

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS: SISTEMA MgO + Ni

Aluno: Bruno Batista de Negreiros
Orientador: Roberto de Avillez

Introdução

Os problemas ambientais, atualmente, estão mais em destaque. O principal tema abordado tem sido a crescente preocupação com o efeito estufa, acúmulo de gases na atmosfera que provoca a retenção de raios solares, provocando o aumento da temperatura terrestre. O gás metano (CH_4) é um dos principais causadores deste problema. A tri-reforma do metano é uma das maneiras para reduzir sua quantidade na atmosfera e, simultaneamente, formar um produto de aplicação industrial, o gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e CO. Esta pesquisa tem como tema principal estudar um compósito nanoestruturado, composto por óxido de magnésio (MgO) e níquel metálico (Ni), que pode servir de catalisador para reação de tri-reforma do metano e outras reações gasosas.

Objetivos

Preparar diversas amostras de um compósito nanoestruturado de MgO + Ni, 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.

Metodologia

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 1g de PVA seja adicionado 100 ml de água. Esta solução é aquecida e agitada a uma temperatura de 100°C até que se torne um gel com alta viscosidade. Ao fim do preparo do gel é fabricada 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 em massa 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 até atingir também uma alta viscosidade. Este então passa por um tratamento térmico em um forno com atmosfera controlada, temperaturas entre 500 e 1000°C e tempos variáveis. Neste tratamento o PVA empregado como precursor sofre combustão e o resultado final é uma mistura de óxido de magnésio e óxido de níquel, mais níquel metálico. A fabricação do material foi repetida inúmeras vezes, para se obter um bom número de amostras, para comparações e análises.

Para um ótimo desempenho como catalisador, a quantidade de níquel metálico ao fim deve ter o melhor rendimento possível, evitando-se portanto, a oxidação do níquel. O tamanho do cristalito de MgO e Ni deve também, ser o menor possível [1].

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 dos grãos de compósito, as fases formadas e a composição de cada fase.

O primeiro fator avaliado foi à interferência do tempo de aquecimento no forno. As amostras foram produzidas e passaram por tratamento térmico a 700°C com variações no tempo. Foram escolhidos tempos de 15, 30, 60, 120, 240 minutos para avaliações. Os

resultados da difração de raios-X para Ni metálico e MgO estão apresentados de maneira resumida na Tabela 1.

A Tabela 1 mostra que a maior percentagem em massa de Ni metálico apareceu a 15 min, o que nos mostra que o menor tempo de aquecimento favorece aos nossos objetivos. De 30 a 120 minutos houve pouca variação na percentagem em massa de Ni e em 240 a percentagem foi zero. O tempo de aquecimento do forno esta causando uma maior oxidação do níquel, por isso

<i>Tempo de aquecimento (min.)</i>	<i>Tamanho do cristalito (Mg,Ni)O (nm)</i>	<i>Percentagem em peso de Ni (%wt.)</i>	<i>Tamanho do cristalito de Ni (nm)</i>
15	26.174	2,17	9,391
30	32.160	1,251	7.696
60	33.080	1,841	12.118
120	44.905	1,189	9.022
240	37.376	0	-

resultados tão negativos podem ser explicados em 240 minutos. O tamanho do cristalito de Ni variou entre 7,6 e 9,4 % apenas apresentando grande aumento em 60 minutos. Já o tamanho do cristalito de (Mg,Ni)O teve um aumento diretamente proporcional ao aumento do tempo de aquecimento, com exceção a amostra de 240 minutos, também devido a maior oxidação do Ni. Estas variações precisam ser mais investigadas.

Tabela 1: Dados de MgO e Ni Metálico para diferentes tempos de aquecimento.

A temperatura na qual as amostras foram submetidas durante o tratamento térmico foi outro fator avaliado. Estas foram submetidas a temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C durante 60 minutos cada e os resultados obtidos para Ni metálico estão resumidamente apresentados na Tabela 2.

Na tabela 2 vemos que em temperaturas de 600 e 700°C obtivemos índices mais altos de percentagem em peso de Ni metálico. Já a temperatura de 800°C os índices não foram tão bons e a 900 e 1000°C os resultados foram nulos. A temperatura está agindo como acelerador na oxidação no níquel, por isso os resultados não foram tão bons em altas temperaturas. O cristalito de Ni diminuiu

<i>Tempo de aquecimento (min.)</i>	<i>Tamanho do cristalito (Mg,Ni)O (nm)</i>	<i>Percentagem em peso de Ni (%wt.)</i>	<i>Tamanho do cristalito Ni (nm)</i>
600	18.592	1,51	23.247
700	33.187	1,944	13.283
800	38.813	0,657	9.502
900	54.705	0	-
1000	70.014	0	-

entre as temperaturas de 600 e 800°C. Já o tamanho do cristalito da solução de (MG,Ni)O teve um crescimento diretamente proporcional ao aumento da temperatura. O Grande tamanho de grão apresentado a 1000 °C é prejudicial para o objetivo de catalise.

Tabela 2: Dados de MgO e Ni Metálico para diferentes temperaturas.

Conclusões

Esta pesquisa permitiu uma maior compreensão do comportamento das amostras sobre variações de dois fatores. Altos tempos de aquecimento e altas temperaturas favorecem a oxidação no níquel e conseqüentemente não são interessantes para produção do material para tri-reforma do metano. A oxidação também pode estar sendo auxiliada pela entrada de oxigênio no forno, algo que tem que ser resolvido.

Concluimos então que Temperaturas baixas em torno de 600° e 700°C e o tempo de aquecimento de por volta de 15 minutos são as melhores condições para produção do material com rendimento esperado de 50%. Isto devido ao maior rendimento do Ni metálico e aos menores tamanhos de grão de MgO, segundo resultados apresentados nas tabelas 1 e 2.

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.