



# SÍNTESE DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDOS DE MAGNÉSIO E NÍQUEL METÁLICO<sup>1</sup>

Gustavo Melo Bretz<sup>2</sup>  
Bruno Batista de Negreiros<sup>2</sup>  
Roberto Ribeiro de Avillez<sup>3</sup>  
Paula Mendes Jardim<sup>4</sup>

## Resumo

Esta pesquisa foi motivada para produzir um catalisador apropriado para a trirreforma do metano usando o óxido de magnésio como substrato para uma camada de níquel metálico. Soluções de álcool polivinílico foram misturadas com soluções aquosas de nitratos de magnésio e de níquel, homogeneizadas e aquecidas até a formação de um material semi-sólido. Seguiram-se tratamentos térmicos para a decomposição dos compostos contendo nitrogênio, a cristalização dos óxidos nanoestruturados e a formação do níquel metálico. Temperatura e tempo foram variados entre 400° e 1.000°C e 15 min a 180 min com o objetivo de estudar a cinética da síntese. O material foi posteriormente analisado por difração de raios X, microscopias eletrônica de varredura e de transmissão e área superficial por BET. As fases formadas foram (Mg,Ni)O, NiO e Ni (metálico). Os resultados de difração confirmam a possibilidade de formar o níquel metálico nanocristalino misturado com uma matriz de óxido de magnésio, com tamanho de cristalito entre 5,1 nm e 36 nm, e um resíduo nanocristalino de NiO. A área superficial dos óxidos decresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma grande quantidade de vazios.

**Palavras-chave:** Óxido de magnésio; Compósito nanoestruturado; Síntese.

## SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MAGNESIUM OXIDE AND METALLIC NICKEL COMPOSITES

### Abstract

This research was motivated to produce a catalytic material appropriate to the tri-reform of methane using magnesium oxide as a substrate to metallic nickel. Solutions of polyvinyl alcohol mixed with aqueous solutions of magnesium and nickel nitrates were homogenized by constant stirring and heated until a semi-solid material was formed. Further heat treatments were used to liberate the nitrogen oxide and to crystallize the nanostructured oxides and form the metallic nickel. To study the kinetics of the reaction, the heat treatment time and temperature were changed between 400° e 1000°C e 15 a 180 min. The material was analyzed by x ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy and surface area by BET. (Mg,Ni)O, NiO and metallic Ni were the formed phases. The results show the possibility of formation of a composite with magnesium oxide matrix with distributed metallic nickel and NiO residue. The MgO crystallite size range from 5.1 to 36 nm. The surface area of the oxide decreased for the higher heat treating temperatures. Scanning electron microscopy showed a larger amount of empty regions.

**Key words:** Magnesium oxide; Nanostructured composite; Synthesis.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Aluno de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD, Professor Associado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro; RJ.

<sup>4</sup> Engenheira Metalúrgica, D.C., Pesquisador, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ.



## 1 INTRODUÇÃO

Catalisadores de níquel sobre substratos de óxidos de magnésio são empregados para diversas reações envolvendo gases e, em particular, nos processos que envolvem ar reforma<sup>(1,2)</sup> do metano pelo CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. Na função de catalisadores, o sistema MgO/Ni precisa apresentar um grande área de contato, normalmente associada com tamanho de grãos pequenos, da ordem do nanômetro. Estes catalisadores são produzidos com a impregnação de substratos de MgO com uma solução de, por exemplo, nitrato de níquel, que é depois decomposta em óxido e reduzida para níquel metálico pela passagem de hidrogênio. O método proposto difere da técnica clássica, procurando aumentar a área superficial do material e, desta maneira, um melhor desempenho na função de catálise.

O material produzido é um composto nanoestruturado de MgO com níquel metálico com grande área superficial, essencial para qualquer processo catalítico. O processo de produção deste material não requer a impregnação MgO e permite um contato muito mais íntimo entre o MgO e o Níquel metálico. Foram estudadas diferentes condições de tempo e de temperatura do processamento térmico para proporções distintas de óxido de magnésio e de níquel.

## 2 METODOLOGIA

A metodologia para a produção do catalisador compreende duas etapas.<sup>(3-5)</sup> A produção de uma solução aquosa do precursor álcool polivinílico, PVA, misturado com nitrato de magnésio e nitrato de níquel. Numa segunda etapa, a queima do precursor e a eliminação dos nitratos, restando apenas um material particulado de óxido de magnésio com níquel metálico na rede cristalina. Várias amostras foram feitas variando-se os parâmetros de quantidade relativa de níquel, a temperatura e o tempo do tratamento térmico e a taxa de aquecimento até a temperatura final.

A produção do precursor 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. 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, 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 70 mL 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. Este processo dura entre 10 horas e 12 horas, ou até que se forme um gel esverdeado com grande viscosidade. Este aquecimento foi feito dentro de uma capela, pois os gases provenientes desta reação são tóxicos (NO<sub>x</sub>).

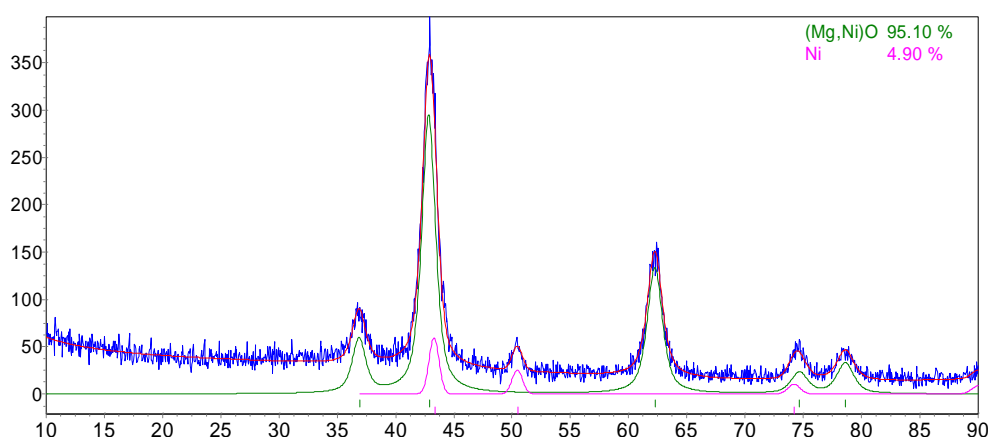
Na segunda etapa, testes foram feitos para analisar como a temperatura interfere no processo de produção deste material. Dois experimentos foram considerados. No primeiro, o gel foi aquecido dentro de um forno tubular por uma hora nas temperaturas 500°C, 600°C, 700°, 800°C, 900°C e 1.000°C. No segundo experimento, a temperatura foi mantida constante em 600°C para os seguintes tempos de permanência dentro do forno: 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos,

120 minutos e 240 minutos. Após a retirada do forno, as amostras foram analisadas por difração de raios X empregando um difratômetro D5000, da Siemens, com tubo de cobre, monocromador de grafite e geometria Bragg-Brentano. Os difratogramas de raios X foram analisados pelo método de Rietveld com parâmetros fundamentais e o programa TOPAS<sup>(6,7)</sup> para a quantificação das fases cristalinas, determinação dos parâmetros cristalinos e tamanho dos cristais. O óxido de magnésio apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, similar à estrutura da halita. Permitiu-se a substituição parcial do magnésio pelo níquel. O óxido de níquel também apresenta a mesma estrutura, mas todas as vezes que apareceu estava puro. O níquel possui uma estrutura cúbica de face centrada. Os parâmetros iniciais para estas estruturas foram obtidos da literatura.<sup>(8,9)</sup> A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o microscópio DSM960, da Zeiss, tensão de aceleração de 20 kV. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada num microscópio com equipamento Jeol 2010, da Jeol, tensão de aceleração de 200 kV. A área superficial foi determinada pelo método de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

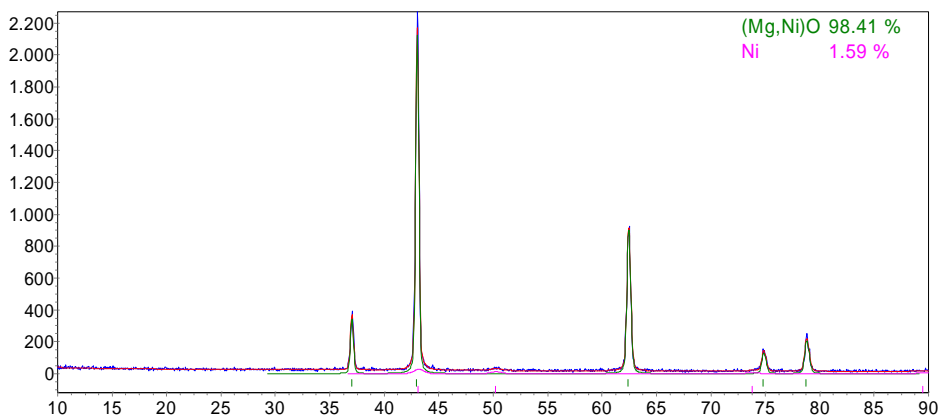
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização por Difração de Raios X

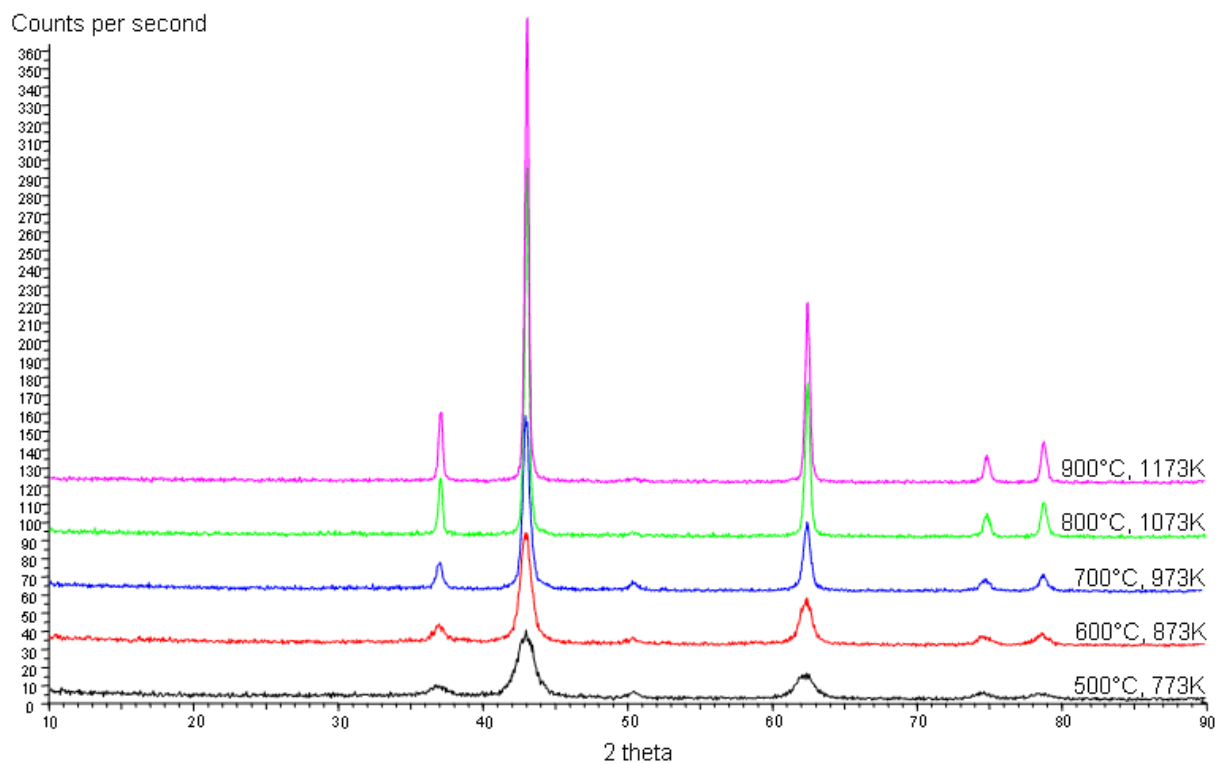
A queima do precursor nas diferentes temperaturas durante 1 hora deu origem a duas fases cristalinas em todas as amostras. Uma estrutura cúbica de face centrada, CFC, de óxido de magnésio com substituição parcial do magnésio pelo níquel, portanto, uma solução sólida de óxidos, e uma estrutura CFC de níquel metálico. A Figura 1 mostra a difração de raios X da amostra tratada na menor temperatura que apresentou tamanhos de cristais das duas fases inferiores a 10 nm. A Figura 2 mostra uma outra amostra tratada a 1.000°C em que o tamanho de cristalito da fase óxido sofreu um aumento apreciável mas o da fase metálica não parece ter tido uma variação apreciável. No entanto, deve-se observar que a quantidade da fase metálica está no limite da detecção por difração de raios X (cerca de 1% em massa). Um resumo dos resultados de tamanho de cristalito das duas amostras está apresentado nas Figuras 3 e 4 e na Tabela 1.



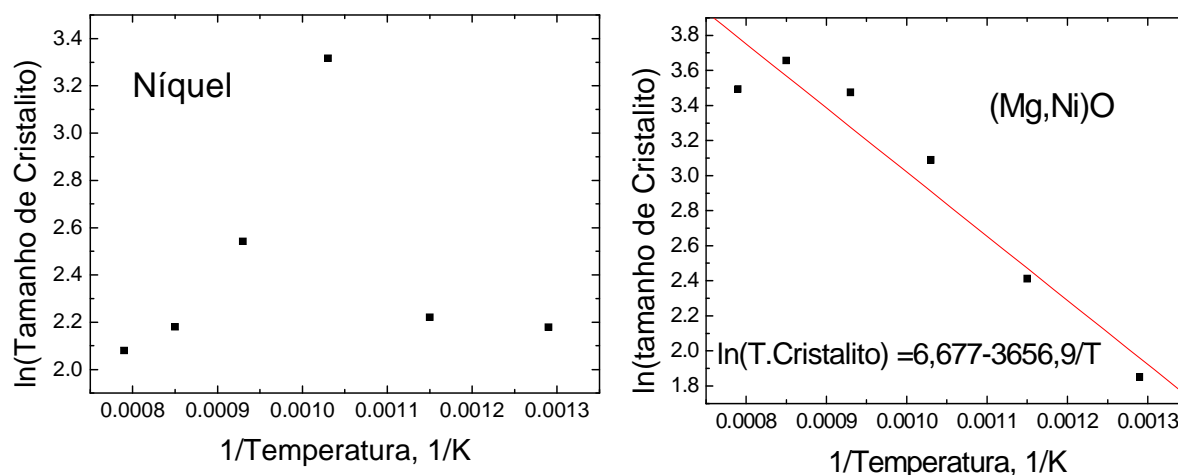
**Figura 1:** Difração de raios X da amostra aquecida a 500°C por uma hora. A linha azul é o resultado experimental da difração; a vermelha é a linha calculada; a verde mostra os picos do (Mg,Ni)O; e a linha rosa mostra os picos do níquel.



**Figura 2:** Difração de raios 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.



**Figura 3:** Evolução da difração de raios X em função da temperatura mostrando a maior cristalinidade obtida para maiores temperaturas. Todas as amostras foram tratadas por uma hora.



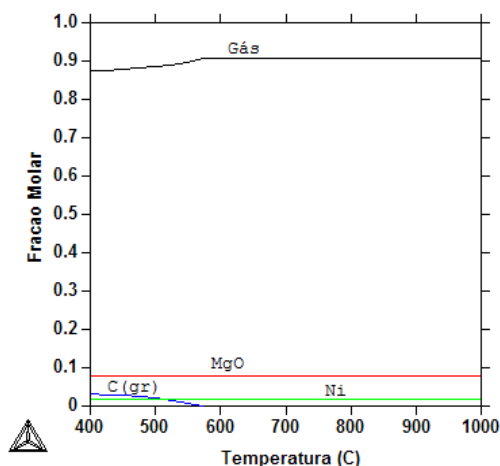
**Figura 4:** Tamanho de cristalito da fase óxido (Mg,Ni)O e Ni metálico em função da temperatura. A imagem da esquerda corresponde à fase de níquel e a imagem da direita corresponde à fase de óxido de níquel e de óxido de magnésio.

**Tabela 1:** Resultados da difração de raio-x para as amostras contendo 20% em massa de níquel metálico nominal, tratadas em diferentes temperaturas por uma hora

Temperatura Kelvin	Ni (%wt.)	Aresta (Å)	(MgNi)O (%wt.)	Aresta (Å)
773	4.9	3.6105	95.1	4.2120
873	3.2	3.6193	96.8	4.2120
973	6.0	3.6167	94.0	4.2074
1073	1.2	3.6254	98.8	4.2076
1173	1.1	3.6263	98.9	4.2078
1273	1.6	3.6300	98.4	4.2066

Empregou-se o Thermo-Calc e o banco de dados SSUB3 para determinar a condição favorável para a formação do níquel metálico durante a queima do precursor. O cálculo foi realizado para uma quantidade fixa de carbono, hidrogênio, níquel e magnésio correspondente às quantidades empregadas de PVA e nitratos de magnésio e de níquel reagindo numa atmosfera deficiente de oxigênio. A Figura 5 mostra que temperaturas abaixo de 600°C favorecem a presença de níquel metálico por permitirem uma atmosfera redutora com a presença de carbono. O aumento da temperatura elimina qualquer resíduo de carbono resultante da decomposição do PVA formando uma atmosfera gasosa redutora, rica em CO e H<sub>2</sub>. Se a quantidade de oxigênio aumentar, a atmosfera deixará eventualmente de ser redutora e irá ocorrer a formação de óxido de níquel.

Este cálculo simples corrobora os resultados apresentados na Tabela 1 em que a quantidade de níquel metálico é efetivamente maior para temperaturas inferiores a 700°C. Este óxido também apresentou uma aparência acinzentada, associada provavelmente a presença de resíduos de carbono. A diferença está certamente associada com a atmosfera mais redutora presente na maior temperatura e a entrada de oxigênio dentro do forno de tratamento térmico. Sugere que um tratamento nesta faixa de temperatura, um controle da atmosfera poderá otimizar a formação de níquel metálico e possibilitar a produção de um substrato de óxido de magnésio recoberto com níquel sem a necessidade de um processo de impregnação após a elaboração do óxido de magnésio.



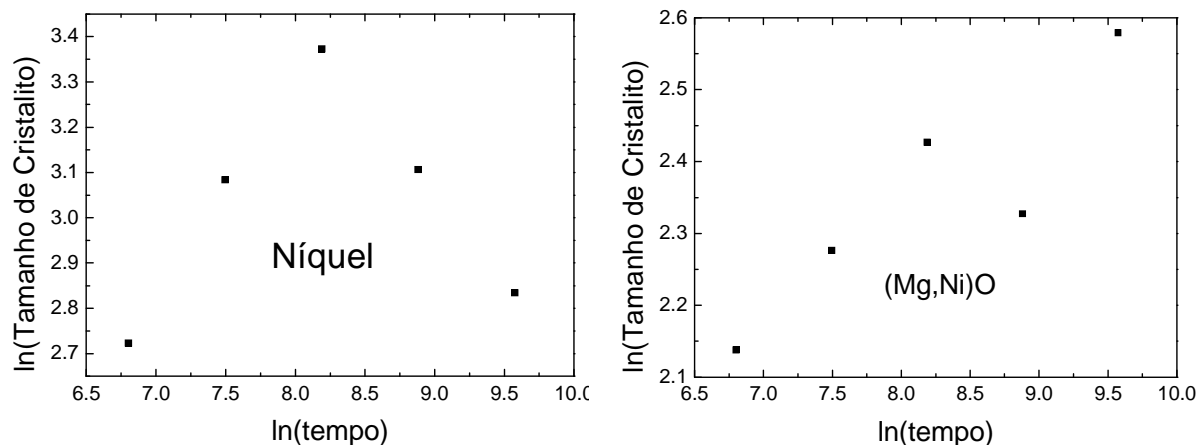
**Figura 5:** Quantidade de fases presentes (fração molar) durante a queima do precursor, calculadas por termodinâmica computacional. Observa-se presença de carbono abaixo de 570°C.

Além da temperatura, o tempo de aquecimento também foi estudado. A temperatura foi fixada em 600°C e o tempo variado em 15, 30, 60, 120 e 240 minutos. As mesmas fases foram encontradas após o tratamento térmico. A Tabela 2 mostra a quantidade de cada fase e o parâmetro da rede cristalina para cada condição empregada. Os parâmetros da rede cristalina das duas fases sofrem pouquíssima variação em função do tempo de tratamento.

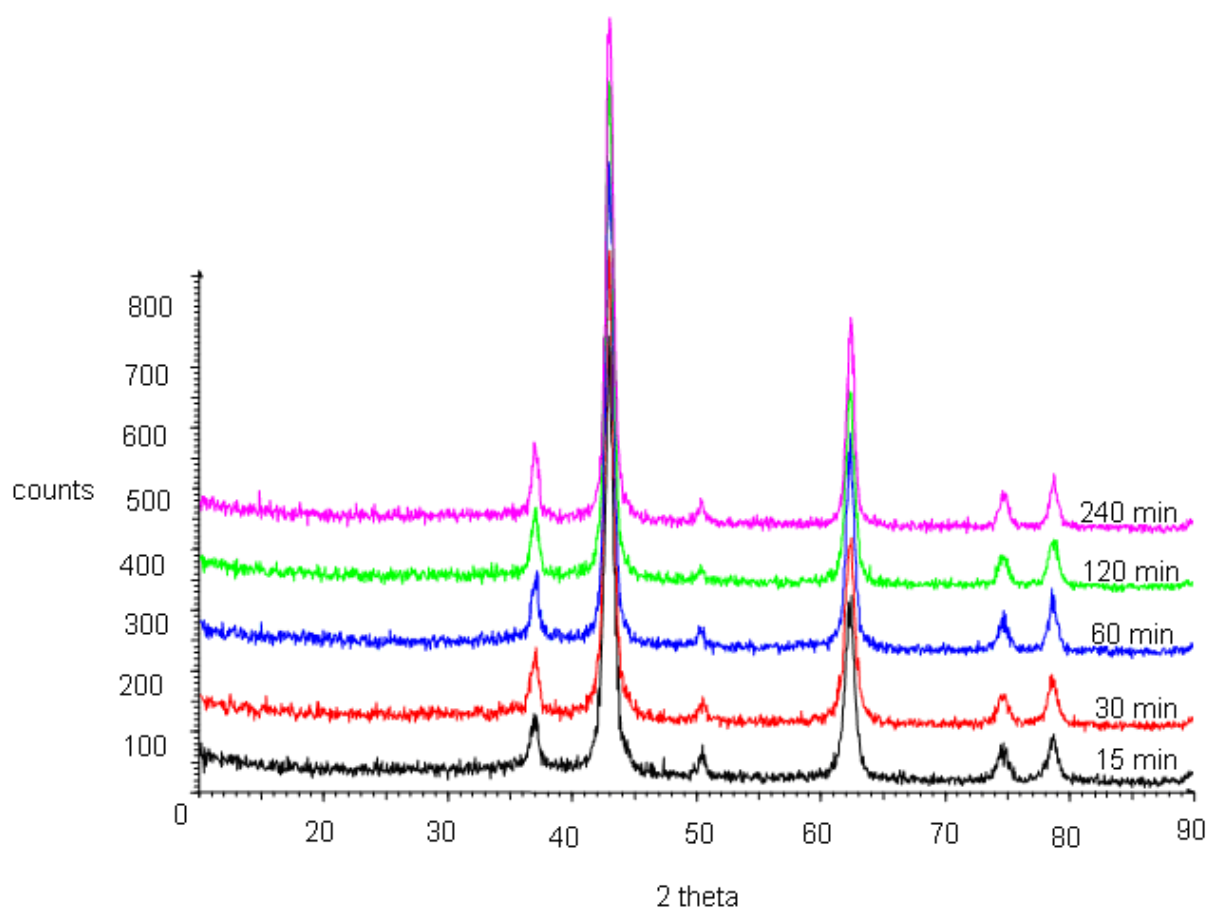
**Tabela 2:** Resultados da difração de raios X para as amostras contendo 10% em massa de níquel metálico nominal, tratadas em diferentes tempos na temperatura de 600°C

Tempo (min)	Ni (wt.%)	Aresta (Å)	(MgNi)O (wt.%)	Aresta (wt.%)
15	2.91	3.616527	97.08	4.211643
30	2.67	3.615604	97.33	4.212619
60	2.13	3.625111	97.87	4.212985
120	2.25	3.625525	97.75	4.213155
240	3.57	3.615866	96.43	4.209530

A Figura 6 mostra a variação do tamanho do cristalito das fases óxido e níquel metálico em função do tempo de tratamento térmico 600. Na fase de níquel metálico, o tamanho do cristalito aumentou de 15,2 nm para 15 min de tratamento até 29 nm após 60 minutos, mas a partir daí, o tamanho diminuiu para 15,3 nm com 240 minutos de aquecimento. A quantidade de níquel metálico sofreu uma variação pequena que pode estar associada. A Figura 7 mostra a evolução da difração de raio-x em função do tempo para a temperatura de .



**Figura 6:** Variação do tamanho do cristalito das fases níquel metálico (esquerda) e de óxido de níquel-magnésio (direita) em função do tempo de tratamento térmico.



**Figura 7:** Evolução da difração de raios X para amostras tratadas a 600°C por 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos e 240 minutos.

### 3.2 Caracterização 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. Foram analisadas 3 amostras empregando o método BET. Elas foram submetidas a 1 hora de tratamento térmico a 500°C, 600°C, e a 700°C com uma quantidade esperada de níquel metálico de 20%. A Tabela 3 mostra que quanto maior a temperatura, menor é a área relativa do

material, sendo que a maior área encontrada foi da amostra submetida a 500°C com 104m<sup>2</sup> por grama. Este resultado é consistente com o fato que maiores temperaturas favorecem a cristalização, a sinterização e o aumento do tamanho das partículas.

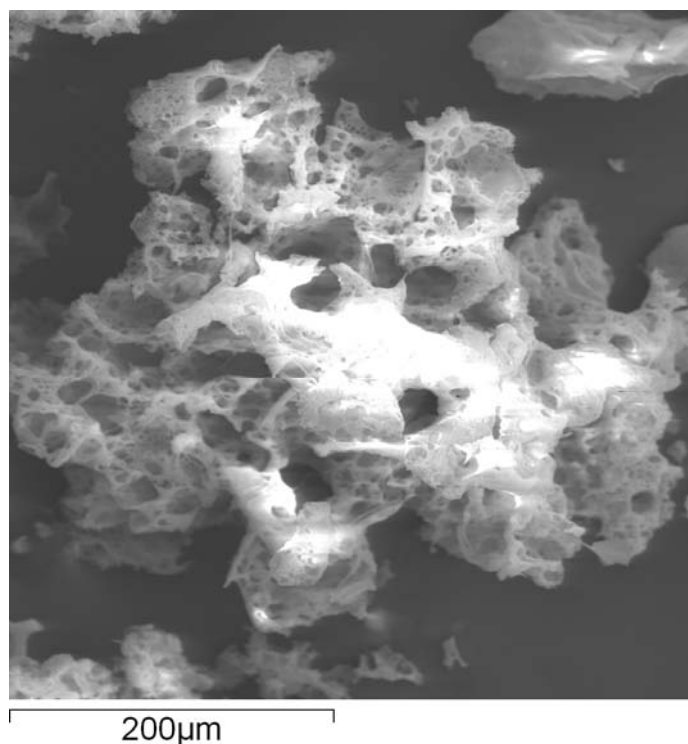
**Tabela 3:** Área superficial por massa para diferentes condições de tratamento térmico

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
20% Ni 500°C 1h	104
20% Ni 600°C 1h	89
20% Ni 700°C 1h	40

### 3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica

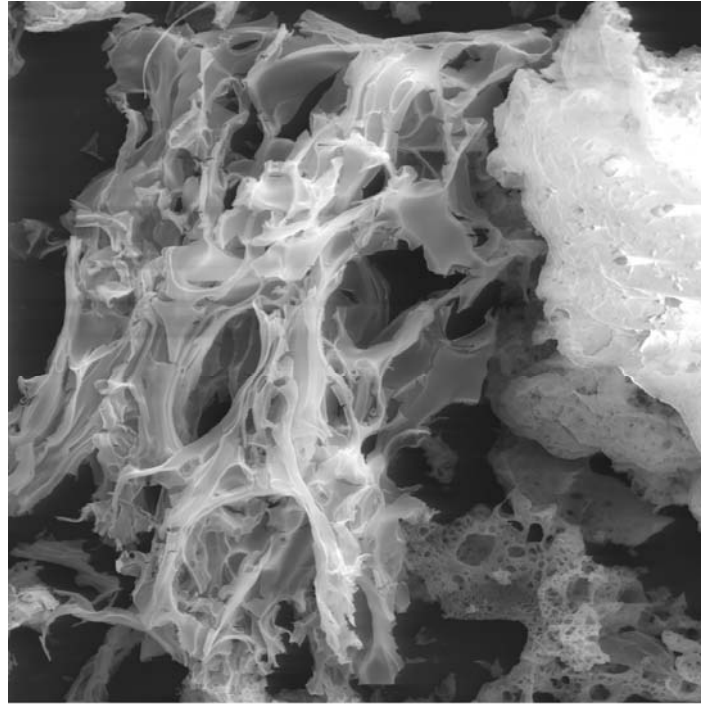
As Figuras 8 e 9 mostram a morfologia de dois materiais produzidos a 500 e 700°C. Os materiais apresentam uma mesoporosidade resultante da formação de gases durante a queima do precursor com características distintas, uma indicação que o controle da morfologia poderá ser parcialmente realizado pela temperatura de tratamento térmico. Os poros na Figura 9 parecem resultar de bolhas que se romperam. Figura 10 mostra um detalhe das paredes de nanocompósito com a presença de nanogrãos. Não foi possível identificar as regiões de níquel metálico por espectroscopia por dispersão de energia.

A microscopia eletrônica de transmissão comprovou o tamanho diminuto dos grãos de nanocompósito (Figura 11) mas não permitiu distinguir as regiões de níquel metálico observadas na difração de raios X. O padrão de difração de elétrons foi consistente com um material policristalino e também não permitiu distinguir o níquel metálico da solução óxida de MgO e NiO (Figura 12)



**Figura 8:** Particulado de uma amostra aquecida a 500°C por u ma hora tendo 20% de níquel nominal.





200µm

Figura 9: Nanocompósito aquecido a 700°C por 1 hora.

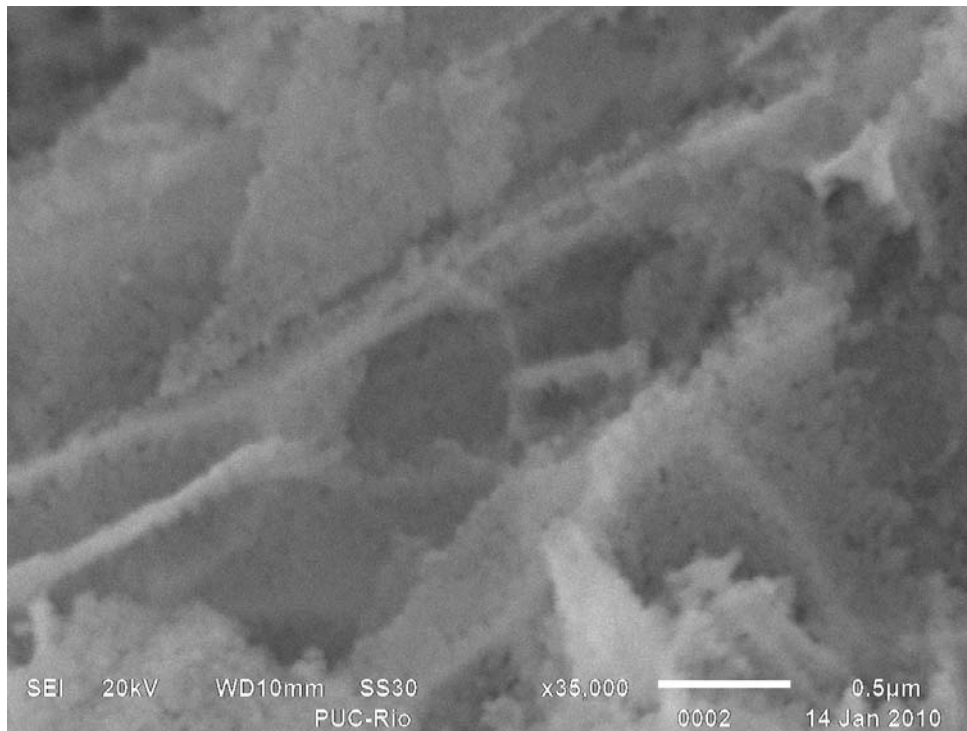
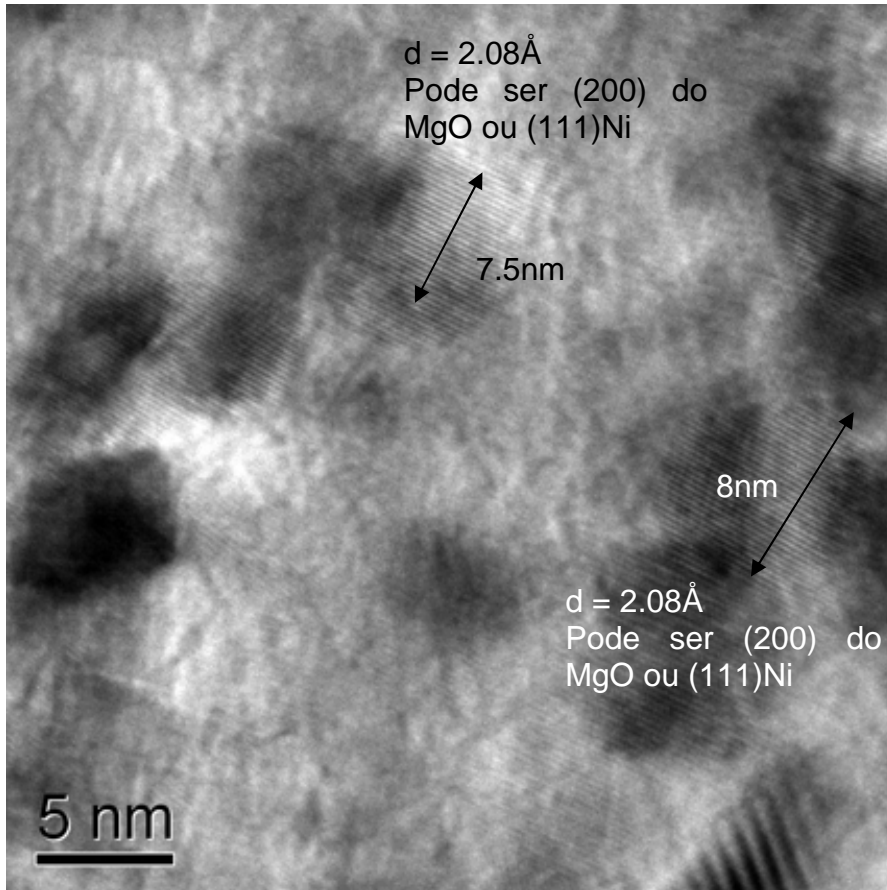
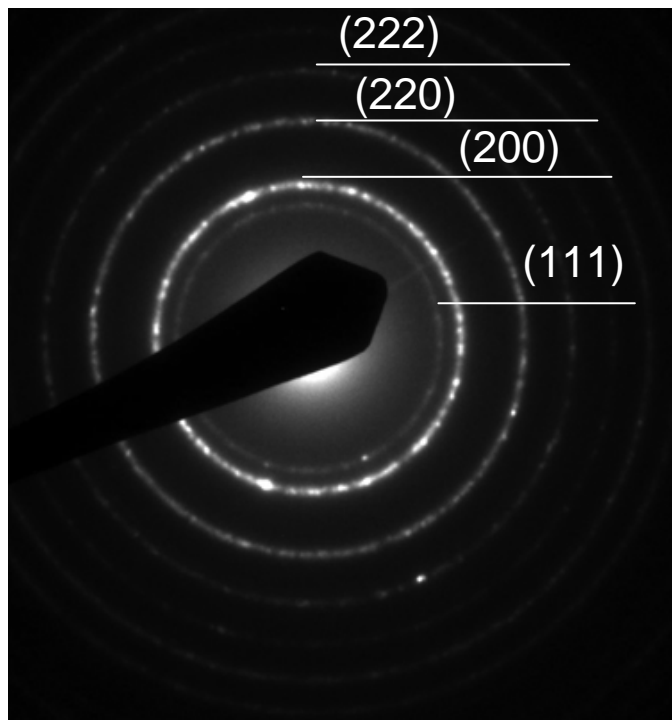


Figura 10: Detalhe do nanocompósito aquecido a 700°C por 4 h oras. Observa-se que as paredes de óxido são constituídas por nanogrãos.



**Figura 11:** Microscopia eletrônica de transmissão em imagem de alta resolução. Setas apontam conjuntos de planos cristalinos cujos valores não permitem distinguir entre MgO e Ni metálico.



**Figura 12.** O padrão indica uma mistura policristalina consistente com a observação em campo claro. Não foi possível distinguir os anéis oriundos do óxido daqueles oriundos do níquel metálico.



## 4 CONCLUSÕES

A metodologia proposta permitiu a produção de um compósito nanoestruturado de óxido e metal, em que o óxido é uma solução sólida de MgO e NiO e o metal é níquel. Cálculo com termodinâmica computacional e os resultados experimentais mostram que a condição ótima para a formação deste compósito é para temperaturas entre 500°C e 600°C para que seja formado níquel metálico sem a necessidade de uma etapa posterior de redução por hidrogênio. Assim sendo, o processo permite a obtenção de um compósito nanocristalino que pode servir de catalisador sem a necessidade do processo clássico de impregnação por níquel.

As partículas apresentaram tamanhos de cristalitos entre 8 nm e 30 nm. A quantidade de níquel metálico variou entre 1% e 5% em massa e os parâmetros da rede cristalina do óxido e do níquel metálico mantiveram-se aproximadamente constante, com valores de 0,421 nm e 0,362 nm, respectivamente. O material obtido apresenta um microestrutura bastante porosa, com grande área superficial, que depende muito dos parâmetros do processo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- 1 SONG, C., PAN, W.; Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios; *Catalysis Today* **98**, 463–484, 2004.
- 2 JIANG, H., LI, H., XU, H., ZHANG, Y.; Preparation of Ni/Mg<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane; *Fuel Processing Technology* **88**, 988-995, 2007.
- 3 YAN, S., GENG, J., YIN, L., ZHOU, E.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **277**, 2004, 84-89.
- 4 NIU, H., YANG, Q., TANG, H., XIE, Y.; A simple solution calcinations route to porous MgO nanoplates; *Microporous and Mesoporous Materials* **96**, 428-433, 2006.
- 5 DE AVILLEZ, R. R., BUENO, A. R., OSMAN, R. F. M.; Cinética de crescimento de óxidos nanoestruturados; *Anais do 64 Congresso Anual da ABM, Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo*, artigo 14880, 2009.
- 6 CHEARY, R. W. e COELHO A., A fundamental parameters approach to x-ray line profile fitting. *J. Appl. Cryst.*, **25**, 1992, 109-121.
- 7 TOPAS, version 3, User's Manual, Bruker AXS, GMBH, 2005.
- 8 ICSD 88058, Fachinformationszentrum Karlsruhe, 2002
- 9 ICSD 76669, Fachinformationszentrum Karlsruhe, 2004.