem no solo sem alteração estrutural (isto é, permanecem como se encontravam na rocha), ocorrem na fração mais grosseira do solo (areia e silte). Com a continuidade das ações do intemperismo, esses minerais litogênicos podem ser dissolvidos e liberar novos minerais pedogênicos para o solo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003a).

Como característica, a fração argila apresenta partículas com tamanhos inferiores a 2 μm , constituída por argilominerais e óxidos (FONTES; WEED, 1991). Como diferentes fatores influenciam a formação dos solos, estes apresentam diferentes composições químicas, a depender das condições de formação e do estágio de intemperismo que esses solos apresentam.

No Brasil, a principal classe de solos é a dos Latossolos, os quais cobrem mais de 60 % da área do país (EMBRAPA, 2024). Esses solos apresentam elevado grau de intemperismo, resultantes da remoção de sílica e de bases trocáveis (P, K, Ca, Mg, H e Al), resultando em concentração de minerais secundários do grupo caulinita, óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al (como por exemplo a hematita, a goethita e a gibbsita), e minerais de titânio (principalmente ilmenita e anatase). A quantidade de cada constituinte varia com o tipo da rocha de origem, a intensidade do intemperismo e condições de drenagem, mas de modo geral, apresentam concentração 1:1 de argilominerais (*clay minerals*) e óxidos (SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008).

2.4.1.1. Óxidos de ferro no solo

Quase todas as rochas apresentam algum teor de ferro e com os processos de intemperismo, óxidos de ferro são formados a partir dessas rochas. As principais rochas que contêm ferro estão na Tabela 5. Em todos esses minerais, exceto na magnetita, o ferro está presente exclusiva ou predominantemente no estado bivalente (Fe^{2+}).

Tabela 5: Principais rochas contendo ferro. (* percentual teórico).

Nome	Fórmula	Conteúdo de Fe (mg*g ⁻¹)	
		FeO	Fe ₂ O ₃
Biotita	K(Fe ²⁺ , Mg) ₃ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	30-280	1-210
Piroxênio (augita)	(Ca, Mg, Fe ²⁺ , Al, Ti) ₂ (Si, Al) ₂ O ₆	40-210	4-76
Anfibólio (Hornblenda)	Ca ₂ (Mg, Fe, Al) ₅ (Si, Al) ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<90	2-230
Olivina	(Mg, Fe ²⁺) ₂ SiO ₄	80-120	-
Ilmenita	FeTiO ₃	473*	-
Magnetita, Titanomagnetita	Fe ₃ O ₄ , Fe _{3-x} Ti _x O ₄	310*	690*
Pirita	FeS ₂	817*	-

Fonte: Cornell; Schwertmann (2003a).

Durante os processos de intemperismo, as rochas primárias contendo íons de Fe²⁺ (como as olivinas, biotitas e anfibólios) são dissolvidas, com o rompimento da sua rede cristalina, oxidando os íons Fe²⁺ para Fe³⁺ e estes por fim, são liberados ao solo. (SCHWERTMANN, 1985). Esses íons de Fe³⁺ são imediatamente hidrolisados para formar óxidos e hidróxidos de óxidos de Fe³⁺. Para o caso específico dos silicatos de Fe²⁺, essas reações envolvem a quebra de uma ligação Fe²⁺-O-Si e a formação de grupos Fe³⁺OH e SiOH (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003a).

Dessa forma, os óxidos de ferro podem ser encontrados na natureza em 16 formas diferentes (Tabela 6), seja na forma de óxidos, hidróxidos ou óxido-hidróxidos, constituídos por Fe com O e/ou OH.

Tabela 6: Os óxidos de Ferro

Oxido-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
goethita (α - FeOOH)	hematita (α - Fe ₂ O ₃)
lepidocrocita (γ - FeOOH)	magnetita (Fe ₃ O ₄)
akaganeita (β - FeOOH)	maghemita (γ - Fe ₂ O ₃)
schwertmannite(Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _{2.n} H ₂ O)	β - Fe ₂ O ₃
δ - FeOOH	ε - Fe ₂ O ₃
ferroxita (δ' - FeOOH)	wüstite (FeO)
FeOOH de alta pressão	
ferridrita (Fe ₅ HO _{8.4} H ₂)	
bernalita (Fe(OH) ₃)	
Fe(OH) ₂	
ferrugem verde (Green Rust)	
$Fe_x^{III}Fe_y^{II}(OH)_{3x+2y-z}(A^-)_z;$ $A^- = Cl^-; \left(\frac{1}{2}\right)SO_4^{2-}$	

Fonte: Cornell; Schwertmann (2003b).

Na grande maioria dos óxidos, os íons de ferro estão no estado trivalente (Fe^{3+}), exceto pelo FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e pela Fe_3O_4 , os quais são compostos por íons Fe^{2+} (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003b). Esses óxidos de ferro estão entre os componentes principais da fração argila dos Latossolos (KÄMPF; KLANT; SCHNEIDER, 1988), e possuem em comum o fato de apresentarem pequenos tamanhos de cristal e/ou pequena ordem cristalina (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003b).

Dentre os óxidos de ferro presentes nos solos, a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é a mais comum de ser encontrada, ocorrendo em associação com todos os outros óxidos de ferro encontrados em solos. Em regiões de clima mais quente, ela está comumente associada a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), enquanto em regiões mais frias, está associada com lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) e ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$). A hematita é o segundo óxido de ferro mais comum de ser encontrado nos solos, apresentando estabilidade termodinâmica similar à da goethita, mas somente é encontrada em solos de climas tropicais e subtropicais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003a; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985).

Nos solos, a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é responsável pela coloração amarela ou marrom, enquanto a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é responsável pela coloração vermelha. Esses dois óxidos são as principais formas de óxidos de ferro presentes nos Latossolos Brasileiros (CURI, 1983; FONTES; WEED, 1991; RESENDE, 1976); (DICK, 1986; APUD SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008), sendo a goethita a forma mais estável, encontrada em diferentes ambientes e aparenta ser a forma dominante encontrada nos latossolos brasileiros (RESENDE, 1976).

O conteúdo de óxidos de ferro nos solos pode variar entre menos de 1 g até centenas de g/kg, a depender das rochas que originam esse solo e do grau de intemperismo deste. Nos latossolos brasileiros, as concentrações de óxidos de ferro podem chegar até 800 g/kg (KÄMPF; CURI, 2003; APUD FINK et al., 2016); (KÄMPF; SCHEINOST; SCHULZE, 2011).

O teor de ferro em latossolos varia de 0,7% até 44% Fe, com 80-100% desse total pedogênico, majoritariamente goethita, hematita e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (KÄMPF; KLANT; SCHNEIDER, 1988). A quantidade de hematita, em relação ao total de óxidos de ferro (hematita + goethita), apresenta variação entre 0 e 0,97.

Também muito comum é a substituição de Fe por Al, a qual é um fenômeno natural e ocorre tanto na goethita quanto na hematita, podendo constituir mais uma regra que uma exceção na natureza, principalmente para as goethitas de clima tropical (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003a). Nos latossolos brasileiros, a substituição do

alumínio apresenta de 7 a 40% molar de Al na goethita e 4 a 17% molar de Al na hematita (NETTO, 1995; APUD SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008).

2.4.1.2. Obtenção de Ferro a partir da redução de solos e resíduos:

Com concentrações relativamente altas de óxido de ferro, as quais em muitos casos se assemelham às dos minérios de ferro para fabricação de ferro e aço, o óxido de ferro presente nos solos tem potencial de ser utilizado na forma de óxido e forma metálica por meio de separações físicas e térmicas, respectivamente.

Duas abordagens que têm sido aplicadas para a obtenção de ferro metálico a partir de solos contaminados com metais pesados e de resíduos, como a lama vermelha, por exemplo, são a redução do estado sólido seguida de separação magnética para recuperar ferro, ou então a fundição, seja em forno a arco elétrico ou a redução por plasma de hidrogênio para a produção de metal líquido. Nesse último caso, após a redução para ferro metálico e fundido, metal líquido pode ser separado e sedimentado dos óxidos fundidos ou escória.

A literatura encontrada está concentrada na recuperação de solos contaminados ou para a valorização de rejeitos de outras indústrias, como por exemplo a lama vermelha, um rejeito altamente perigoso à natureza resultante do processo de beneficiamento da bauxita, utilizada na indústria de produção de alumínio.

Nessa direção, Plescia e Maccari (1996) apresentaram uma metodologia para recuperar ferro metálico a partir da lama vermelha da produção de zinco. Nela, a lama vermelha rica em goethita (>50% em peso de FeOOH) passa por algumas etapas de remoção de sais de zinco, e após secagem, a parte sólida é misturada com 20 % de excesso de carbono e tratada termicamente em 1000 °C por 60 minutos. O produto obtido é moído e separado magneticamente (via seca ou úmida), gerando Fe₃O₄, FeC e pequenas quantidades de ferro metálico, além de outros componentes que podem ser descartados, pois estão inertes.

Meegoda e Kamolpornwijit (2011) demonstram a obtenção de ferro e cromo a partir de resíduos da produção de cromo. Nesses rejeitos, há aproximadamente 50% de óxidos de ferro presente, sendo utilizado carbono como agente redutor para produzir, no estado líquido, uma liga Fe/Cr com aproximadamente 14% a 18% em massa de Cr. Esse metal gerado ainda necessita etapas posteriores de purificação de elementos não desejados (Si, C). Mais recentemente, Meegoda, Kamolpornwijit e Batagoda (2016) descrevem uma metodologia laboratorial para extração de Fe e Cr a partir de solos

contaminados com Cr. Esses solos contaminados apresentam em média 23% de óxido de ferro, se mostrando uma boa alternativa para a obtenção de Fe, além do benefício da recuperação do solo contaminado. Como esse óxido de ferro pode ser concentrado, esses solos contaminados se tornam uma fonte potencial de matéria-prima para a indústria de ferro e aços. Em seu estudo, os autores demonstram que os óxidos de ferro e de cromo presentes nos solos contaminados são reduzidos utilizando carbono sólido, em temperaturas de até 1400 °C. Para a redução completa dos óxidos de ferro e cromo presentes no solo, 15% em massa de carbono foi necessária. No processo descrito, a cada tonelada de fundido (solo contaminado + sílica + carbono), em média 26 % de aço pode ser obtido. A escória resultante também pode ser reutilizada.

Utilizando processos assistidos por plasma, Jayasankar et al. (2009) reportam a obtenção de ferro-gusa a partir de pós-finos de minérios de ferro, ilmenita ou ainda de lama vermelha, utilizando um processo de plasma *smelting* (fundição por plasma). Em outro estudo, Jayasankar et al.(2012) reportam a otimização do processo proposto para a lama vermelha, obtendo rendimento de 71% de ferro-gusa em uma única etapa de redução. Também procurando a recuperação de ferro e outros metais a partir da lama vermelha, Anawati e Azimi (2020) utilizaram da redução carbotérmica por fusão (*smelting*) da lama vermelha. Após o processo de redução apresentado, outros metais, como terras raras também podem ser extraídas da escória gerada na etapa de fundição.

A primeira denotação de aço verde (*green steel*) a partir da valorização dos resíduos de lama vermelha é feita por Bhoi, Behera e Mishra (2015). Nesse estudo, os autores descrevem o processo de produção de aço a partir da lama vermelha, por meio de um tratamento térmico redutor (onde a lama vermelha seca é granulada com carbono), com separação magnética e fundição a plasma de hidrogênio do material separado. A fração magnética, contendo óxido de ferro enriquecido e teores mínimos de alumina, é produzida após as duas primeiras etapas, e é posteriormente submetida ao processo de fundição por plasma de hidrogênio para produção de aço. Apesar de ser denominado aço verde, ainda temos a presença de carbono na primeira etapa de processamento, de modo que o processo não é totalmente verde. Em um estudo mais recente, Bhoi, Rajput, Mishra (2017) apresentam a produção de ferro por redução direta (*green direct reduction iron – DRI*) a partir da lama vermelha, utilizando um reator de plasma de micro-ondas para reduzir, por plasma de hidrogênio, os óxidos de ferro presentes na lama vermelha, em temperaturas entre 600 e 800 °C. Apesar de serem processos mais sustentáveis, em ambos

os casos, inevitavelmente é necessária uma etapa de pré-processamento da lama vermelha por meio de torrefação (roasting), moagem, peletização e separação magnética úmida.

Por fim, Jovičević-Klug et al. (2024) demonstram a obtenção de ferro metálico a partir da redução de lama vermelha com um processo assistido por plasma de hidrogênio. No processo descrito, é utilizado um forno a arco (semelhante aos já utilizados na indústria siderúrgica) alimentado por uma atmosfera de argônio e hidrogênio e ao aplicar uma corrente de 200 A é gerado um plasma contendo 10 % de hidrogênio. A descarga de plasma gerada funde a lama vermelha e simultaneamente reduz o óxido de ferro para ferro metálico (redução por plasma), onde o ferro metálico líquido é facilmente separado da escória (óxidos não redutíveis). O processo é descrito como ocorrendo em somente 10 minutos, sendo possível extrair 98% do limite teórico da amostra de teste, obtendo 2,6g de ferro metálico para cada 15 g de lama vermelha. Esse ferro é considerado puro o suficiente para ser utilizado na produção de aços. O processo também apresenta como vantagem a possibilidade de utilizar a lama vermelha sem tratamentos prévios.

Dessa forma, considerando que a hematita, juntamente com a goethita, são as formas mais estáveis dos óxidos de ferro encontrados na natureza, e que podem ser encontradas em grandes quantidades nos latossolos brasileiros, elas são uma potencial matéria-prima para a obtenção de óxido de ferro com tamanho submicrométrico (se apropriadamente separado), ou então utilizar esses óxidos presentes no solo (seja os óxidos de ferro ou os óxidos de alumínio e silício) para gerar um material compósito com reforços nanoestruturados.

Assim, o presente estudo procura avaliar o potencial de utilizar a fração argila (partículas menores que 2 μm) de latossolos como matéria-prima para a produção de compósitos com possíveis reforços nanoestruturados, via processamento a partir de pós. Será realizada a mistura de frações de argila com partículas submicrométricas de hematita, e com posterior redução com hidrogênio, seguido por conformação a frio e sinterização, gerar um compósito ferroso com reforços possivelmente nanoestruturados, reforços estes obtidos a partir dos óxidos não redutíveis presentes na argila.

2.4.2. Metodologia

Nessa seção, procura-se utilizar óxidos finos presentes na fração argila de uma amostra de latossolo brasileiro, como uma fonte de fácil acesso de matéria-prima para a produção de compósitos metálicos (com possíveis reforços nanoestruturados). Para tanto, faz-se necessário realizar inicialmente a separação da fração argila (partículas menores de 2 μm de diâmetro) da fração mais grosseira (areia – partículas maiores de 53 μm – e de silte – partículas entre 2 μm e 53 μm). Na sequência, etapas de manipulação posteriores foram aplicadas para a utilização dos pós da fração argila, seja por meio de redução ou o uso dos óxidos diretamente em uma matriz metálica.

2.4.2.1. Separação da fração argila

Para a separação da fração argila, foi utilizado um procedimento para a análise de solos recomendado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (DONAGEMMA et al., 2017). Esse procedimento foi adaptado pontualmente para utilizar os equipamentos disponíveis no laboratório e a sequência das principais etapas utilizadas no processo de separação da fração argila do latossolo estão descritas no fluxograma apresentado na Figura 60.

Figura 60: Fluxograma descrevendo resumidamente as etapas experimentais para a extração da fração argila a partir do solo.



Fonte: elaborado pelo autor

Inicialmente, o solo é seco por 24 horas em 40 °C, e em seguida, a fração mais fina é separada por peneiramento utilizando uma peneira com aberturas de 500 μm para obter a TFSA (terra fina seca ao ar). Num próximo passo, 50 gramas de TFSA são misturados com 500 ml de água destilada e 25 ml de solução NaOH 1M. Essa suspensão foi agitada por 12 horas para dispersar e manter as partículas finas em suspensão.

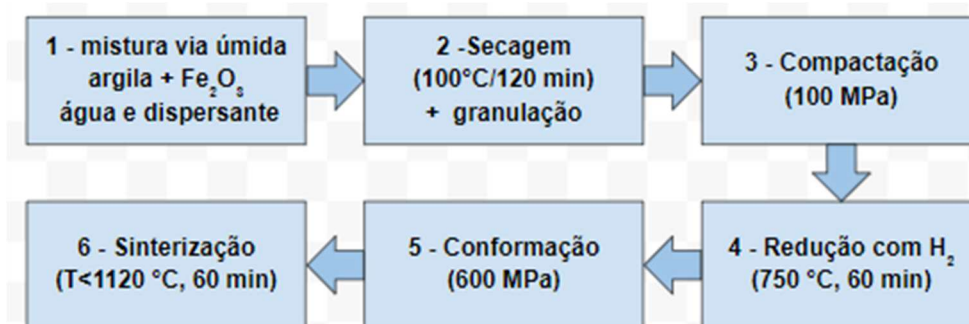
Após 12 horas de agitação, a suspensão foi filtrada com uma peneira de aberturas 53 μm . A suspensão obtida foi despejada em um recipiente para sedimentação (proveta com volume de 1L). A proveta foi completada com água destilada até o volume de 1L, agitada para homogeneização e posteriormente deixada para sedimentar por 24h. Após o período de 24 horas de sedimentação, a parte superior (700 ml superiores) foi drenada e reservada. À fração de suspensão que permaneceu na proveta, foi adicionada água destilada até completar a marcação de 1L da proveta, e agitada para redispersão. Novamente a suspensão foi deixada para sedimentar por 24 horas. Após as 24 horas de sedimentação, novamente a parte superior foi drenada (700 ml). O que permaneceu na proveta foi separado como precipitado da proveta.

Os conteúdos separados (1ª e 2ª drenagens) têm o pH ajustado com solução de ácido nítrico para 5 (onde inicia a coagulação das partículas) e em seguida separada por filtração. Após separação da parte sólida, essa foi lavada com água destilada e seca em estufa por 24 horas em temperatura de 100 °C. Após secagem, essa fração foi moída com pistilo e separada por peneiramento.

2.4.2.2.Preparo dos compósitos

Com as partículas finas da fração argila, foram preparados compósitos por meio da mistura destas com partículas de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, $D_{90} < 5\mu\text{m}$). A etapa de preparo dos compósitos está apresentada na Figura 61, e a seguir é descrita de forma mais ampla.

Figura 61: Descritivo resumido das etapas de preparação dos compósitos a partir da mistura da fração argila com Fe_2O_3 .



Fonte: elaborado pelo autor

Inicialmente, foi realizada a mistura via úmida dos componentes, utilizando água como solvente e 5 % em massa (em relação a massa de sólidos) de dispersante (DOLAPIX CE 64). À essa mistura foram adicionadas esferas para homogeneização, em quantidade

1:1 em massa de esferas para sólidos. Essa mistura é deixada para agitar em moinho turbo (Alphie) por 12h em 50 Hz de frequência.

Após a etapa de mistura dos pós, foi realizada a granulação, e a seguir, a moldagem por compactação uniaxial em matriz de duplo efeito em uma pressão de compactação de 100 MPa. As amostras obtidas foram reduzidas em forno tubular, sob fluxo de H_2 (no patamar de redução) em 750 °C, por 60 minutos. Após a redução, as amostras foram conformadas a frio em 600 MPa e levadas ao forno para sinterização em temperaturas inferiores a 1120 °C.

2.4.2.3. Caracterizações

A análise da morfologia de partículas e microestrutura do compósito foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura (TESCAN Veja 3), o qual possui acoplado detector para análise de composição química por meio de Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios-X (Oxford Instruments Aztec Energy X-Act). Análise de Difratometria de Raios-X foi realizada com difratômetro (Rigaku MiniFlex600 DRX), com ânodo de cobre, radiação $K\alpha$ 0,154056 nm. Para a caracterização dos picos do perfil de DRX foi utilizado o software Profex (um software aberto), utilizando a base de estruturas cristalinas gratuita disponíveis na COD (Crystallography Open Database). E por fim, as propriedades mecânicas foram avaliadas quanto a microdureza do compósito, por meio de medidas realizadas utilizando equipamento microdurômetro (LECO AMH 43), aplicando cargas de 10 e 50g.

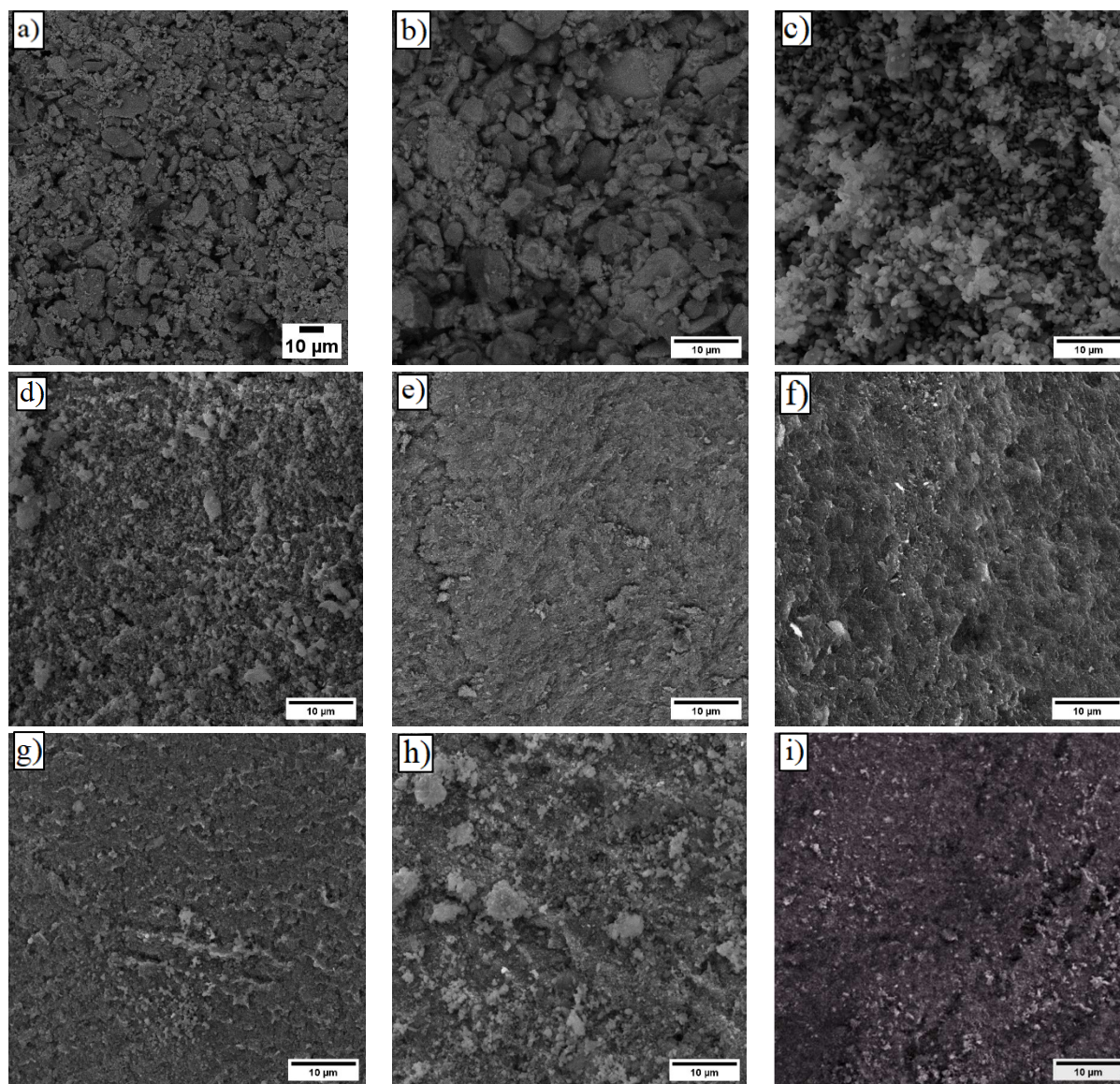
2.4.3. Resultados

2.4.3.1. Caracterização dos pós da fração argila

Em um primeiro momento, na etapa de extração das partículas de argila, foi necessário identificar o volume ideal de líquido a ser drenado da proveta após as 24 horas de sedimentação, volume este em que se tenha somente partículas menores de $2\text{ }\mu\text{m}$ (argila) em suspensão. Dessa forma, após as 24 horas de sedimentação, foram removidas frações de suspensão (100 ml) a partir do topo da proveta de 1L, separadas por centrifugação e analisadas no microscópio eletrônico de varredura, como ilustrado na Figura 62.

A partir da sequência de imagens da Figura 62, temos como identificar que após as 24 horas de sedimentação, as partículas maiores estão limitadas ao volume inferior à marcação de 200 ml da proveta de 1L. Dessa forma, foi definida a marcação de 300 ml na proveta como o limite inferior de suspensão a ser removida após as 24 horas de sedimentação, de modo que o conteúdo drenado (700 ml superiores) somente apresente partículas da fração argila ($< 2\text{ }\mu\text{m}$) em suspensão.

Figura 62: Imagens MEV – SE das partículas obtidas após separar frações de 100ml de suspensão a partir do topo da proveta, após as 24 horas de sedimentação. Imagem: **a)** precipitado ao fundo da proveta; **b)** Em suspensão até 0,2 L; **c)** Em suspensão: 0,2 – 0,35 L; **d)** Em suspensão: 0,35 – 0,5 L; **e)** Em suspensão: 0,5 – 0,6 L; **f)** Em suspensão: 0,6 – 0,7 L; **g)** Em suspensão: 0,7 – 0,8 L; **h)** Em suspensão: 0,8 – 0,9 L; e **i)** Em suspensão: 0,9 – 1,0 L.

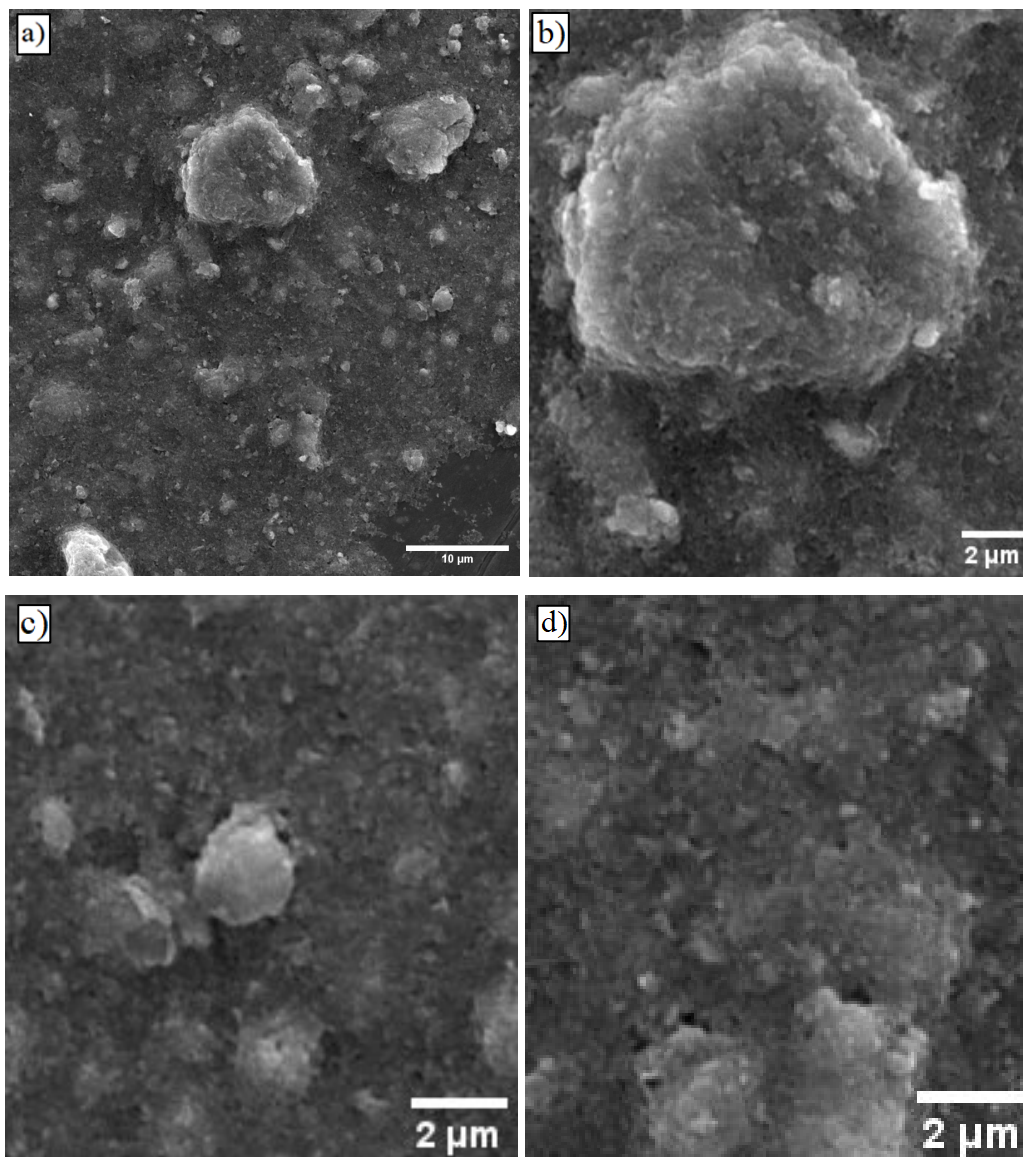


Fonte: elaborado pelo autor

Procurando identificar o tamanho das partículas presentes na fração de suspensão separada nas etapas de drenagem, foram realizadas análises de imagem por MEV em maiores magnificações, como ilustra a Figura 63. Ao retirar alíquotas da suspensão contendo as partículas de fração argila e as depositar sobre um suporte para analisar no MEV, após a secagem do líquido (água), um filme se formou, o que não permite identificar isoladamente as partículas. Entretanto, foi possível identificar uma

“rugosidade” que indica que todas as partículas são finas, pois somente aglomerados podem ser identificados claramente. Esses aglomerados formados durante a secagem, são constituídos por partículas e/ou aglomerados muito menores, como mostra a Figura 63 **a - d**, o que permite obter uma segurança maior de não termos partículas grandes ($>2\mu\text{m}$) na suspensão separada.

Figura 63: Imagens MEV – SE dos pós de óxidos obtidos a partir da separação da fração argila do latossolo.



Fonte: elaborado pelo autor

As partículas de cada fração foram avaliadas em relação a sua composição química, como apresentado na Tabela 7. Nela encontramos majoritariamente a presença O, Al, Si e Fe, além de baixos teores de Ti (na grande maioria das frações avaliadas). A

presença desses elementos é condizente com o reportado na literatura para latossolos (KER, 1997); (SCHAEFER, FABRIS e KER, 2008), sendo associados a presença dos compostos caulinita, gibbsita, hematita e/ou goethita, quando da fração argila. A presença de quantidades equivalentes de Al e Si é um indicativo da presença de caulinita, visto que a mesma apresenta 2 átomos de Al e 2 átomos de Si em sua composição ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Já nos precipitados encontrados nas frações mais grosseiras, há presença de valores distintos de Al e Si, o que pode estar associado com a presença de quartzo (SiO_2), além da presença de fases oxidas de FeTi

Tabela 7: Composição química, por EDS, das partículas retiradas em cada fração separada durante a sedimentação.

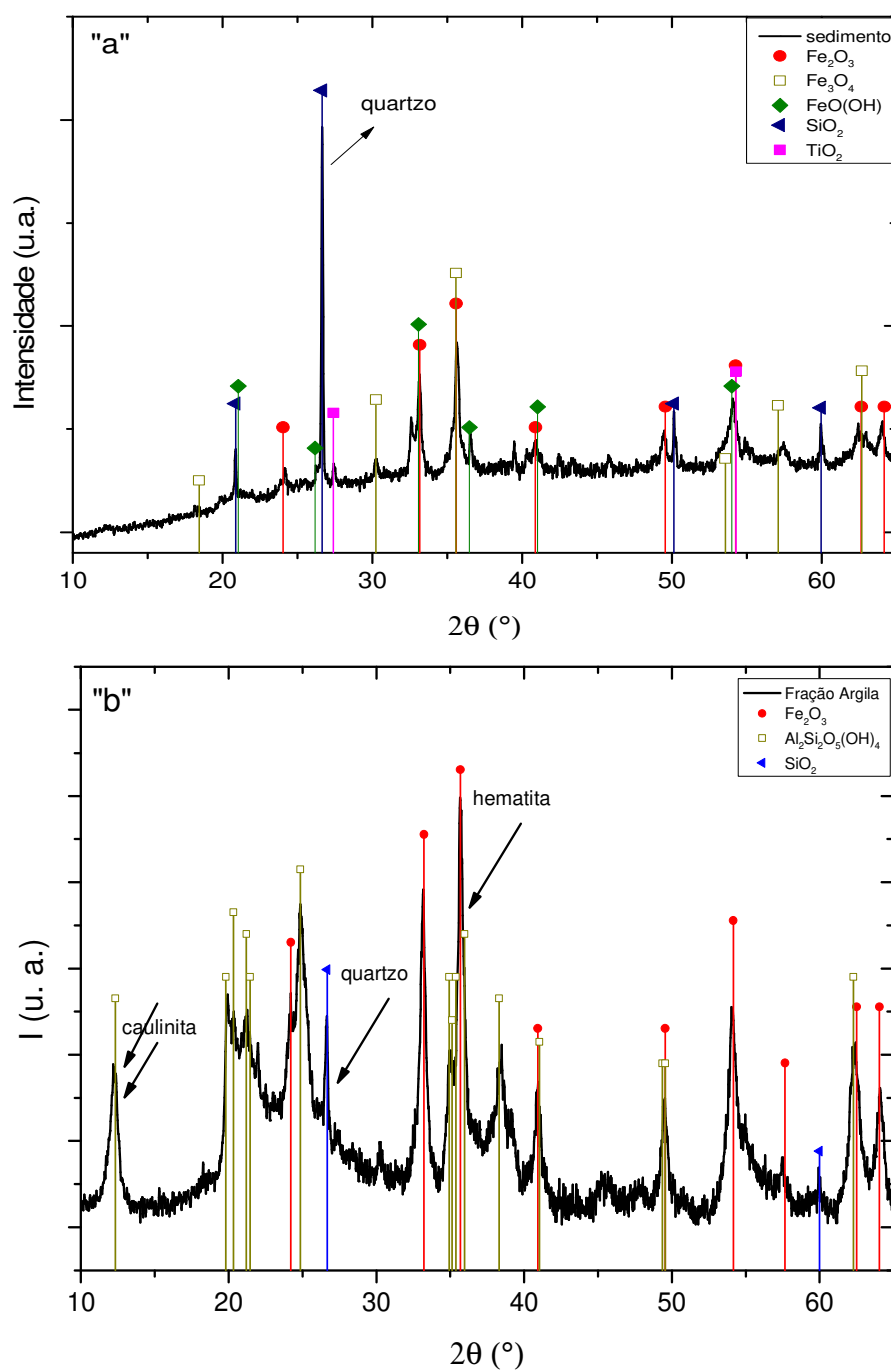
Amostra	%wt. O	% wt. Fe	%wt. Si	%wt. Al	%wt. Ti	Total
1,0 - 0,9L	65,8	8,1	12,57	12,89	0,64	100
0,9 - 0,8L	52,33	26,11	9,03	9,88	2,65	100
0,8 - 0,7L	47,83	31,96	8,04	8,57	3,6	100
0,7 - 0,6L	56,3	9,1	17,35	16,72	0,53	100
0,6 - 0,5L	57,05	12,72	14,95	14,75	0,53	100
0,5 - 0,35L	55,36	25,32	7,51	8,48	3,33	100
0,35 - 0,2L	55,13	19,67	13,31	9,19	2,7	100
<0,2L	48,56	30,46	7,56	4,58	8,84	100
precipitado	50,89	24,5	12,56	7,34	4,71	100

Fonte: elaborado pelo autor

Como os solos apresentam uma diversidade de composições químicas possíveis, devido aos diversos parâmetros que influenciam a sua origem, foi utilizada análise de difratometria de raios-X para identificar as principais fases cristalinas presentes na fração de partículas separadas. Os difratograma da fração separada (argila) e do sedimentado (após a secagem), estão apresentados na Figura 64. A partir dos dados das análises de DRX, o sedimento precipitado ao fundo da proveta é composto majoritariamente por quartzo (COD 5000035) e picos que podem ser relacionados a hematita (COD 9015065), ilmenita e/ou magnetita além de picos em menor intensidade de rutilo. Já na fração argila, temos majoritária presença de caulinita (COD 1011045 - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e hematita (COD 9015065 - Fe_2O_3). Também há picos, com menor intensidade, que podem ser

relacionados as fases goethita (COD 9003079 - FeOOH) ou ao quartzo (COD 5000035 - SiO_2).

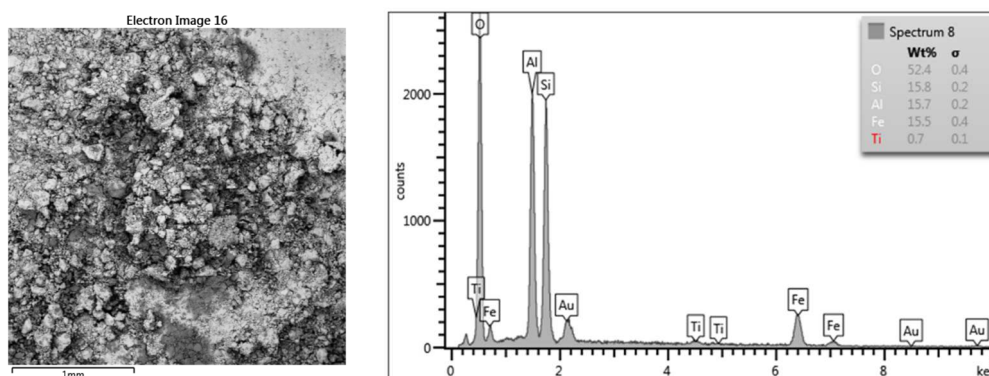
Figura 64: Difratoograma de raios-X das partículas obtidas após as etapas de sedimentação. Na curva “a” temos o difratograma referente ao material que ficou precipitado ao fundo da proveta, e o difratograma “b”, é referente ao material que estava em suspensão após as 24 horas de sedimentação (fração drenada).



Fonte: elaborado pelo autor

A presença das fases caulinita, hematita e goethita na fração argila são coerentes com o esperado a partir dos dados de composição química obtidos por análise de EDS, uma vez que somente a presença de Fe, Si, Al e O, além de teores residuais de Ti são identificados, como ilustra a Figura 65.

Figura 65: Análise de EDS realizadas com as partículas da fração argila, após a secagem.

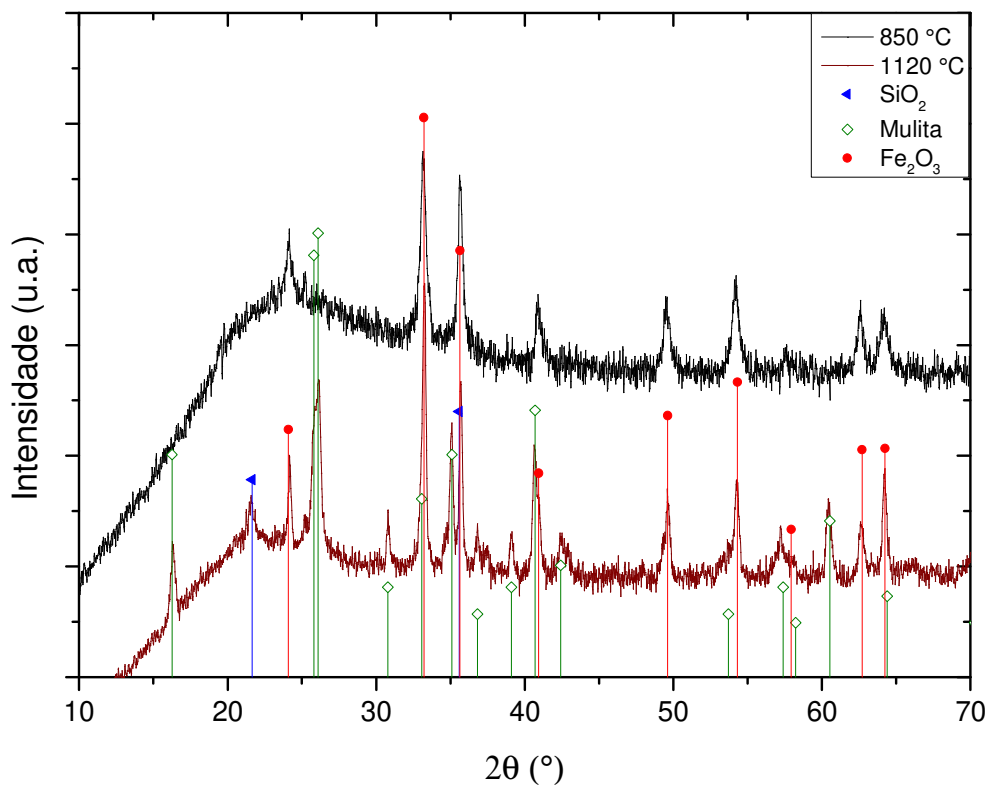


Fonte: elaborado pelo autor

Na etapa seguinte foi realizado um tratamento térmico sob atmosfera oxidante (ar sintético) em forno mufla até 850 °C, por 30 minutos com amostras compactadas de argila, procurando identificar a perda de massa correspondente a remoção de umidade. No tratamento térmico os compactados perderam 17 % em massa, correspondente a remoção de umidade adsorvida e da desidroxilação da caulinita, por exemplo.

Análises de DRX (Figura 66) dos pós de fração argila tratados ao ar (atmosfera oxidante de ar sintético) em 850 °C, somente apresentam picos correspondentes a fase hematita (COD 9015065 - Fe_2O_3), acompanhada de uma matriz amorfa, assumida como sendo metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) oriunda da desidroxilação da caulinita. O aumento da temperatura de tratamento até 1120 °C, faz com que além dos picos de hematita previamente identificados, tenhamos também picos referentes a fase mulita (COD 9001321) e SiO_2 (COD 5000035), fases estas precipitadas a partir da transformação sofrida pela fase amorfa metacaulinita em temperaturas superiores a 1000 °C (CHENG et al. 2012).

Figura 66: Análise de DRX dos pós de fração argila após tratamento térmico ao ar em 850 °C e 1120 °C. Presença de hematita além de uma fase amorfa após tratamento térmico em 850 °C ao ar (curva preta), enquanto que em 1120 °C, temos, além da hematita, a presença de mulita e sílica, precipitadas a partir da fase amorfa formada em temperaturas menores.



Fonte: elaborado pelo autor

2.4.3.2. Redução da fração argila em H₂

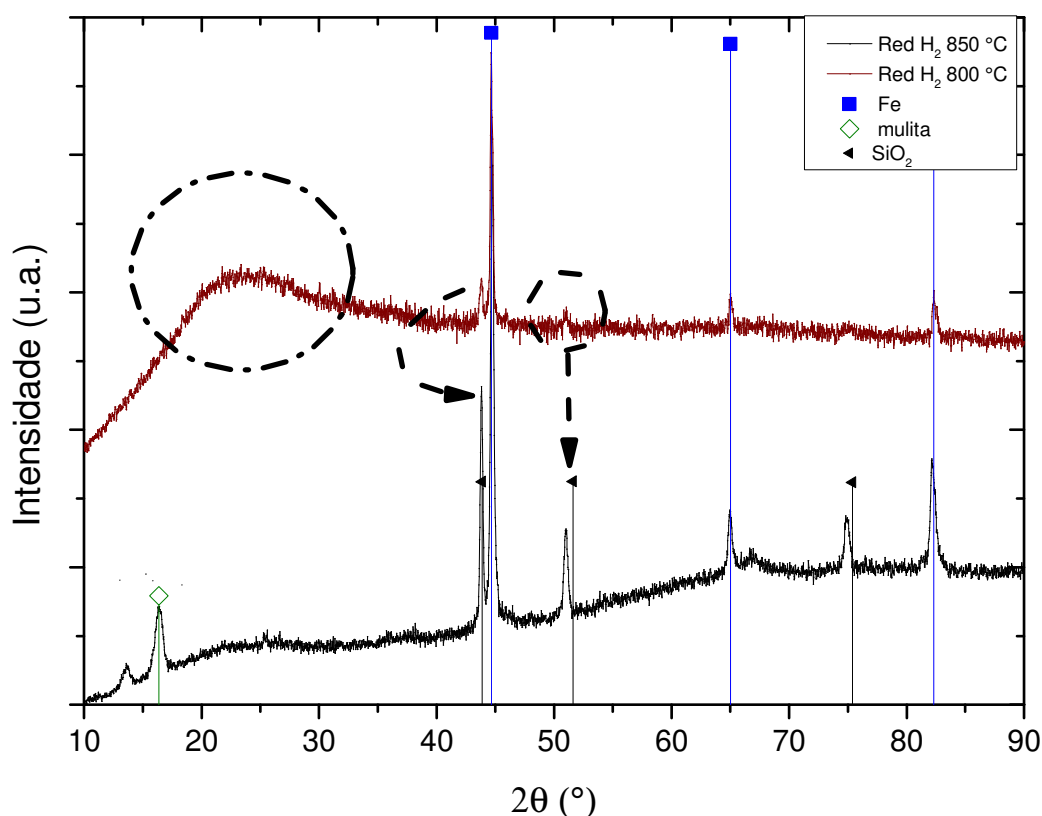
Para avaliar o potencial de obter ferro metálico a partir dos pós de fração argila separada, foram realizados experimentos de redução utilizando gás hidrogênio, nas temperaturas de 800 °C e 850 °C/60 minutos.

Após tratamento térmico em 800 °C, foi identificada perda de massa de aproximadamente 20%, enquanto em 850 °C, aproximadamente 25% de perda de massa foi observada. Esses valores são levemente superior aos 17% de perda de massa observada no tratamento térmico realizado ao ar, indicando que temos a ocorrência de redução de algum óxido presente (hematita e/ou goethita) na argila. A diferença de perda de massa encontrada entre a redução em 800 °C e 850 °C pode estar associada a uma maior dificuldade em reduzir a hematita e/ou a goethita presente na fração argila, possivelmente devido à elevada presença de elementos formadores de fases oxidas não

redutíveis nas condições estudadas (Al, Si e Ti), o que gera uma maior dificuldade para a redução do óxido de ferro (maiores tempos e/ou temperaturas de redução se comparados a redução de Fe_2O_3 puro), como encontrado nos resultados da seção anterior e também como reportado em Spreitzer e Schenk (2019).

As análises de DRX realizadas com os pós obtidos nas duas temperaturas de redução são apresentados na Figura 67. A presença de uma curvatura em baixos ângulos de difração (halo de amorfização) no difratograma do pó da fração argila tratada sob atmosfera de H_2 em $800^\circ\text{C}/60$ minutos indica a presença de uma fase amorfa presente no material após o tratamento térmico. Essa fase amorfa pode ser associada com a desidroxilação da caulinita, a qual ocorre durante o aquecimento, em temperaturas entre 450 e 650°C , resultando em metacaulinita, a qual é amorfa durante o seu processo de transformação (CHENG et al., 2012).

Figura 67: Análise de DRX das partículas da fração argila após redução sob fluxo de H_2 em 800°C e $850^\circ\text{C}/60$ minutos.



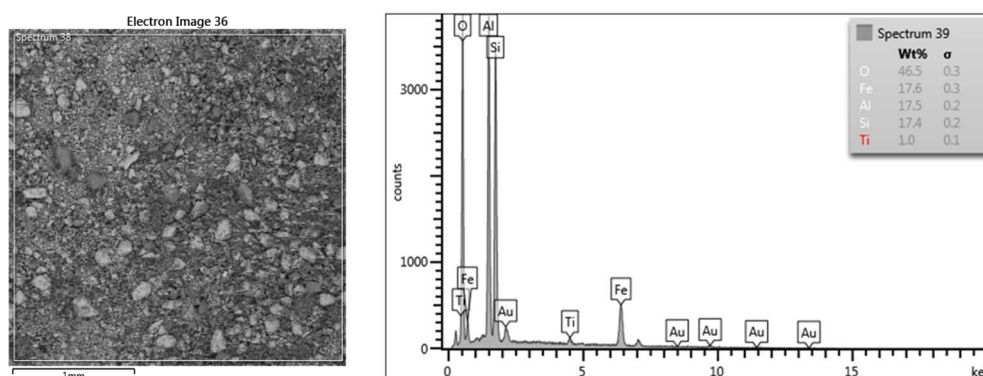
Fonte: elaborado pelo autor

A ocorrência de novos picos no difratograma de raios-X após redução em 850°C , ou ainda, o aumento na intensidade dos picos já encontrados anteriormente na

amostra tratada em 800 °C é um indicativo da formação de uma (ou mais) fase(s) cristalina(s), precipitada(s) a partir da fase amorfa. Os picos em $2\theta = 43,7^\circ$ e 51° podem ser associados ao quartzo (COD 9000777 - SiO_2). Já os picos em ângulos menores que 20° em 2θ (13° e 16°) podem ser associados a outra referência de SiO_2 (COD 1530728), assim como o pico em 16° também pode ser associado a mulita (COD 9001321). Entretanto, a formação de mulita é reportada como ocorrendo somente em temperaturas superiores a 1000 °C, de modo que investigações futuras se fazem necessárias para confirmar as transformações encontradas durante a redução em hidrogênio em 850 °C.

A análise de composição química por EDS para os pós obtidos após tratamento térmico sob atmosfera redutora (H_2) por 60 minutos em temperatura de 800 °C (Figura 68), apresentam aproximadamente 17 % em massa de Fe, além de 1% em massa de Ti, 17 % de Si e 17% de Al e 46 % de O. As quantidades aproximadamente iguais de Si e Al nos indicam a presença de aluminossilicatos derivados da desidratação da caulinita. Porém, ao realizar os cálculos para as quantidades presentes dos elementos, podemos identificar que há menor quantidade disponível de oxigênio em relação ao que poderíamos esperar para a simples desidratação da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ a partir da $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Isso pode ser um indício que a presença de Al e Si não esteja somente como caulinita, mas possivelmente como SiO_2 ou o Al como elemento substitucional do Fe na hematita ou na goethita, condição que é mais uma regra do que uma exceção nos latossolos em climas tropicais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003a).

Figura 68: análise de composição química por EDS obtidas com os pós de fração argila, após redução com H_2 em 800 °C / 60 minutos.



Fonte: elaborado pelo autor

2.4.3.3. Compósitos Fe_2O_3 + Fração argila

A mulita é uma fase cerâmica com elevada estabilidade térmica e química, baixa expansão térmica e baixa condutividade térmica, além de apresentar boas propriedades mecânicas (SCHNEIDER, SCHREUR e HILDMANN, 2008), sendo utilizada em diversas aplicações de elevada temperatura, além de ser empregada como reforço para resistência ao desgaste em pastilhas de freios sinterizadas (XU et al. 2023).

Como os aglomerados da fração argila apresentam majoritariamente a presença de caulinita, a qual não é redutível em H_2 (nas condições de redução estudadas), e pode ser convertida em mulita (com estequiometria entre $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ e $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) quando aquecida em temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (CHENG et al. 2012), a sua utilização como material de reforço para o desenvolvimento de um material compósito de matriz metálica é uma possibilidade a ser explorada. Adicionalmente, obter uma distribuição homogênea das partículas nanométricas da fração argila no interior da matriz metálica pode permitir o desenvolvimento de um compósito de matriz metálica com reforços nanoestruturados.

Entretanto, como a obtenção de uma distribuição homogênea de partículas nanométricas em uma matriz metálica pode ser complexa (HASAN et al. 2022), a adição destas junto ao óxido de ferro para obter uma distribuição homogênea no estado óxido, com posterior redução (sob fluxo de H_2) das fases redutíveis (óxidos de ferro) pode ser uma metodologia a ser explorada para permitir que se obtenha uma distribuição homogênea de partículas nanométricas em uma matriz metálica. Adicionalmente, a presença de óxidos redutíveis (goethita e hematita) na fração argila pode permitir uma melhor interface entre a matriz e as partículas de reforço.

Assim, para um estudo preliminar, três composições de compósitos preparados contendo Fe_2O_3 e partículas da fração argila foram preparadas, conforme apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Formulações de compósitos preparados a partir de Fe_2O_3 com adição de partículas da fração argila.

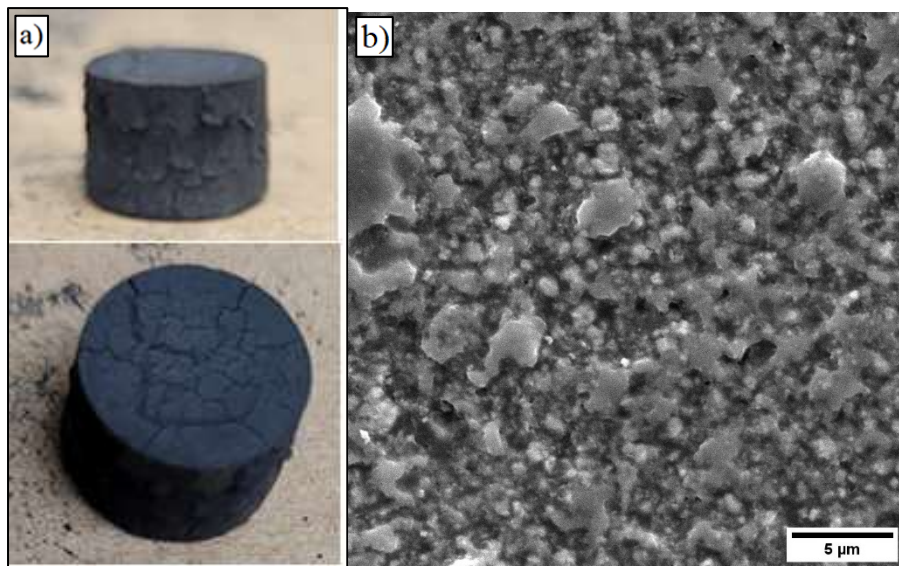
Formulação	% wt Fe_2O_3	% wt. fração argila
F1	95	5
F2	90	10
F3	50	50

Fonte: elaborado pelo autor

As amostras para os estudos de redução foram preparadas utilizando uma etapa de mistura dos pós auxiliada por solvente (água destilada), dispersante e esferas para homogeneização. Essa etapa foi realizada em misturador turbo por 12 horas, com frequência de 50 Hz. Após misturados, os pós são granulados e separados em diferentes faixas de granulometrias. Após a granulação, os pós foram compactados em 100 MPa e levadas ao forno para redução em 750 °C, por 60 minutos sob fluxo de hidrogênio.

Dessas formulações, a terceira, contendo 50% em massa de partículas de argila, apresenta grande quantidade de trincas após a etapa de redução realizada em 750 °C, como ilustra a Figura 69-a. Além disso, a elevada presença de óxidos não-redutíveis, faz com que pouca matriz metálica esteja presente após a redução (Figura 69-b). Da mesma forma, como na desidroxilação da caulinita para metacaulinita, em temperaturas logo abaixo da temperatura de redução, temos a presença de uma fase amorfa (vítrea), a qual representa a maior parte do componente reduzido. A combinação desses defeitos (trincas) aliada a elevada fração vítrea presente, faz com que uma etapa de recompactação não seja viável para esse grupo de amostras.

Figura 69: Compósito preparado contendo 50 % de Fe_2O_3 e 50% (em massa) de partículas finas da fração argila, após redução em 750 °C/60minutos. Há a presença de trincas no corpo reduzido (imagem a), além de pouco ferro metálico, como ilustra a imagem b, em imagem da microestrutura da seção transversal obtida por MEV – SE.



Fonte: elaborado pelo autor

Compósitos preparados com adição de 5% e 10% em massa de argila

Em relação a demais formulações (contendo 5% ou 10% em massa de fração argila e o balanço de Fe_2O_3), após a redução do óxido de ferro em hidrogênio, as amostras apresentam matriz majoritariamente metálica, permitindo assim realizar a etapa de conformação a frio e a posterior sinterização para densificação.

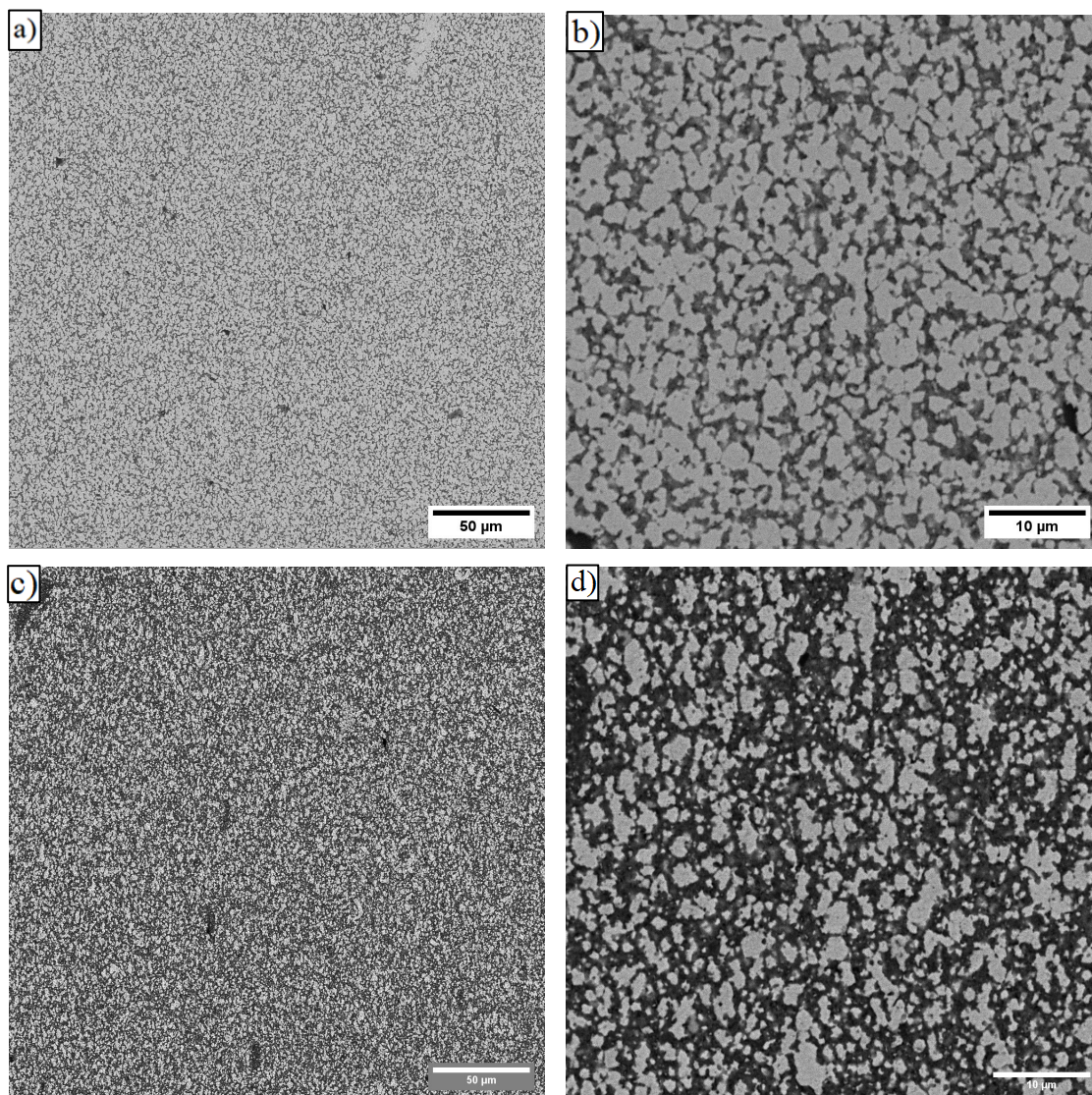
Nessas formulações, os compactados de óxidos utilizados para o estudo de redução apresentam densidade a verde (densidade do compactado óxido) de $2,74 \text{ g/cm}^3$, valor equivalente ao obtido para as amostras preparadas somente com Fe_2O_3 . Após redução em 750°C por 60 minutos, as amostras apresentaram leve aumento da densidade para $2,80 \text{ g/cm}^3$, com uma perda de massa associada de 31 % para a formulação 1 e 29,9% para a formulação 2. Após a redução, os corpos porosos obtidos na etapa de redução foram conformados em pressão de 600 MPa, resultando em componentes com densidade a verde de $5,2 \text{ g/cm}^3$ para a formulação 1 e $4,4 \text{ g/cm}^3$ para a formulação 2. Esses níveis de densidade obtidos após a conformação são inferiores aos encontrados na conformação de uma pré-forma porosa de ferro puro (obtida a partir da redução de Fe_2O_3 puro, ou seja, sem adição de partículas finas da fração argila), devido a presença das fases de óxidos não redutíveis, os quais, além de apresentarem valores menores de densidade específica, também agem como barreiras para o deslocamento de discordâncias da fase metálica durante a etapa de conformação, tendo assim influência direta sobre a densidade do compactado.

Após sinterização em temperatura de 890°C por 60 minutos, foi obtida densidade de $6,1 \text{ g/cm}^3$ para a formulação 1 e $4,8 \text{ g/cm}^3$ para a formulação 2. Num primeiro momento, isso indicaria a presença de elevada porosidade, entretanto, análises de porosidade, a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura, nos permitem identificar somente poros pequenos (entre 1 e $2 \mu\text{m}$) finamente dispersos, representando porosidade inferior a 5 % (em área). Dessa forma, a densidade do compósito está sendo afetada pela presença de fases com menor densidade específica (metacaulinita, com densidade na faixa de $2,6 \text{ g/cm}^3$) (MENSHAZ; JOHARI; AHMAD, 2017), oriundas das partículas de argila, a qual por imagem está representando mais de 30% em área das imagens para a formulação 1.

A partir das imagens da microestrutura do componente sinterizado em 890°C (Figura 70), podemos identificar que as partículas de argila estão distribuídas ao redor das

regiões de ferro, impedindo a formação de uma matriz metálica contínua nessa condição de sinterização.

Figura 70: Amostras compósitas contendo argila, reduzidas na temperatura de 750 °C por 60 minutos, conformadas em 600 MPa e sinterizadas em 890 °C/60 minutos, ilustrando uma distribuição relativamente homogênea das regiões de partículas duras oriundas da fração argila (imagem **a**) para 5% em massa de Argila e imagem **c**) para 10% em massa de argila). Detalhe da microestrutura, ilustrando que o crescimento dos grãos de ferro está limitado pela presença da fase oxida nos contornos de grãos (imagem **b**) para 5% em massa de Argila e imagem **d**) para 10% em massa de argila).

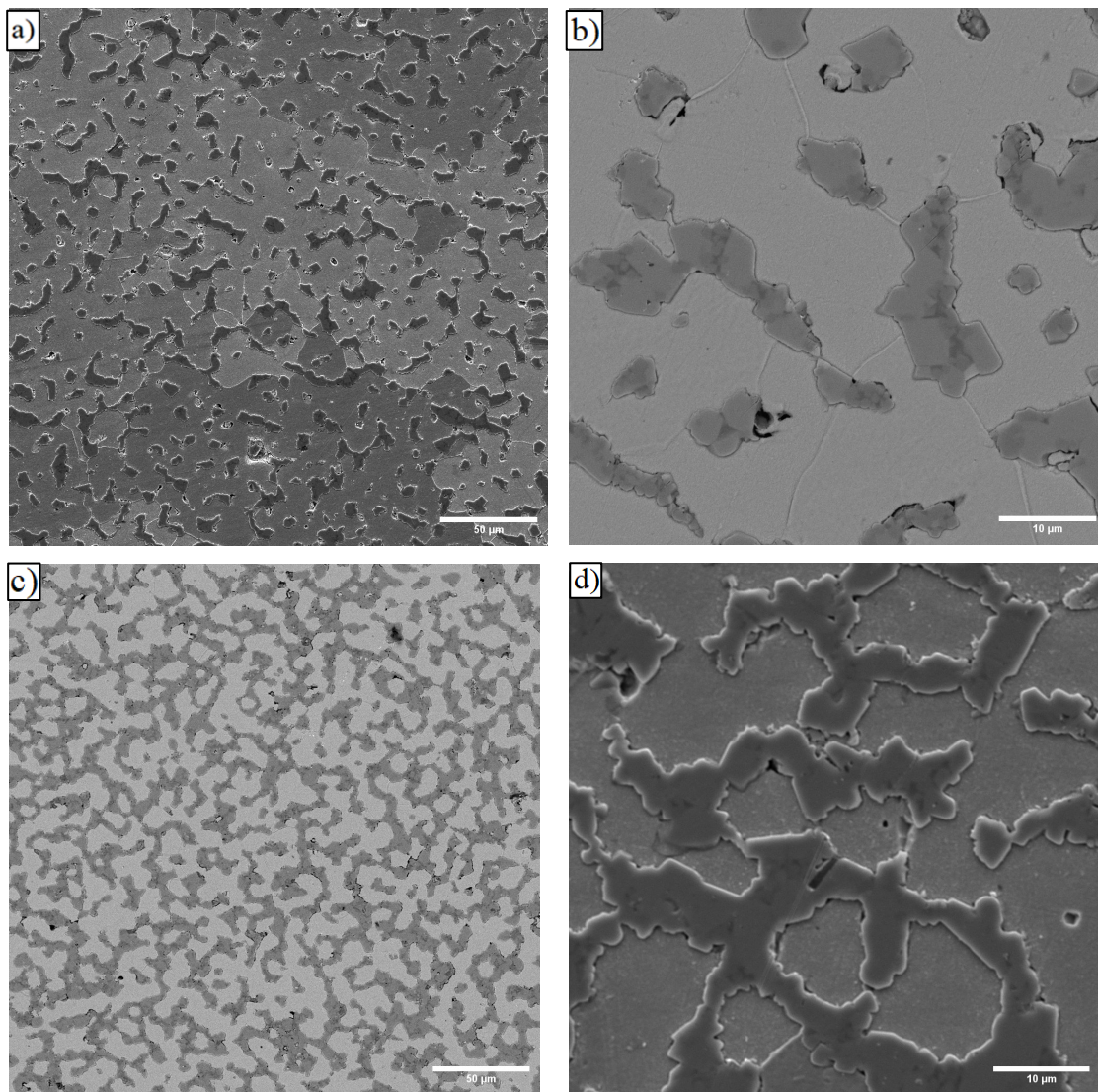


Fonte: elaborado pelo autor

Já após tratamento térmico de sinterização de compactados preparados a partir da conformação da formulação 1 (Fe_2O_3 contendo 5% em massa de partículas da argila) e da formulação 2 (Fe_2O_3 contendo 10% em massa de partículas da argila), reduzidos em

750 °C, recompactados em 600 MPa e sinterizados em 1120 °C, há uma leve redução na porosidade residual (a qual pode ser estimada por análise de imagem em aproximadamente 1 % em área), além de uma mudança no comportamento das regiões de reforço, as quais, em comparação ao sinterizado em 890 °C, agora estão envolvidas pela matriz de ferro, como ilustra a Figura 71.

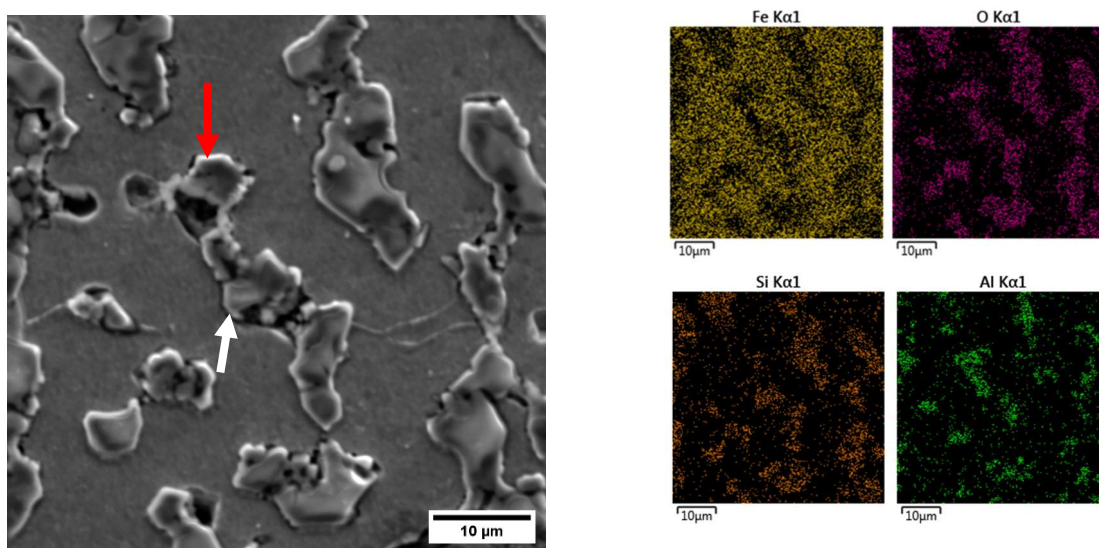
Figura 71: Imagens MEV da seção transversal do compósito sinterizado em 1120 °C/60 minutos, ilustrando uma distribuição relativamente homogênea das regiões de partículas duras oriundas da fração argila (imagem **a**) para 5% em massa de Argila e imagem **c**) para 10% em massa de argila). Detalhe da microestrutura, ilustrando uma ótima adesão entre matriz metálica e partículas de reforço (imagem **b**) para 5% em massa de Argila e imagem **d**) para 10% em massa de argila).



Fonte: elaborado pelo autor

Adicionalmente, após tratamento térmico de sinterização na temperatura de 1120 °C, temos a formação de duas regiões distintas no interior da partícula de reforço, uma delas rica em Fe e Si e a outra rica em Fe e Al, como ilustram os mapas de composição química da Figura 72. Essas regiões distintas podem ser oriundas da precipitação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ até $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e SiO_2 a partir da metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Figura 72: Análises de composição química por EDS (em mapa e pontual) para o compósito sinterizado em 1120 °C. Há a formação de duas regiões com concentrações distintas de Al (seta vermelha) e Si (seta branca), oriundas da decomposição da metacaulinita em mulita e SiO_2 .

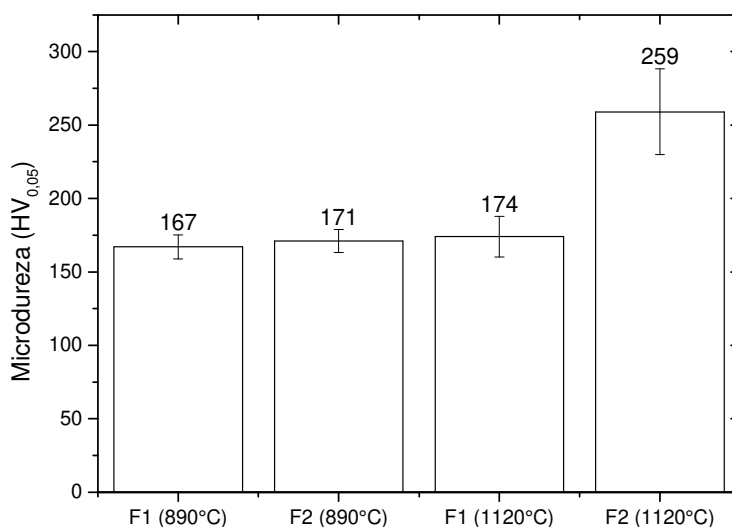


Fonte: elaborado pelo autor

Medidas de microdureza aplicando carga de 50 g foram realizadas com os compósitos das formulações 1 (F1) e formulação 2 (F2), após tratamentos térmicos de sinterização em 890 °C e 1120 °C, respectivamente e estão apresentadas na Figura 73.

As medidas de microdureza para as amostras sinterizadas em 890 °C, tanto da F1 quanto da F2 apresentam valores de microdureza na faixa dos 170 $\text{HV}_{0,05}$, indicando uma leve melhora na dureza da matriz, em comparação aos 100 HV obtidos na seção anterior, na etapa de sinterização de ferro puro, realizada nas mesmas condições. Esse aumento da microdureza era esperado, devido a presença das partículas de reforço presentes no material compósito.

Figura 73: Medidas de microdureza realizadas com os compósitos das formulações 1 e 2, após sinterização em 890 °C [F1 (890 °C) e F2 (890 °C)] e 1120 °C [F1 (1120 °C) e F2 (1120 °C)].



Fonte: Elaborado pelo autor

Já quando avaliamos as amostras sinterizadas em 1120 °C, a amostra F1 apresenta microdureza similar as amostras sinterizadas em 890 °C (174 HV_{0,05}), porém com uma dispersão maior. Entretanto, na F2 sinterizada em 1120 °C temos a maior diferença de comportamento, onde a microdureza do compósito apresenta valores médios de 260 HV_{0,05}.

Aqui, como a microestrutura apresenta regiões com fases reforços maiores, foram realizadas medidas de microdureza da região de reforço aplicando somente 10 g de carga, onde foram encontrados valores de até 690 HV_{0,01} para as amostras F1 e de até 880 HV_{0,01} para as amostras da F2.

Esse aumento na microdureza da fase reforço presente nas amostras sinterizadas em 1120 °C pode ser associado a formação da fase de elevada dureza (mulita) a partir das partículas de argila, após tratamento térmico em temperaturas superiores a 1000 °C. Da mesma forma, como a proporção de fase reforço aumenta da F1 para a F2, também é esperado que a última apresente valores superiores de microdureza.

2.4.4. Conclusões

A fração argila separada a partir do latossolo é composta majoritariamente por caulinita e hematita.

Após redução com hidrogênio dos aglomerados de fração argila, temos a presença de aproximadamente 20% em massa de Fe;

Na redução da argila com H_2 em temperatura de 800 °C, análises de DRX nos apresentam picos relacionadas ao ferro CCC e um pico que pode ser relacionado a fase SiO_2 , além de um halo de amorfização, indicando a presença de uma fase amorfa (metacaulinita gerada a partir da desidroxilação da caulinita). Há o surgimento de novos picos ao aumentar a temperatura de redução de 800 para 850 °C, além de aumento na intensidade do pico identificado anteriormente aliado a redução no halo de amorfização, indicando a cristalização de fases a partir do material amorfo.

Em relação ao desenvolvimento de um material compósito, após redução, conformação e sinterização dos compósitos, temos uma microestrutura que apresenta baixa porosidade residual (<5% vol.). A sinterização em temperatura de 890 °C leva a formação de um compósito onde as partículas de argila envolvem as regiões metálicas (ferro), dificultando o crescimento dos grãos de ferro e assim impedindo a formação de uma matriz metálica contínua. Já quando da sinterização em 1120 °C, as regiões de argila são concentradas, e o avanço da sinterização da região metálica (ferro) forma uma matriz metálica contínua, envolvendo as partículas de reforço.

Ótima adesão das partículas de reforço com a matriz metálica é observada após sinterização em 1120 °C.

Nessa condição de sinterização (1120 °C/60 minutos), análises de composição química por EDS permitem identificar a formação de duas regiões distintas no interior da partícula de reforço, uma rica em Fe e Si, e a outra rica em Fe e Al. Essas duas regiões distintas podem ser oriundas da transformação da metacaulinita ($Al_2Si_2O_5$) em mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ até $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) e SiO_2 , a qual ocorre em temperaturas superiores a 1000 °C.

Após sinterização, as partículas de reforço não apresentam características nanométricas, mas sim formam regiões com dimensões na faixa de 2 a 10 μm .

A dureza da matriz metálica após sinterização é de aproximadamente 170 HV_{0,05} quando da sinterização em 890 °C e para a amostra F1 sinterizada em 1120 °C. Já a amostra F2 (1120°C) apresenta considerável aumento de microdureza, atingindo uma

média de 260 HV_{0,05}. Medidas de microdureza realizadas nas regiões de reforço das amostras F1 (1120 °C) e F2 (1120 °C) geram valores de microdureza de até 879 HV_{0,01}. Essa elevada dureza pode ser associada a formação da fase mulita a partir da caulinita da fração argila.

2.4.5. Referências

(Anawati, Azimi, 2020) - ANAWATI, John; AZIMI, Gisele. Recovery of Strategic Materials from Canadian Bauxite Residue by Smelting Followed by Acid Baking–Water Leaching. The Minerals, Metals & Materials Series, p. 139-150, 2020. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-36758-9_13.

(Bhoi, Behera, Mishra, 2015) - BHOI, Bhagyadhar; BEHERA, Pravas Ranjan; MISHRA, Chitta Ranjan. Production of Green Steel from Red Mud: a novel concept. 6Th International Symposium On High-Temperature Metallurgical Processing, p. 19-26, 2015. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48217-0_3.

(Bhoi, Rajput, Mishra, 2017) - Bhoi B., Rajput P., Mishra C.R. Production of green direct reduced iron (DRI) from red mud of Indian Origin: A Novel Concept. Conference paper on: Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, 2 - 5 October, 2017, Hamburg, Germany.

(Cheng et al. 2012) - CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; YANG, Jing; MA, Songjiang; FROST, Ray L.. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. Thermochemica Acta, v. 545, p. 1-13, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>.

(Cornell e Schwertmann, 2003a) - CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.. Introduction to the Iron Oxides. The Iron Oxides, p. 1-7, 29 jul. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602097.ch1>.

(Cornell e Schwertmann, 2003b) - ORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.. Soils. The Iron Oxides, p. 433-474, 29 jul. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602097.ch16>.

(Curi, 1983) - CURI, N. Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil. Purdue University, 1983.

(Dick, 1986) - DICK, D. P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos. UFRGS, 1986.

(Donagemma et al. 2017) - DONAGEMMA, Guilherme Kangussu; VIANA, João Herbert Moreira; ALMEIDA, Brivaldo Gomes de; RUIZ, Hugo Alberto; KLEIN, Vilson Antônio; DECHEN, Sonia Carmela Falci; FERNANDES, Raphael Bragança Alves. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA. In: TEIXEIRA, Paulo César; DONAGEMMA, Guilherme Kangussu; FONTANA, Ademir; TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes (ed.). Manual de Métodos de Análise de Solo. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017. Cap. 10. p. 95-116. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>. Acesso em: 01 jun. 2024.

(Embrapa, 2024) - BRASIL. EMBRAPA. Os solos do Brasil. Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-solos-brasileiros/solos-do-brasil>. Acesso em: 01 jun. 2024.

(**Fink et al, 2016**) - FINK, Jessé Rodrigo; INDA, Alberto Vasconcellos; TIECHER, Tales; BARRÓN, Vidal. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 40, n. 4, p. 369-379, ago. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1413-70542016404023016>.

(**Fontes; Weed, 1991**) - FONTES, M. P. F.; WEED, S. B.. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: i. mineralogy. *Soil Science Society Of America Journal*, v. 55, n. 4, p. 1143-1149, jul. 1991. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500040040x>.

(**Hasan et al. 2022**) - HASAN, Md Shahrier; BERKELEY, Gregory; POLIFRONE, Kyrel; XU, Wenwu. An atomistic study of deformation mechanisms in metal matrix nanocomposite materials. *Materials Today Communications*, v. 33, p. 104658, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104658>.

(**Kämpf e Curi, 2003**) - KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. em: CURI, N. et al. Tópicos em ciência do solo. Viçosa:Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.1-54.

(**Kämpf, Klant e Schneider, 1988**) - KÄMPF, N.; KLANT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. *Reunião de classificação, correlação de solos e interpretação de aptidão agrícola*, v. 3, p. 153–183, 1988.

(**Kämpf, Scheinost e Schulze, 2011**) - KÄMPF, Nestor; SCHEINOST, Andreas C.; SCHULZE, Darrell G.. Oxide Minerals in Soils. In: HUANG, Pan Ming; LI, Yuncong; SUMNER, Malcolm E. (ed.). *HANDBOOK OF SOIL SCIENCES: properties and processes*. 2. ed. CRC Press, 2011. Cap. 22. p.22.1-22.34. DOI: <https://doi.org/10.1201/b16386>.

(**Ker, 1997**) - KER, João Carlos. LATOSSOLOS DO BRASIL: uma revisão. *Geonomos*, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1 jul. 1997. GEONOMOS. <http://dx.doi.org/10.18285/geonomos.v5i1.187>.

(**Jayasankar et al. 2009**) - JAYANSANKAR, K.; MOHAPATRA, S.; ROUTRAY, S.K.; GUMASTE, J.L.; MUKHERJEE, P.s.. Thermal Plasma Processing for the Production of Pig Iron from Various Sources. *High Temperature Materials And Processes*, v. 28, n. 1-2, p. 1-8, abr. 2009. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/htmp.2009.28.1-2.1>.

(**Jayasankar et al. 2012**) - JAYASANKAR, K.; RAY, P. K.; CHAUBEY, A. K.; PADHI, A.; SATAPATHY, B. K.; MUKHERJEE, P. S.. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology. *International Journal Of Minerals, Metallurgy, And Materials*, v. 19, n. 8, p. 679-684, ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12613-012-0613-3>.

(**Jovicevic-Klug et al. 2024**) - JOVIĆEVIĆ-KLUG, Matic; SOUZA FILHO, Isnaldi R.; SPRINGER, Hauke; ADAM, Christian; RAABE, Dierk. Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. *Nature*, v. 625, n. 7996, p. 703-709, 24 jan. 2024. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-023-06901-z>.

(Meegoda, Kamolpornwijit, 2011) - MEEGODA, Jay N.; KAMOLPORNWIJIT, Wiwat. Chromium steel from chromite ore processing residue — A valuable construction material from a waste. *Frontiers Of Environmental Science & Engineering In China*, v. 5, n. 2, p. 159-166, 7 maio 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-011-0325-3>.

(Meegoda, Kamolpornwijit, Batagda, 2016) - MEEGODA, Jay N.; KAMOLPORNWIJIT, Wiwat; BATAGODA, Janitha Hewa. A Detailed Laboratory Scale Feasibility Study of Recovering Metallic Iron and Chromium from Chromium Contaminated Soils. *Indian Geotechnical Journal*, v. 47, n. 4, p. 437-444, 20 set. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40098-016-0208-4>.

(Menshaz; Johari; Ahmad, 2017) - MENS SHAZ, Abdualah Muftah; JOHARI, Megat Azmi Megat; AHMAD, Zainal Arifin. Characterization of metakaolin treated at different calcination temperatures. *Aip Conference Proceedings*, p. 020028(1-7), 2017. Author(s). <http://dx.doi.org/10.1063/1.5005659>.

(Netto, 1995) - NETTO, A. R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. UFV, 1995.

(Plescia, Maccari, 1996) - PLESCIA, Paolo; MACCARI, Dante. Recovering metals from red mud by thermal treatment and magnetic separation. *Jom*, v. 48, n. 1, p. 25-28, jan. 1996. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03221357>.

(Resende, 1976) - RESENDE, M. Mineralogy, Chemistry, Morphology and Geomorphology of Some Soils of the Central Plateau of Brazil. Purdue University, 1976

(Schaefer, Fabris e Ker, 2008) - SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C.. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, v. 43, n. 1, p. 137-154, mar. 2008. Mineralogical Society. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>.

(Schwertmann, 1985) - SCHWERTMANN, U.. The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals. *Advances In Soil Science*, p. 171-200, 1958. Springer New York. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4612-5046-3_5.

(Schwertmann e Kämpf, 1985) - SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Science*, v. 139, n. 4, 1985.

(Schneider, Schreuer e Hildmann, 2008) - SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B.. Structure and properties of mullite—A review. *Journal Of The European Ceramic Society*, v. 28, n. 2, p. 329-344, jan. 2008. Elsevier BV. [HTTP://DX.DOI.ORG/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.03.017](http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017).

(Spreitzer e Schenk, 2019) - SPREITZER, Daniel; SCHENK, Johannes. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. *Steel Research International*, v. 90, n. 10, p. 1-17, 18 ago. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201900108>.

(Xu et al. 2023) - XU, Zhuoyuan; ZHONG, Min; XU, Wenhui; XIE, Guoxin; HU, Haijun. Effects of aluminosilicate particles on tribological performance and friction mechanism of Cu-matrix pads for high-speed trains. *Tribology International*, v. 177, p. 107983, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107983>.

(Worldsteel Association, 2024a) - WORLDSTEEL ASSOCIATION. Steel Statistical Yearbook 2023. Disponível em: https://worldsteel.org/publications/bookshop/ssy_subscription-2023/ . Acesso em: 13 abr. 2024a.

(Worldsteel Association, 2024b) - WORLDSTEEL ASSOCIATION. Climate change and the production of iron and steel. Disponível em: <https://worldsteel.org/climate-action/climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel/> . Acesso em: 12 abr. 2024b.

3. CONCLUSÕES GERAIS

Na parte 1, a partir do processo de redução autocatalítico utilizado, foi possível a síntese de partículas submicrométricas de Ni-P nanoestruturadas.

Diferentemente do objetivo inicial, não foram obtidas esferas completamente ocas, mas sim partículas com características núcleo-casca (*core-shell*), com o núcleo formado por Ni e a casca formada por Ni-P, contendo pequenas regiões com vazios;

Sinterização em 700 °C, por até 2 horas permite a produção de um componente com elevada porosidade e resistência mecânica minimamente aceitável;

A manutenção do formato esferoidizado das partículas é mantido até temperatura de sinterização de 700 °C.

Na redução com hidrogênio de compactados de hematita, foi encontrado que a condição ideal para a redução do compactado está na temperatura de 700 °C, durante 60 minutos.

Nessa condição, a retração do corpo poroso após a redução ainda permite que se utilize a mesma matriz para a etapa de conformação, não requerendo novo projeto de ferramental.

Densificação à verde superior a 60% é obtida já ao aplicar 200 MPa na etapa de conformação.

A sinterização em 890 °C por 60 minutos permite a obtenção de um componente com densificação superior a 90 %, mesmo utilizando um componente conformado em 200 MPa (60 % TD).

Essa densificação é superior a obtida ao sinterizar um material de referência (pó de ferro carbonila com $D_{90} \sim 6 \mu\text{m}$ disponível comercialmente), preparado nas mesmas condições de pressão de compactação e tempo e temperatura de sinterização.

A dureza dos sinterizados em 890 °C é similar ao do material de referência. Já ao reduzir a temperatura de sinterização (800 °C e 750 °C), ocorre aumento da dureza devido ao menor tamanho médio de grãos e à presença de óxidos finamente dispersos na matriz metálica.

Durante a sinterização, os corpos de prova preparados a partir da conformação das pré-formas de ferro (obtidas por redução de hematita) apresentam temperatura de início de densificação que é 250 °C inferior a encontrada para o material de referência (ferro carbonila).

E por fim, na parte 3, foi possível desenvolver um material compósito com baixa porosidade a partir da redução de hematita contendo 5 % e 10 % em peso de fração argila, e posterior conformação e sinterização.

Ótima característica de adesão entre a matriz metálica e o reforço cerâmico é encontrada após sinterização em 1120 °C, permitindo microdureza de até 260 HV_{0,05} no sinterizado.

4. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Parte 1:

Avaliar o comportamento catalítico dos sinterizados para possível aplicação como catalisador em reações de catálise heterogênea, além de eletrodos em baterias;

A partir da metodologia de síntese de partículas de Ni-P proposta, realizar estudos de envelhecimento de Ostwald para avaliar a ocorrência da remoção do núcleo de Ni (possivelmente ainda como Ni(OH)_2 após a síntese) e com isso gerar partículas ocas de Ni-P.

Avaliar a formação de ligas contendo Ferro e Níquel ou outro elemento de interesse, procurando a síntese de esferas ocas nanoestruturadas;

Parte 2:

Estudar a impregnação com partículas finas de grafite (~1 μm) para adicionar carbono e permitir a formação de ligas contendo carbono;

Avaliar processos de conformação a morno para aumentar a densificação “a verde” com menores pressões de conformação, permitindo assim maior estabilidade dimensional após sinterizado;

Avaliar a formação de ligas por meio da adição de diferentes óxidos redutíveis em hidrogênio;

Avaliar o processo de redução com plasma de hidrogênio para tornar o processo de redução mais eficiente e/ou permitir a redução de óxidos mais estáveis;

Parte 3:

Avaliar metodologia de mistura que permita melhor homogeneização das partículas da fração argila junto ao óxido de ferro (etapa de moagem ou mistura via úmida auxiliada por outros elementos dispersantes);

Avaliar o uso das partículas reduzidas (grânulos de fração argila) como matéria-prima de elevada dureza para produzir componentes atritantes (por exemplo, em pastilhas de freio);

Estudar a evolução cristalográfica das partículas de fração argila com a temperatura, quando em atmosfera redutora de hidrogênio, para comprovar a precipitação de mulita nas temperaturas de 850 °C.

Avaliar uma metodologia para aumentar concentração de Fe_2O_3 a partir da fração argila de latossolos ricos em óxidos de ferro;

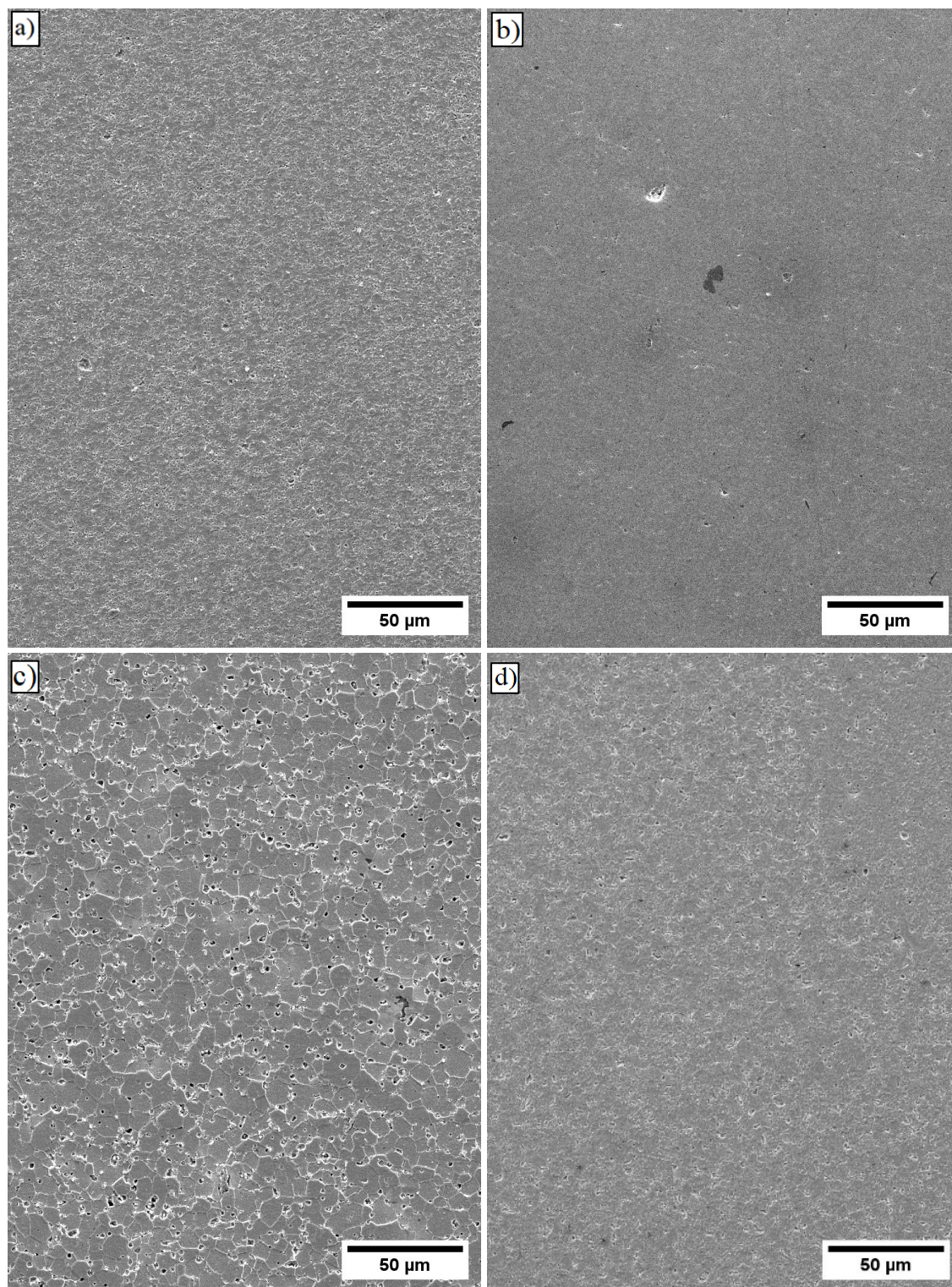
Estudar a purificação das frações mais grosseiras do latossolo (silte), a qual apresenta partículas ricas em Fe e Ti (em suas fases oxidas) e avaliar a formação de compósitos reforçados com partículas finas de óxido de titânio a partir da redução destas partículas.

APÊNDICE A

Nesse capítulo são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura, ilustrando as microestruturas dos sinterizados obtidos para as demais pressões de compactação/conformação avaliadas na Parte 2 desse estudo (etapa de redução de Fe_2O_3 com posterior conformação e sinterização). As imagens MEV são apresentadas em duas magnificações distintas (1000X e 5000X) e apresentadas para as diferentes pressões de compactação/conformação e temperaturas de sinterização avaliadas.

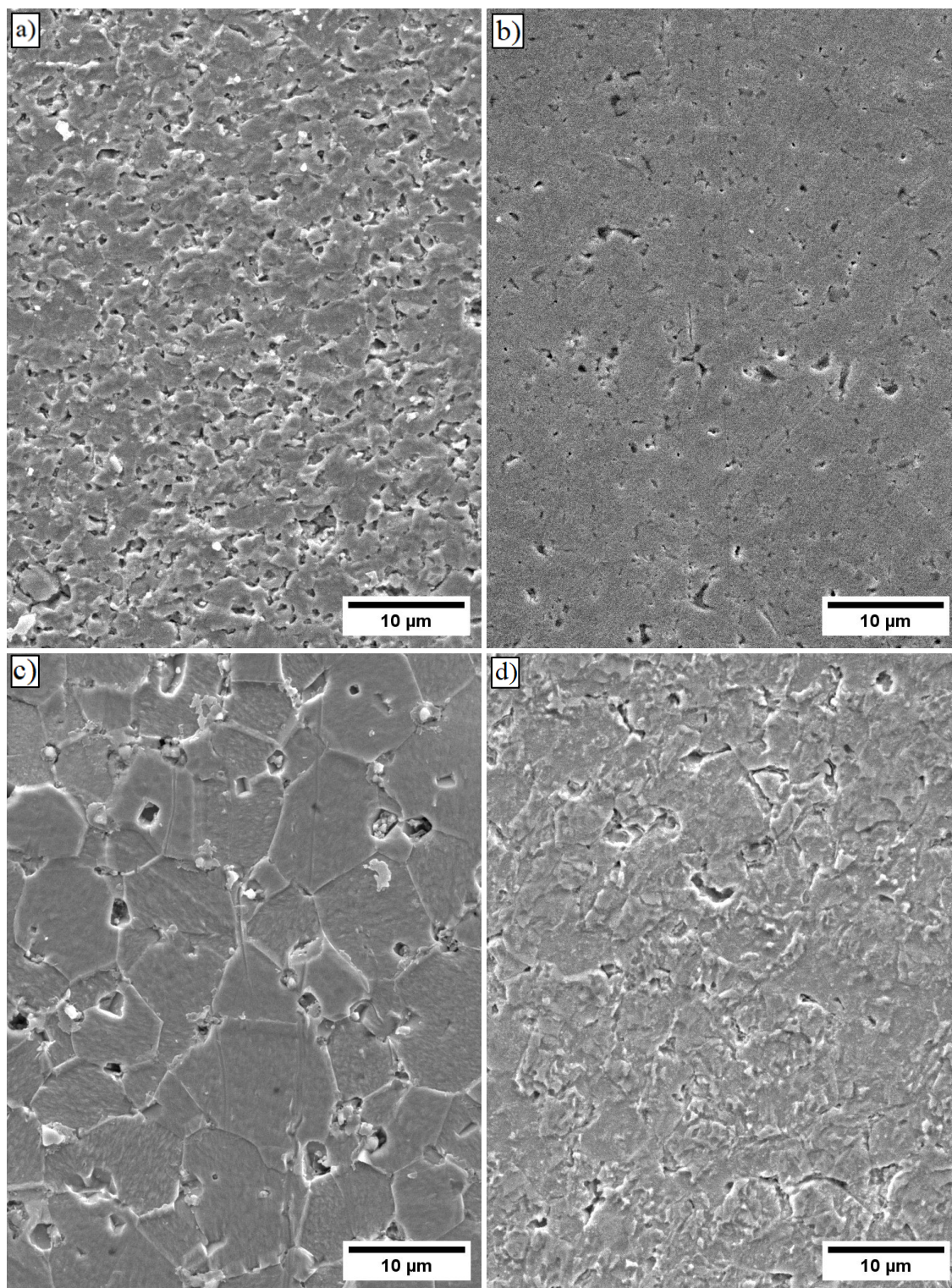
As figuras do presente anexo são complementares a discussão realizada na parte 2 da presente tese, de modo que não será feita discussão adicional do presente apêndice.

Figura 74: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 200 MPa



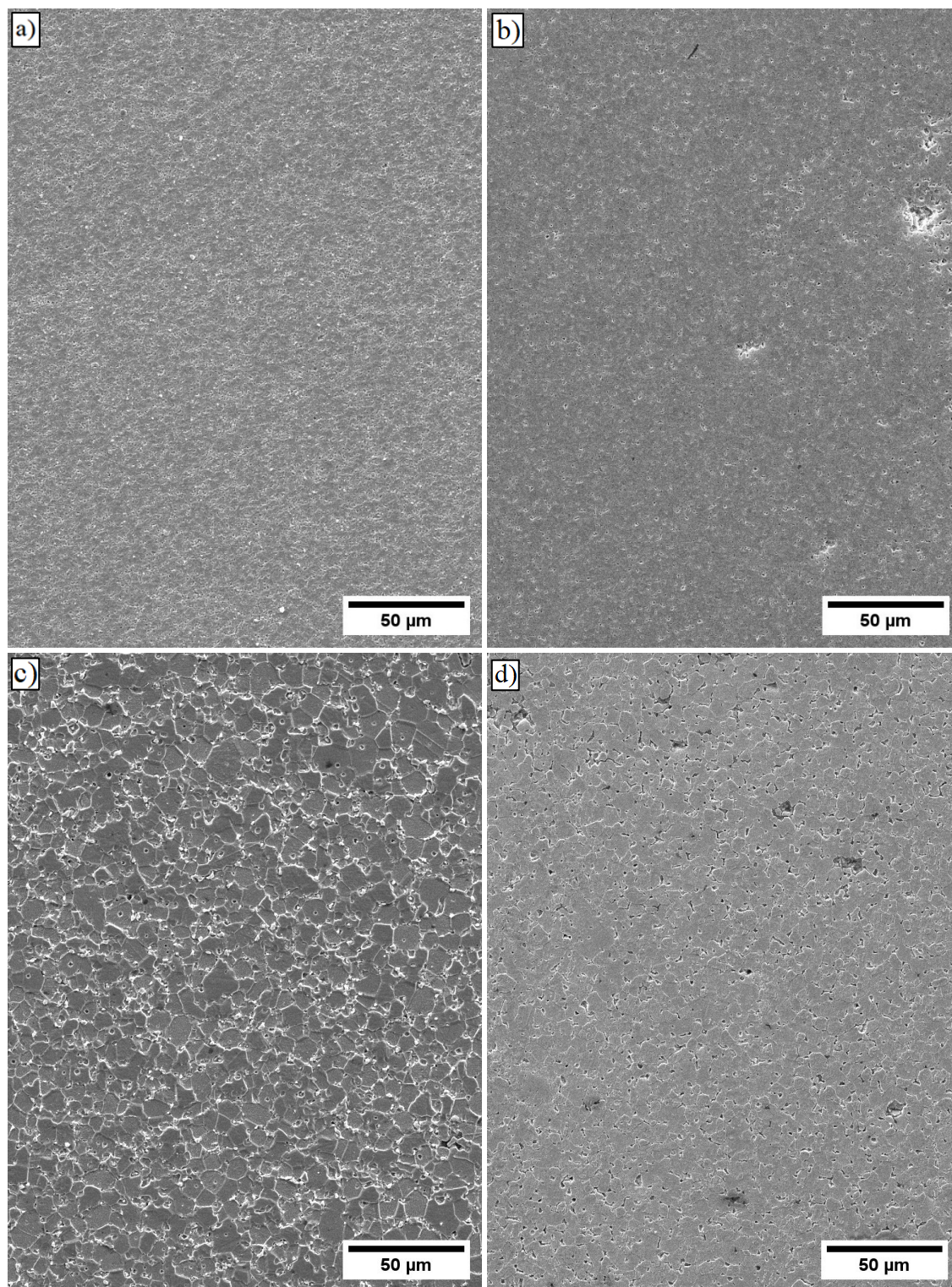
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 75: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 200 MPa



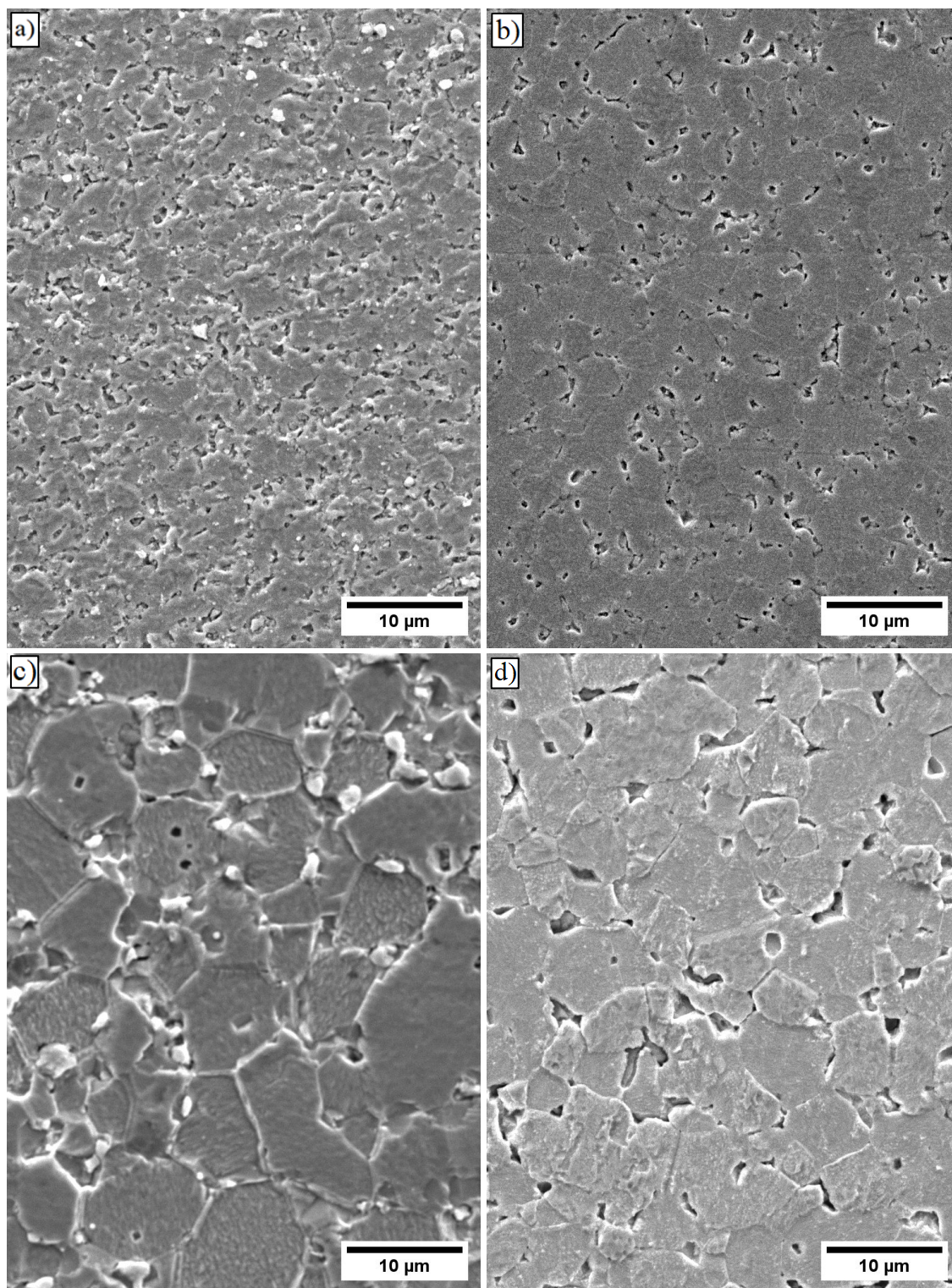
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 76: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 300 MPa.



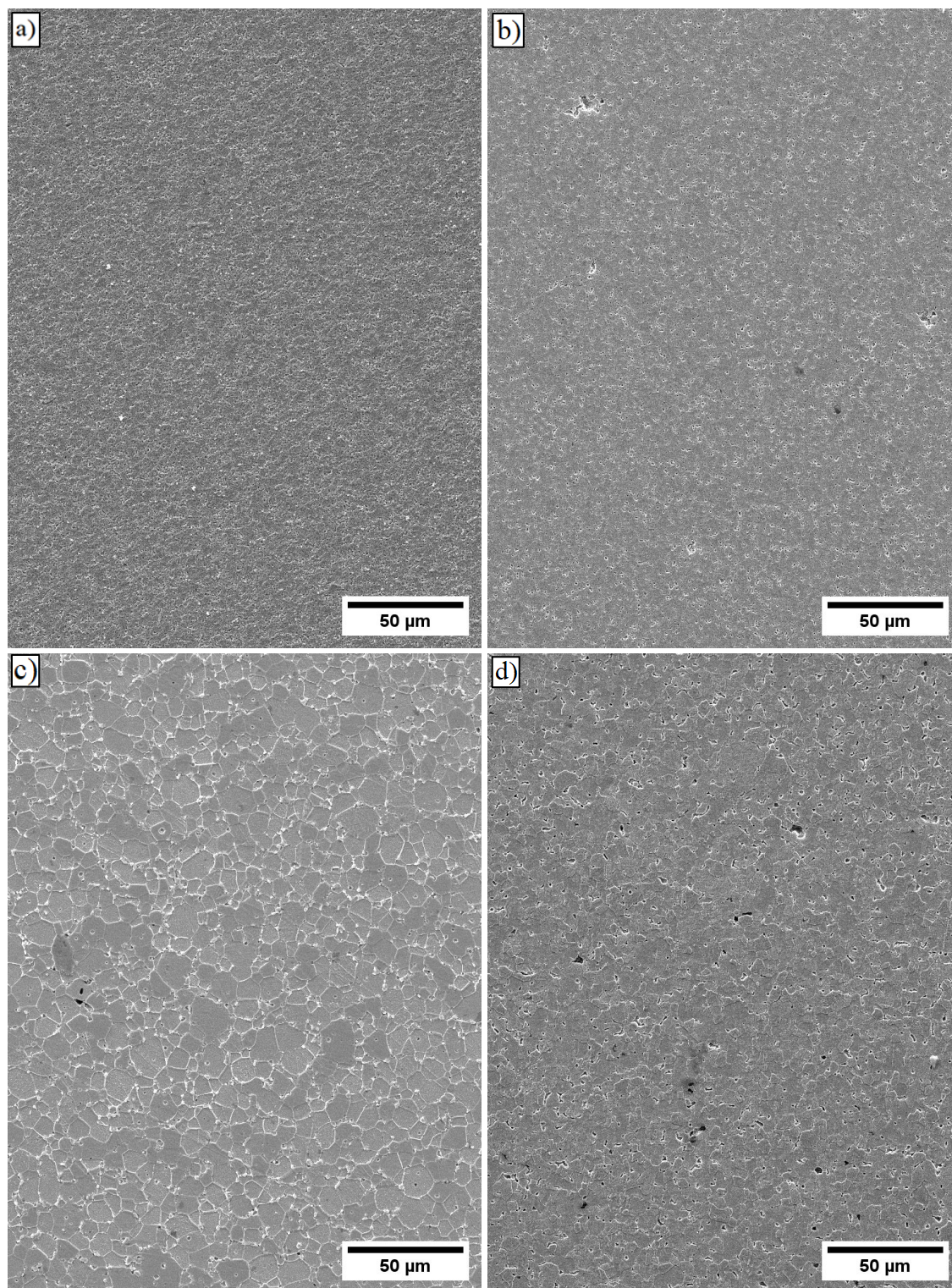
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 77: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 300 MPa.



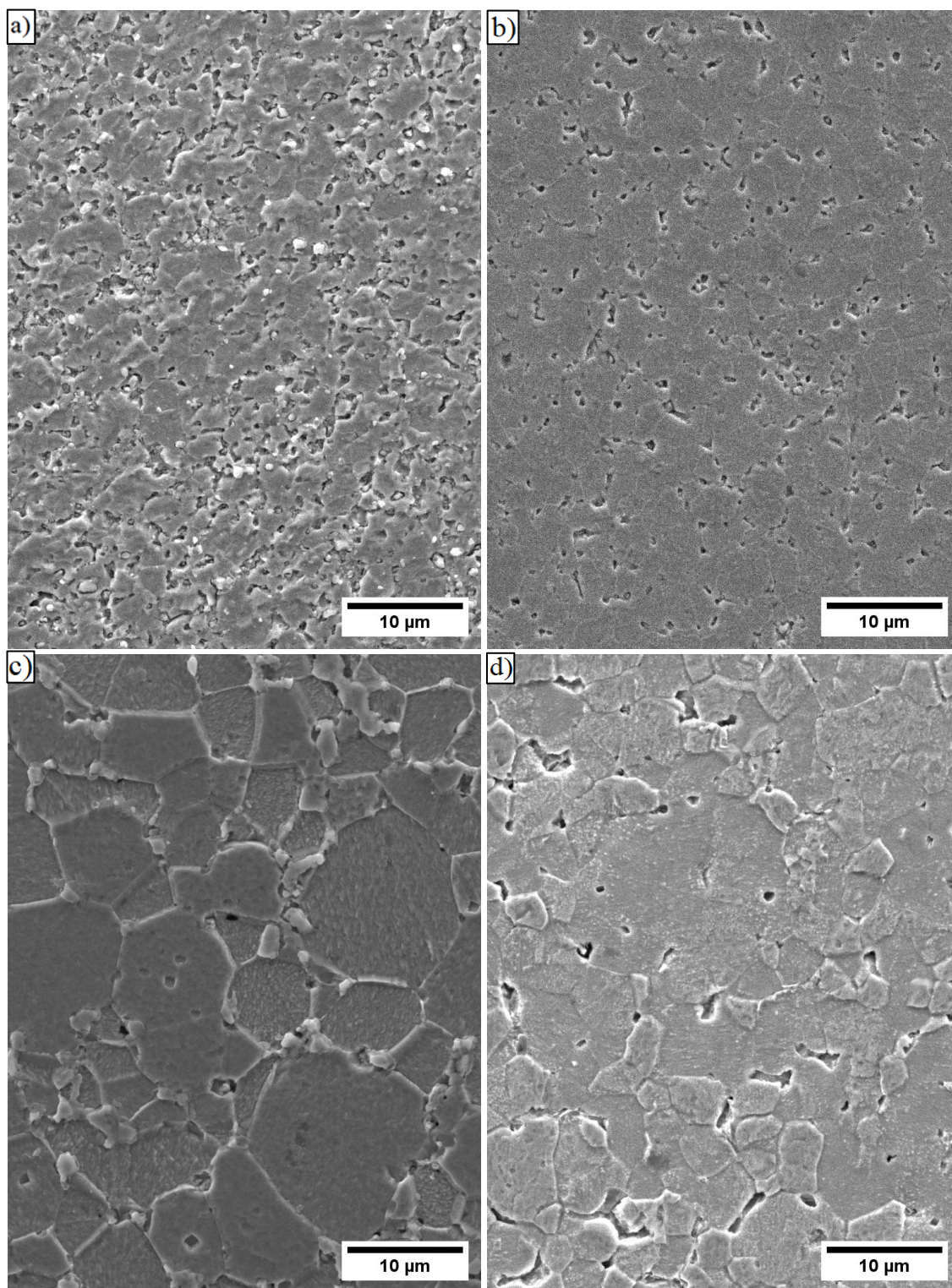
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 78: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa.



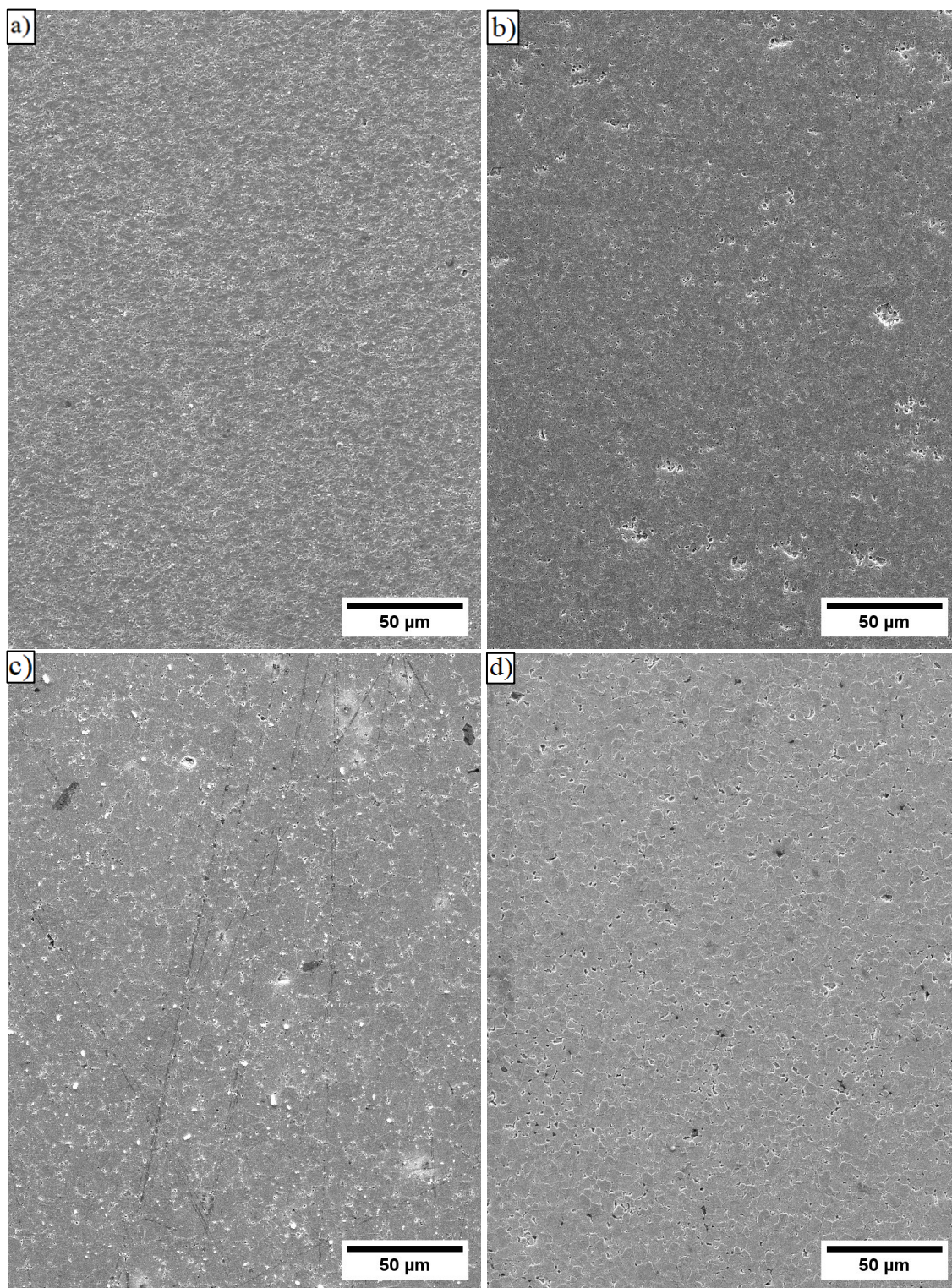
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 79: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 400 MPa



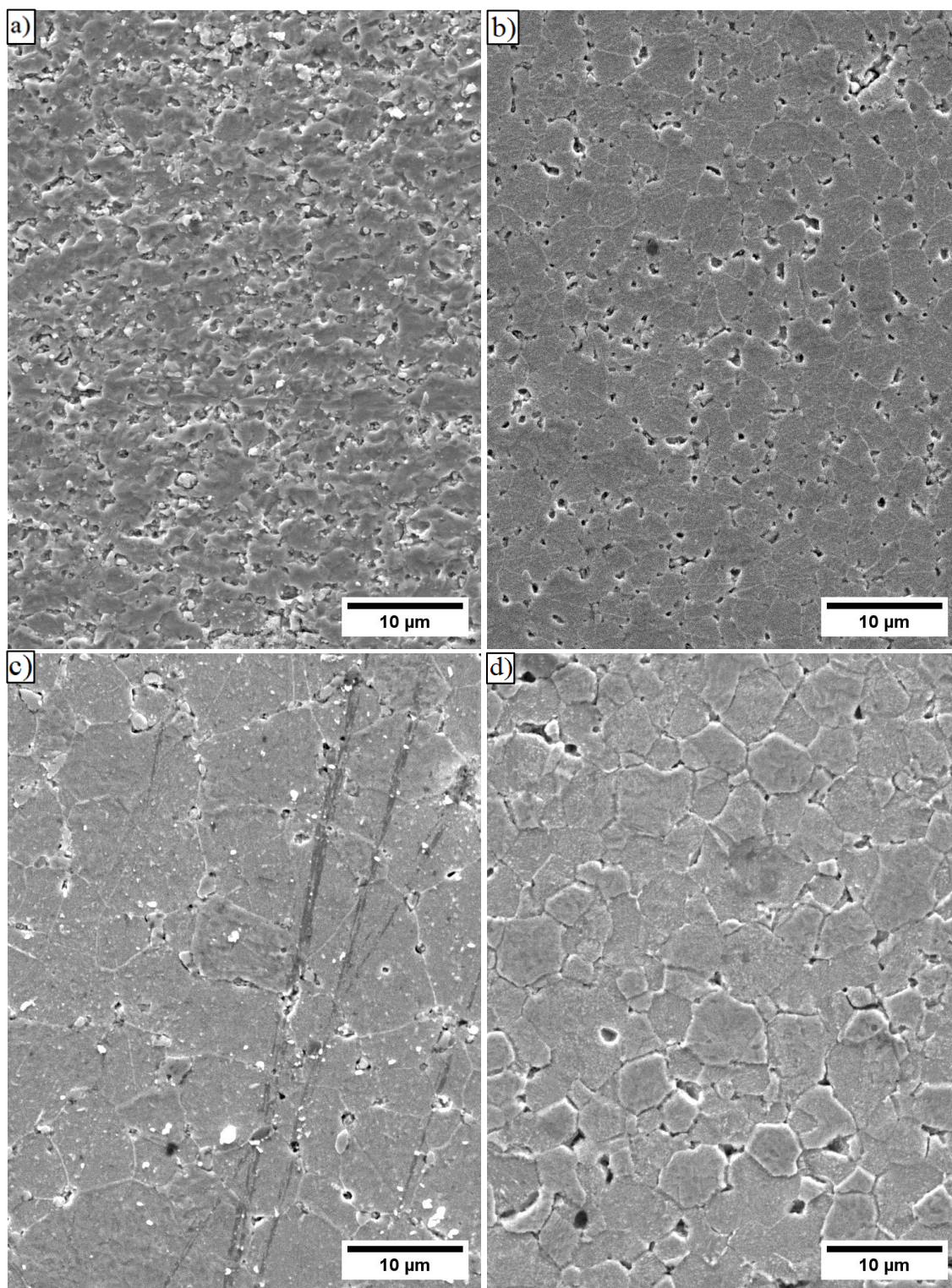
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 80: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 500 MPa.



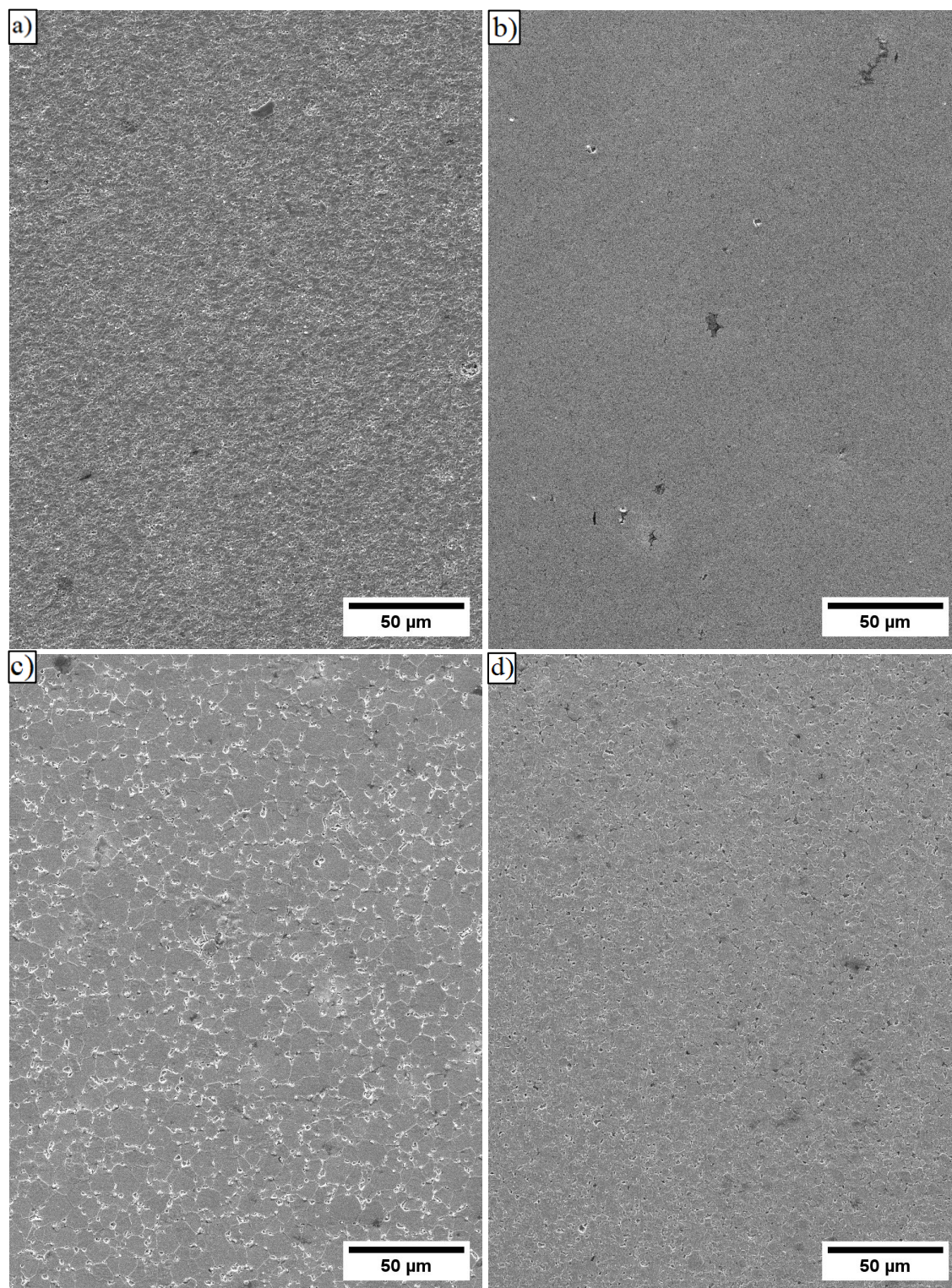
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 81: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 500 MPa



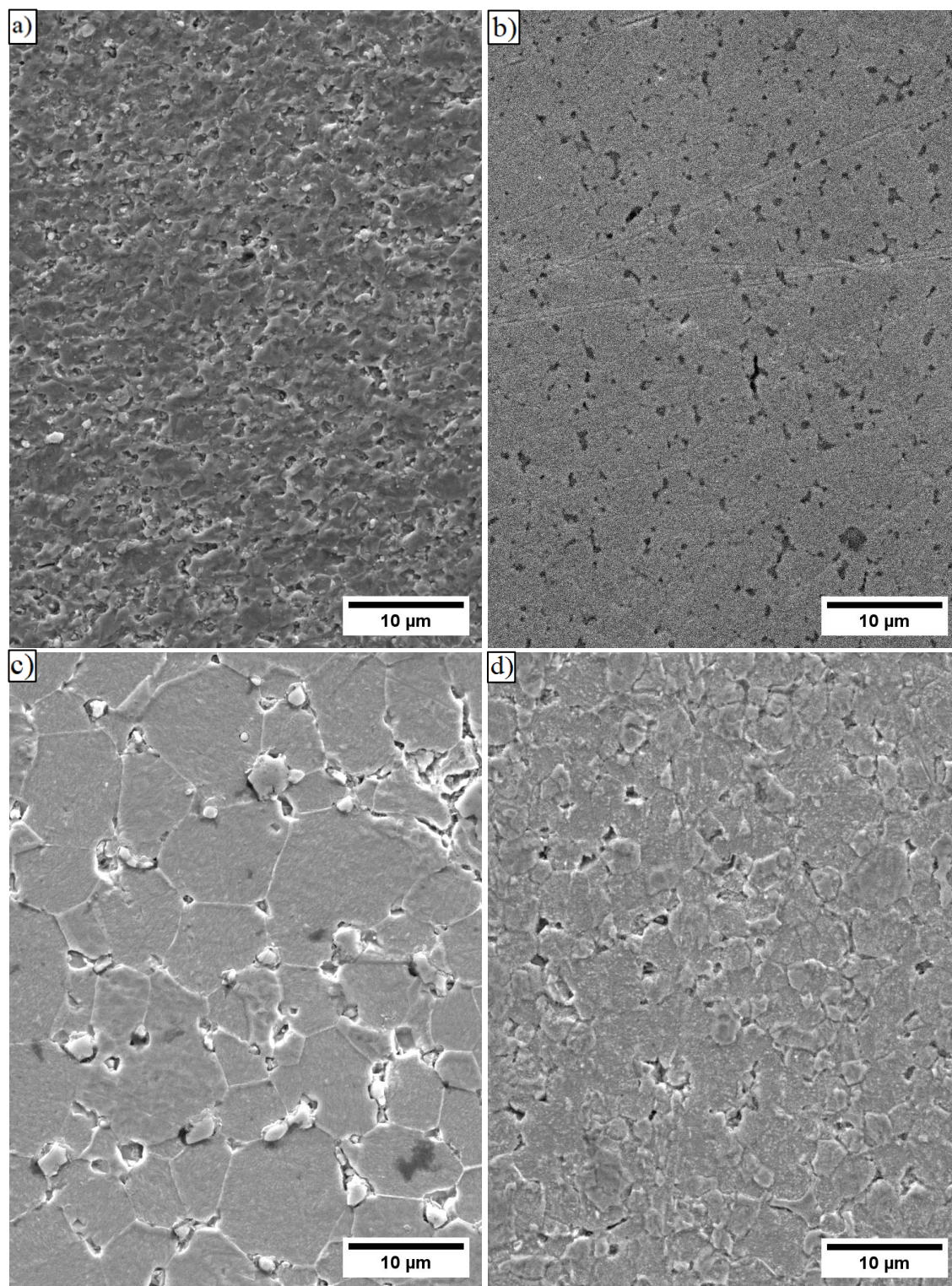
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 82: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 600 MPa



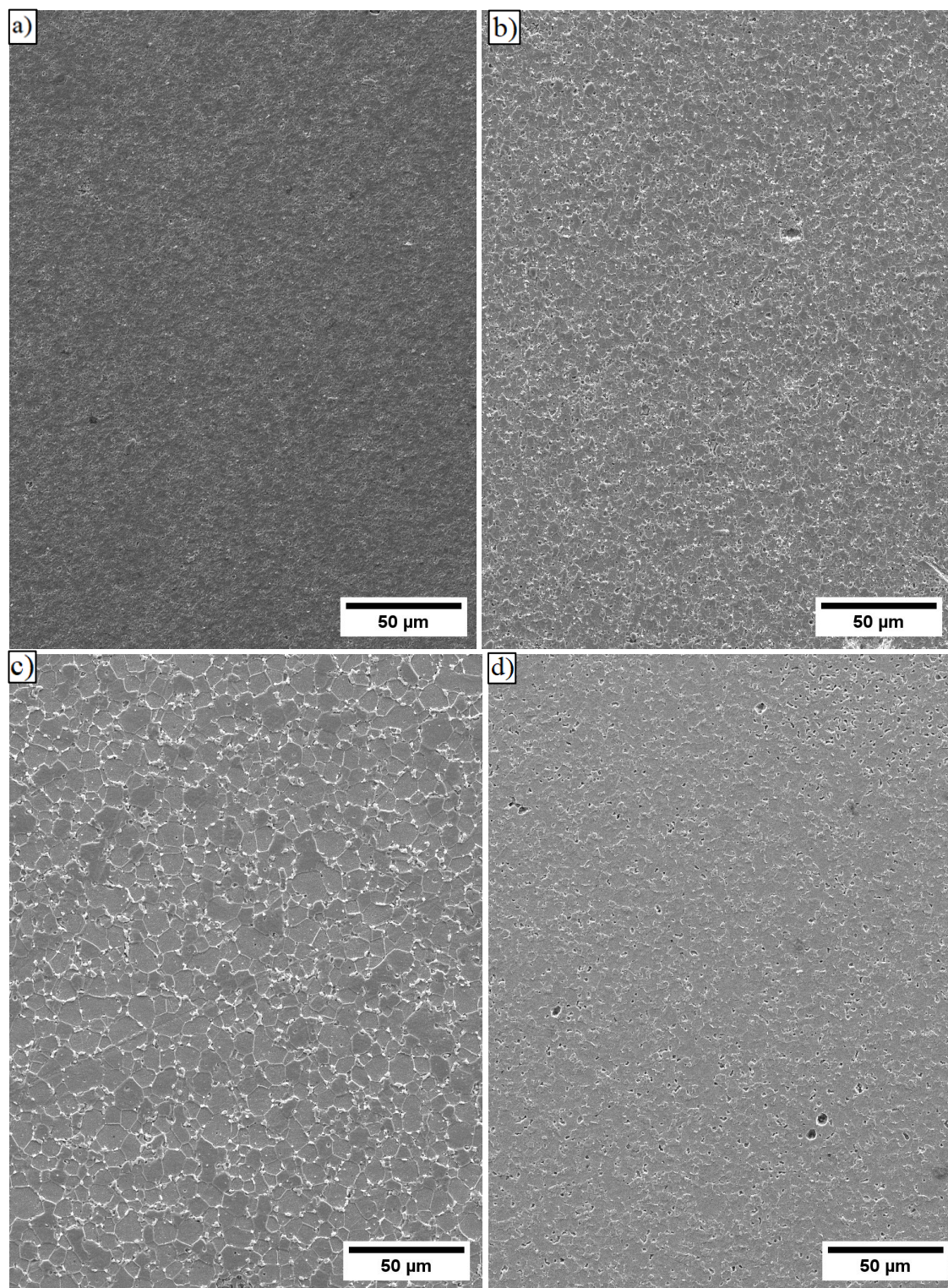
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 83: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 600 MPa



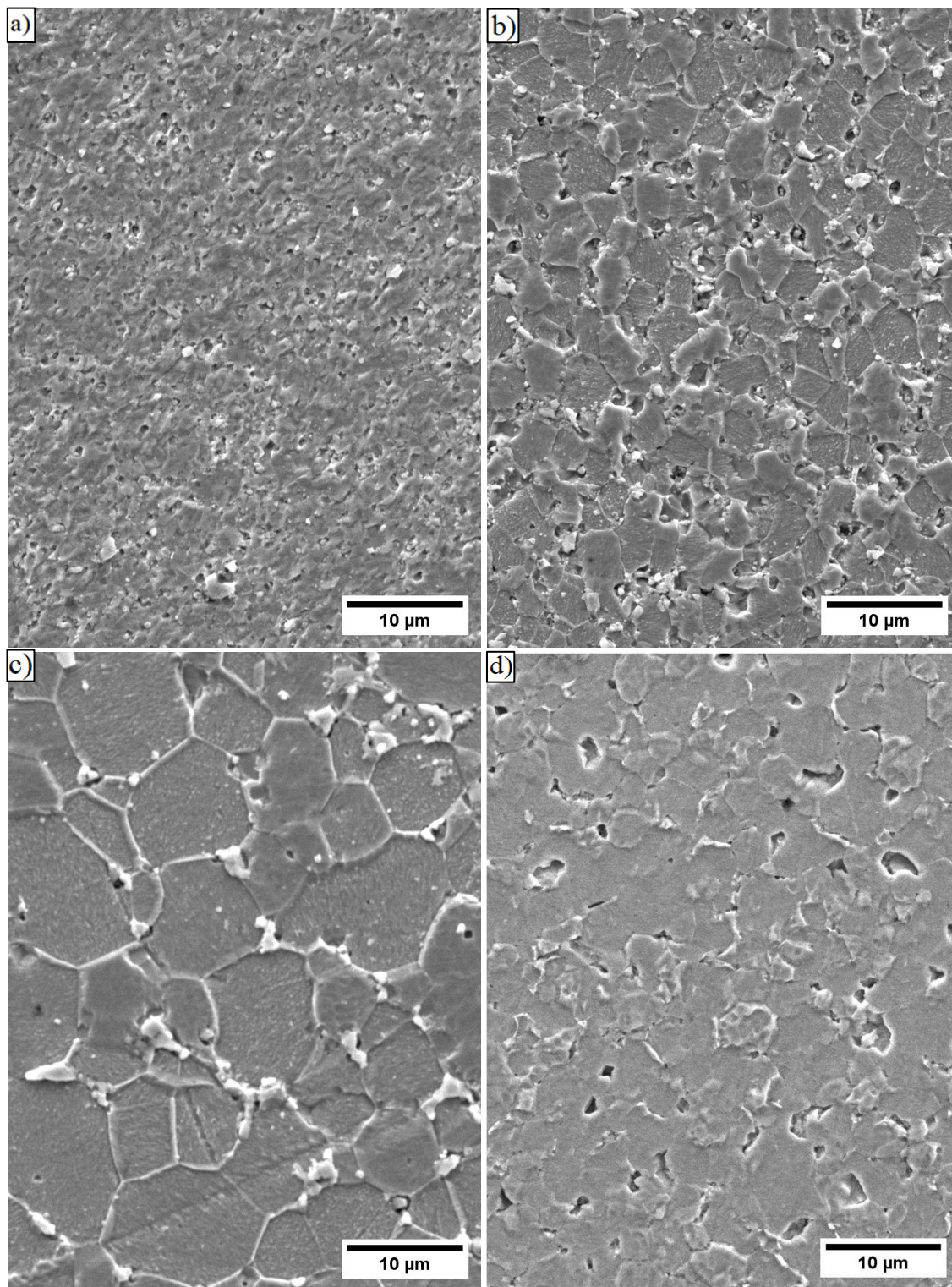
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 84: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 700 MPa



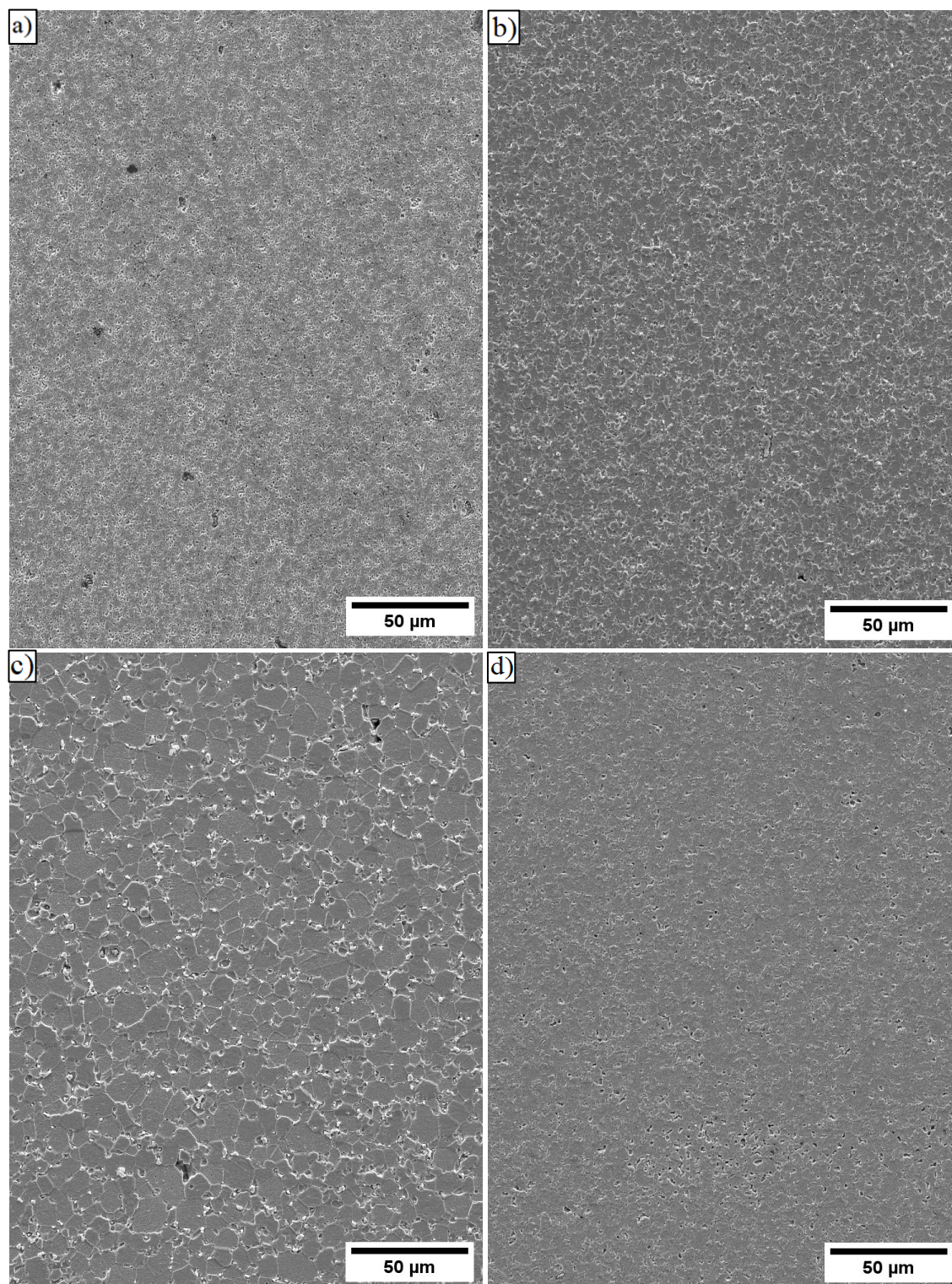
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 85: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 700 MPa



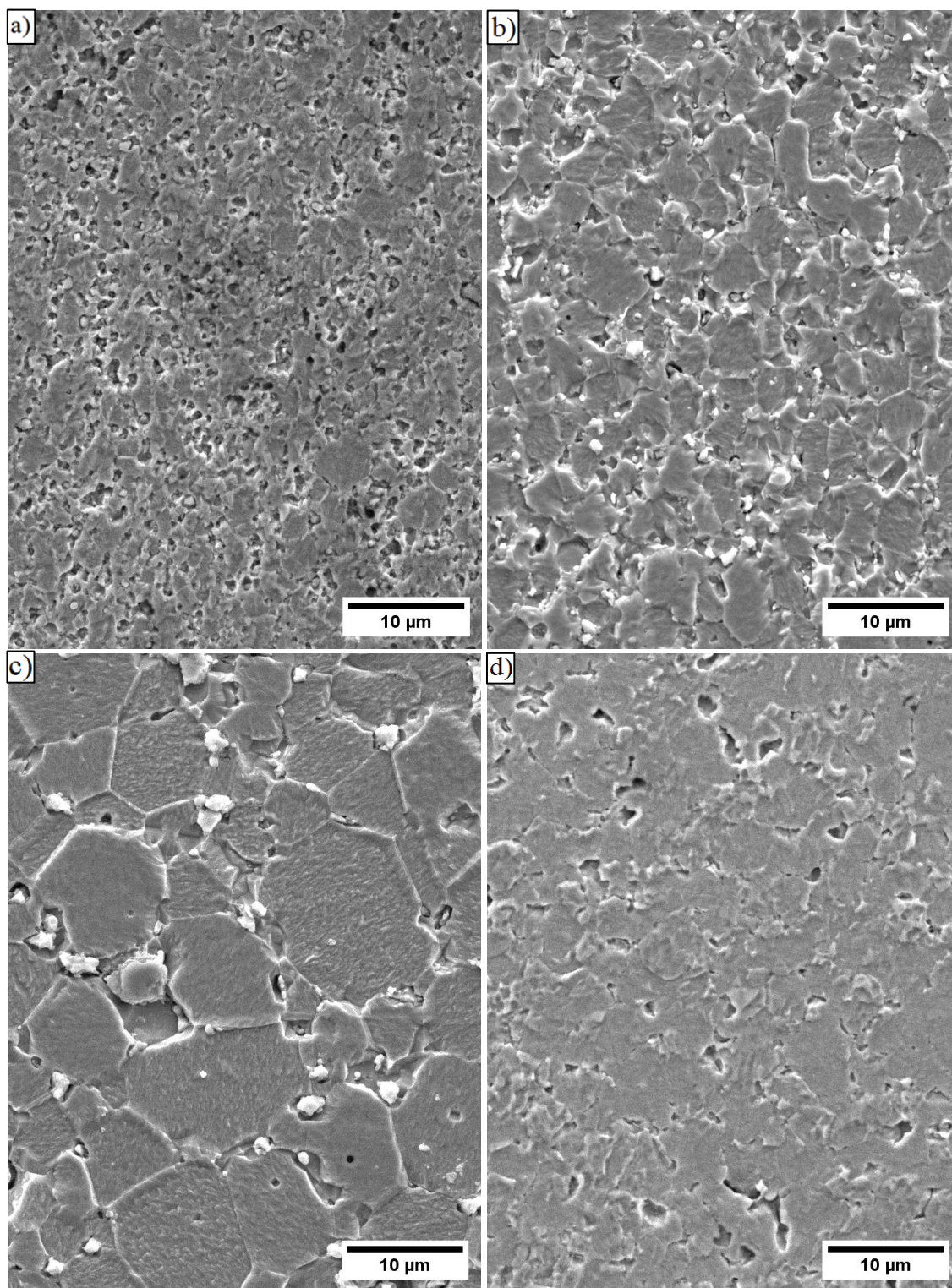
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 86: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 1000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 800 MPa



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 87: Imagens MEV – SE da microestrutura dos sinterizados produzidos por conformação de pré-formas porosas de Fe, sinterizados por 60 minutos em: a) 750 °C, b) 800 °C e c) 890 °C, sendo comparada a microestrutura obtida pela sinterização em 890 °C de um compactado de ferro carbonila. Imagens em ampliação de 5000x. Pressão de conformação/compactação uniaxial utilizada: 800 MPa



Fonte: elaborado pelo autor