

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS: SISTEMA MgO + Ni

**Aluno: Bruno Batista de Negreiros**  
**Orientador: Roberto de Avillez**

## 1. Introdução

Os problemas ambientais, atualmente, estão cada vez mais em destaque. Problemas como poluição de águas e vazamentos de petróleo estão se tornando comuns em discussões sociais. Porém, o principal tema abordado tem sido a crescente preocupação com o efeito estufa.

O efeito estufa é acúmulo em excesso de gases na atmosfera, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e CFC's ( $\text{CF}_x\text{Cl}_x$ ), que provocam uma grande retenção de raios solares, desestabilizando o equilíbrio energético do planeta assim, provocando o aumento da temperatura terrestre.

O metano é um dos principais causadores deste problema. Dados mostram que são emitidos milhares de toneladas por ano. A emissão do gás metano é comum na natureza como em oceanos e pântanos, por exemplo. O problema é que a grande emissão causada por motivos antropológicos como a decomposição de matéria orgânica, aterros sanitários, processo digestivos de animais herbívoros e a extração de combustível mineral, soma-se às naturais, aumentando assim, o valor total em grandes proporções.

Com esta crescente preocupação ambiental, a diminuição dos gases estufa tem sido objeto de pesquisas. Entre elas a redução do metano na atmosfera. Um dos meios de reduzir sua quantidade na atmosfera é através da tri-reforma, reação do metano com gases provenientes de queimas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ . Porém a tri-reforma do metano exige grandes quantidades de energia, dificultando o seu processo em grandes escalas.

A pesquisa procura produzir e estudar um catalisador que possa acelerar essa reação e diminuir a sua energia de ativação e, simultaneamente, formar um produto de aplicação industrial. Um bom catalisador para a tri-reforma do metano é um composto formado por óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e níquel metálico ( $\text{Ni}$ ). Este deve possuir o menor tamanho de grão possível, uma grande área de contato e a quantidade de níquel metálico ao final devem ter o melhor rendimento possível, evitando-se, portanto, a oxidação do níquel [1], visando um melhor desempenho na catálise do metano e em outras reações gasosas.

Para produzir o melhor catalisador possível foram realizados testes variando aspectos da produção do material, como tempo de aquecimento e temperatura de aquecimento. Análises de outros aspectos também foram feitas para averiguar o desempenho deste material em outras finalidades, como a capacidade bactericida. Foram feitas também fotos em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aproximações que variam de 1.000 até cerca de 50.000 vezes, para se obter uma boa visualização do material.

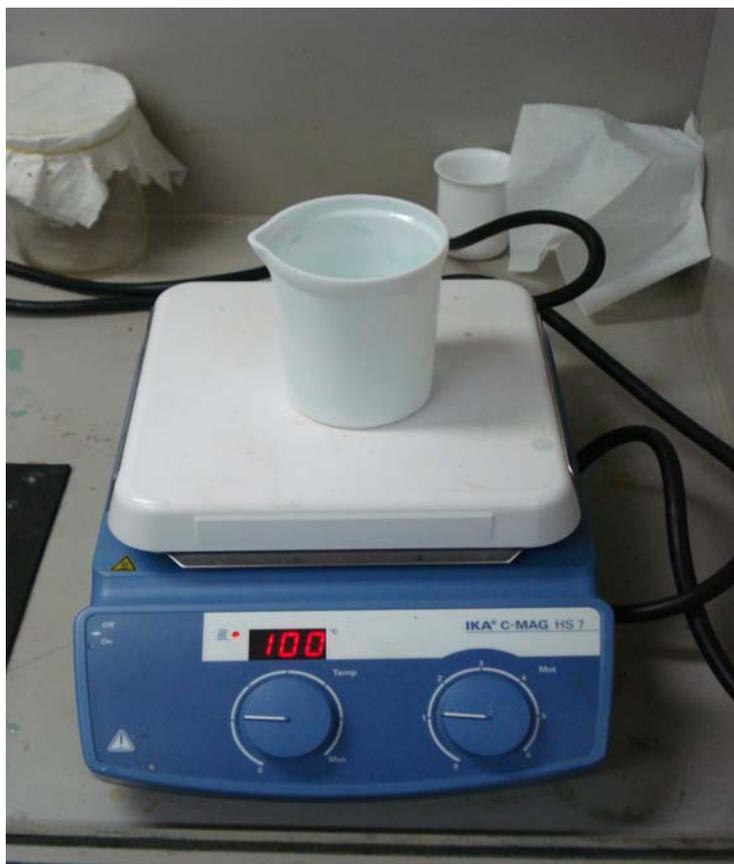
## 2. Objetivos

Preparar diversas amostras de um composto nanoestruturado de óxido de Magnésio e Níquel metálico, variando fatores como temperatura e tempo de aquecimento. Analisar e concluir qual a melhor forma de preparo, visando obter um material com melhor desempenho possível, como catalisador para a tri-reforma do metano e em outras reações gasosas. Também avaliar se o material é eficiente em outras aplicações e tirar fotos aumentadas para melhor visualização.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Produção do catalisador

A pesquisa se iniciou com a produção do material. Este é preparado, primeiramente, através de uma solução de água e álcool polivinílico (PVA, *poly vinyl alcohol*) em um béquer de teflon, de modo que a cada 10g de PVA seja adicionado 100 ml de água. Esta solução é aquecida e agitada a uma temperatura de 100°C por aproximadamente 3 horas (como mostrado na figura 1), até que se torne um gel com alta viscosidade.



**Figura 1:** Solução sendo aquecida em uma placa aquecedora a 100°C

Ao fim do preparo do gel é fabricada separadamente uma nova solução, contendo Nitrato de níquel e Nitrato de magnésio, com peso somado igual ao do PVA usado anteriormente, dissolvidos em 70 ml de água. A proporção do peso de nitrato de magnésio e nitrato de níquel deve ser calculada para que, considerando-se uma reação com rendimento de 100%, se obtenha ao final 50% em massa de óxido de magnésio e 50% em massa de níquel metálico. Esta nova solução é adicionada ao gel, já pronto, e agitado até se tornar um líquido esverdeado bem homogêneo. Posteriormente é aquecido a uma temperatura de 100°C, por aproximadamente 15 horas na mesma placa aquecedora mostrada na figura 1, até atingir também uma altíssima viscosidade, como mostrado na figura 2. Este aquecimento libera gases tóxicos como o óxido nítrico (NOx), por isso foi feito dentro de uma capela com todas as medidas de segurança tomadas. A seguir a figura 2 nos mostra a grande viscosidade atingida pelo material após todo este processo, apresentando uma aparência bem verde com consistência parecida a de uma borracha.



**Figura 2:** Foto da amostra já adicionado o nitrato de níquel e nitrato de magnésio, após passar pelo aquecimento de aproximadamente 15 horas atingindo assim, altíssima viscosidade.

A amostra então passa por um tratamento térmico em um forno em até 1000°C (figura 3), sem circulação de ar atmosférico dentro de um cadinho feito de material cerâmico refratário. Todos os outros elementos evaporam, sobrando ao final enfim o material pronto, com a presença de duas fases:  $(Mg,Ni)O$ , uma mistura sólida entre óxidos de magnésio e óxido de níquel, e níquel metálico (Ni). O  $(Mg,Ni)O$  se forma com a oxidação no níquel e mistura deste, com o óxido de magnésio. A fabricação do material foi repetida inúmeras vezes para que se pudesse obter um bom número de amostras para comparações e análises.



**Figura 3:** Forno utilizado no tratamento térmico das amostras, em temperaturas de até 1000°C.



**Figura 4:** Amostra pronta, após todo o processo de preparo com tratamento térmico a uma temperatura de 700°C, durante 60 min.

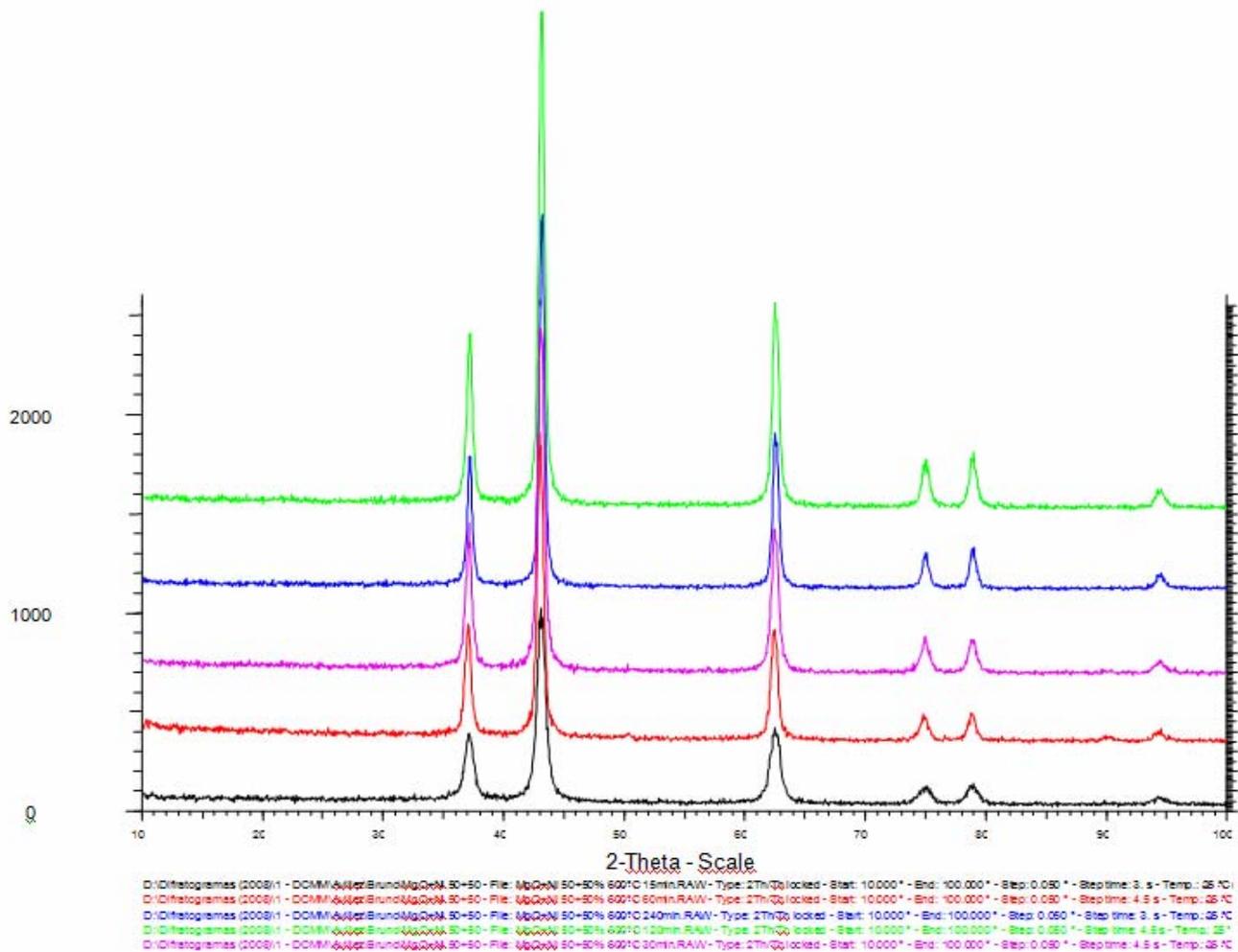
Como podemos observar na figura 4, o produto final da amostra é um pó aglomerado acinzentado, composto por (Mg,Ni)O e Ni metálico. Após o preparo do material, este então é analisado de diversas formas, buscando uma melhor compreensão de sua constituição, propriedades, desempenho e possíveis funções além da catálise. A seguir, estas análises serão mais detalhadas.

### **3.2. Análise da variação do tempo de aquecimento.**

Para ter um ótimo desempenho como catalisador na tri-reforma do metano a quantidade de níquel metálico ao final deve ter o melhor rendimento possível, evitando-se portanto, a oxidação do níquel. Este também deve possuir o menor tamanho de grão possível [1].

Visando descobrir as melhores condições de produção, alguns fatores foram variados em diversas amostras. Estas variações foram feitas na produção do material e, posteriormente analisadas e avaliadas sobre suas interferências no resultado final. O primeiro fator avaliado foi à interferência do tempo de aquecimento no forno. As amostras foram produzidas e passaram por tratamento térmico em temperaturas de inicialmente 600 para comparação do padrão seguido, com variações no tempo de aquecimento. Foram escolhidos tempos de 15, 30, 60, 120, 240 minutos para avaliações.

As amostras foram analisadas por difração de raios X empregando o método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Estas análises procuram determinar a influência dos diferentes parâmetros de tratamento sobre as dimensões de grãos de composto, as fases formadas e a composição de cada fase. A figura 5 mostra o gráfico de difrações das amostras aquecidas a 600 seguidas por tabelas que detalham cada aspecto da análise, em tempos de 15, 30, 60, 120 e 240 minutos.



**Figura 5:** Gráfico da intensidade do sinal da difração de raio-x para amostras submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos: 15 minutos (preto), 30 minutos (rosa), 60 minutos (vermelho), 120 minutos (verde) e 240 minutos (azul) a 600°C.

<b>Fase Ni Metálico 600°C</b>					
<b>Tempo de Aquecimento (min)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>Ni (%wt.)</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>15</b>	Fm-3m	0,218	3,6163632	18,182	0
<b>30</b>	Fm-3m	0,522	3,6100502	16,332	0
<b>60</b>	Fm-3m	1,519	3,6177204	24,019	0,09995
<b>120</b>	Fm-3m	0,100	3,6239417	11,251	0,00003
<b>240</b>	Fm-3m	0,251	3,6225126	10,703	0

**Tabela 1:** Dados da fase Ni metálico em amostras a 600°C, preparadas a diferentes tempos de tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

Na tabela 1, podemos ver os dados da fase níquel metálico das amostras aquecidas a 600°C com variação de tempo de aquecimento. Da amostra de 15 minutos até a de 60 minutos houve aumento da quantidade de níquel metálico, atingindo seu ápice em 60 minutos, com 1,519%wt. Nos tempos mais elevados, a quantidade foi muito pequena. O parâmetro de rede não se modifica muito de uma amostra para a outra, sempre estando na casa de 3,61 e 3,62. O tamanho do grão e a deformação da posição foram maiores em 60 minutos. Em 15 e 30 minutos, o resultado foi bem próximo, com deformação da posição nula em ambos os casos. Em 120 e 240 minutos, o tamanho de grão também foi bem próximo, apresentando em 240 seu menor resultado.

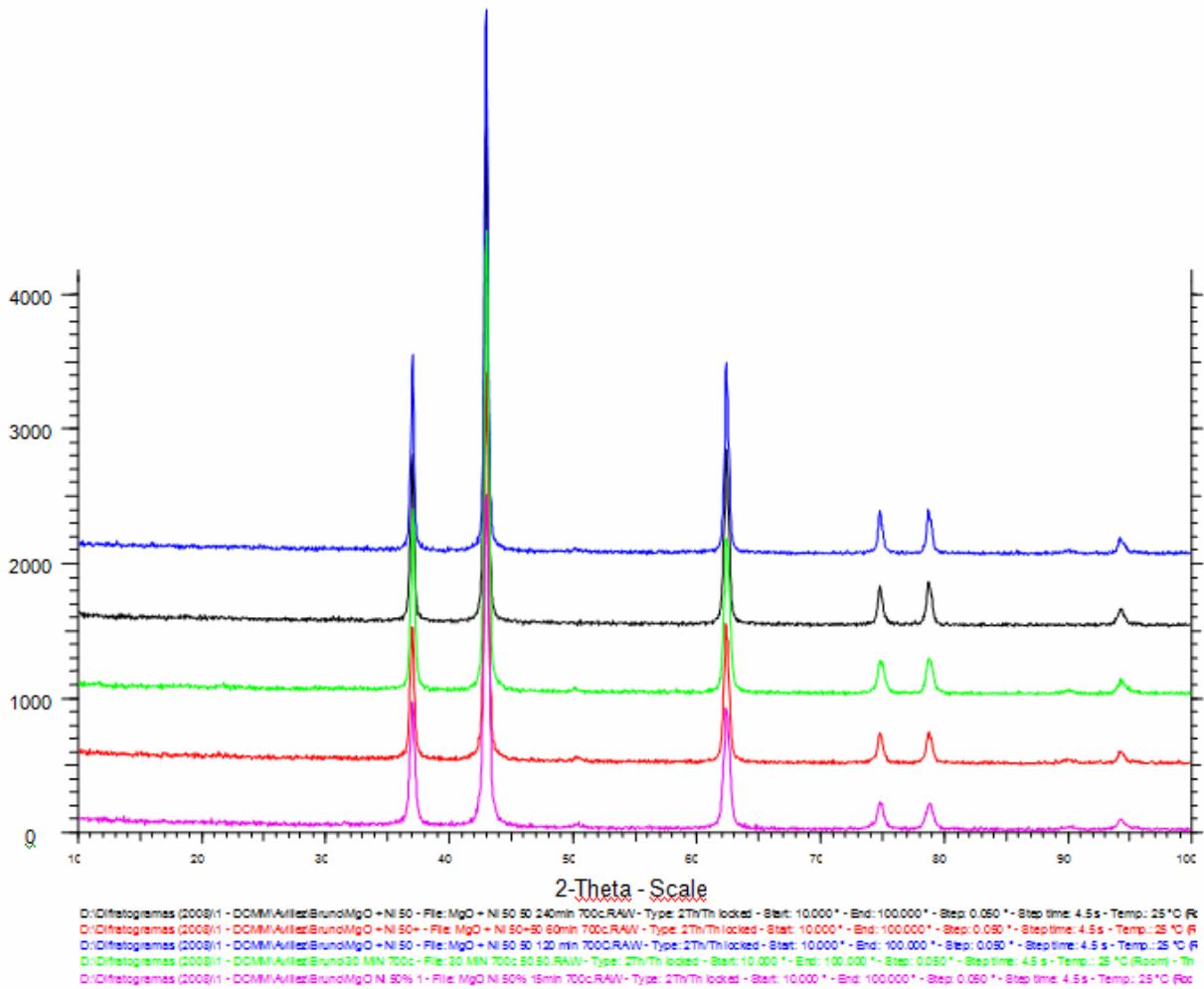
Segundo estas análises, o tempo de aquecimento de 60 minutos parece ser mais favorável ao aparecimento de níquel metálico e, conseqüentemente, mais eficiente para nossos objetivos. Esta análise deverá ser mais bem investigada, pois resultados inesperados estão ocorrendo. O forno utilizado pode estar facilitando a oxidação das amostras, e assim os valores estão se apresentando mais baixos do que esperávamos. O processo de mistura pode estar sendo prejudicado pela deficiência do misturador por isso isto será avaliado e, se comprovado, resolvido através da utilização de outro misturador maior.

<b>Fase (Mg,Ni)O 600°C</b>					
<b>Tempo de Aquecimento (min)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>(Mg,Ni)O (%wt.)</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>15</b>	Fm-3m	99,782	4,2029137	11,431	0,08203
<b>30</b>	Fm-3m	99,478	4,2008946	16,572	0,04758
<b>60</b>	Fm-3m	98,481	4,2013651	18,604	0,05000
<b>120</b>	Fm-3m	99,900	4,2012064	19,056	0,04200
<b>240</b>	Fm-3m	99,749	4,2018239	20,703	0,02779

**Tabela 2:** Dados da fase (Mg,Ni)O em amostras a 600°C, preparadas a diferentes tempos de tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

Os dados para a fase (Mg,Ni)O estão mostrados na tabela 2. O tamanho do cristalito aumentou à medida que o tempo de aquecimento também aumenta, indo de 11,431 até 20,703. O parâmetro de rede seguiu, assim como na fase Ni, com poucas variações, com todos por volta de 4,2 Å. A deformação da posição foi mais alta em 15 minutos, depois diminuiu e manteve-se entre 0,4 e 0,5 de 30 a 120 minutos, tendo seu menor índice em 240 minutos. A percentagem em massa de (Mg,Ni)O foi muito alta, sempre superior a 99 %, quase chegando a quase 100% no caso de 120 minutos. Ao contrário da fase Ni, esta se comportou de uma forma mais esperada. O tamanho do cristalito aumentou de acordo com o aumento do tempo de aquecimento devido à maior oxidação do Ni, provocada em altos tempos.

Para melhor observação da influencia do tempo na produção do material, se decidiu avaliar este mesmo aspecto em uma reação a 700°C, analisando-se da mesma forma o comportamento das amostras, aquecidas pelos mesmos tempos de aquecimento, analisando as propriedades de cada fase. Na figura 6 podemos ver os gráficos das difrações das amostras aquecidas a 700 °C, seguidas, de tabelas contendo todos os dados de cada fase.



**Figura 6:** Gráfico da intensidade do sinal da difração de raio-x para amostras submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos: 15 minutos (rosa), 30 minutos (verde), 60 minutos (vermelho), 120 minutos (azul) e 240 minutos (preto) a 700°C.

Fase Ni Metálico 700°C					
Tempo de Aquecimento (min)	spacegroup	Ni (%wt.)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))	Deformação da posição (e0)
15	Fm-3m	2,170	3,6196419	9,391	0,00961
30	Fm-3m	1,251	3,6202012	7,696	0
60	Fm-3m	1,841	3,6157946	12,118	0,00001
120	Fm-3m	1,189	3,6147350	9,022	0,00313
240	Fm-3m	0	-	-	-

**Tabela 3:** Dados da fase (Mg,Ni)O em amostras a 700°C, preparadas a diferentes tempos de tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

A Tabela 3 mostra que a maior porcentagem em massa de Ni metálico apareceu a 15 min. De 30 a 120 minutos houve pouca variação na porcentagem em massa de Ni e em 240 a porcentagem foi zero. A amostra de 60 minutos parece ter fugido de um padrão de decréscimo da porcentagem de Ni, por isso será mais investigada. Isto nos mostra que o maior tempo de aquecimento favorece a oxidação do níquel e conseqüentemente, diminui-se a quantidade de níquel metálico, por isso, resultados tão negativos podem ser explicados em 240 minutos. O tamanho do cristalito de Ni variou entre 7,6 e 9,4 nm apenas apresentando grande aumento em 60 minutos. Enquanto isso, o parâmetro de rede variou pouco, ficando sempre na ordem de 3,61 e 3,62 Å. A deformação de posição do material não seguiu nenhum parâmetro, apresentando resultados maiores a 15 minutos, porém em 30 minutos a deformação foi nula e em 60, quase nula. Em 120 minutos a deformação aumentou um pouco para 0,00313.

<b>Fase (Mg,Ni)O 700°C</b>					
<b>Tempo de Aquecimento (min)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>(Mg,Ni)O (%wt.)</b>	<b>Parametro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>15</b>	Fm-3m	97,830	4,2010311	26,174	0,08203
<b>30</b>	Fm-3m	98,749	4,2007710	32,160	0,08203
<b>60</b>	Fm-3m	98,159	4.2013266	33,080	0,04642
<b>120</b>	Fm-3m	98,811	4,2009239	44,905	0,03715
<b>240</b>	Fm-3m	100	4,2020878	37,376	0,04495

**Tabela 4:** Dados da fase (Mg,Ni)O em amostras a 700°C, preparadas a diferentes tempos de tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

Segundo a análise da fase (Mg,Ni)O presente na tabela 4, a porcentagem em massa de Óxido de Níquel e Óxido de Magnésio varia de 97,830 até 100%. O alto tempo de aquecimento favoreceu a oxidação do Níquel e sua entrada no composto (Mg,Ni)O, por isso obteve-se 100% desta fase, em 240 minutos de aquecimento. O parâmetro de rede novamente apresentou pouca variação, sempre na casa de aproximadamente 4,20 Å. O tamanho de grão aumentou proporcionalmente ao aumento do tempo de aquecimento até 120 minutos, variando de 26,174 até 44,905 nm. Apenas em 240 minutos o tamanho de grão diminuiu para 37,376 nm. A deformação da posição não variou em 15 e 30 minutos, entre 60 e 240 minutos ficou na ordem de 0,3715 e 0,04642.

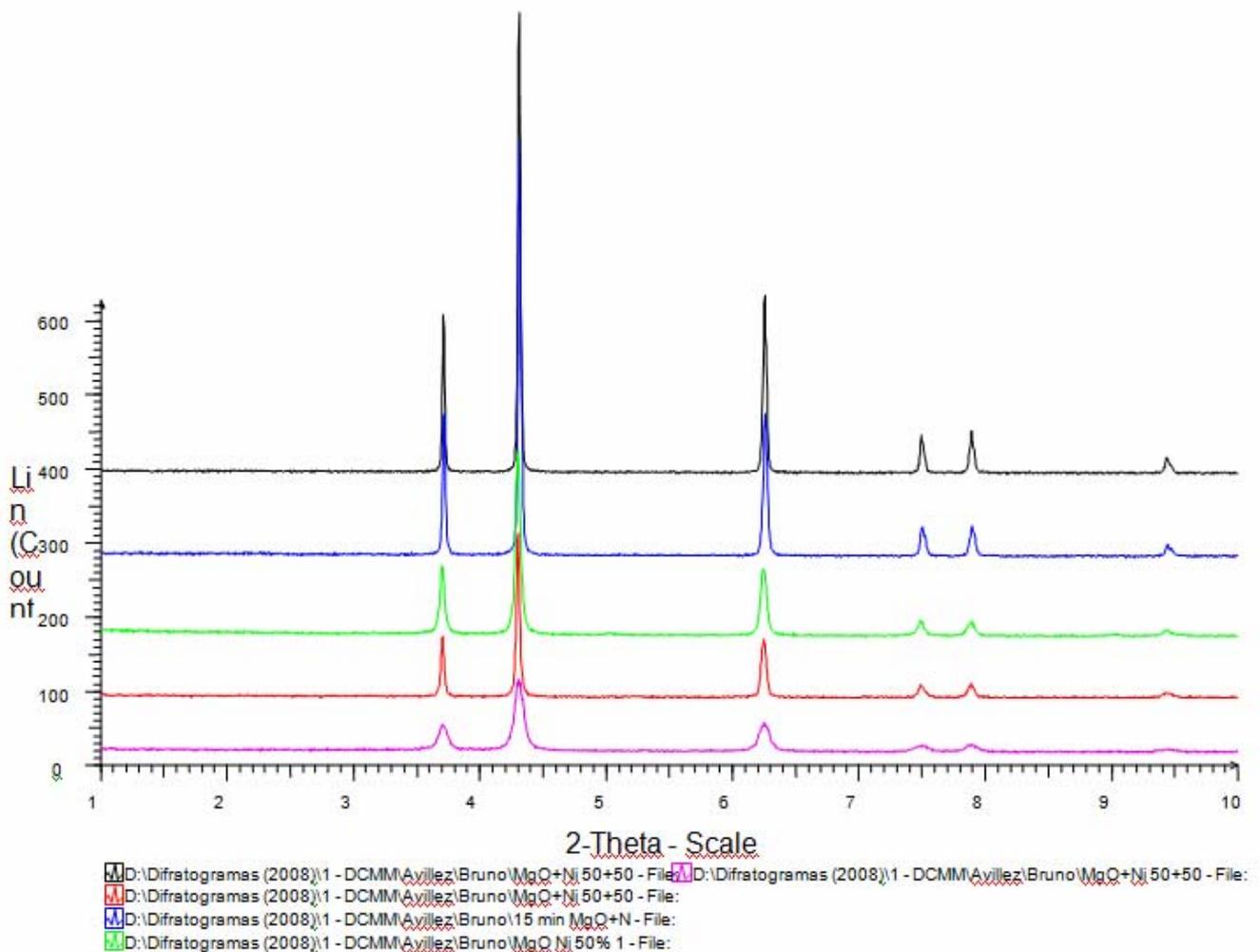
Percebeu-se, que Tanto nas amostras feitas a 600°C quanto em 700°C, o alto tempo de aquecimento foi prejudicial para o aparecimento de Ni metálico. Também em ambas as temperaturas quantidade grandes, com relação ao padrão, de Ni, apareceram em 60 minutos, com maiores tamanhos de cristalitos. Já a fase (Mg,Ni)O em ambas as temperaturas seguiu um padrão esperado de aumento do cristalito por conta da maior oxidação. Obtiveram-se também poucas variações de parâmetro de rede em ambas as fases, nas duas temperaturas estudadas.

O processo de produção será avaliado para que erros técnicos possam ser resolvidos, buscando dinamizar os resultados.

### 3.3. Análise da variação da temperatura.

Outro fator de produção da amostra avaliado foi a temperatura na qual as amostras foram submetidas durante o tratamento térmico. As amostras foram produzidas da mesma maneira e foram submetidas a temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C com tempo de aquecimento fixo em 60 minutos. Amostras iguais, porém com tempo fixo em 15 minutos também foram produzidas para uma melhor comparação.

As amostras também foram analisadas por difração de raios X empregando o método de Rietveld. As análises também buscaram avaliar os aspectos presentes no material, como dimensões de grãos, as fases formadas e a composição de cada fase, assim como feito com as amostras que avaliaram as influências do tempo de aquecimento. Os gráficos das difrações com tempos de aquecimento fixos em 15 e 60 minutos, com variação da temperatura são mostrados nas figuras 8 e 9, respectivamente, seguidos das tabelas com suas respectivas informações.



**Figura 8:** Gráfico da difração de raio-x para amostras com tempo de aquecimento de 15 minutos, submetidas a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico: 600°C, 700, 800, 900, 1000°C.

<b>Fase Ni Metálico 15 minutos</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>Ni (%wt.)</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>600</b>	Fm-3m	0,218 %	3,6163632	18,182	0
<b>700</b>	Fm-3m	2,170 %	3,6196419	9,391	0,00961
<b>800</b>	Fm-3m	0,163	3,6555734	40,488	0
<b>900</b>	Fm-3m	0	-	-	-
<b>1000</b>	Fm-3m	0	-	-	-

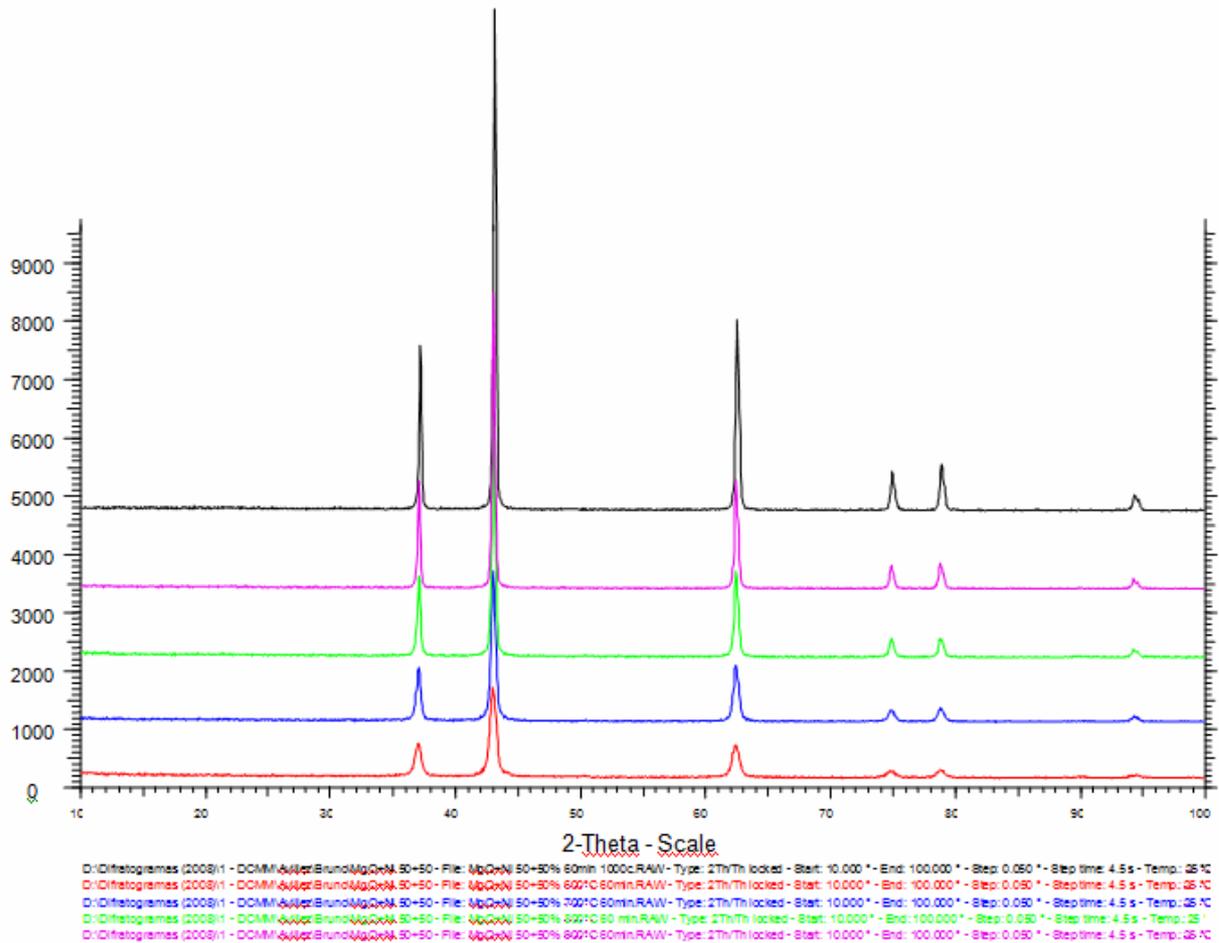
**Tabela 5:** Dados da fase Ni metálico em amostras de 15 minutos, preparadas a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

De acordo com a tabela 5, vemos que um grande pico de percentagem de Ni apareceu a 700°C. Vemos também que altas temperaturas estão agindo como catalisador da reação de oxidação no níquel por isso, resultados tão negativos. O parâmetro de rede fica na escala de 3,6 Å enquanto o tamanho do grão não segue nenhum padrão, variando de 9,391 até um alto nível de 40,488 em 800 °C. A deformação da posição é nula em quase todas, apresentando um nível de 0,00961 em 700°C.

<b>Fase (Mg,Ni)O 15 minutos</b>					
<b>Tempo de Aquecimento (min)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>(Mg,Ni)O (%wt.)</b>	<b>Parametro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>600</b>	Fm-3m	99,782	4,2029137	11,431	0,08203
<b>700</b>	Fm-3m	97,830	4,2010311	26,174	0,08203
<b>800</b>	Fm-3m	99,837	4,2004521	41,001	0,08203
<b>900</b>	Fm-3m	100	4,1995768	61,053	0,07091
<b>1000</b>	Fm-3m	100	4,2011842	72,351	0,05477

**Tabela 6:** Dados da fase (Mg,Ni)O em amostras a 15 minutos, preparadas a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

Podemos ver que a fase (Mg,Ni)O, assim como nas amostras de 15 minutos de tempo de aquecimento, se comporta com um padrão de crescimento do tamanho de grão do acordo como aumento da temperatura causado pela influencia da temperatura na velocidade de reação de oxidação do material, algo prejudicial para ossos objetivos de catálise. Vemos que a fase (Mg,Ni)O é única em altas temperaturas e que o parâmetro de rede continua não apresentando grandes variações, como em todos os estudos realizados até aqui, apenas em 900 °C houve um pequeno decréscimo que foge a margem de erro, que deverá ser melhor investigado. Já a deformação da posição é a mesma em todas as amostras que apresentam pelo menos um pouco de níquel e, menor nas que apresentam somente (Mg,Ni)O.



**Figura 9:** Gráfico da difração de raio-x para amostras com tempo de aquecimento de 60 minutos, submetidas a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico: 600, 700, 800, 900, 1000°C.

<b>Fase Ni Metálico 60 minutos</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>Ni (%wt.)</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>600</b>	Fm-3m	1,519	3,6177204	24,019	0,09995
<b>700</b>	Fm-3m	1,841	3,6157946	12,118	0,00001
<b>800</b>	Fm-3m	0,657	3,6267639	9,02	0
<b>900</b>	Fm-3m	0	-	-	-
<b>1000</b>	Fm-3m	0	-	-	-

**Tabela 7:** Dados da fase Ni metálico em amostras a 60 minutos, preparadas a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

Segundo a tabela 7 a alta temperatura de aquecimento é prejudicial para o aparecimento de Ni metálico, atingindo quantidades nulas em 900 e 1000 °C. Como dito, a temperatura agiu como aceleradora da reação de oxidação no Níquel, diminuindo assim sua quantidade na fase metálica. A maior quantidade de Ni foi em 700°C, temperatura essa que se mostrou mais eficaz até agora no aparecimento e Ni. O parâmetro de rede ficou entre 3,61 e 3,62 enquanto o tamanho do grão decresceu a medida que a temperatura foi aumentada. A deformação só se apresentou mais alta em 600°C.

A fase Ni parece ter melhor desempenho em baixas temperaturas com tempos de aquecimento de 60 minutos.

<b>Fase (Mg,Ni)O 60 minutos</b>					
<b>Tempo de Aquecimento (min)</b>	<b>spacegroup</b>	<b>(Mg,Ni)O (%wt.)</b>	<b>Parametro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do Grão (Lvol-FWHM (nm))</b>	<b>Deformação da posição (e0)</b>
<b>600</b>	Fm-3m	98,490	4,2013678	18,592	0,05000
<b>700</b>	Fm-3m	98,159	4,2013266	33,080	0,04642
<b>800</b>	Fm-3m	99,343	4,2011966	38,813	0,01777
<b>900</b>	Fm-3m	100	4,2014156	54,705	0,03557
<b>1000</b>	Fm-3m	100	4,2012979	70,014	0,05445

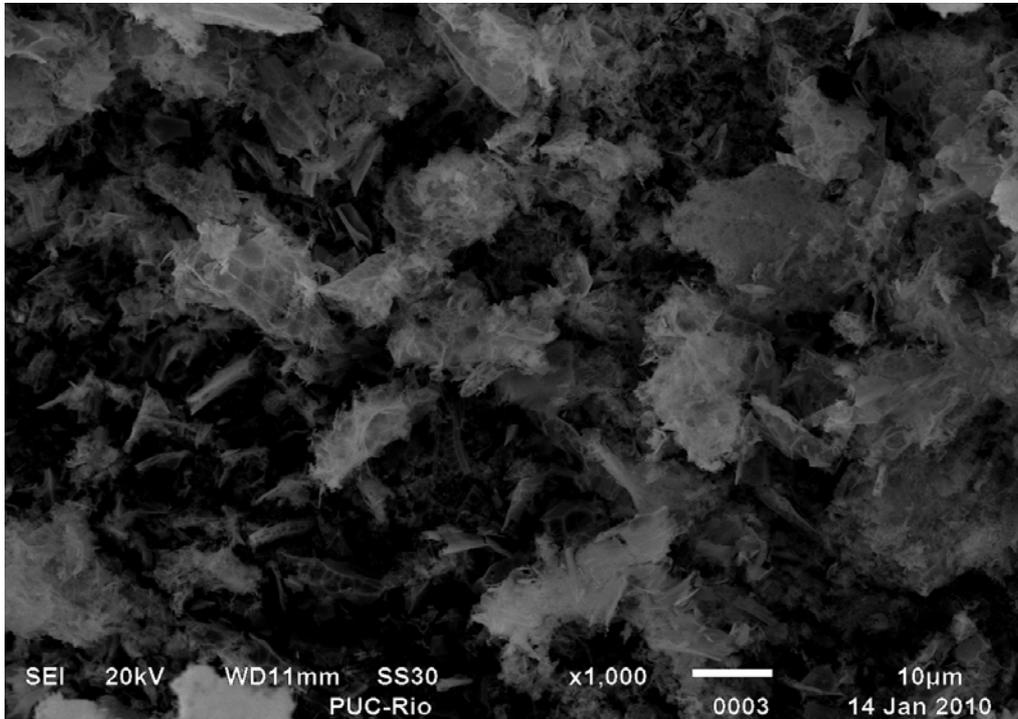
**Tabela 8:** Dados da fase (Mg,Ni)O em amostras a 60 minutos, preparadas a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico mostrando a rede cristalina, a quantidade de óxido de níquel, o parâmetro da rede cristalina, tamanho do grão e a deformação da posição.

A fase (Mg,Ni)O nos testes com variações de temperatura em 60 minutos do tempo de aquecimento ( tabela 8), mostraram, como em todos os testes realizados, altos índices desta fase, sempre superiores a 97%. O parâmetro de rede continua se mostrando com poucas variações. O tamanho do cristalito aumentou com o aumento da temperatura, algo que se repete em quase todos os testes e parece se confirmar como um padrão para o material.

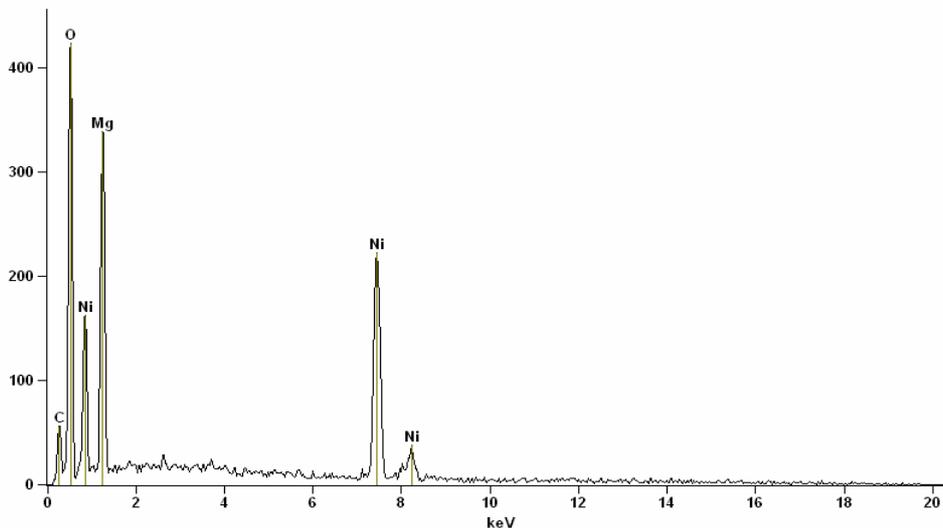
Tanto nas amostras feitas em 15 minutos e em 60 minutos constatou-se que a alta temperatura é prejudicial para produção de um material eficaz como catalisador por causa da pouca aparição da fase Ni metálico. Altos níveis desta fase apareceram em temperaturas de 700°C. Na fase (Mg,Ni)O baixas temperaturas são melhores para se obter um menor tamanho de grão. Já que a baixa, temperatura como em 700°C, foi dinamizadora do resultado, as amostras a 600 °C serão mais bem analisadas para que possamos produzi-las novamente com objetivo de melhorar seus resultados.

### 3.4. Fotografia no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Foram feitas também inúmeras fotos de amostras com aumentos que vão de 1000 vezes até 35000 vezes. Utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, com finalidade de observarmos melhor a estrutura do composto. Inicialmente, foi utilizado o método eletro secundário. A seguir estão as fotos de amostras aquecidas a 700°C utilizando este método. Além disso, foi feita uma análise de EDS, análise quantitativa dos elementos químicos em uma determinada região da figura.

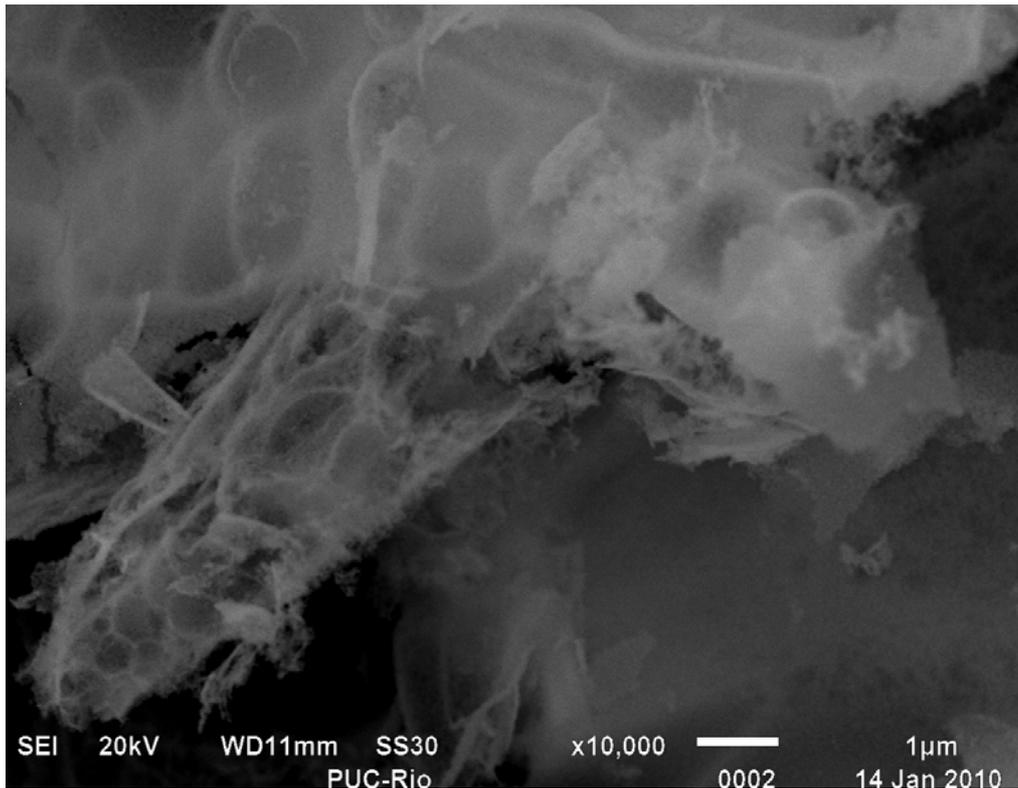


**Figura 10:** Foto do material aquecido a 700°C durante 30 minutos, aumentado 1000 vezes.  
Full scale counts: 424 Base(6)



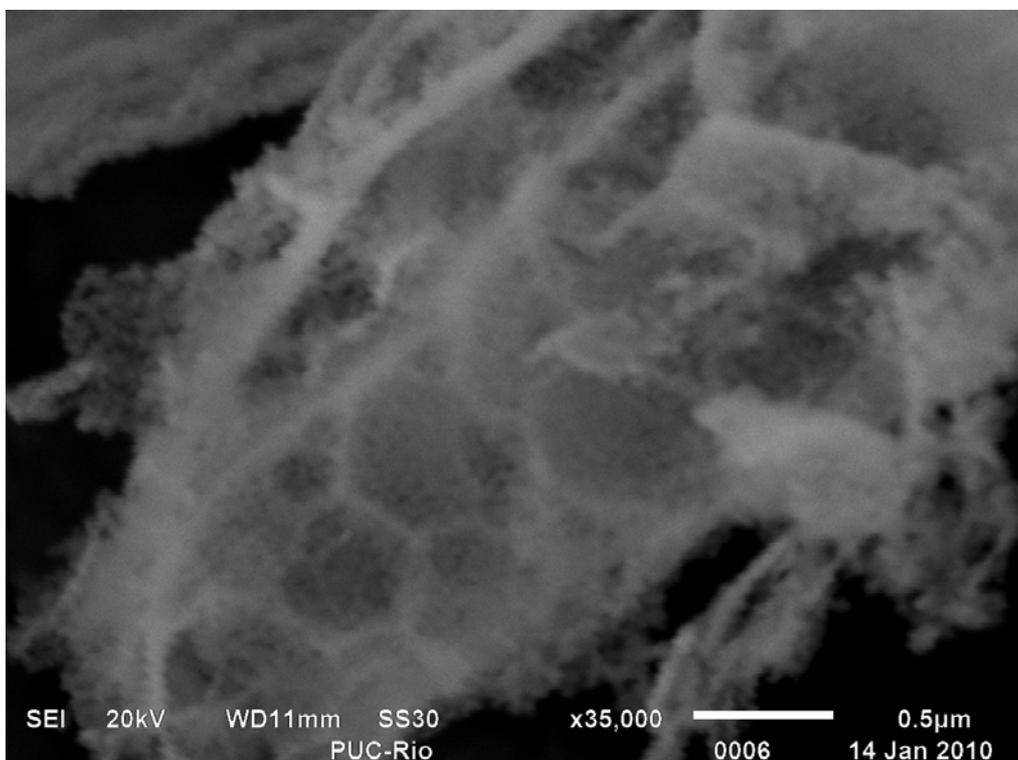
Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
C K	12,33	+/- 0,80	21,71	+/- 1,41
O K	40,57	+/- 0,78	53,63	+/- 1,04
Mg K	15,09	+/- 0,28	13,13	+/- 0,25
Ni K	32,01	+/- 0,99	11,53	+/- 0,36
Total	100,00		100,00	

**Figura 11:** EDS da figura 10, analisando quantitativamente os elementos químicos.

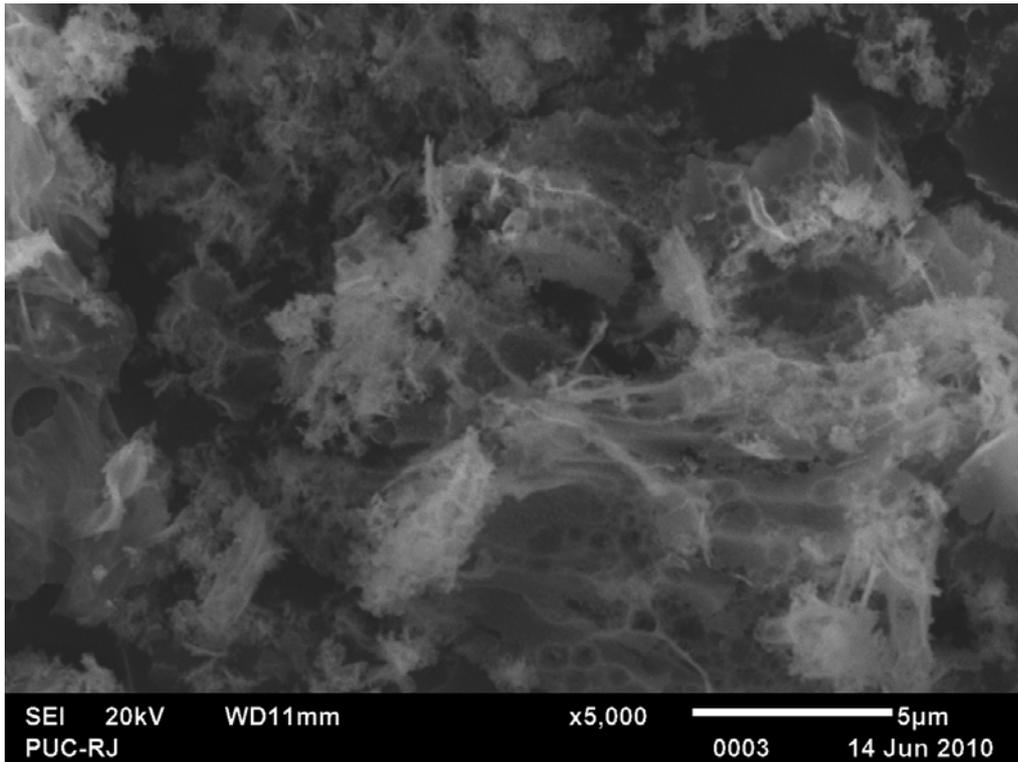


**Figura 12:** Foto do material aquecido a 700°C durante 30 minutos, aumentado 10000 vezes.

Na figura 12 podemos observar estruturas formadas semelhantes a escamas com algumas apresentando formatos hexagonais, estas formas são vistas mais aproximadamente na figura 13.

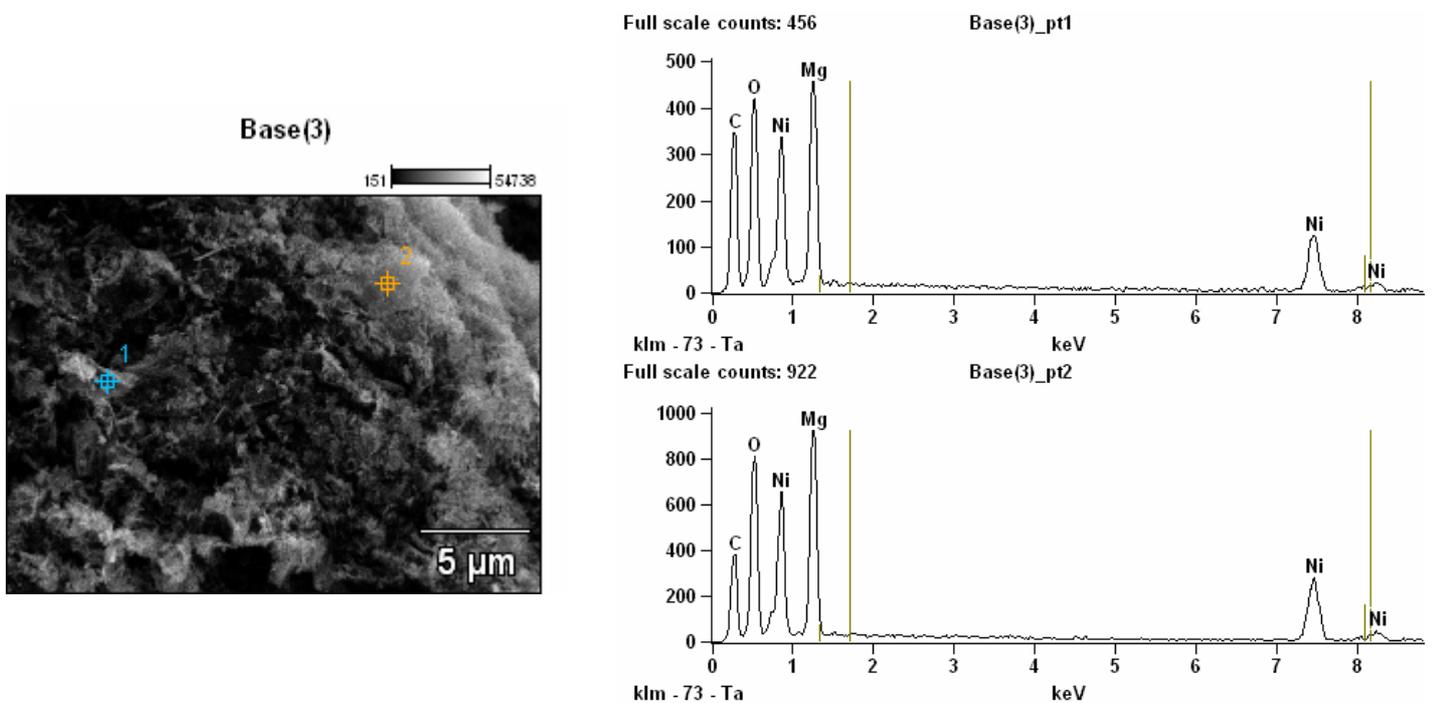


**Figura 13:** Foto do material aquecido a 700°C durante 30 minutos, aumentada 35.000 vezes



**Figura 14:** Foto do material aquecido a 800°C durante 60 minutos, aumentado 5000 vezes

Foram feitos EDS em 2 pontos distintos na mesma amostra para se avaliar a diferença da composição entre estes. Os resultados estão mostrados na figura 15.



**Figura 15:** EDS em 2 pontos distintos na mesma amostra

Weight %				
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>Ponto 1</i>	36.80	41.70	9.46	12.04
<i>Ponto 2</i>	28.94	42.45	12.35	16.27

Weight % Error (+/- 1 Sigma)				
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>Ponto 1</i>	+/-0.75	+/-0.98	+/-0.17	+/-0.50
<i>Ponto 2</i>	+/-0.59	+/-0.70	+/-0.15	+/-0.44

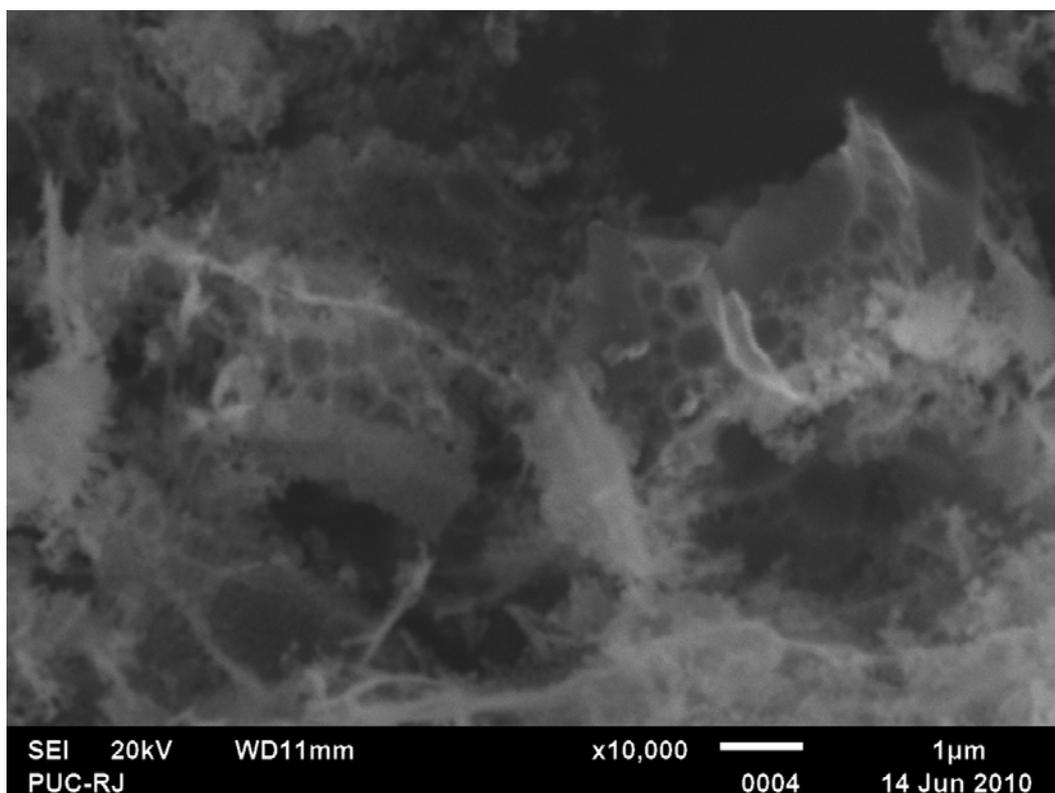
Atom %				
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>Ponto 1</i>	48.91	41.60	6.21	3.27
<i>Ponto 2</i>	41.21	45.37	8.69	4.74

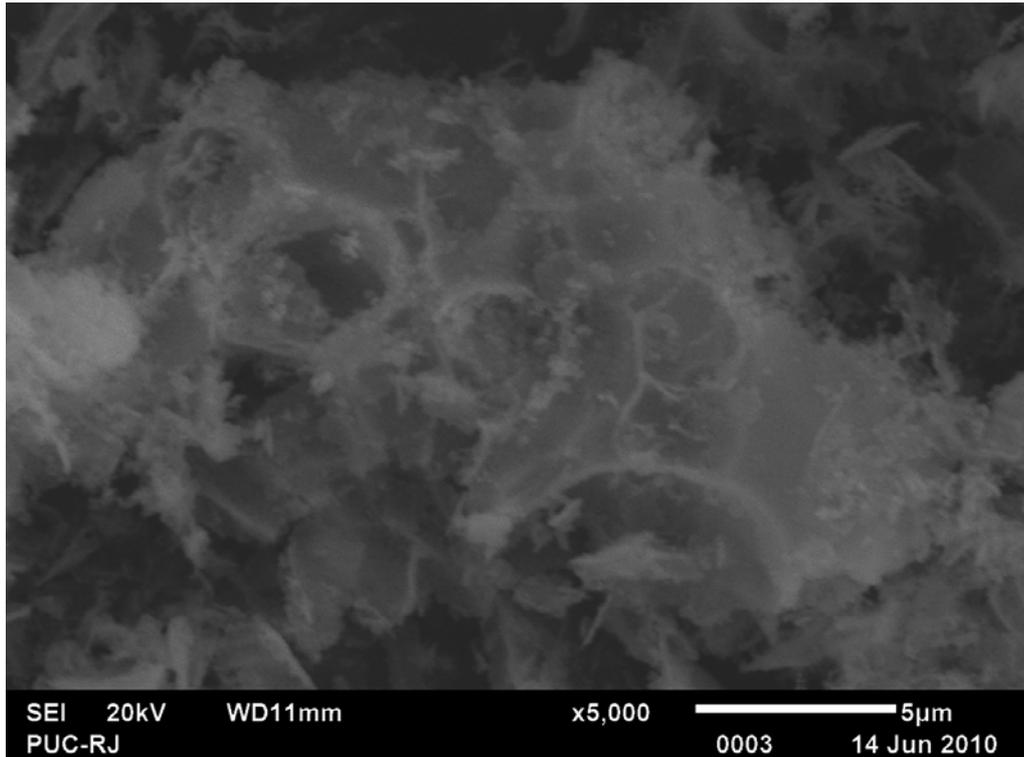
Atom % Error (+/- 1 Sigma)				
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>Ponto 1</i>	+/-1.00	+/-0.98	+/-0.11	+/-0.14
<i>Ponto 2</i>	+/-0.84	+/-0.75	+/-0.11	+/-0.13

**Tabela 9:** Resultados do EDS em 2 pontos da mesma foto tirada utilizando o MEV.

Podemos ver que, em pontos diferentes da amostra, existe variação na quantidade de elementos químicos presentes. No ponto 1 por exemplo, possui 12,04 % em massa do elemento químico níquel enquanto no ponto 2 há 16,27 %.



**Figura 15:** Foto do material aquecido a 800°C durante 60 minutos, aumentado 10000 vezes

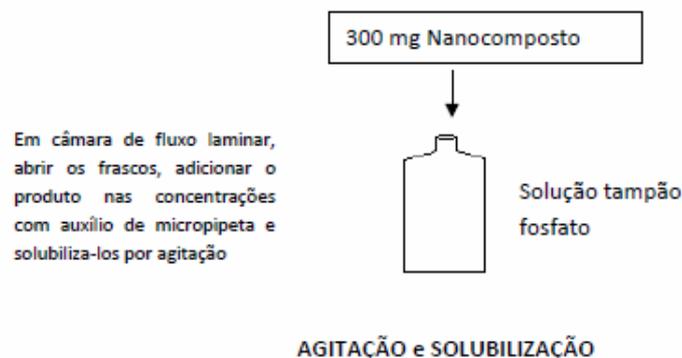


**Figura 16:** Foto do material aquecido a 1000°C durante 60 minutos, aumentado 5000 vezes

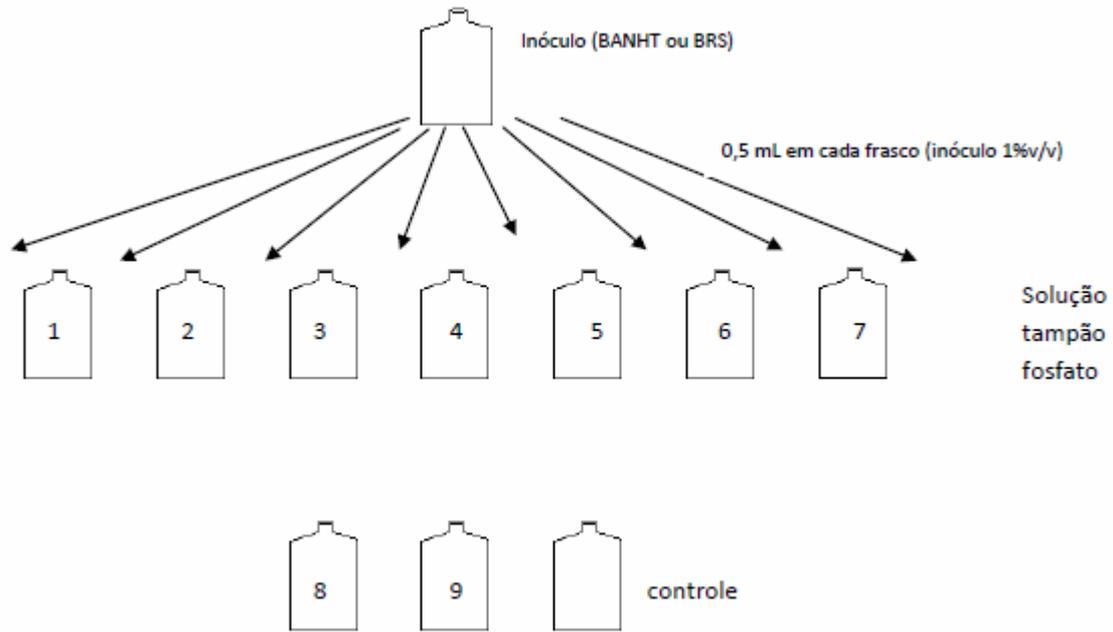
Nas figuras 14 e 15 vemos amostras aquecidas a 800 e 1000°C, respectivamente, também apresentando essa estrutura semelhante a escamas. Nestas amostras foram feitos tratamentos utilizando carbono, cobrindo a superfície, com objetivo de melhorar a captação do microscópio para fim de uma melhor resolução.

### 3.5. Avaliação de ação biocida

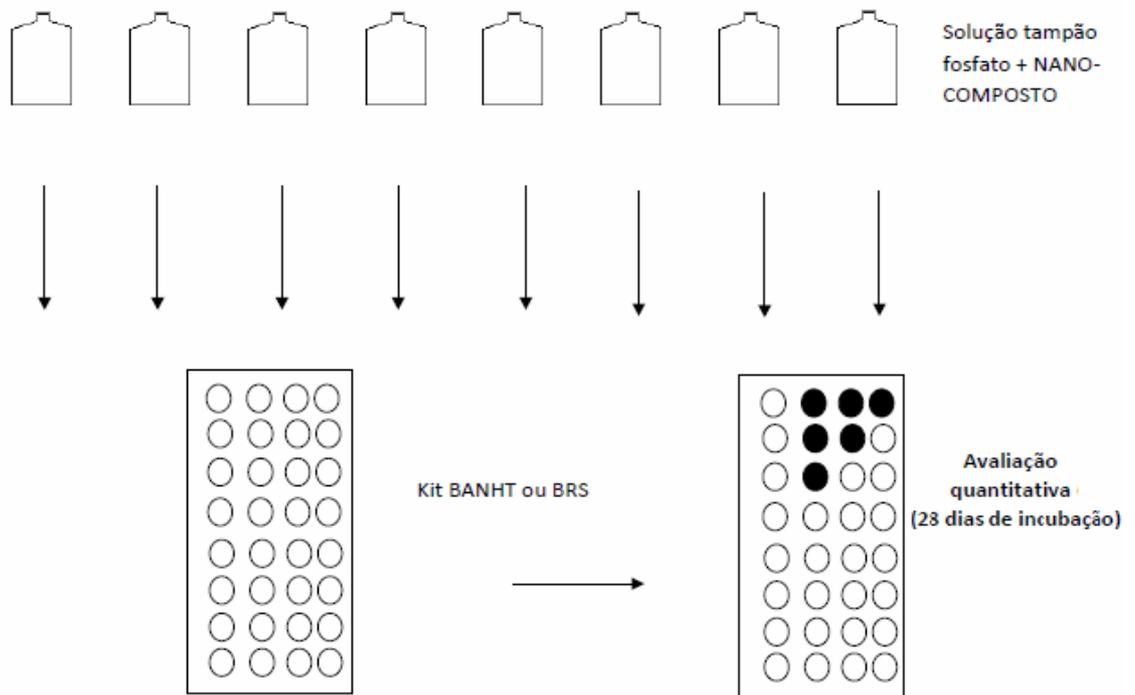
Foi feito também uma análise sobre a capacidade biocida do material. O tratamento por choque com os nanocompostos foi realizado em frascos do tipo antibiótico de 50 mL de capacidade contendo uma solução de tampão fosfato previamente preparada. foram adicionados os compostos (1º etapa) em cada frasco, solubilizados e após agitação será feita a inoculação com culturas mistas de BANHT e BRS separadamente (2º etapa). Após 24 horas de contato (3º etapa) foram retiradas alíquotas para inoculações nos kits contendo meios de cultura específicos para cada grupo microbiano. Os kits serão incubados em estufa bacteriológica por 28 dias, quando então será realizada a contagem do número mais provável de células (NMP/mL). A concentração inicial de células viáveis era de  $2,3 \times 10^3$  NMP/mL.



**Figura 17:** Primeira etapa do teste.



**Figura 18:** Segunda etapa do teste.



**Figura 19:** terceira etapa do teste.

Ao fim do teste a concentração de células viáveis era de  $6,4 \times 10^2$ . Houve uma boa redução no número de células, porém, não o bastante para que o material seja considerado com ótimo desempenho. Concluiu-se então que o material não tem boas propriedades biocidas.

### 3.5. Conclusões

Esta pesquisa permitiu uma maior compreensão do comportamento das amostras sobre variações de dois fatores, temperatura e tempo de aquecimento. Em ambos os fatores pudemos ver comportamentos de características importantes para o desempenho como catalisador na reação da tri-reforma do metano. Além disso, também avaliamos a estrutura da amostra através de fotos do MEV, que nos permitiram ver as estruturas bem interessantes presentes nas amostras. Concluimos também que o material não tem características para ser usado como biocida.

Podemos concluir que em temperaturas muito altas a reação é menos eficaz, por conta da sua atuação como acelerador, na oxidação do Níquel. Índices muito baixos e nulos foram encontrados em 900 e 1000°C. O tamanho do grão da fase (Mg,Ni)O aumenta na medida que a temperatura sobe, reforçando a tese de que a alta temperatura não é interessante para a produção do material. Em baixas temperaturas obtivemos melhores resultados como em 700°C, porém ainda distantes dos 50% em massa de níquel esperados.

O estudo feito sobre o tempo de aquecimento nos fez concluir que altos tempos são negativos para produção da amostra assim como as altas temperaturas. Resultados muito negativos foram encontrados em 120 e 240 minutos em ambos os estudos. O tamanho do grão também se comporta com um padrão de aumento com o maior tempo de aquecimento. Resultados de 60 minutos foram melhores que os demais, mas isto será avaliado.

Pudemos ver que em ambos os estudos o parâmetro de rede foi bem parecido em todas as amostras, sempre perto de 3,61 na fase Ni e 4,2 na fase (Mg,Ni)O.

A avaliação da temperatura continuará sendo muito estudada, para que os resultados possam ser dinamizados a fim de encontrar a melhor temperatura para produção, encontrando possíveis falhas e imediatamente as corrigindo. Da mesma forma, o tempo de aquecimento também continuará ser muito avaliado no decorrer desta pesquisa para melhorarmos cada vez mais nossos resultados. Outras possíveis utilizações sempre serão propostas para que possamos avaliar por completo o material e, portanto, testadas para vermos sua eficácia.

A partir de todo este estudo decidiu-se então que o processo sofrerá uma pequena alteração, ao invés de adicionarmos o nitrato de níquel em conjunto com o nitrato de magnésio, o primeiro Será adicionado antes o nitrato de magnésio para que este possa ocupar lugares vazios no PVA e em seguida o nitrato de níquel para que este ocupe outros lugares na amostra e, portanto não se junte ao composto (Mg,Ni)O ao final.

O mais importante é que vamos continuar estudando todos estes fatores para dinamizar os resultados e então começar a aplicar as amostras diretamente na reação da tri-reforma do metano

### 3.6. Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, na qual foi contemplado, durante o período da pesquisa. Também ao Laboratório de Biocorrosão da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, ao Dr. Valter e sua equipe, pelos testes de ação biocida. Agradeço o Professor Roberto de Avillez por toda a orientação, ajuda e ensinamentos durante todo este período, ao Heitor, que ajudou muito em procedimentos no laboratório, Gustavo, por toda orientação inicial e a todos que trabalham no laboratório de difrações de raios X e MEV na PUC. Obrigado.

### 3.7. Referências

1 –JIANG, H., LI, H., XU, H., ZHANG, Y.; Preparation of Ni/MgxTi1 – xO catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane; Fuel Processing Technology 88, 988-995, 2007.

