

Produção de Catalisador Nanoestruturado para a Trirreforma do Metano

Aluno: Gustavo Melo Bretz
Orientador: Roberto R. Avillez

1. Introdução

Atualmente, devido a ações antropológicas, como a queima de hidrocarbonetos, aterros sanitários, a criação de ruminantes e a queima de biomassa, a quantidade de gás carbônico emitido na atmosfera é da ordem de milhares de toneladas por ano. Isso não seria problema se esse gás não fosse um dos piores em questões ambientais.

Por isso, a diminuição da quantidade de metano na atmosfera é alvo de diversas pesquisas atualmente. Uma das formas de diminuir a quantidade de gás carbônico na atmosfera é na trirreforma do metano, em que o metano reage com os gases provenientes de uma queima, ricos em CO_2 , CO , H_2O e O_2 residual, formando mais metano e hidrogênio. Essa reação, porém, é lenta tornando o processo inviável em larga escala. Uma das formas de acelerar a reação é utilizar um catalisador. A presente pesquisa foi inicialmente motivada para a produção de um catalisador apropriado.

Pesquisas anteriores mostraram que um bom catalisador para essa finalidade é o óxido de magnésio com níquel metálico, com grande área de contato e com tamanho de grão bem pequeno, da ordem de nanômetro. Estes catalisadores são produzidos com a impregnação de substratos de MgO com uma solução de nitrato de níquel, por exemplo, que é depois decomposta em óxido e reduzida para níquel metálico. O método proposto difere da técnica clássica, procurando aumentar a área superficial do material e, desta maneira, um melhor desempenho na função de catálise.

A pesquisa baseou-se na produção do catalisador nanoestruturado para a trirreforma do metano realizando testes variando o melhor desempenho para a obtenção de um material com óxido de magnésio e níquel metálico com grande área superficial e que tenha bons efeitos de catálise variando-se a proporção de óxido de magnésio e de níquel, o tempo do processo térmico, a temperatura e os métodos de produção.

2. Objetivo

Estudar um método de obtenção de um composto nanoestruturado de óxido de magnésio e níquel metálico a partir de uma solução aquosa de álcool polivinílico, variando os tempos e temperaturas de processamento.

3. Metodologia

3.1. Preparação do material

A produção desse composto começa com a mistura de álcool polivinílico (“*poly vinyl alcohol*”, PVA) e água na proporção de 10 gramas de PVA para cada 100 mL de água dentro de um béquer. Essa mistura é aquecida por volta de 70°C a 120°C , com agitação contínua, por aproximadamente duas horas, até formar-se um gel branco com grande viscosidade.

Uma solução aquosa de nitrato de magnésio e nitrato de níquel é preparada separadamente do gel em um outro béquer, sendo calculado de antemão as quantidades necessárias de nitrato de níquel e de nitrato de magnésio para que no final do processo haja apenas, por exemplo, 20% em massa de níquel metálico e 80% de óxido de magnésio. Após o nitrato de níquel e o nitrato de magnésio serem totalmente dissolvidos em 70mL de água, essa solução é adicionada ao gel mantendo a temperatura e a agitação, com uma proporção de 1

grama da mistura de nitrato de níquel e de nitrato de magnésio para cada 1 grama de PVA. Esse processo dura entre 10 ou 12 horas, ou até que se forme um gel esverdeado com grande viscosidade. Esse aquecimento foi feito dentro de uma capela, pois os gases provenientes dessa reação são tóxicos (NO_x), portanto as devidas medidas de segurança foram tomadas.

Na primeira amostra, foi observado uma pequena crosta que se formou em cima do gel, portanto, para uma primeira análise, tanto a crosta quanto o gel serão analisados posteriormente separadamente.

3.2. Avaliação da cinética da reação

O próximo passo é o tratamento térmico. Ele consiste em aquecer uma pequena quantidade do gel resultante da etapa anterior num forno que chega a temperaturas próximas a 1200°C . O tratamento térmico faz com que todos os elementos evaporem deixando apenas o óxido de magnésio e o níquel metálico, ou o óxido de níquel.

Nessa parte, coloca-se o material resultante da etapa anterior dentro de um cadinho feito de material cerâmico refratário, que serve como um porta-amostra e não reage com o gel que nele fora posto. O forno utilizado é um Combustol (fotos 1 e 2), onde um tubo cilíndrico oco de cerâmica (material refratário) é posto na posição horizontal dentro do forno e é aquecido com o material de interesse (cadinho e o gel ou a crosta). Uma das extremidades desse tubo fica aberta constantemente para colocar e retirar o material de dentro do tubo, portanto, há uma circulação de ar atmosférico pelo tubo aquecido.



Figura 1: vista lateral do forno Combustol com o cilindro cerâmico à direita



Figura 2: vista do interior do cilindro com a amostra dentro do cacinho sendo aquecidos

O tempo foi analisado para saber sobre a cinética da reação, mantendo-se a uma temperatura constante de 600°C para verificar a cinética da reação com intervalos de 30 minutos e ao final de cada intervalo, o peso do material foi medido para saber se houve uma grande variação de peso do material. Os dados obtidos estão na tabela 1:

Tabela 1

Gel			Crosta		
Tempo (min)	Peso (g)	Variação (g)	Tempo (min)	Peso (g)	Variação (g)
0,0	4,333	-----	0,0	7,589	-----
30	1,189	-3,144	30	2,425	-5,344
60	0,681	-0,508	60	1,054	-1,371
90	0,599	-0,082	90	0,946	-0,108
120	0,597	+0,002	120	0,942	-0,004
150	0,600	+0,003	150	0,952	+0,010

Tabela mostrando a variação de peso do material após intervalos de 30 minutos.

Essa tabela mostra que a maior variação do peso ocorreu principalmente na primeira hora de tratamento, e depois disso a variação foi pequena e insignificante.

O material resultante é um aglomerado particulado com densidade extremamente baixa e com uma aparência de muitos buracos e furos.

Para saber mais exatamente a diferença entre a crosta e o gel resultantes da etapa anterior, foi feita uma análise de difração de raio-x. Os resultados são mostrados nas figuras 3 e 4:

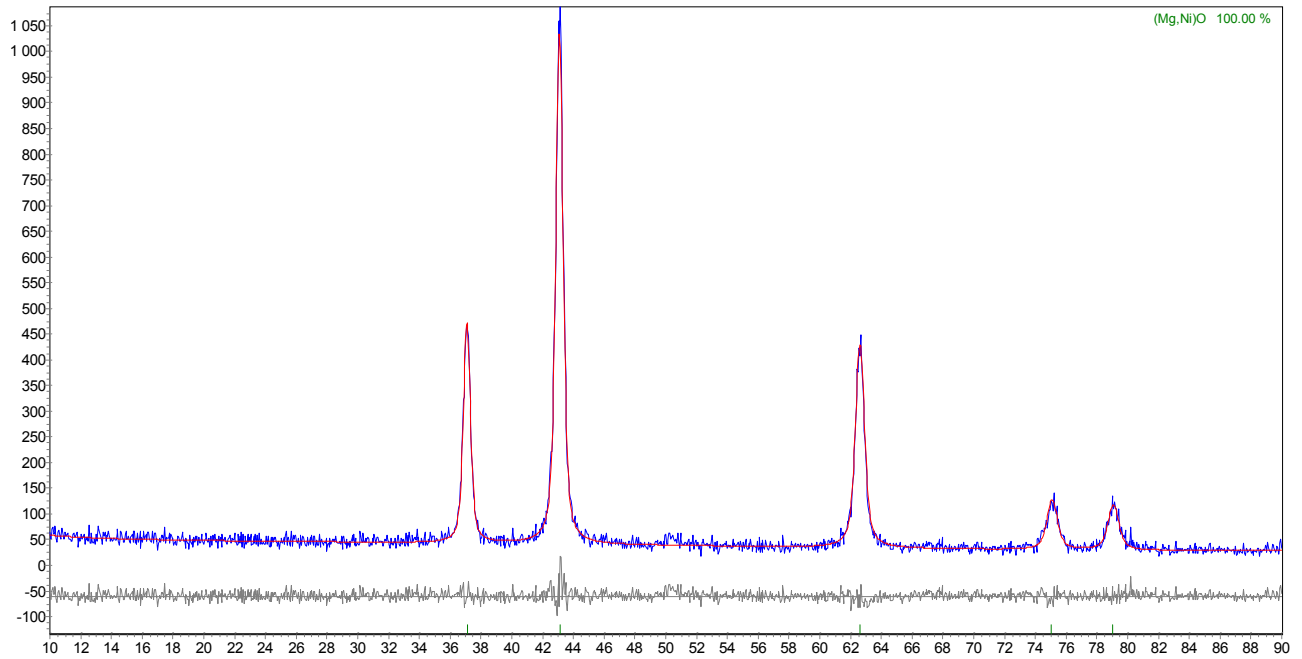


Figura 3: resultado da difração de raio-x da crosta. A linha azul é a linha obtida experimentalmente da difração de raio-x, a vermelha é a linha calculada e a cinza é a diferença entre as duas

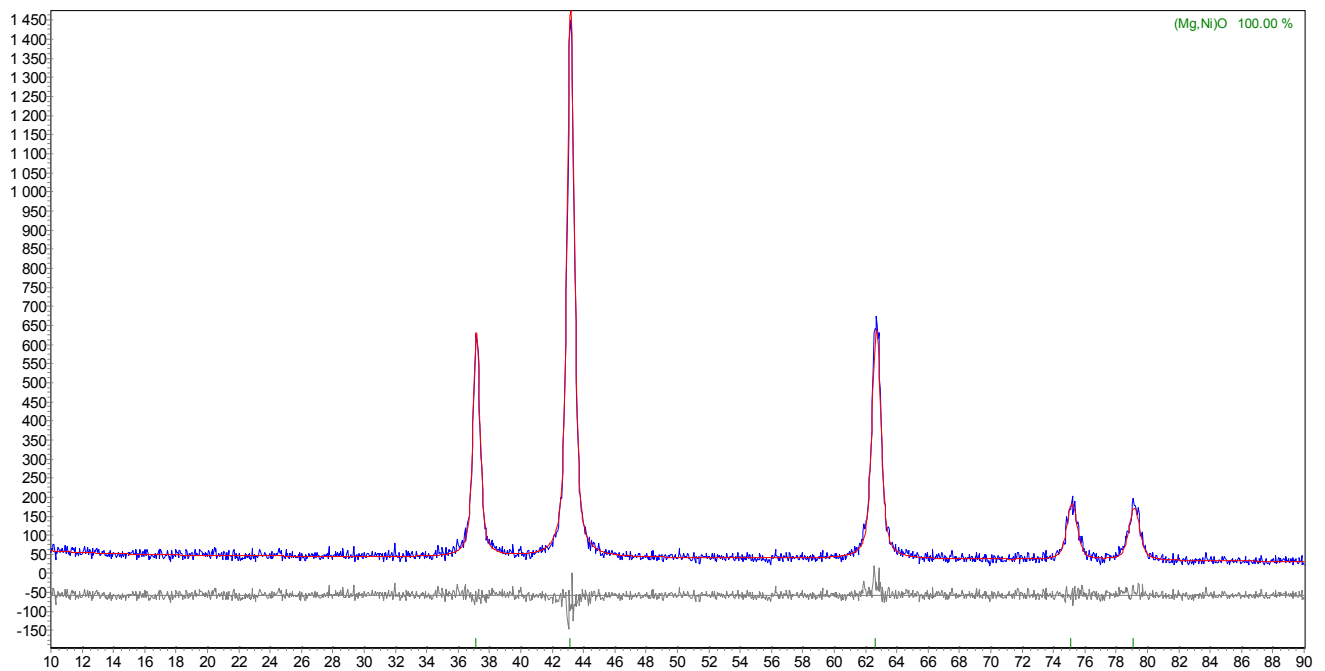


Figura 4: resultado da difração de raio-x do gel A linha azul é a linha obtida experimentalmente da difração de raio-x, a vermelha é a linha calculada e a cinza é a diferença entre as duas

Nesses resultados, a intensidade da difração foi maior no gel do que na crosta, porém, em nenhum dos casos foi encontrado quantidades significativas de níquel metálico. Em ambos os casos a estrutura encontrada foi cúbica de face centrada (CFC). Nos dois casos, o tamanho médio do cristalito foi de 18nm e o tamanho da aresta foi de aproximadamente 4,193 Å, ou seja, a crosta e o gel são praticamente iguais, pouca coisa muda entre os dois.

Para a redução do óxido de níquel, um segundo tratamento térmico foi feito com ambiente controlado com gás hidrogênio a 900°C por uma hora. O resultado foi está na figura 4 :

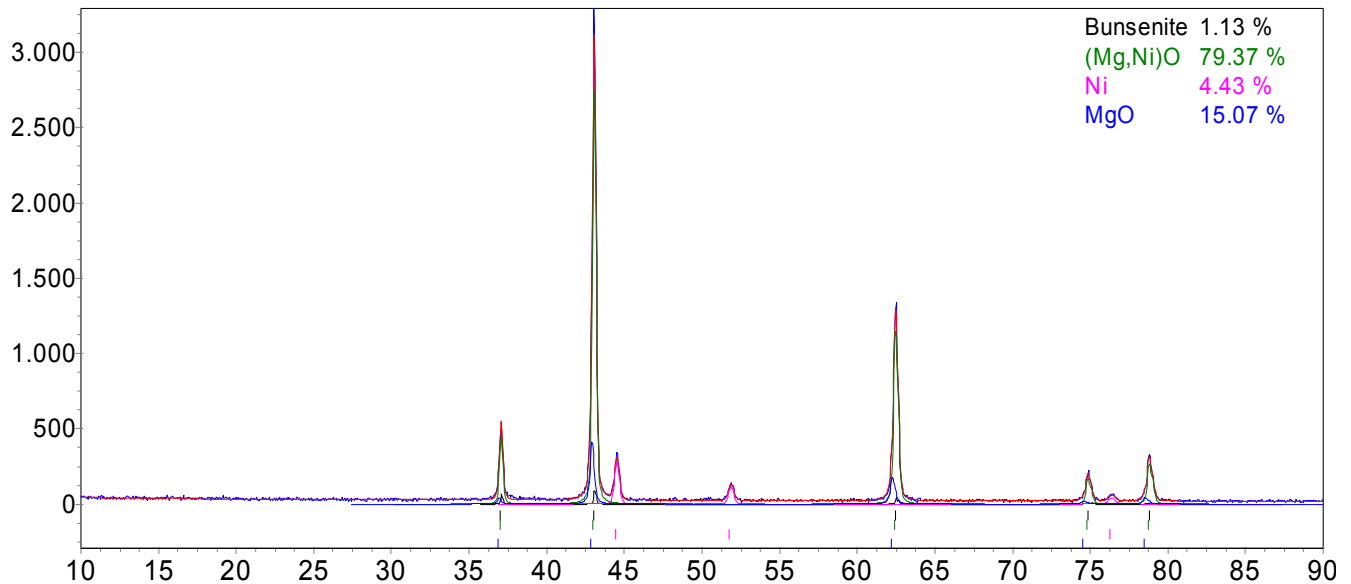


Figura 4: Nesse gráfico, a linha azul clara é a linha obtida com os resultados experimentais da difração de raio-x; a linha vermelha é a linha calculada; a linha verde são os picos da difração do óxido de magnésio e do óxido de níquel; a linha preta mostra os picos do óxido de níquel; a linha rosa mostra os picos do níquel e a azul mostra os picos do óxido de magnésio.

Nessa difração, a quantidade de óxido de magnésio foi de 15%, a de níquel metálico foi de 4,43%, a de óxido de níquel e de óxido de magnésio é de 79,4% e a de óxido de níquel foi de 1,13%. Isso significa que com a redução do óxido de níquel em ambiente controlado por hidrogênio, é possível obter níquel metálico nessa estrutura juntamente com outras fases. Mais adiante, testes mostrarão que não é preciso realizar essa etapa de redução do óxido de níquel e obter mais níquel do que encontrado nesse momento.

3.3. Análise da variação da temperatura

Numa segunda etapa, testes foram feitos para analisar como a temperatura interfere no processo de produção deste material. O processo de produção deste, se assemelha ao processo de produção do material descrito na seção 3.1. Feita a produção do gel, foram realizados tratamentos térmicos de 500°, 600°, 700°, 800°, 900° e de 1000°C com diferentes amostras, fixando a quantidade de nitrato de níquel e de nitrato de magnésio para que no final haja 20% de níquel se a reação for de 100%, com o forno pré-aquecido, deixando a amostra sempre por uma hora antes de retirar do forno para uma análise de difração de raios-x e uma comparação entre as amostras.

Após o processo de tratamento térmico e a análise de difração de raio-x, foi constatado que duas redes cristalinas se formaram na amostra, uma solução de óxido de magnésio e de óxido de níquel e outra de níquel metálico, ambas com a estrutura cúbica de face centrada (CFC). Os resultados estão na tabela 2 e 3 para as fases de níquel e de óxido de magnésio e de níquel respectivamente. As difrações de raio-x a seguir são das temperaturas de 500 (figura 5) e de 1000°C (figura 6), e elas mostram que na amostra aquecida a 500°C há um pouco de fase amorfa, tem baixa intensidade; picos alargados e 5% de níquel, enquanto que na amostra aquecida a 1000°C não há fase amorfa ou há muito pouco; os picos têm alta intensidades;

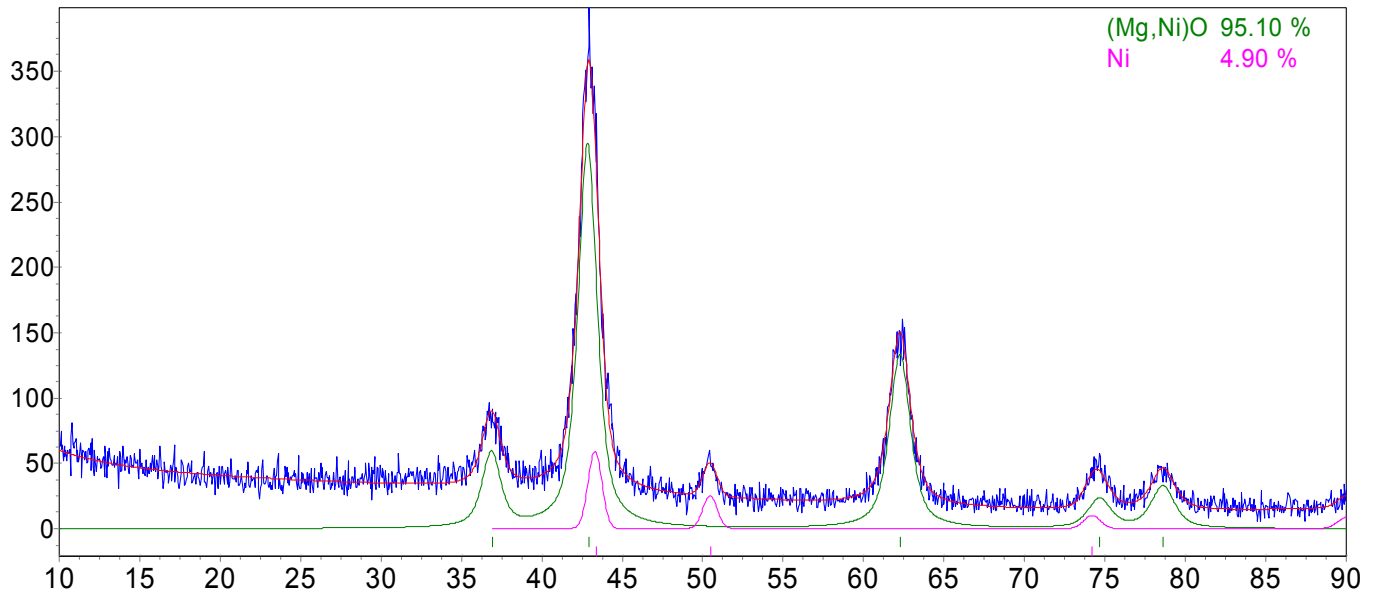


Figura 5: difração de raio-x da amostra aquecida a 500°C. A linha azul é o resultado experimental da difração; a vermelha é a linha calculada; a verde mostra os picos do (Mg,Ni)O; e a linha rosa mostra os picos do níquel.

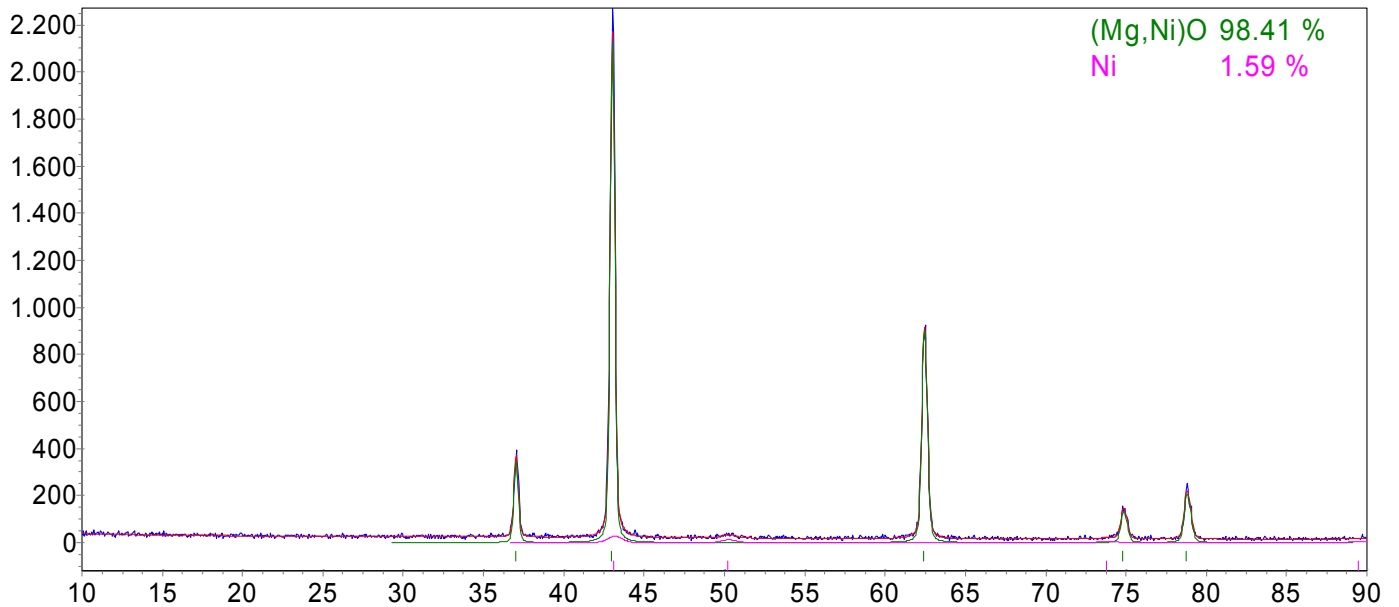


Figura 6: difração de raio-x da amostra aquecida a 1000°C. A linha azul é o resultado experimental da difração; a vermelha é a linha calculada; a verde mostra os picos do (Mg,Ni)O; e a linha rosa mostra os picos do níquel.

Fase Ni					
temperatura (°K)	spacegroup	Ni (%wt.)	Aresta (Å)	Cry size L (Lvol-IB (nm))	Cry size G (Lvol-FWHM (nm))
773	Fm-3m	4.93	3.610533	9.324	8.837
873	Fm-3m	3.23	3.619329	9.721	9.213
973	Fm-3m	6.02	3.616652	19.736	27.576
1073	Fm-3m	1.17	3.625359	13.397	12.700
1173	Fm-3m	1.14	3.626342	9.336	8.849
1273	Fm-3m	1.60	3.630031	8.444	8.003

Tabela 2: resultados da difração de raio-x para as amostras a temperaturas diferentes da fase de níquel, mostrando a rede cristalina formada, a quantidade de níquel em massa, o parâmetro da rede cristalina e o tamanho do grão pelo pelos cálculos Lorenzetiano e Gaussiano.

Para a fase de níquel metálico, o aumento da temperatura causa um aumento no tamanho do cristalito entre 773°K (500°C) e 973°K (700°C) de 9.32nm até 19.74nm, porém, a partir daí, o tamanho do cristalito diminuiu até 8.44 nm mas em todos os casos, o tamanho do grão foi da ordem de unidades de nanômetros e dezenas de nanômetros. Enquanto isso, o parâmetro da rede cristalina aumentou de 3,610 Å para 3,626 Å. A estrutura cristalina sempre se manteve cúbica de face centrada, e a quantidade de níquel metálico aumentou de 5% a 500°C (773°K) para 6% a 700°C (973°K), enquanto que a partir daí, a quantidade de níquel metálico diminuiu para 1% e praticamente manteve-se constante, enquanto que a quantidade de níquel metálico adicionada seria o suficiente para ter 20% em massa se a reação fosse completa, de 100%.

Já para a fase de óxido de magnésio e de óxido de níquel, o aumento da temperatura de 500°C (773°K) até 700°C (973°K), a quantidade dessa fase diminuiu de 95% até 93%, mas a temperaturas mais altas, sua quantidade aumento e manteve-se estável, perto dos 99%. Já o parâmetro da rede cristalina diminuiu insignificativamente de 4,212 Å até 4,207 Å. Enquanto isso, a estrutura cristalina foi sempre a cúbica de face centrada (CFC).

Fase (MgNi)O					
temperatura(°K)	Spacegroup	(MgNi)O (%wt.)	Aresta (Å)	Cry size L (Lvol-IB (nm))	Cry size G (Lvol-FWHM (nm))
773	Fm-3m	95.07	4.211982	5.185	6.367
873	Fm-3m	96.77	4.212008	8.988	11.148
973	Fm-3m	93.98	4.207438	18.693	21.950
1073	Fm-3m	98.83	4.207618	29.671	32.269
1173	Fm-3m	98.86	4.207763	36.633	38.703
1273	Fm-3m	98.40	4.206596	31.578	32.861

Tabela 3: resultados da difração de raio-x para as amostras a temperaturas diferentes da fase de óxido de níquel e óxido de magnésio (Mg,Ni)O, mostrando a rede cristalina formada, a quantidade de níquel em massa, o parâmetro da rede cristalina e o tamanho do grão pelo pelos cálculos Lorenzetiano e Gaussiano.

O gráfico da figura 7 mostra como a intensidade do sinal da difração de raio-x aumenta de acordo com o aumento da temperatura entre 500 e 900°C, assim como a largura dos picos diminuem, ilustrando um material mais cristalino.

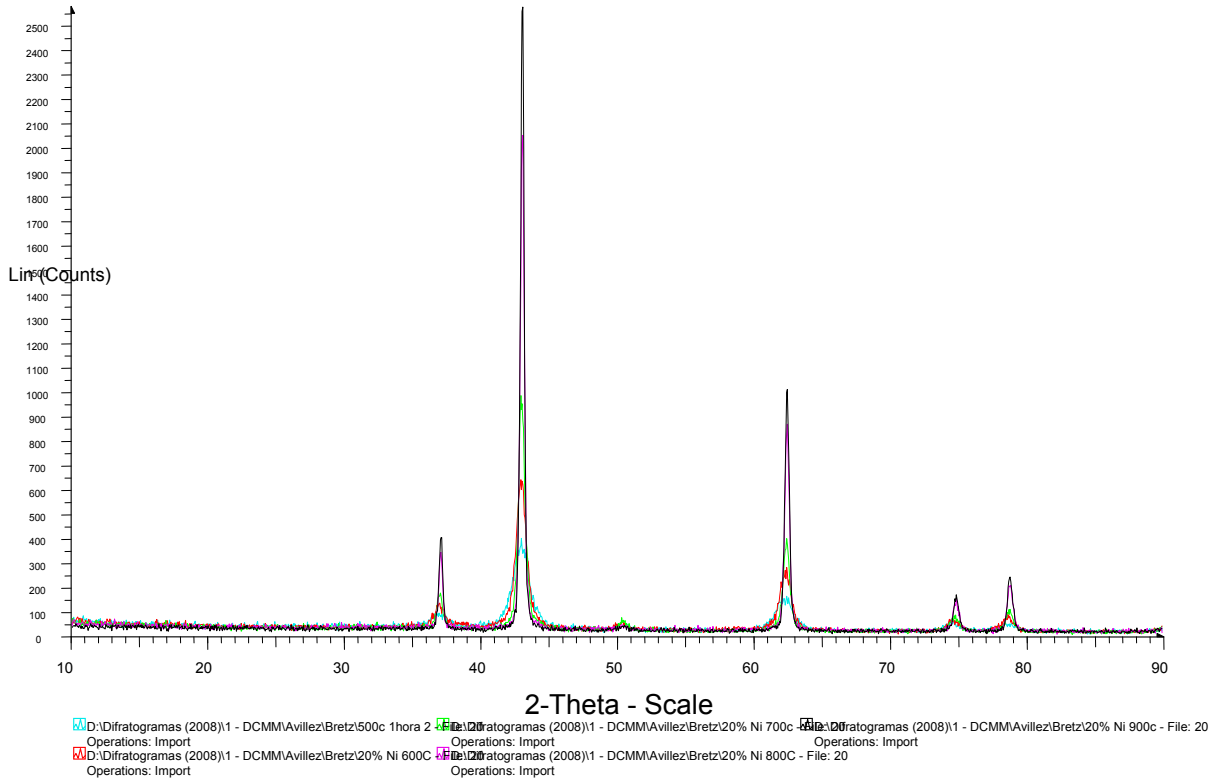


Figura 7: gráfico da intensidade do sinal da difração de raio-x variando de acordo com a temperatura. azul:500°C; vermelho: 600°C; verde: 700°C; rosa: 800°C; preto 900°C

Estes resultados sugerem que a queima do PVA causou uma atmosfera redutora nas temperaturas mais baixas que se tornou oxidante em temperaturas elevadas, um efeito relacionado com a cinética mais acelerada da queima do PVA e entrada de oxigênio. Com o objetivo de manter a atmosfera mais redutora, a entrada do forno foi fechada com um isolante térmico, dificultando a entrada de ar atmosférico.

Com a ajuda de uma ferramenta de termodinâmica computacional, constatou-se que a faixa de temperaturas entre 500° e 600°C era a mais apropriada para a produção de níquel metálico (figura 8). Além disso, uma redução da quantidade de ar atmosférico no ambiente realmente torna a atmosfera menos oxidante. Este cálculo sugere que um tratamento nesta faixa de temperatura, com uma atmosfera mais redutora, pode eliminar um segundo tratamento térmico com a atmosfera controlada com hidrogênio, como na seção 3.2, para a redução do níquel, otimizando o tempo necessário para produzir o material.

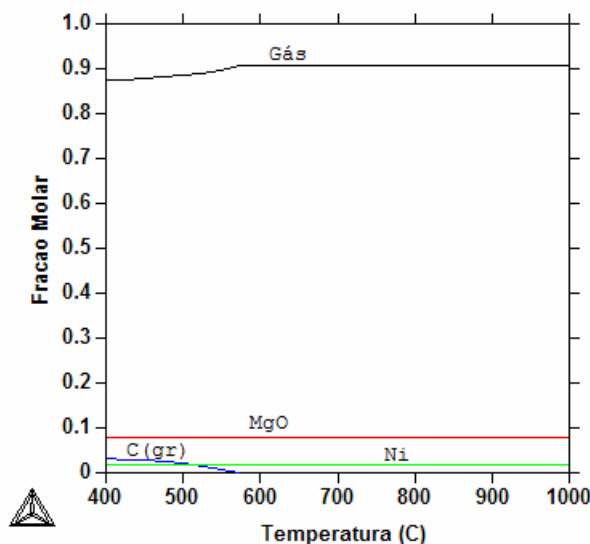


Figura 8: cálculo computacional indicando em qual temperatura há presença de carbono (abaixo de 570°C).

A presença de carbono dentro do forno faz com que o ambiente torne-se mais redutor e menos oxidante, pois há menor quantidade de oxigênio. Em ambiente fechado, o mais ideal é a temperaturas onde há carbono sendo queimado, portanto, maior quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, tornando o ambiente mais redutor, o que significa abaixo de 570°C, o que tem-se verificado experimentalmente, que a temperaturas abaixo de 700°C a quantidade de níquel tem sido maior do que a temperaturas acima de 700°C.

3.3. Análise do tempo de aquecimento

Além da temperatura, o tempo de aquecimento também foi estudado. A temperatura foi fixada em 600°C e o tempo variando: 15 minutos, 30, 60, 120 e 240 minutos. O processo de produção do gel foi o mesmo utilizado nas etapas anteriores, e o forno utilizado foi o mesmo também, com circulação do ar atmosférico. As tabelas a seguir (tabelas 4 e 5) mostram as fases presentes e as suas características com as fases presentes (níquel e óxido de níquel com óxido de magnésio).

Fase Ni					
tempo (min)	Spacegroup	Ni (%wt.)	Aresta (Å)	Cry size L (Lvol-IB (nm))	Cry size G (Lvol-FWHM (nm))
15	Fm-3m	2.91	3.616527	15.222	14.431
30	Fm-3m	2.67	3.615604	21.838	20.709
60	Fm-3m	2.13	3.625111	29.139	36.498
120	Fm-3m	2.25	3.625525	22.333	21.179
240	Fm-3m	3.57	3.615866	15.389	14.589

Tabela 4: na fase de níquel, mostra, com o avanço do tempo de tratamento térmico, a rede cristalina, a quantidade de níquel metálico, o parâmetro da rede cristalina e o tamanho do grão segundo métodos de cálculo Lorentziano e Gaussiano

Na fase de níquel metálico, como já era de se esperar, o tamanho do grão aumentou de 15,2 nm com 15 min de tratamento para 29 nm após 60 minutos, mas a partir daí, o tamanho

diminuiu para 15,3nm com 240 minutos de aquecimento. A quantidade de níquel metálico variou de 2,9% até 2,13 com 60 minutos de aquecimento, mas depois começou a aumentar para 3,57% com 240 minutos de aquecimento. Já a distância entre os raios atômicos praticamente manteve-se estável em todas as amostras. A rede cristalina foi sempre a cúbica de face centrada (CFC).

Fase (MgNi)O					
tempo (min)	Spacegroup	(MgNi)O (%wt.)	Aresta (Å)	Cry size L (Lvol-IB (nm))	Cry size G (Lvol-FWHM (nm))
15	Fm-3m	97.08	4.211643	8.479	10.890
30	Fm-3m	97.33	4.212619	9.738	12.156
60	Fm-3m	97.87	4.212985	11.319	13.053
120	Fm-3m	97.75	4.213155	10.249	12.640
240	Fm-3m	96.43	4.209530	13.186	15.817

Tabela 4: na fase de níquel, mostra, com o avanço do tempo de tratamento térmico, a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel e de óxido de magnésio (MgNi)O, o parâmetro da rede cristalina e o tamanho do grão segundo métodos de cálculo Lorenzetiano e Gaussiano

Para a fase de óxido de níquel e de óxido de magnésio, a sua porcentagem em massa manteve-se praticamente constante com 97%, assim como o parâmetro da rede cristalina, que foi praticamente constante com 4.21 Å. O tamanho do cristalito aumentou de 8,48 nm para 13,19 nm.

Um outro material contendo 50% em massa de níquel foi submetido a uma taxa de aquecimento lento, a 15°C por minuto por 40 minutos, chegando a 600°C e mantida a essa temperatura por 20 minutos totalizando 1 hora de tratamento térmico, o que representa uma grande diferença em relação aos materiais submetidos a um choque térmico quando aquecidos, pois quando colocados dentro do forno, este já se encontrava na temperatura desejada, a 500°C por exemplo.

As seguintes características foram encontradas como resultado da difração por raio-x: 15,56% de níquel metálico, tamanho do cristalito perto de 13,0nm, de estrutura cúbica de face centrada (CFC) e com o parâmetro da rede cristalina igual a 4.20 Å. Isso significa que houve um aumento de 5 vezes na quantidade de níquel metálico na amostra, enquanto que a quantidade de níquel esperado era de 50%, mas comparando com o experimento anterior da amostra aquecida rapidamente com 20% de níquel esperado mas com 3,23% de níquel após o tratamento térmico, o que representa uma melhora de 52% na quantidade de níquel metálico.

A figura 9 mostra, através de difrações de raio-x, o comportamento do material submetido a tratamento térmicos durante tempos diferentes. Nele é possível observar uma pequena variação na intensidade do sinal, que aumenta conforme a amostra permanece mais tempo sobre tratamento térmico, e a largura dos picos diminuem conforme a amostra permanece mais tempo sobre tratamento térmico.

D:\Difratogramas (2008)\1 - DCMM\Avillez\Bretz\10 Ni 15min

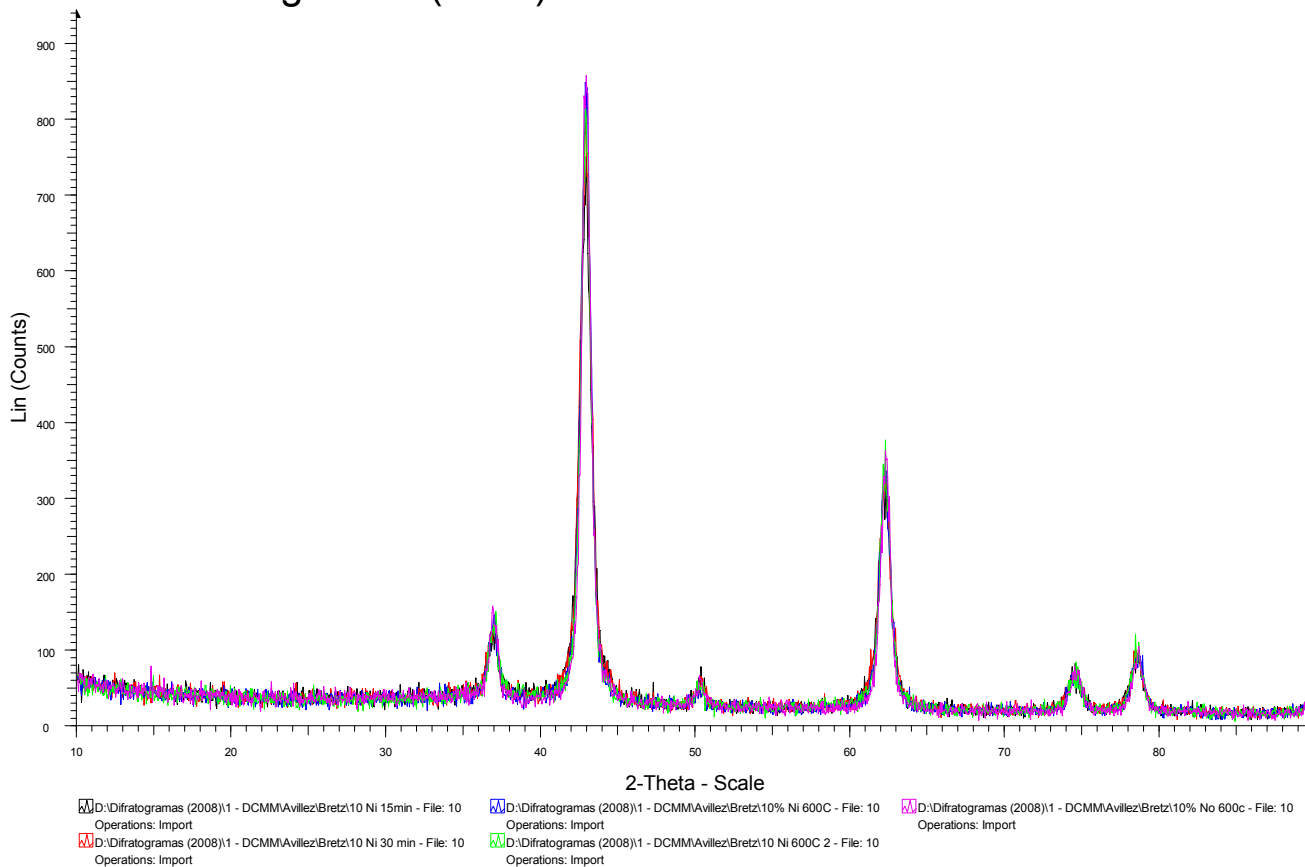


Figura 9: gráfico da difração de raio-x para amostras submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos: preto 15 minutos; vermelho 30 minutos; azul 60 minutos; verde 120 minutos e rosa 240 minutos.

3.4. Análise da área relativa por BET

Uma característica crucial em um material de catálise, é a sua área por unidade de massa, pois quanto maior a área de contato do material com um gás desejado, maior será o desempenho de sua função. Por isso, foi feito uma análise de BET para saber a área relativa do material.

4 amostras foram verificadas: 3 amostras submetidas a 1 hora de tratamento térmico a 500, 600, e a 700°C com quantidade esperada de níquel metálico de 20% e uma quarta amostra com a taxa de aquecimento a 15°C/min por uma hora com 50% de níquel esperado. A tabela a seguir mostra o resultado.

Essa tabela mostra que quanto maior a temperatura, menos é a área relativa do material, sendo que a maior área encontrada foi da amostra submetida a 500°C com 104m² por grama, uma área surpreendentemente grande. Houve um problema com a amostra aquecida a 15°C/minuto, que não foi possível realizar o teste pois o reator estava totalmente cheio, porém não foi possível atingir o peso mínimo do material.

Amostra	Área BET (m ² /g)
20% Ni 500°C 1h	104
20% Ni 600°C 1h	89
20% Ni 700°C 1h	40
RAM 5°C/min	*

* Não foi possível realizar a análise pois a amostra se mostrou muito leve, não alcançando o peso mínimo necessário, já estando muito cheio o reator.

Tabela 5: relaciona a amostra tratada termicamente com a sua respectiva área por unidade de massa.

3.5. Fotografia no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Para uma boa visualização do material, é importante a sua fotografia com aproximações de 1000 vezes e um mapeamento de composição do material para determinar se o níquel está distribuído uniformemente no material. A seguir estão as fotos de amostras aquecidas a 500°C e de 700°C por uma hora com quantidade em massa de níquel de 20%.

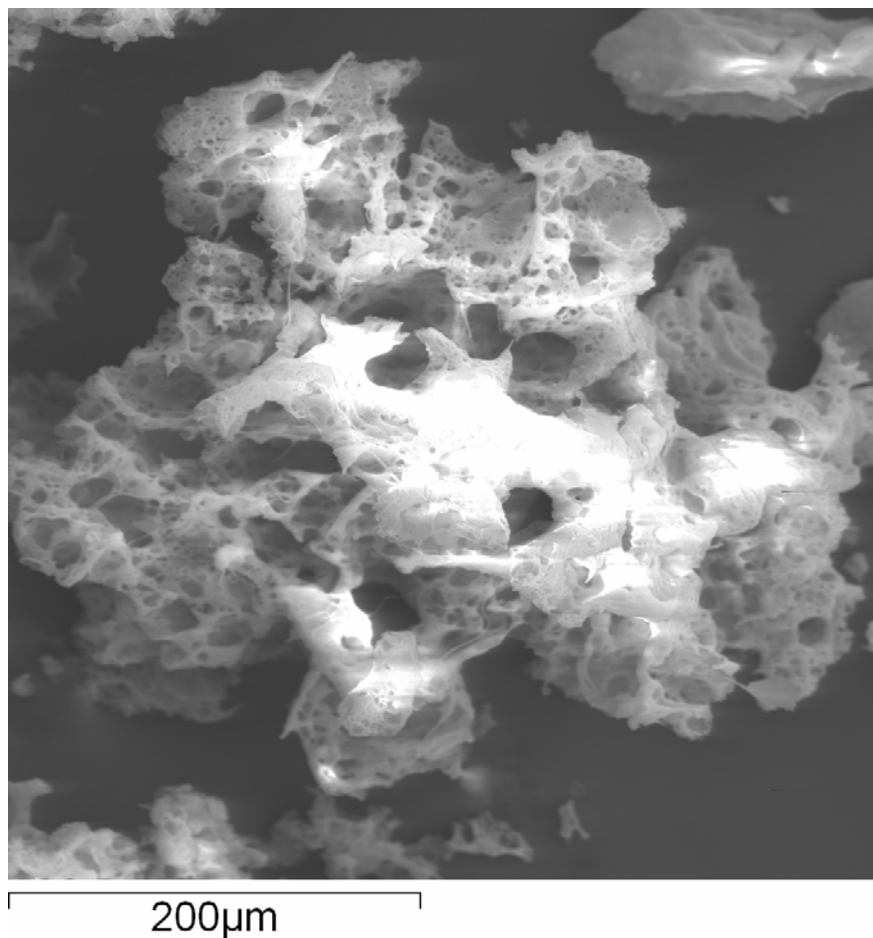


Figura 10: particulado de uma amostra aquecida a 500°C por uma hora tendo 20% de níquel esperado

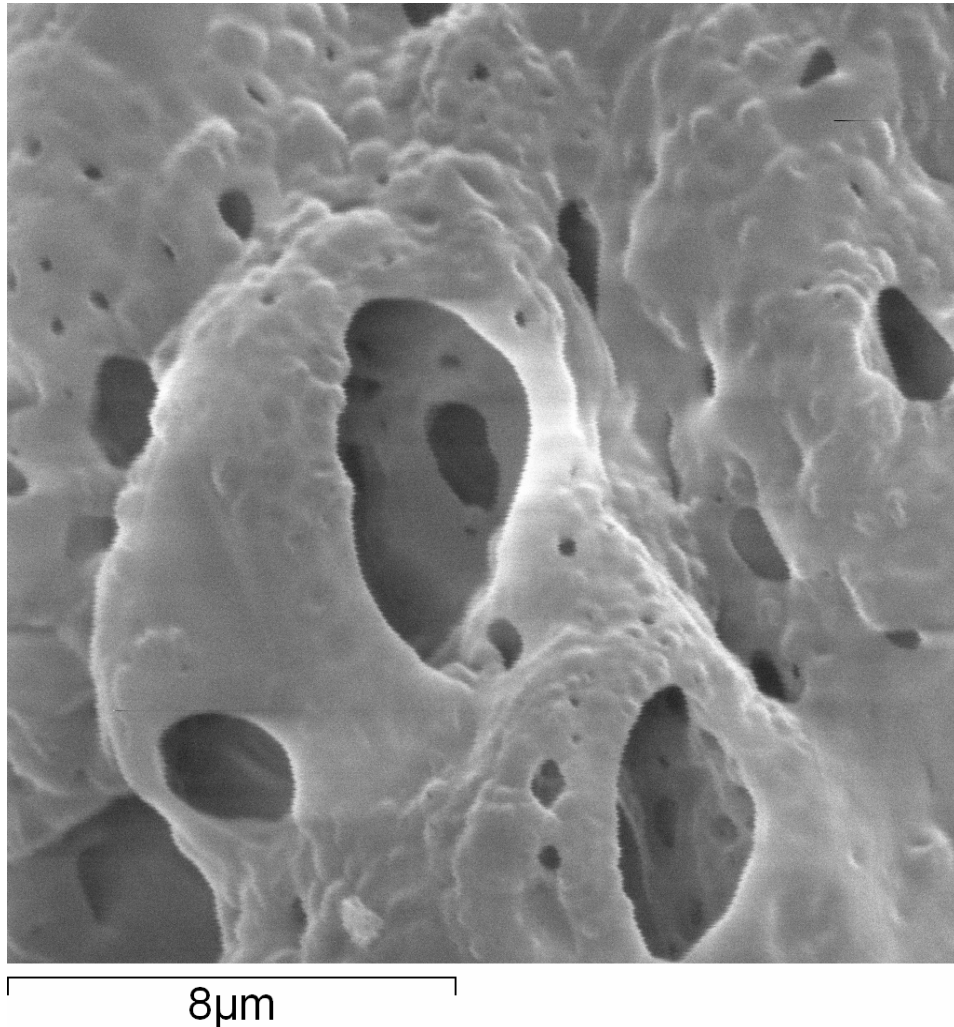


Figura 11: foto ampliada de uma região do particulado da figura 10

Na figura 10 relativa à amostra aquecida a 500°C, é possível observar o particulado a ser ampliado e fotografado. Já é possível destacar que ele possui vários buracos arredondados da ordem de dezenas de microns, característico de um material com grande área relativa. Já na figura 11, a ampliação permite observar furos bem menores em toda a região da ordem de unidades de microns, além de camadas no interior do material e buracos nessas camadas interiores.

As imagens 12, 13, 14 e 15 representam o mapeamento da amostra aquecida a 500°C por uma hora com 20% de níquel em uma determinada região de um particulado, onde cada ponto branco significa um elemento determinado detectado. Se a imagem for homogênea, significa que há uma distribuição homogênea daquele elemento químico no material. A figura 12 mostra a região que foi analisada, a figura 13 mostra as regiões onde se encontra o oxigênio, a figura 14 mostra as regiões relativas ao magnésio e a figura 15 é mostra onde se encontra o níquel. Em todas as figuras é possível observar que há uma distribuição homogênea dos seus respectivos elementos químicos, salvo a foto do oxigênio que há uma mancha escura representando um buraco naquela região. Assim, é possível constatar que a produção do material está seguindo um caminho tal que não há nenhum erro na distribuição do níquel sobre o magnésio.

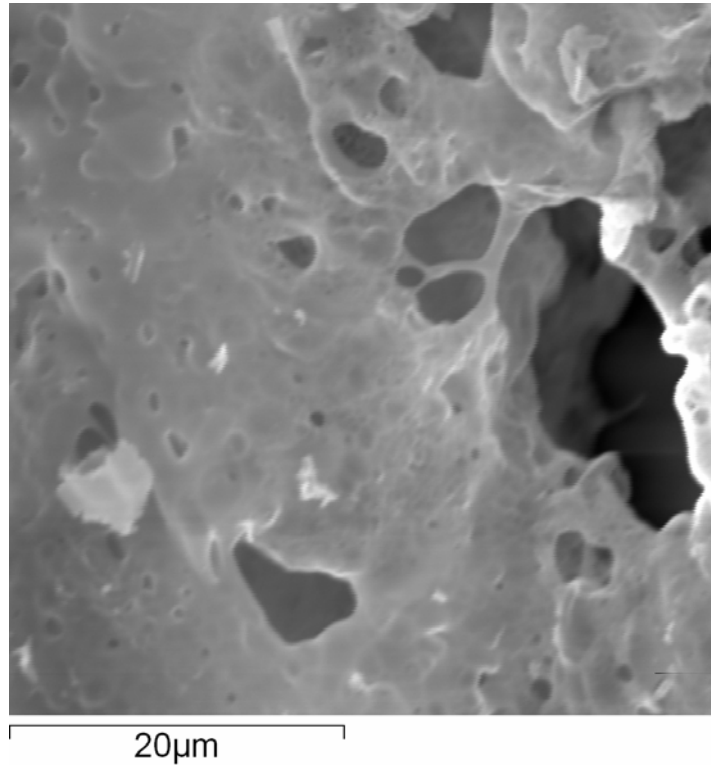


Figura 12: imagem da região a ser realizado o mapeamento na amostra aquecida a 500°C

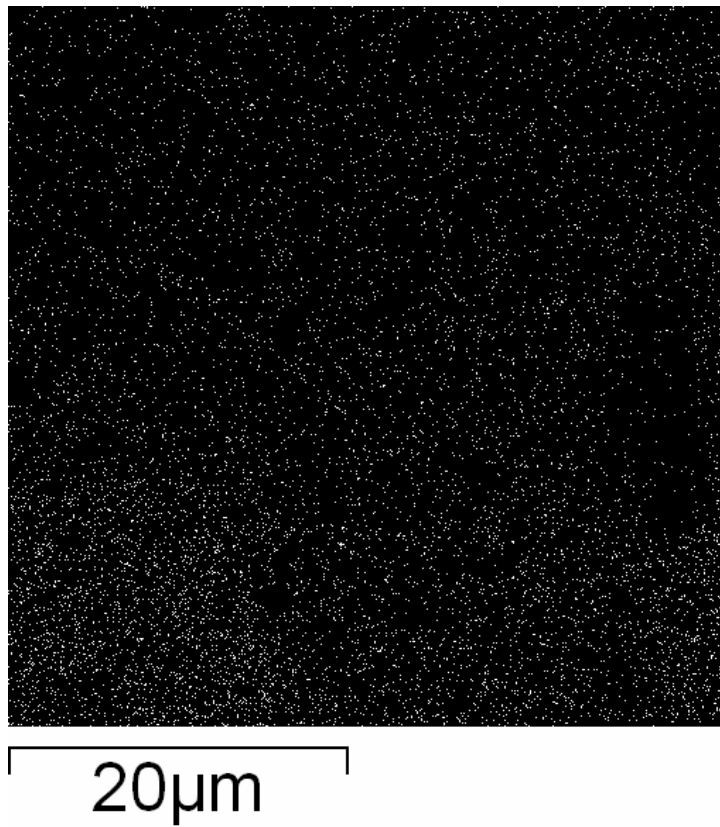
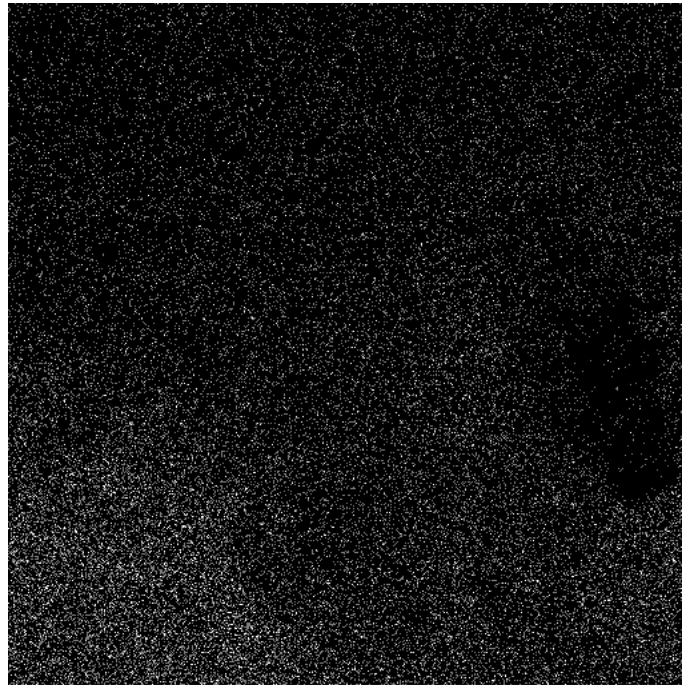
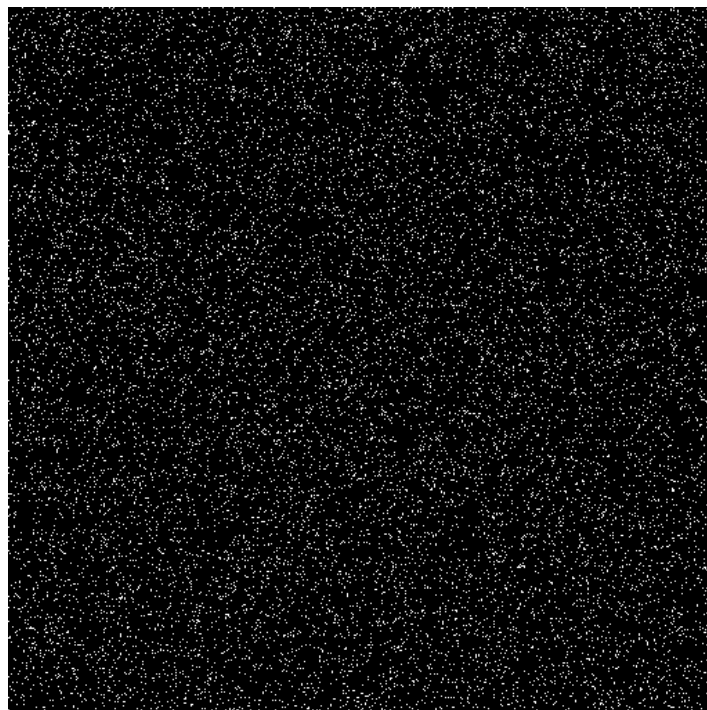


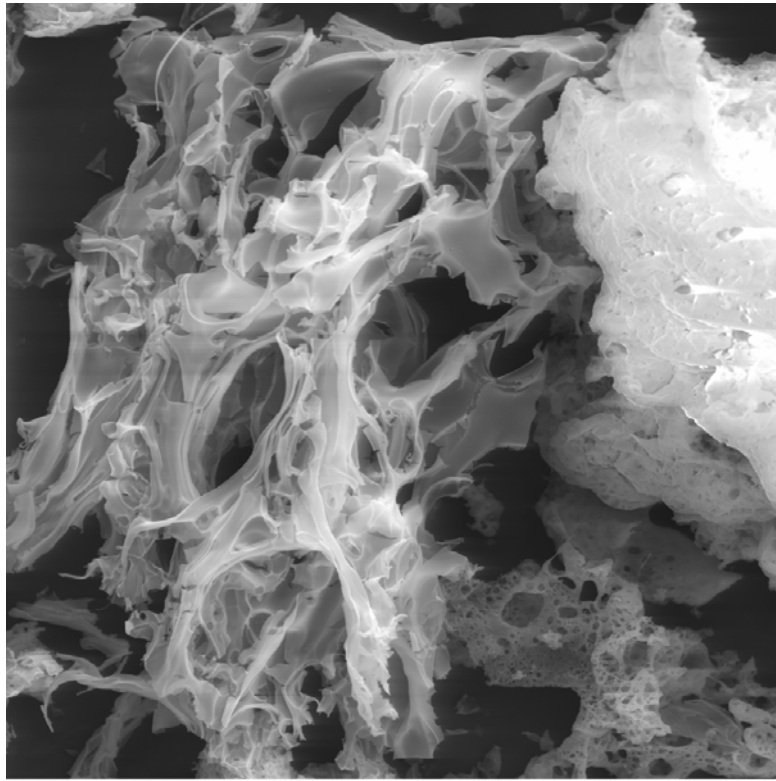
Figura 13: imagem do mapeamento do magnésio



20µm
Figura 14: imagem do mapeamento do oxigênio

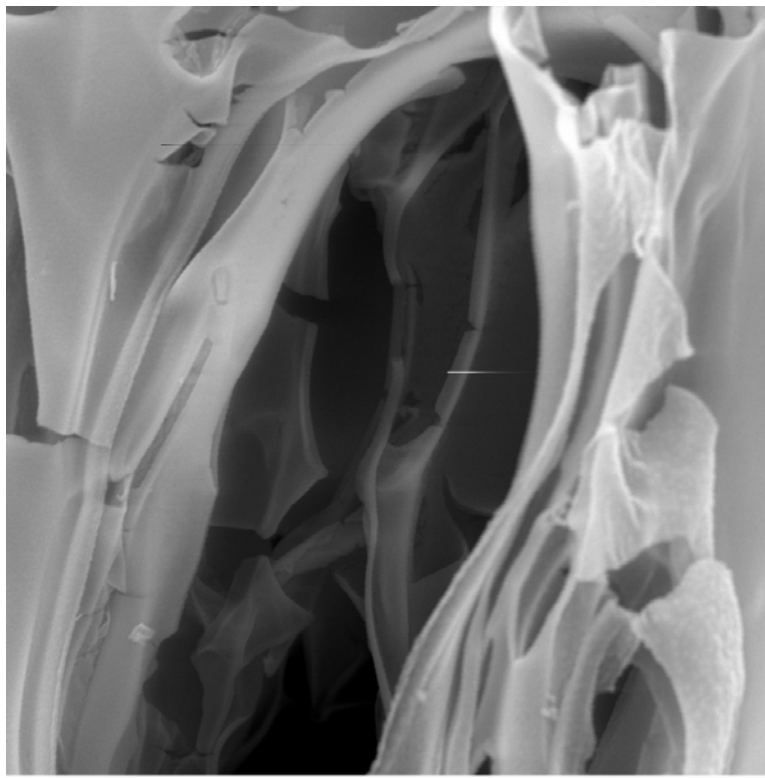


20µm
Figura 15: imagem do mapeamento do níquel



200 μ m

Figura 16: imagem ampliada do particulado aquecido a 700°C por 1 hora



40 μ m

Imagem 17: aproximação de uma das fendas da imagem 16

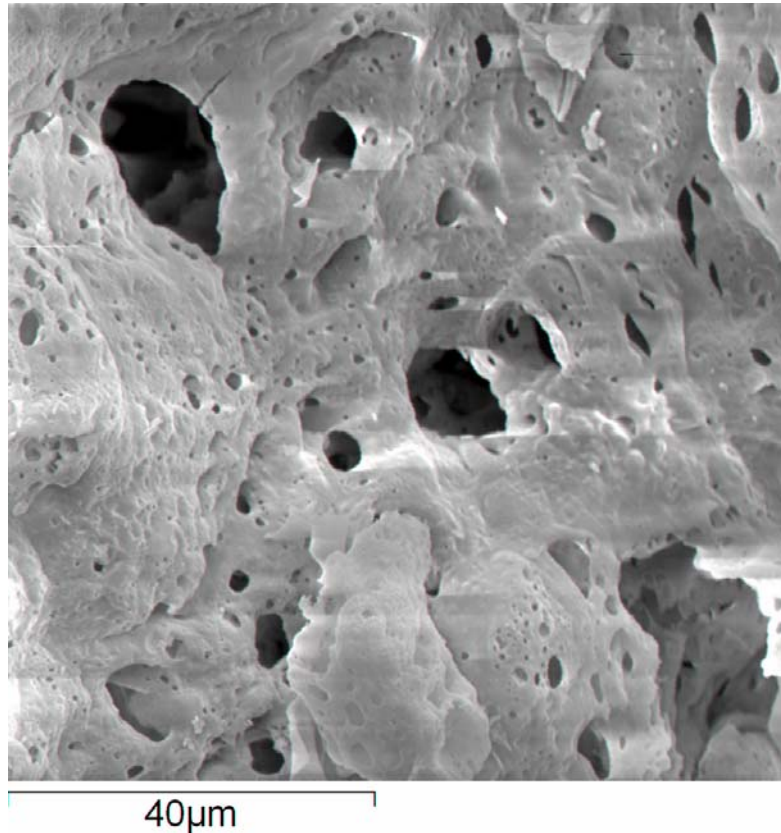


Figura 18: imagem ampliada de um dos buracos da imagem 16

As figuras 16, 17 e 18 são da amostra aquecida a 700°C por uma hora contendo 20% de níquel em massa. Na primeira foto no canto superior esquerdo é possível observar dois grãos bem distintos: um no lado esquerdo com buracos grandes e fendas mais pontiagudas do que as fotos anteriores da amostra aquecida a 500°C, enquanto que no lado direito da foto há um grão com buracos arredondados e bem menores do que o do grão ao lado. Isso se deve à alta taxa de aquecimento e à temperatura, onde gases dentro do material são forçados a sair deste a grandes velocidades arrebatando, literalmente, o particulado. Uma aproximação de uma dessas grandes fendas foi feita na foto do lado direito, revelando o interior do material, que possui buracos mais internos. A foto inferior esquerda mostra uma aproximação do grão com buracos arredondados, mostrando a diferença entre os grãos.

O mapeamento químico dessa amostra foi feito para verificar se o material é homogêneo a essa temperatura. Pode-se observar nas fotos 19, 20, 21 e 22 que, salvo os buracos do material e as respectivas regiões escuras no mapeamento, tanto o oxigênio quanto o magnésio e o níquel apresentam uma boa distribuição sobre o material, portanto, não há variação de distribuição dos elementos a 700°C. Como essa característica também se verifica a 500°C, pode-se concluir que o material permanece homogêneo para temperaturas diferentes.

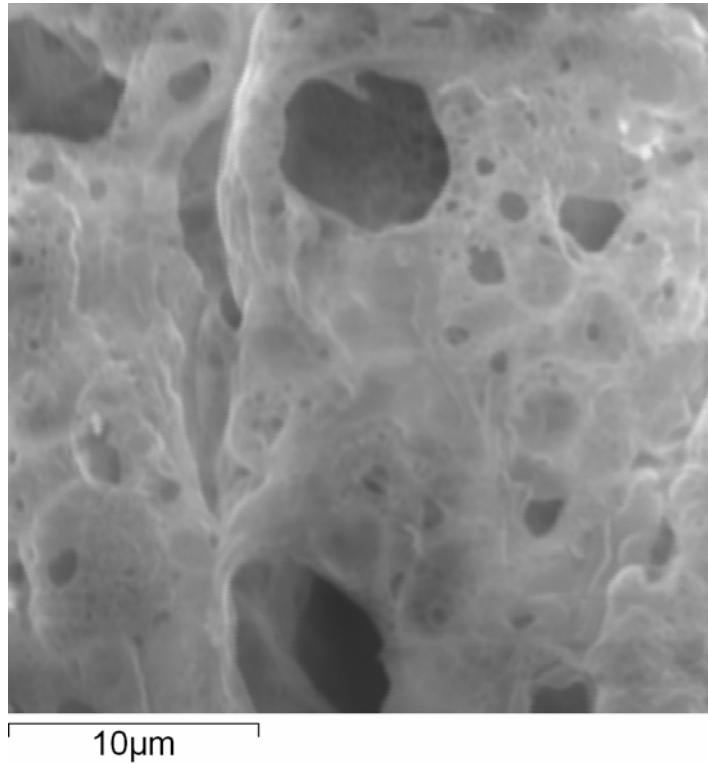


Figura 19: Imagem da região a ser realizada o mapeamento da amostra aquecida a 700°C

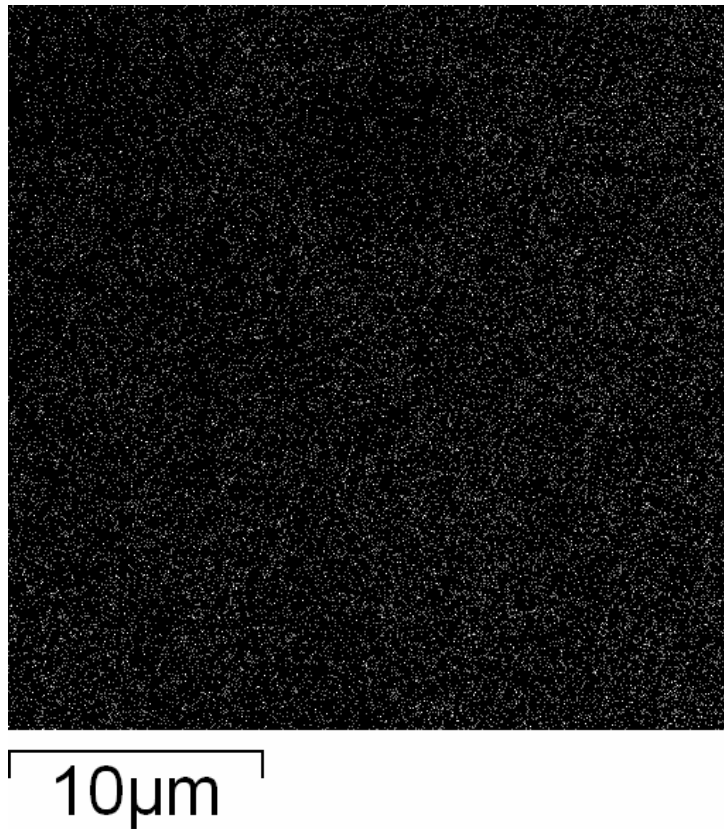
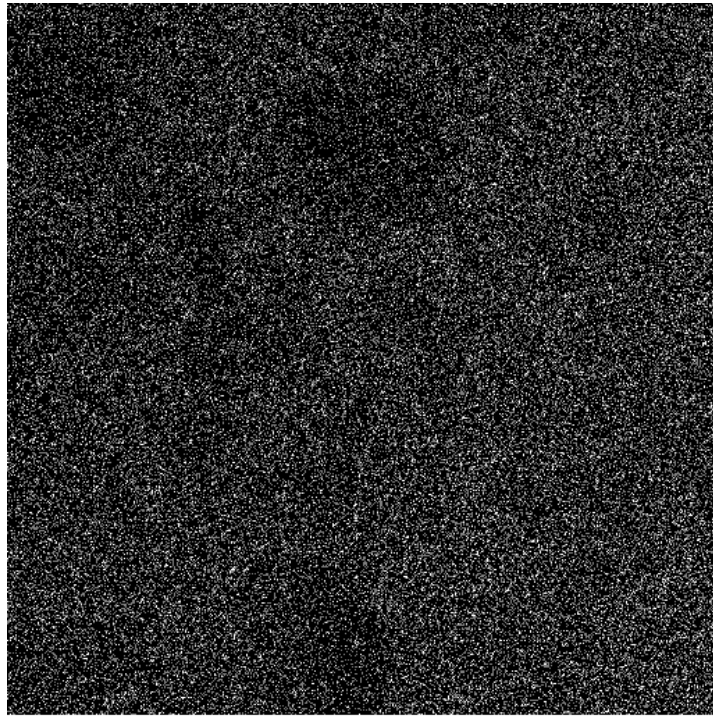
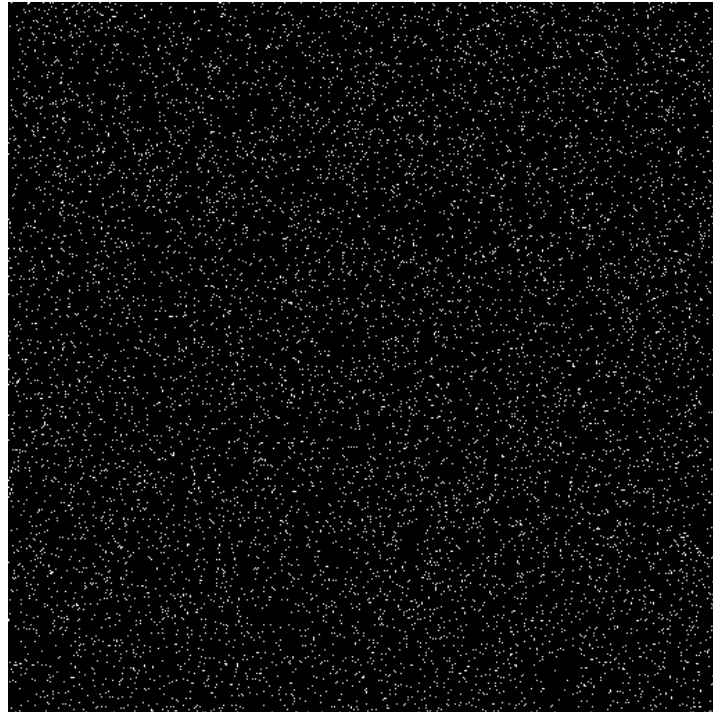


Figura 20: mapeamento do magnésio na amostra aquecida a 700°C



10 μ m

Figura 21: mapeamento do oxigênio



10 μ m

Figura 22: mapeamento do níquel

Foram tiradas fotos ainda do material aquecido lentamente para saber se há algum tipo de variação na estrutura física do material, que, neste caso, foi aquecido a uma taxa de 15°C/minuto por 40 minutos até 600°C e mantido a essa temperatura por 20 minutos. As fotos relativas a esse material estão nas figuras 23, 24 e 25. Além disso, foi feita uma análise de EDS, que é uma análise quantitativa dos elementos químicos em uma determinada região da figura.

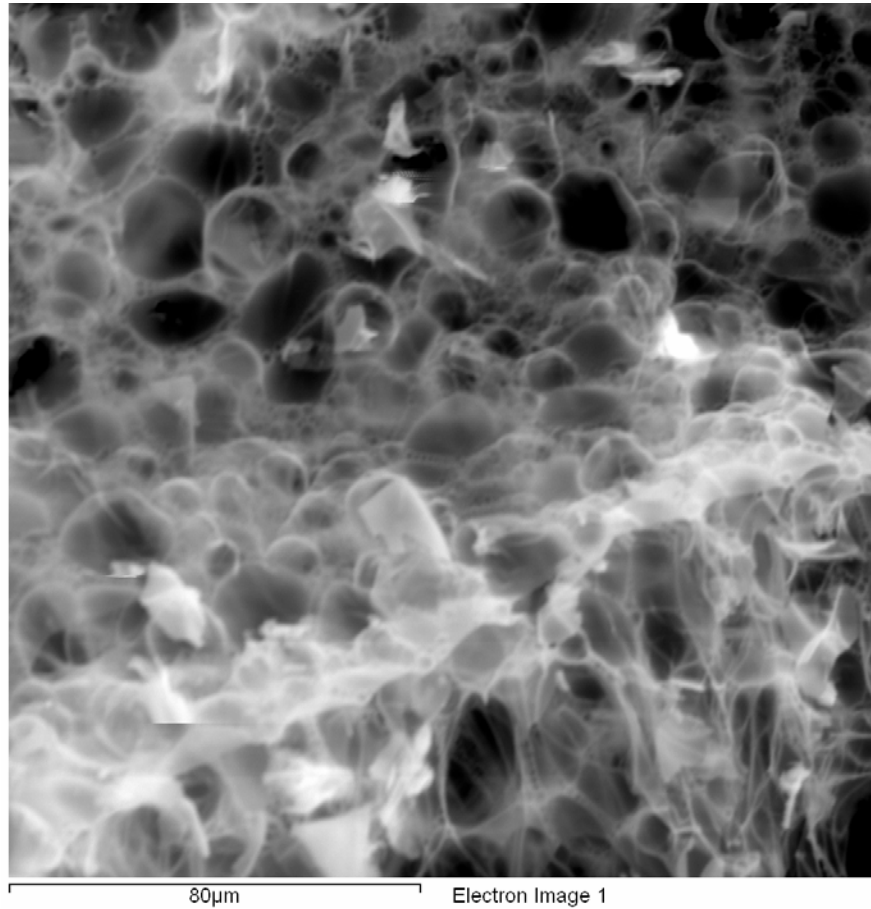
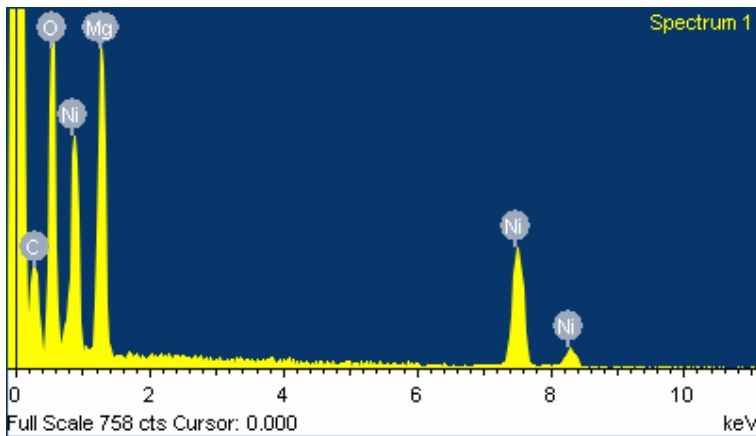


Figura 23: imagem ampliada de uma amostra aquecida lentamente



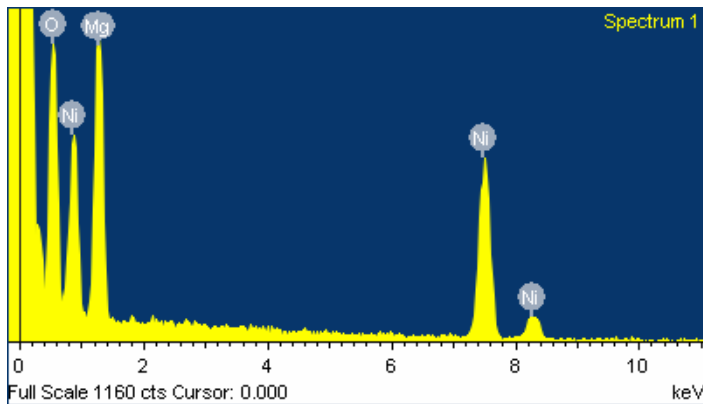
Element	Weight%	Atomic%
C K	18.96	30.32
O K	39.88	47.89
Mg K	17.97	14.20
Ni K	23.19	7.59
Totals	100.00	

Figura 24: resultado do EDS da figura 23 com a sua respectiva quantificação

Nessa figura é claramente visível a formação de bolhas no lugar de buracos e fendas, indicando que a taxa de aquecimento lento não arrebentou os grãos. Sua forma indica que essas bolhas são superfinas, necessitando uma análise do BET. Com o EDS é possível dizer que nem todo o carbono reagiu com o oxigênio, pois 20% em massa dessa região é composta de carbono, e por isso, a quantidade de níquel metálico no material foi de apenas 7%, enquanto que o esperado era de 50%.



Figura 25: Região ampliada da amostra com aquecimento lento e a ser analisada pelo EDS



Element	Weight%	Atomic%
O K	34.65	55.36
Mg K	26.25	27.61
Ni K	39.10	17.03
Totals	100.00	

Figura 26: Resultado do EDS da figura 25 com a sua respectiva quantificação

A figura 25 indica que várias bolhas se formaram ao longo de todo o material, além de um grande buraco na parte superior direita da figura 25. O resultado do EDS sugere que, pela estequiometria, deveria haver 1 átomo de oxigênio para cada átomo de magnésio, mas a relação ficou aproximadamente em 2 átomos de oxigênio para cada átomo de magnésio, e isso fez com que a massa de níquel ficasse proporcionalmente baixa, em 39%, enquanto que o esperado era de 50%.

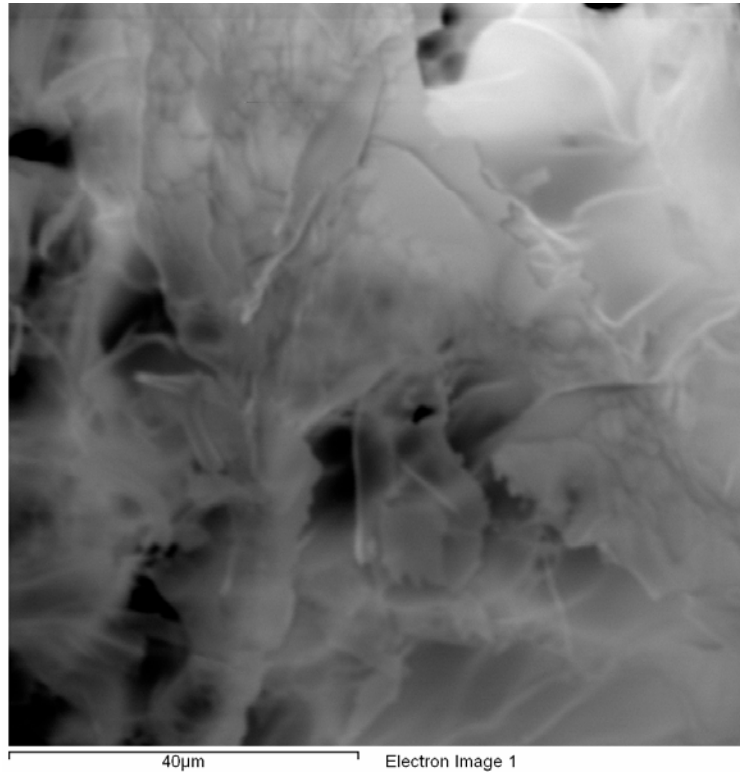


Figura 27: Região ampliada da amostra com aquecimento lento e a ser analisada pelo EDS

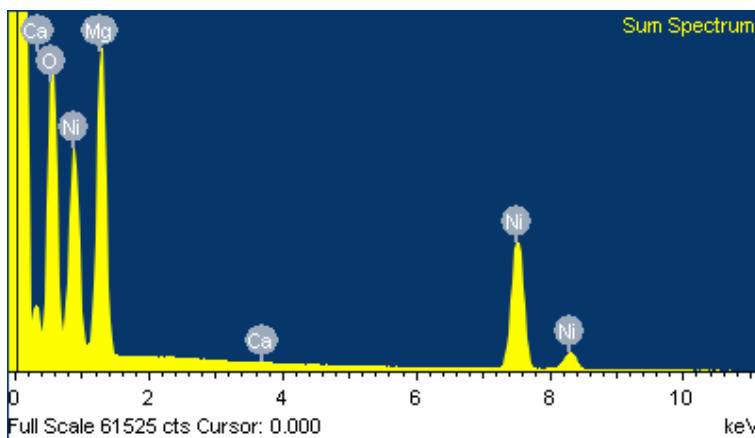


Figura 28: Resultado do EDS com sua respectiva quantificação da figura 27

A figura 27 mostra uma região com altos relevos do material. O EDS mostra que nessa região a quantidade de níquel foi diferente em todas as amostras, significando que em regiões diferentes, a quantidade relativa dos átomos é diferente.

3.6. Fotografias no microscópio eletrônico de transmissão (MET)

A análise do material em um microscópio eletrônico de transmissão é importante para a visualização dos planos cristalinos, para a determinação visual dos cristalitos e para a determinação da difração de planos cristalinos de elétrons do material.

A figura 29 representa uma amostra aquecida a 500°C por 1 hora com 20% de níquel esperado, mostrando alguns cristalitos com tamanhos de 7,5 e de 8 nanômetros, o que já era esperado de acordo com o resultado da difração de raio-x, enquanto que as distâncias interplanares são de 2,08 Å. Essas duas características desses grãos analisados sugerem que o cristalito em questão é do níquel, já que, de acordo com a difração de raio-x o tamanho médio do níquel é de 8,8nm e a distância interplanar é de 3.6 Å, enquanto que na fase de óxido de magnésio e de óxido de níquel, o tamanho do cristalito é de 6,5nm e a distância interplanar é de 4,2 Å.

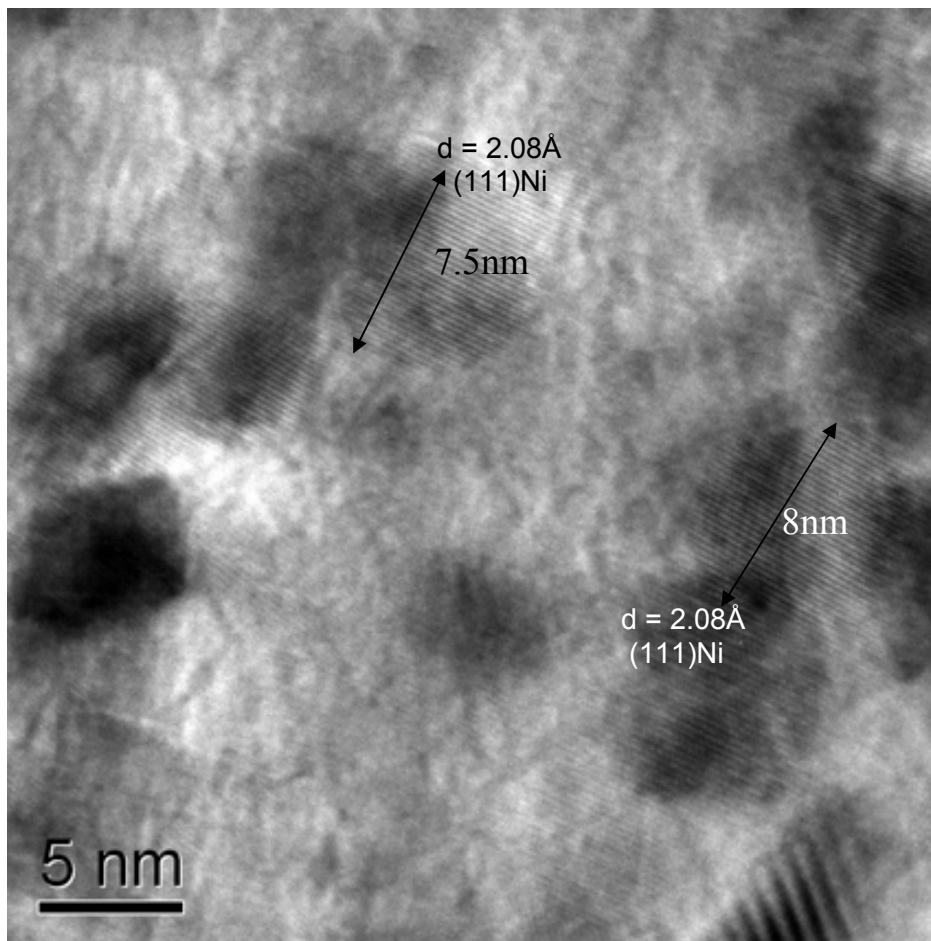


Figura 29: ampliação de uma amostra aquecida a 500°C por 1 hora

A figura 30 mostra a difração de elétrons correspondente ao óxido de magnésio. Não foi possível identificar a presença do óxido de níquel na microscopia eletrônica de transmissão, apesar da difração de raios X confirmar sua presença.

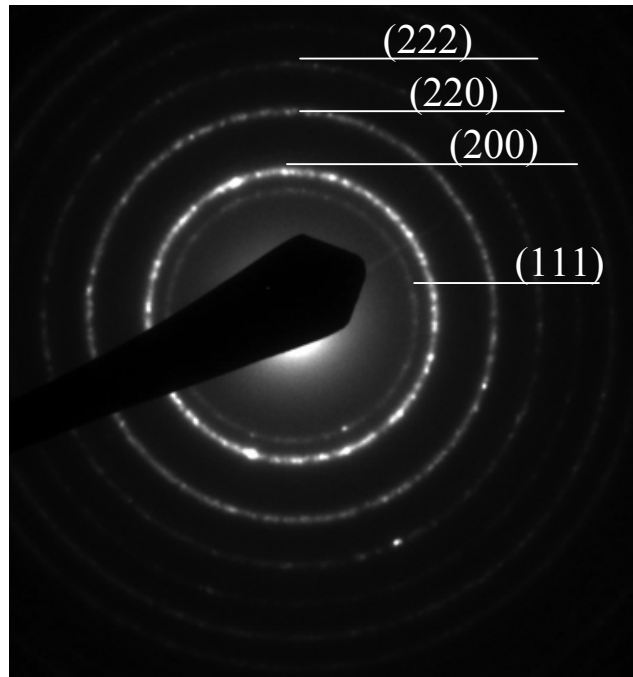


Figura 30: difração de elétrons da fase (Mg,Ni)O

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos até o momento, pode-se ter certeza de que a temperatura ideal para a obtenção de óxido de magnésio e níquel metálico está por volta de 500 e 600°C, já que, além do teste experimental, uma ferramenta computacional mostrou que a temperatura ideal para que haja um ambiente redutor é abaixo dos 600°C e que o tempo necessário para que a reação se inicie nos primeiros 15 minutos, sendo que na primeira hora é a faixa de tempo onde ocorre a maior parte da reação.

Pode-se concluir também que formam-se duas redes cristalinas uma dentro da outra, compostas por óxido de magnésio com níquel e de níquel metálico, ambas CFC, além de que a temperatura influencia no tamanho do grão (que varia entre 8 nanômetros e 30 nanômetros), na quantidade de níquel metálico (entre 1% e 15%) e no parâmetro da rede cristalina (que varia entre 3,21 e 4,21 Å), assim como o tempo e o ambiente em que o material aquece, pois quanto mais redutor com a presença de carbono, maior a quantidade de níquel metálico.

O material obtido apresenta uma microestrutura bastante porosa, com grande área superficial, que depende muito dos parâmetros do processo.

Foi possível eliminar uma parte do processo em que um segundo tratamento térmico era feito com hidrogênio gasoso pelo emprego de uma atmosfera mais redutora, bastando isolar a entrada do ar atmosférico.