

4 Métodos Experimentais

4.1. Reagentes Utilizados

Os reagentes empregados durante a preparação das amostras são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3 Reagentes utilizados na produção das amostras de MgO, Al₂O₃ e ZnO dopados com níquel metálico.

Nome	Formula	Massa Molar	Marca
Nitrato de Magnésio Hexa-hidratado	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	256.23g/mol	P.A ACS
Nitrato de Níquel Hexa-hidratado	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290.69g/mol	P.A
Nitrato de alumio Nona hidratado	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	374.98g/mol	P.A
Nitrato de Zinco Hexa-hidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297.38g/mol	P.A
Álcool Polivinílico (PVA)	(C ₂ H ₄ O) _x	44.05g/mol	P.A
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	35.04g/mol	P.A
Dodecil sulfato Sódico	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	288.372g/mol

4.2. Síntese dos Nanocompósitos

4.2.1. Amostras de MgO/Ni e MgO

Foram feitas oito sínteses distintas de MgO dopada com níquel metálico

seguindo o mesmo método de preparação, adotado o seguinte procedimento.

Primeiro o álcool polivinílico foi dissolvido à água destilada a uma temperatura de 100°C numa relação de 1mol de PVA para 12 moles de água. A amostra foi agitada fortemente até que o PVA foi dissolvido completamente e formado uma solução transparente muito viscosa. Então foi adicionado nitrato de magnésio, em uma relação de, por exemplo, 1 mol de nitrato, para 4 moles de PVA. Essa relação foi alterada em outras sínteses. Após a dissolução do nitrato na água contendo PVA, foi adicionado 6 gotas de hidróxido de amônio com a finalidade de favorecer as reações de hidrólise e nucleação das nanopartículas, em seguida foi adicionado nitrato de níquel numa relação de 10%Ni para 90% Mg em massa. As amostras foram mantidas a 100° C por 24 horas para garantir o crescimento das nanopartículas e evaporação da fase aquosa formando o gel. Depois da formação do gel a amostra foi calcinada num forno (EDG/FC-1 Equipamentos) do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Metalográficos para obter nanocompósitos em pó, que foram caracterizando pelas técnicas de MEV, DR-X, BET, UV-VIS. O fluxograma na Figura 31 mostra a sequência da síntese

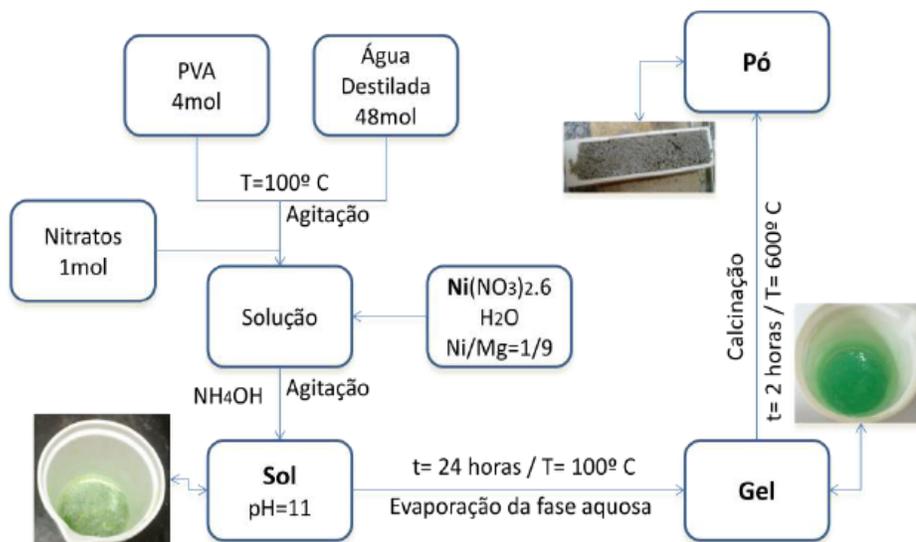


Figura 31 Fluxograma geral da preparação das amostras de MgO/Ni e MgO.

Foram feitas oito sínteses distintas com o mesmo método de preparação, nas seis primeiras a relação de 1mol de nitrato para 4 moles de PVA foi mantida, nas duas últimas sínteses a relação foi variada. A temperatura de calcinação de 600°C foi mantida para todas as sínteses, o tempo de calcinação de 2 horas que só

foi variado na série 2 para uma hora de calcinação. A Tabela 4 apresenta o resumo das oito síntese realizadas.

Tabela 4 Resumo da preparação das oito sínteses de MgO/Ni e MgO.

	10%Ni/90%Mg			
	Relação PVA/água (moles)	Momento de adição de Níquel	%NiO/MgO Massa	%Ni/MgO Massa
Síntese #1	1/12	No início	7.8	6.2
Síntese #2	1/12	No início	7.8	6.2
Síntese #3	1/12	No início Sem Níquel	0	0
Síntese #4	1/18	No início	7.8	6.2
Síntese #5	1/18	Após 6 horas	7.8	6.2
Síntese #6	1/18	Surfactante (SDS) Após a 6 hr + após 18 hr Ni	7.8	6.2
	PVA /água = 1/18			
Síntese #7	5/95	No início	3.8	3.0
Síntese #8	15/ 85	No início	11.8	9.6

Na segunda experiência o tempo de calcinação foi de 1 hora a pressão atmosférica, na terceira experiência não foi adição nitrato de níquel por que objetivo foi sintetizar MgO puro. Na quinta experiência o nitrato de níquel foi adicionado 6 horas após a formação do sol, o nitrato de níquel foi dissolvido em 5 ml de água destilada e adicionado sobre o sol com agitação forte para garantir a incorporação homogênea na matriz. Na sexta experiência foi preparada da mesma forma que a quinta diferenciando-se apenas na adição de surfactante dodecil sulfato sódico (SDS, C₁₂H₂₅NaO₄S), que foi adicionado 6 horas após a formação do sol, e o nitrato de níquel foi adicionado 18 horas após a formação do sol.

4.2.2. Amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3

Foram feitas três sínteses distintas de Al_2O_3 dopada com níquel metálico, adotando o seguinte procedimento.

Primeiro o álcool polivinílico foi dissolvido em água destilada a uma temperatura de 100°C numa relação de 1mol de PVA para 14 moles de água. A amostra foi agitada fortemente até que o PVA foi dissolvido completamente e formado uma solução transparente muito viscosa. Depois foi adicionado nitrato de Alumínio, em uma relação 1 mol de nitrato para 4 moles de PVA. Após a dissolução do nitrato na água contendo PVA, foi adicionado 6 gotas de hidróxido de amônio com a finalidade de favorecer as reações de hidrólise e nucleação das nanopartículas. Em seguida foi adicionado nitrato de níquel numa relação de 10%Ni/90%Al em massa. As amostras foram mantidas a 100°C por 24 horas para garantir o crescimento das nanopartículas e a evaporação da fase aquosa formando o gel. O fluxograma na Figura 31 mostra a sequência da síntese.

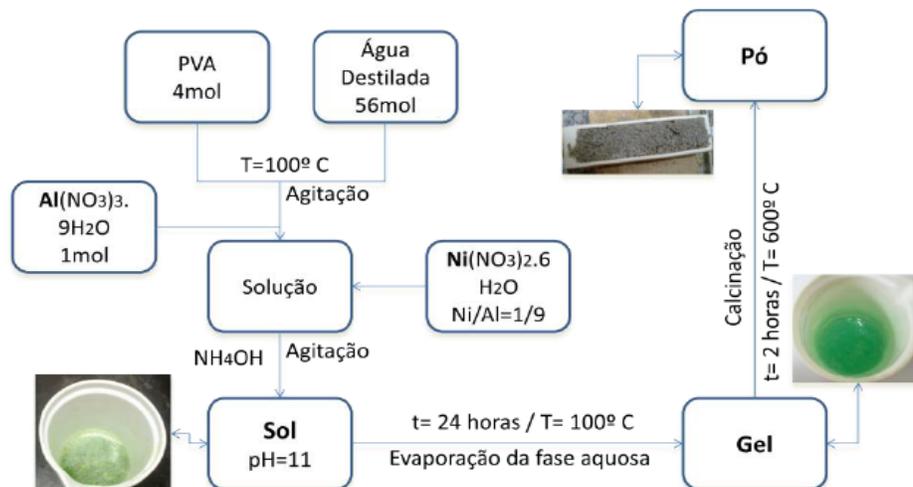


Figura 32 Fluxograma geral da síntese das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3

Depois da formação do gel a amostra foi calcinada num forno (EDG/FC-1 Equipamentos) do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Metalográficos para obter nanocompósitos em pó. A segunda síntese foi preparada da mesma forma que a primeira diferenciando-se apenas na não adição de nitrato de níquel, de forma se obter Al_2O_3 puro. A terceira síntese foi feita da mesma forma que a primeira síntese só diferenciando-se na relação PVA/água que foi variada de 1/14

para 1/18. A Tabela 5 resume as condições de preparação das 3 sínteses.

Tabela 5 Resumo da preparação das três sínteses de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ e Al_2O_3 .

	10%Ni/90%Al			
	Relação PVA/água (moles)	Momento de adição de Níquel	%NiO/ Al_2O_3 Massa	%Ni/ Al_2O_3 Massa
Síntese #1	1/14	No início	6.95	5.5
Síntese #2	1/14	Sem Ni	0	0
Síntese #3	1/18	No início	6.95	5.5

4.2.3.

Amostra de ZnO/Ni e ZnO

Foram feitas três sínteses distintas de ZnO dopada com níquel metálico, adotando o seguinte procedimento. Primeiro o álcool polivinílico foi dissolvido em água destilada a uma temperatura de 100°C numa relação de 1mol de PVA para 16 moles de água. A amostra foi agitada fortemente até que o PVA foi dissolvido completamente e formado uma solução transparente muito viscosa. Depois foi adicionado nitrato de zinco, em uma relação 1 mol de nitrato para 4 moles de PVA. Após dissolução do nitrato na água contendo PVA, foi adicionado 6 gotas de hidróxido de amônio com a finalidade de favorecer as reações de hidrólise e nucleação das nanopartículas. Em seguida foi adicionado nitrato de níquel numa relação de 10%Ni/90%Zn em massa. As amostras foram mantidas a 100°C por 24 horas para garantir os crescimentos das nanopartículas e a evaporação da fase aquosa formando o gel. O fluxograma na Figura 33 mostra a sequência da síntese.

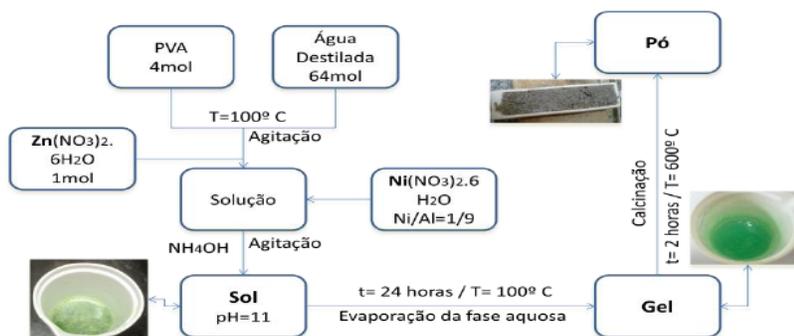


Figura 33 Fluxograma geral da síntese das amostras de ZnO/Ni e ZnO .

Depois da formação do gel a amostra foi calcinada num forno (EDG/FC-1 Equipamentos) do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Metalográficos para obter nanocompósitos em pó. A segunda síntese foi preparada da mesma forma que a primeira diferenciando-se apenas no tempo de calcinação que foi de 1 hora. A terceira síntese foi feita da mesma forma que a primeira síntese só diferenciando-se na adição de nitrato de níquel, de forma obter ZnO puro. A Tabela 6 resume as condições de preparação das 3 sínteses.

Tabela 6 Resumo da preparação das três sínteses de ZnO/Ni e ZnO.

	PVA/Água =1/16			
	%Ni/%Zn Massa	Tempo calcinação	%NiO/ZnO Massa	%Ni/ ZnO Massa
Síntese #1	10/90	2hr	10.15	8.19
Síntese #2	10/90	1hr	0	0
Síntese #3	0/100	2hr	10.125	8.19

4.3. Crescimento de Nanotubos de Carbono (CNTs)

As amostras dos nanocompositos de MgO/Ni, Al₂O₃/Ni, Al₂O₃ e MgO que foram sintetizadas neste trabalho foram testados como catalisadores no crescimento de nanotubos de carbono pela técnica de *High Vacuum Chemical Vapor Deposition* (CVD) num equipamento disponível no laboratório Van De Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio. Na Figura 34 é mostrado o equipamento CVD.



Figura 34 Equipamento de High Vacuum Chemical Vapor Deposition (CVD), departamento de física PUC-Rio.

Para fazer o crescimento dos nanotubos de carbono, primeiro os catalisadores foram desagregados num almofariz de ágata para garantir que o catalisador fique sem aglomerados, aumentando a superfície de contacto entre o catalisador e vapor de etanol durante crescimento. O catalisador foi pesado numa balança analítica (SHIMADZU AVW220D) e foram colocados em cada cadinho aproximadamente 0.05g de catalisador. Então as amostras foram aquecidas a 100° C num forno INTI –FLYEVER Equipamentos) por 40 minutos para evaporar o água contida, que é indesejável no processo de crescimento de nanotubos de carbono.

Após o tratamento de evaporação da água as amostras foram colocadas num tubo de quartzo que foi montado no equipamento de CVD, para fazer o crescimento dos nanotubos de carbono a Figura 35 mostra a fluxograma da síntese do crescimento dos nanotubos de carbono.

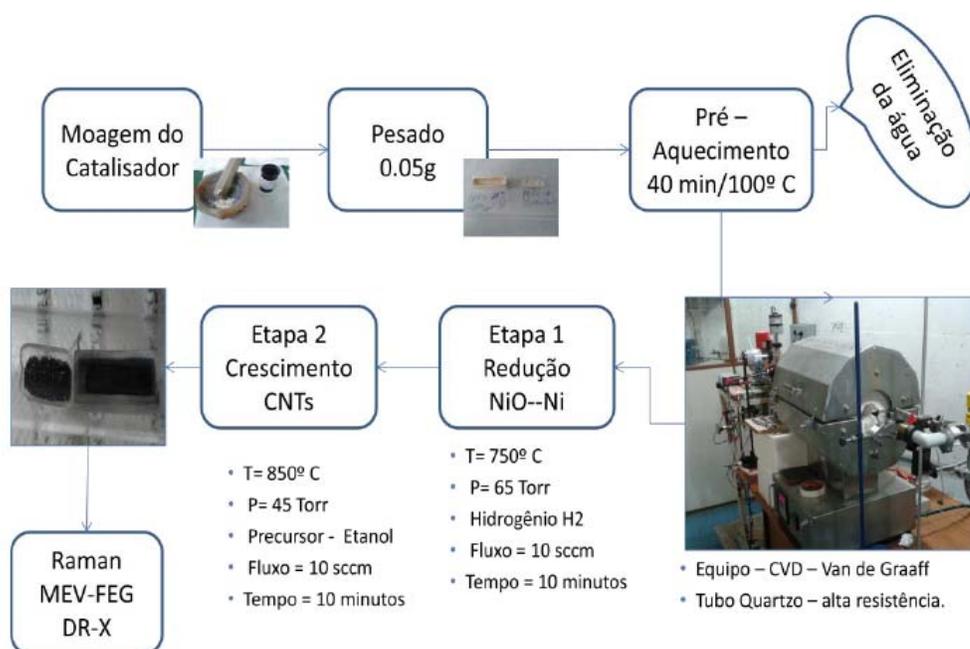


Figura 35 (a) Fluxograma geral do processo de nanotubos de carbono pelo método de CVD.

Os crescimentos dos nanotubos de carbono foram feitas em duas etapas como e mostrado na Figura 35. A primeira etapa foi aquecer amostra até uma temperatura de 750° C e uma pressão de 65 torr, com um fluxo de Hidrogênio gasoso de 10 cm³/minuto durante 10 minutos para reduzir o óxido de níquel contido na amostra para níquel metálico, que é o catalisador pretendido, nas amostras sem conteúdo de níquel também foi realizada esta etapa. Após a etapa

de redução a amostra é novamente aquecida até uma temperatura de 850°C, pressão de 45 torr e um fluxo de etanol de 10 cm³/minuto durante 10 minutos, que é o gás de síntese do crescimento, o tempo de crescimento dos nanotubos de carbono foi de 10 minutos. Após a etapa de crescimento as amostras são resfriadas a temperatura ambiente por aproximadamente 5 horas para logo serem retiradas do equipamento, as amostras com crescimento foram guardadas em frascos de vidro para as caracterizações posteriores como é mostrado na figura 36.



Figura 36 Amostras após o crescimento de nanotubos de carbono pelo método *High Vacuum Chemical Deposition Vapor (CVD)*.

4.4.

Redução de NiO para Ni de Catalisadores de MgO/Ni.

O estudo da redução das amostras de óxido de magnésio com níquel foi feito num equipamento experimental dotado de reator tubular utilizando-se gás argônio como gás inerte e hidrogênio como gás redutor. Este sistema possui facilidades para medições de variáveis do processo, tais como fluxo de gás reagente, temperatura e pressões parciais, como é amostrado na Figura 37.



Figura 37 Linha utilizada nos processo de redução das amostras de MgO/Ni e barquinha de cerâmico utilizado para pesar as amostras.

A mistura de óxidos a ser reduzida foi pesada numa balança ELECTRONIC BALANCE FA-2104N (Bioprecisa), e colocada numa barquinha de cerâmico como é mostrado na Figura 37. Foram pesadas 0.0516g da mistura que foi introduzida no tubo de quartzo e posicionada no centro do tubo. Neste momento o sistema de redução foi aquecido até uma temperatura de 700° C numa atmosfera de ar por 10 minutos, para garantir que a amostra não tenha água. Após 10 minutos purgou-se o ar com fluxo de argônio durante 2 minutos mantendo fixa a temperatura em 700°C, o fluxo de argônio garante que o sistema fique inerte..

Após os 2 minutos abriu-se a válvula de hidrogênio num fluxo de 0.153 l/min, mantendo-se aberto a válvula de argônio num fluxo de 0.07 l/ min, dando início ao processo de redução. Devido ao risco de re-oxidação, após o processo de redução as amostras foram deixadas no forno em atmosfera de argônio pelo menos por 5 horas até resfriar a temperatura ambiente, sendo então removidas do forno pesadas para calcular a perda de massa e analisadas por difração de raios-X.

4.5. Caracterização Microestrutural

As amostras obtidas do catalisador foram analisadas por raios X, para determinar o tamanho dos cristalitos utilizando o software Topas, Microscopia Eletrônica de Varredura para a determinação da morfologia, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman e análise de adsorção de N₂ (BET).

4.5.1. Difração de raios –X (DR-X)

A difração de raios X é uma técnica muito especial para a caracterização de materiais sólidos e, em particular, a caracterização de fases cristalinas. Os cristais de um sólido com um conjunto de planos com certa orientação podem produzir difração num ângulo determinado de acordo com a distância entre os planos (JENKINS e SNYDER, 1996). Os padrões de difração foram obtidos num difratômetro da marca BRUKER, modelo D8-Discovery a temperatura ambiente.

Com radiação de CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) proveniente de um tubo operado

com uma tensão de 40kV e uma intensidade de corrente de 40mA e raio do goniômetro de 420mm. O ângulo de varredura 2θ foi de 10° até 100° , com tempo de exposição de 0.6s e passo de 0.02° na configuração de Bragg-Brentano. As amostras em pó foram moídas num gral de ágata e depositadas numa porta amostra para análise, os ajustes dos difratogramas foram realizados com o Software TOPAS versão 4.2 da BRUKER, que utiliza o método Rietveld para o refinamento.

Para o refinamento dos padrões de difração foi utilizado o método de Rietveld que ajusta um modelo teórico aos resultados experimentais e permite extrair informações estruturais e analíticas. Foi empregado o método de parâmetros fundamentais para descrever a forma dos picos. A avaliação da qualidade do refinamento é feita por meio dos parâmetros estadísticos como Rwp, Rp e GOF, sendo o mais importante o parâmetro GOF que mede quão aceitável é o método de ajuste. O ajuste é dito satisfatório quando apresenta um valor de GOF entre 1.0 e 2.0, pois se este está abaixo de 1.0 pode-se entender que os dados possuem baixa qualidade e se o valor do GOF está acima de 2.0 pode-se entender que os parâmetros utilizados não foram adequados (CARVALHO, 2012).

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado num equipamento JEOL JSM-6510LV operado com uma voltagem de aceleração de 20 kV, tipo de sinal de elétron secundário, distância de trabalho na faixa (8-11) mm, o qual depende da amostra, e spot-size 40. Também foram feitas microanálise química por energia dispersão de raios-X (EDS) das amostras, as amostras em pó foram colocadas numa fita de carbono para garantir a condução dos elétrons e não gerar carregamentos na superfície das amostras com mostrado na Figura 38.

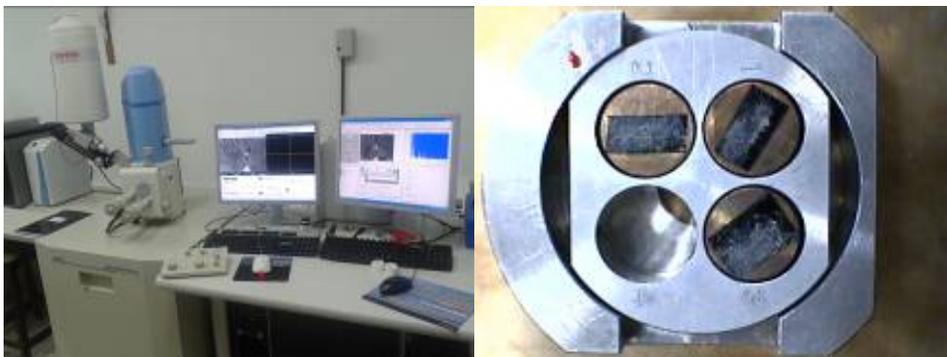


Figura 38 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM6510LV e porta amostras do (MEV) com amostras do catalisador.

4.5.3. Espectroscopia Raman

Quando uma molécula é irradiada, a energia pode ser transmitida, absorvida, ou espalhada. A espectroscopia Raman é baseada na detecção da luz espalhada. No espalhamento Rayleigh (elástico) a interação da molécula com o fóton não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional, ou rotacional, da molécula, assim as frequências da luz incidente e espalhada são as mesmas.

O efeito Raman pode ser explicado pela colisão não elástica entre o fóton incidente e a molécula. Isto muda os níveis das energias vibracionais, ou rotacionais da molécula por um incremento ($\pm \Delta E$). Pela lei de conservação de energia, isto significa que as energias dos fótons incidentes e espalhados serão diferentes, ou seja, ν incidente \neq ν espalhado. Se a molécula absorve uma energia, ΔE positiva, ν incidente $>$ ν espalhado, formando-se as linhas Stokes do espectro (FATOBENE, 2008).

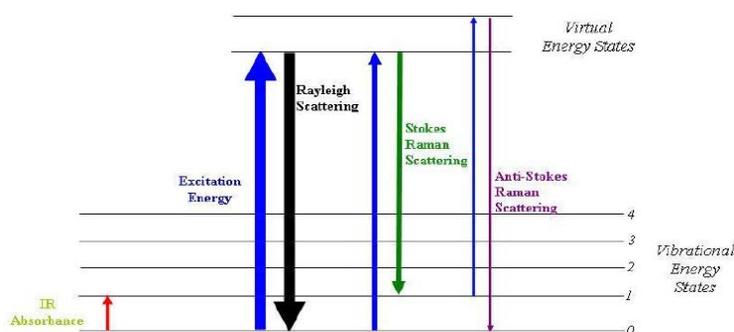


Figura 39 Diagrama energético onde as linhas horizontais representam os distintos estados vibracionais e mostram as transições de estados energéticos para diferentes interações da luz e a matéria.

O espectro Raman fornece informações sobre vibrações homo nucleares simétricas como os estiramentos -C=C- e -S=S- que são fracas, ou inativas, no infravermelho, os anéis aromáticos possuem bandas muito fortes. Cada material tem um conjunto de valores ΔE característicos de sua estrutura poliatômica e da natureza dos enlaces químicos. O espectro Raman coleta estes fenômenos representando a intensidade ótica espalhada em função do número de onda normalizada ν que é produzido. O número de onda normalizada possui uma magnitude proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda, que é expresso em cm^{-1} .

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad [\text{cm}^{-1}] \dots [32]$$

O espectro Raman é formado por uma banda principal ou Rayleigh e duas séries de bandas secundárias que correspondem às bandas Raman Stokes e anti Stokes, posicionadas simetricamente aos dois lados da banda Rayleigh Figura 40.

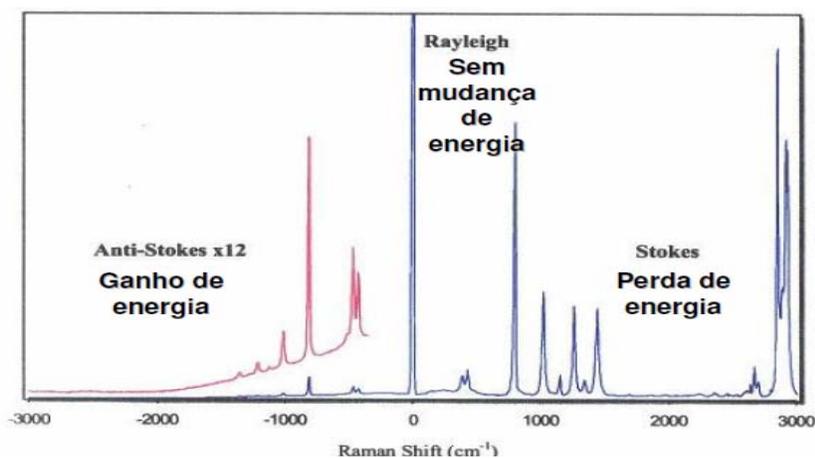


Figura 40 Linhas Stokes e Anti Stokes do espectro Raman (FATOBENE, 2008).

A análise de espectroscopia Raman foi feita num equipamento NTEGRA Spectra NT-MDT, operando com uma voltagem de aceleração de 40KV e um comprimento de onda de $\lambda = 473\text{nm}$, no laboratório Van De Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, como é mostrado na Figura. 41.



Figura 41 Espectroscópio Raman (NTEGRA Spectra NT-MDT), e amostras de catalisadores após o crescimento de nanotubos de carbono.

4.5.4. Espectroscopia Infravermelha (UV - Visível)

O espectro no UV/Vis de um composto é normalmente obtido em solução ou fase vapor, as células utilizadas na determinação de espectros em solução possuem um caminho óptico que varia de 1 cm até 10cm. São de uso comum as células de quartzo de 1cm². Estas células requerem cerca de 3 ml de solução, é de máxima importância que as células sejam limpas. Pode ser necessário limpar as células com detergente ou com ácido nítrico quente para a remoção de traços de amostras anteriores (DANIEL NASCIMENTO DOS SANTOS e BRANCO, 2010).

Para a preparação da solução, foram pesados 0.03g das amostras com uma balança SHIMADSU AY220, logo foi completado com 100 ml de água destilada e colocada no equipamento de ultrassom UNIQUE-MODELO USC/1450A, por 30 minutos para garantir a dispersão total dos catalisadores, depois a solução foi colocada na célula de quartzo (3 ml-Vol) com muito cuidado e logo colocado no espectrofotômetro AGILENT 8453 UV/Vis, com uma faixa de comprimento de onda de 190 até 1100 nm com lâmpada de Deuterium.