

4 Resultados e Análise dos Resultados

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

Imagens obtidas por MEV das amostras, durante o procedimento após o tratamento térmico de 200°C/1h e a 600°C/1h (vide Figura 4.1) indicam que o material efetivamente apresenta porosidade causada pela eliminação do PVA do sistema (MgO+PVA). Pode-se enxergar que a porosidade apresenta diversos tamanhos, no entanto, essa porosidade ainda não é a definitiva do material, pois não passou pelo processo de preparação da membrana e pelo tratamento térmico de sinterização.

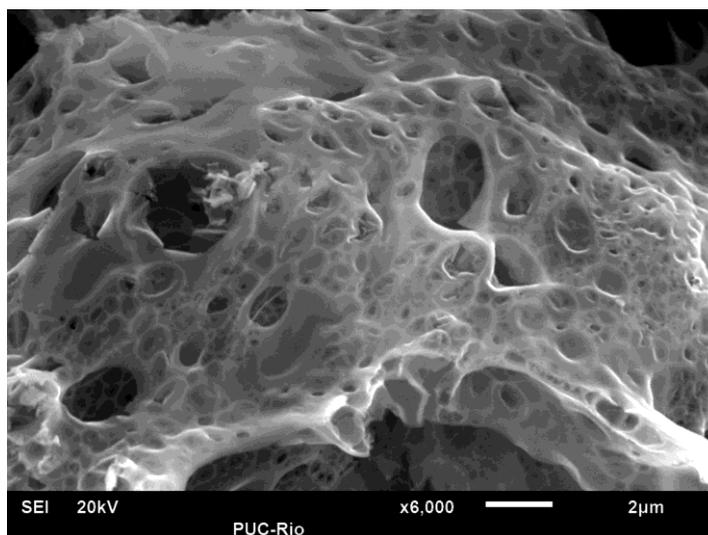


Figura 4.1 Imagem do MgO após tratamento térmico a 600°C (eliminação do PVA)

Um teste feito com a amostra tratada termicamente a 200°C/1h, 600°C/1h e 1000°C/1h, indica como o material ficou em aparência totalmente livre do polímero de PVA, deixando como resultado pequenas partículas de MgO, que segundo a imagem da direita na Figura 4.2, possuem um tamanho aproximado de 100nm e apresentam uniformidade de tamanhos bastante razoável. Presume-se

que o sistema já não contém PVA devido à cor branca apresentada pela amostra. A temperatura de 1000°C é uma das que serão usadas na sinterização das membranas.

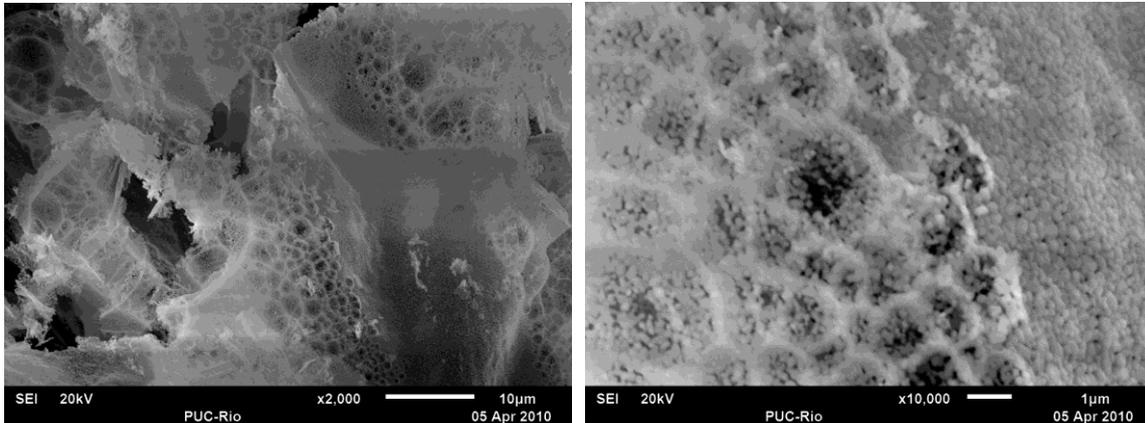


Figura 4.2 Imagem do MgO após tratamento térmico sucessivo a 200°C/1h, 600°C/1h e 1000°C/1h. esquerda) aumento 2000X, direita) aumento 10000X.

Na Figura 4.3, pode-se observar a seção transversal obtida por quebra manual do material já sinterizado. A amostra indicada é P2000 S1000. A imagem indica que as partículas de MgO apresentam uma distribuição de tamanhos razoavelmente uniforme (vide imagem superior). Na imagem inferior da mesma figura, observa-se que o diâmetro das partículas está aproximadamente entre 215 e 536nm, segundo medições feitas no equipamento de MEV. Observa-se também que a sinterização das partículas efetivamente estava ocorrendo, pois elas exibem uma região deformada (concavidade), produto do arrancamento das partículas vizinhas que estavam em processo de coalescimento. De fato, o arrancamento ocorreu devido ao corte transversal manual feito na pastilha antes da sua observação.

Com o objetivo de obter imagens de MEV apropriadas para realizar uma inspeção visual do estado do material na sua seção transversal, e se possível realizar uma quantificação da sua porosidade na faixa bidimensional, foram obtidas as seguintes imagens pelos métodos propostos na seção 3.3.1.

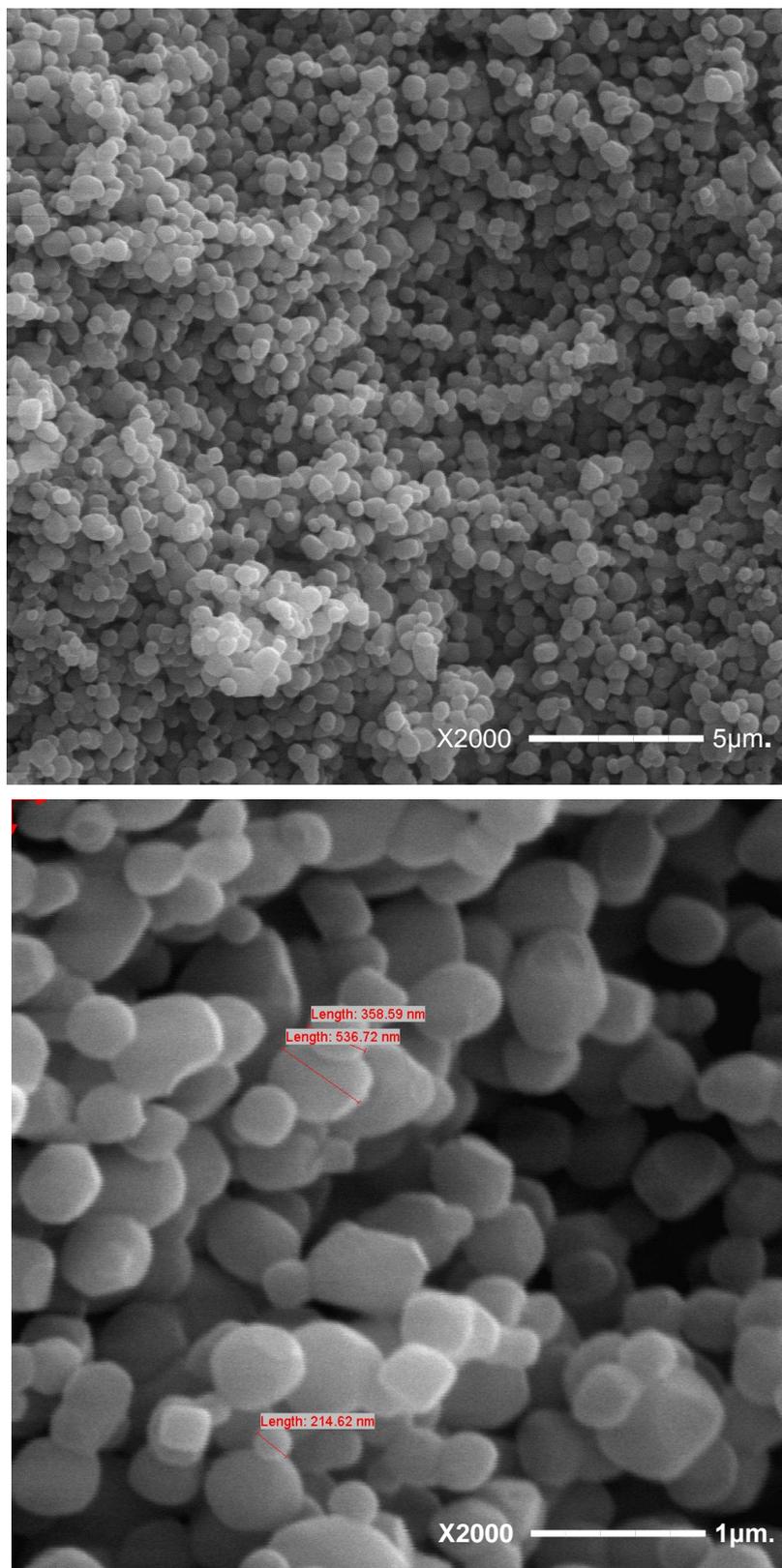


Figura 4.3 Vista do corte transversal manual da amostra (P2000 S1000). Microscópio operado a 20kV. Superior) ampliação 3000X, inferior) ampliação 15000X.

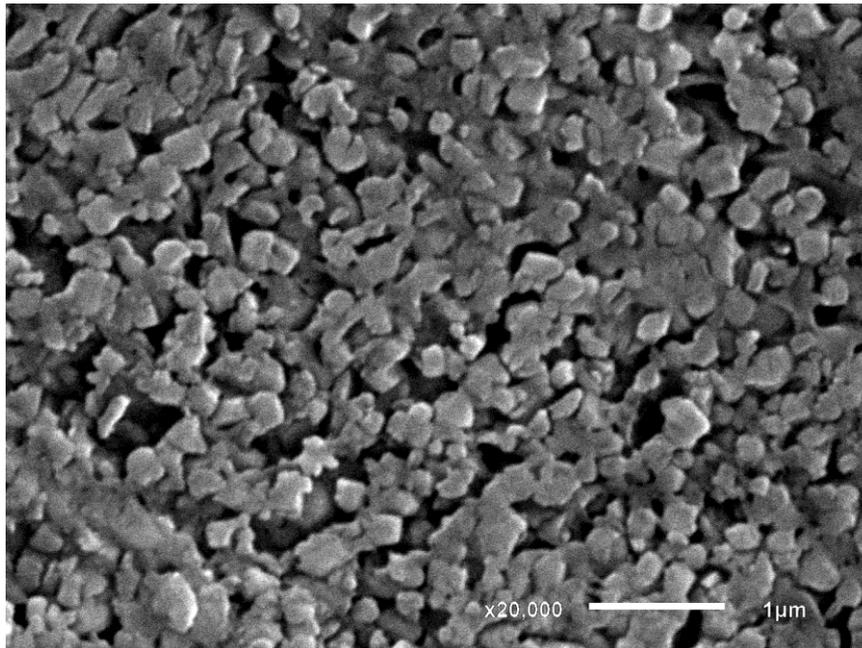


Figura 4.4 Vista do corte transversal da amostra P2000 S1000, feito com faca de diamante prévio embutimento com metil metacrilato. Microscópio operado em alto vácuo, sinal SEI, 20kV, e spot 42.

O teste de corte foi feito numa amostra de MgO compactada com $2000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$ e sinterizada a 1000°C . O material foi embutido em resina de metil metacrilato e, então, cortado com a faca de diamante. Observa-se na Figura 4.4 que as partículas foram corretamente seccionadas pela faca, pois se observa a área plana das partículas e os vazios entre elas. No entanto, não foi possível atingir uma imagem com um contraste que permitisse seu tratamento digital apropriado para fazer medições posteriores. Foram feitos vários testes com resultados similares. A imagem da Figura 4.4 mostra um dos melhores resultados obtidos quanto a qualidade de contraste; mesmo assim, ela não permitiu fazer uma diferenciação correta entre partícula e poro, pois ainda que a observação visual permita observar uma diferença, os programas computacionais não conseguem fazer o mesmo.

Uma amostra compactada com $2000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$ e sinterizada a 1000°C foi impregnada com a resina Epothin Epoxy Resin®, que é uma resina de baixa viscosidade, excelente penetração nos poros e boa aderência no material. A observação no MEV indicou que além de piorar a apreciação visual da amostra, também piorou os resultados com relação ao contraste (Figura 4.5), fazendo ainda

mais difícil a segmentação partículas/poros nas imagens, e com isso, impossibilitando a medição da porosidade. Aparentemente, tal diminuição de contraste se deve à resina interagir com os elétrons da mesma forma como o faz o composto de MgO. As regiões brancas observadas parecem pertencer a regiões mais altas no material, que possivelmente tenham origem no lixamento/polimento realizados para obter sua seção transversal.

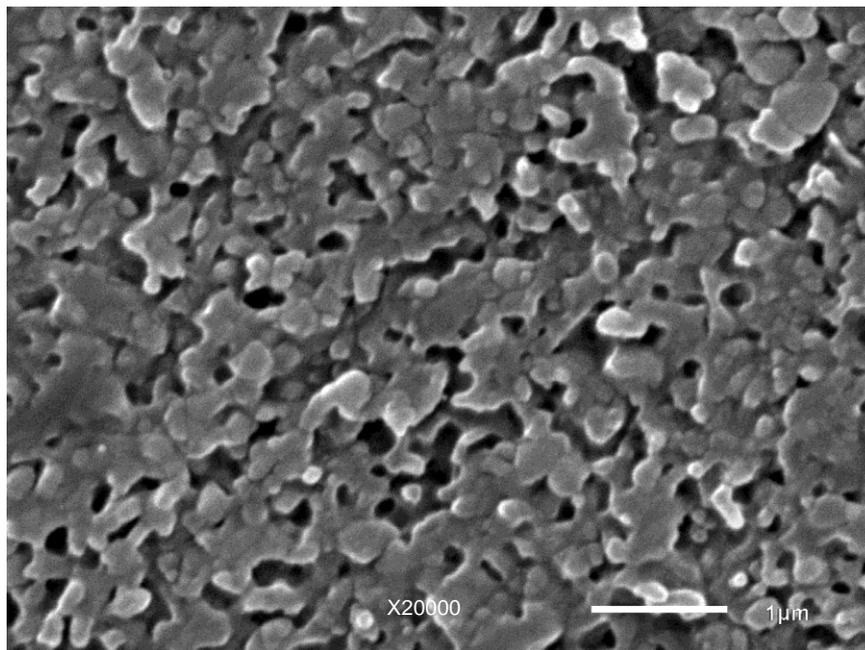


Figura 4.5 Vista do corte transversal da amostra P2000 S1000. Corte feito prévio embutimento com Epothin Epoxy Resin®, lixamento sequencial com lixas # 1000 e 1200, polimento automático com panos com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m. Microscópio operado em alto vácuo, sinal SEI, 20kV, e spot 42.

A maior dificuldade na hora de tentar obter imagens no MEV, além da dificuldade de atingir um contraste razoável, foi a presença de carregamento nas amostras no momento da sua observação ao microscópio. Isso foi independente da resina usada, mesmo quando cobertas com camada de ouro antes da análise. O problema foi minimizado ao contornar as amostras com fita de carbono. Assim aparentemente os grãos do material foram cortados transversalmente, mas as imagens ficaram sem um bom contraste, possivelmente pela presença da resina, e impediu seu emprego nas medições quantitativas.

Como as resinas empregadas foram de uso tradicional em MEV, seu comportamento estranho foi atribuído ao espalhamento da resina pela faca de diamante sobre a superfície da amostra na hora de fazer o corte do material embutido. Isso porque nem todas as imagens obtidas apresentaram o contraste mostrado nas imagens das Figura 4.4 e Figura 4.5, pelo contrario, a grande maioria delas não permitiu enxergar absolutamente nada.

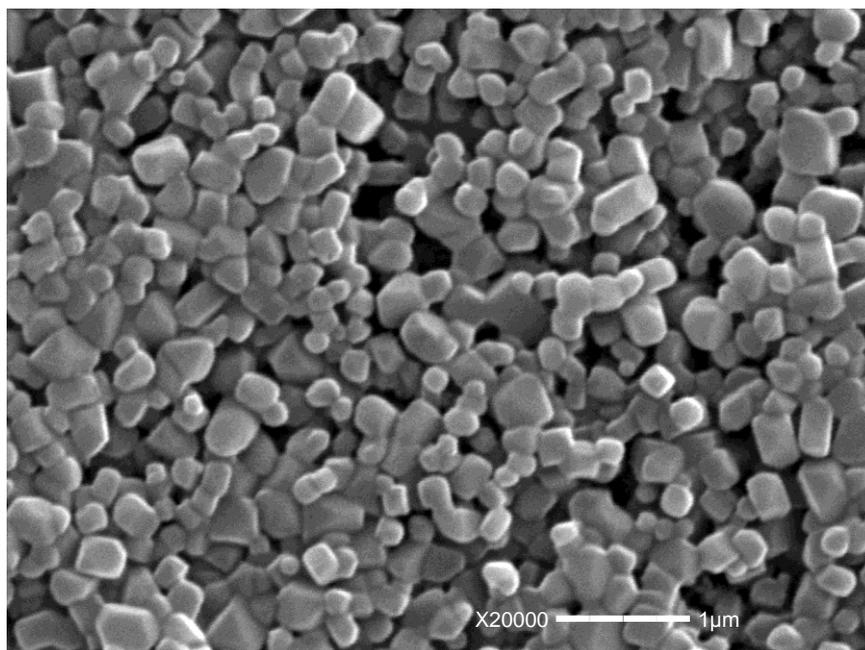


Figura 4.6 Vista do corte transversal da amostra P2000 S1000. Corte transversal obtido por lixamento sequencial e polimento automático com panos a base de diamante de 6µm, 3µm e 1µm e pasta de diamante. Microscópio operado em alto vácuo, sinal SEI, 20kV, e spot 42.

Quando foi realizado um polimento do material sem embutimento, com uma amostra compactada com $2000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$ e sinterizada a 1000°C , foi possível obter imagens sem carregamento e com contraste melhorado (Figura 4.6). No entanto, observa-se que, neste caso, o material apresentou ainda algum arrancamento de partículas. Diversas combinações de panos de polimento e material abrasivo foram empregados no intuito de obter um bom polimento. A imagem da Figura 4.6 corresponde a um material polido só com os dois abrasivos de diamante menores (3 e 1µm). Ainda que as partículas tenham sido polidas até atingir um corte transversal, observa-se que há rastros de arrancamento e alguns

relevos. Tais características da imagem impedem uma medição quantitativa confiável.

Na tentativa de fazer um corte mais fino, empregando a faca de diamante sobre o material sem embutimento, o corpo de prova foi desintegrado antes do diamante conseguir atravessá-lo.

Ainda que a medição automática da porosidade não tenha sido possível, a grande utilidade das imagens obtidas, é que elas permitiram a apreciação visual do estado granular do material, a confirmação da faixa estreita de tamanho de partículas e a confirmação de que a sinterização foi obtida conforme o esperado.

4.2. Difração de Raios-X DRX

Os difratogramas por Difração de raios-x das oito amostras sinterizadas foram tratados pelo método de Rietveld. Alguns dados obtidos pela técnica seguem nas tabelas e figuras a seguir.

Tabela 4-1 Composição de fases nas amostras estudadas, determinada por análise Rietveld - DRX

AMOSTRA	%MgO	%MgO ₂	%AlOOH
P2000 S900	98,80	1,02	0,18
P2000 S1000	98,70	1,31	-
P2000 S1100	97,03	2,97	-
P2000 S1200	98,15	1,85	-
P3000 S900	99,89	-	0,11
P3000 S1000	99,90	-	0,10
P3000 S1100	98,75	1,25	-
P3000 S1200	98,41	1,59	-

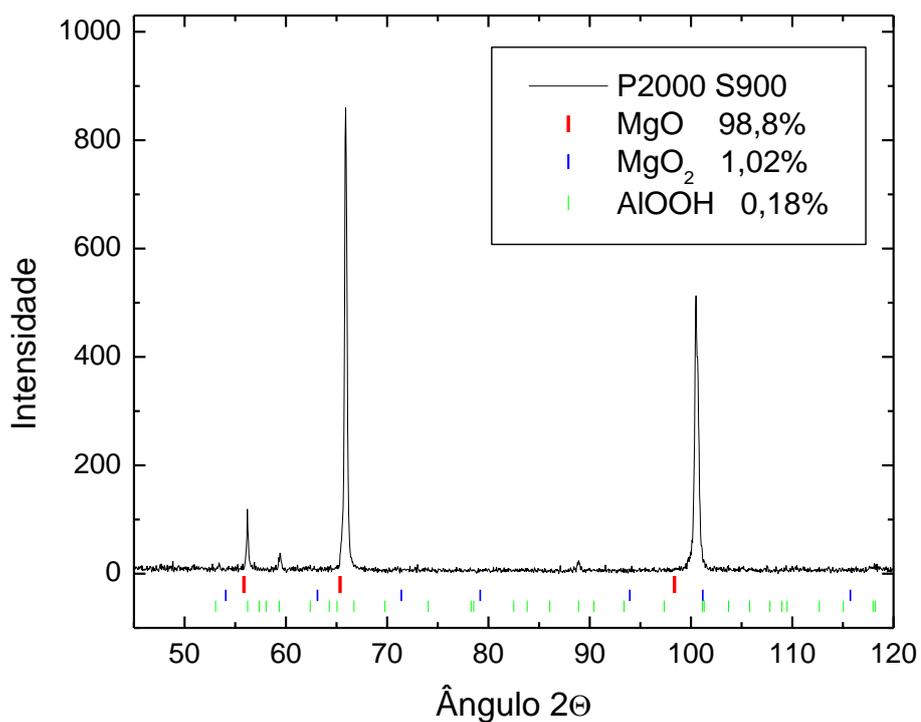


Figura 4.7 Difratoograma da amostra de MgO (P2000 S900). Radiação usada: CrK α , faixa 40-120°2 θ , tempo de aquisição de 3 segundos/ passo.

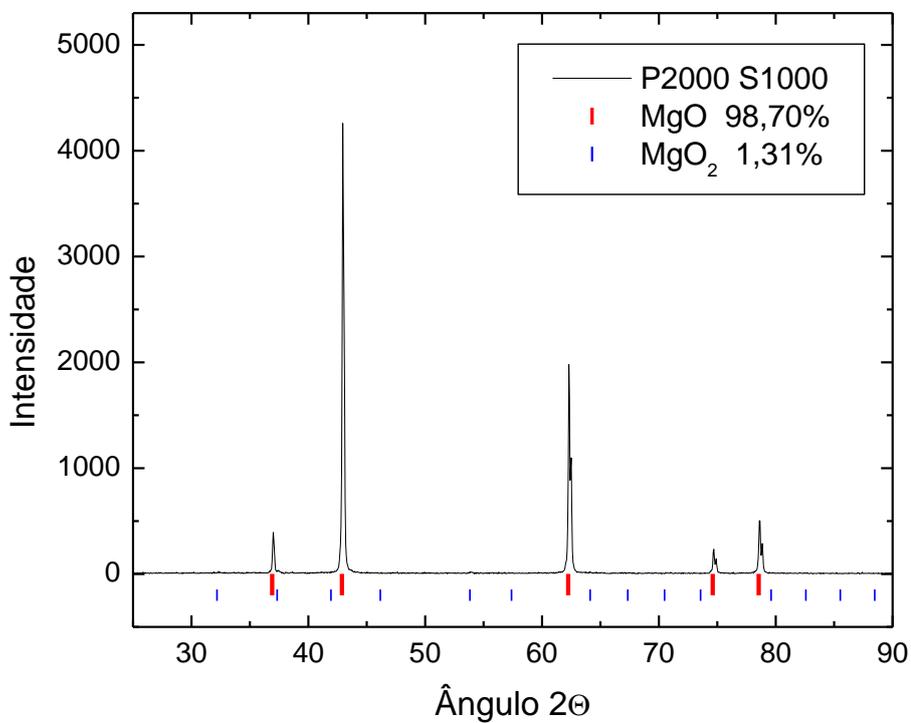


Figura 4.8 Difratoograma da amostra de MgO (P2000 S1000). Radiação usada: CuK α , faixa 20-90°2 θ , tempo de aquisição de 3 segundos/ passo.

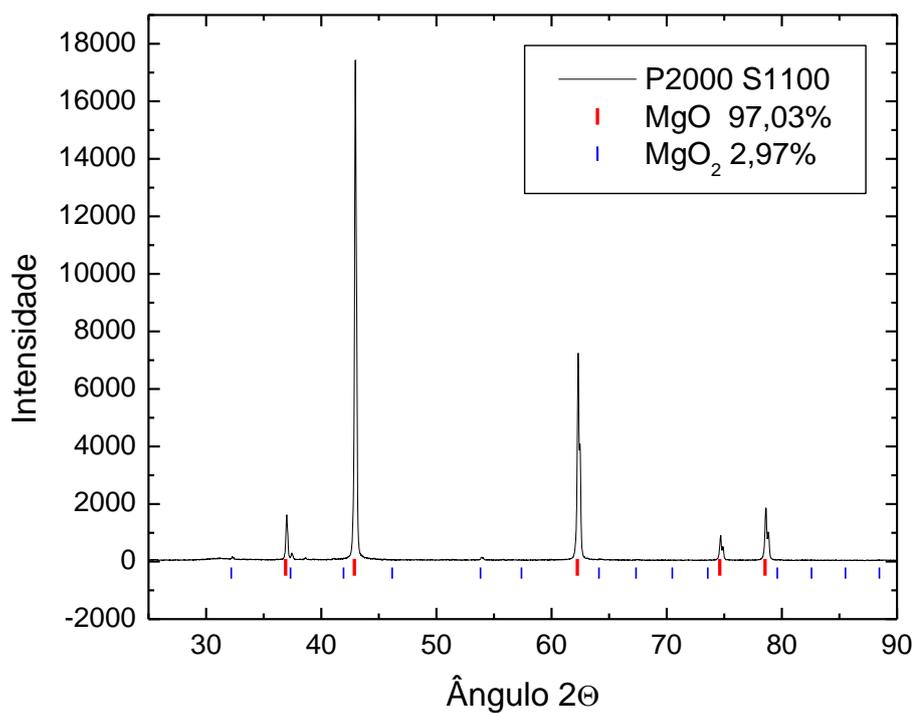


Figura 4.9 Difratoograma da amostra de MgO (P2000 S1100). Radiação usada: $\text{CuK}\alpha$, faixa 20-90°2θ, tempo de aquisição de 3 segundos/ passo.

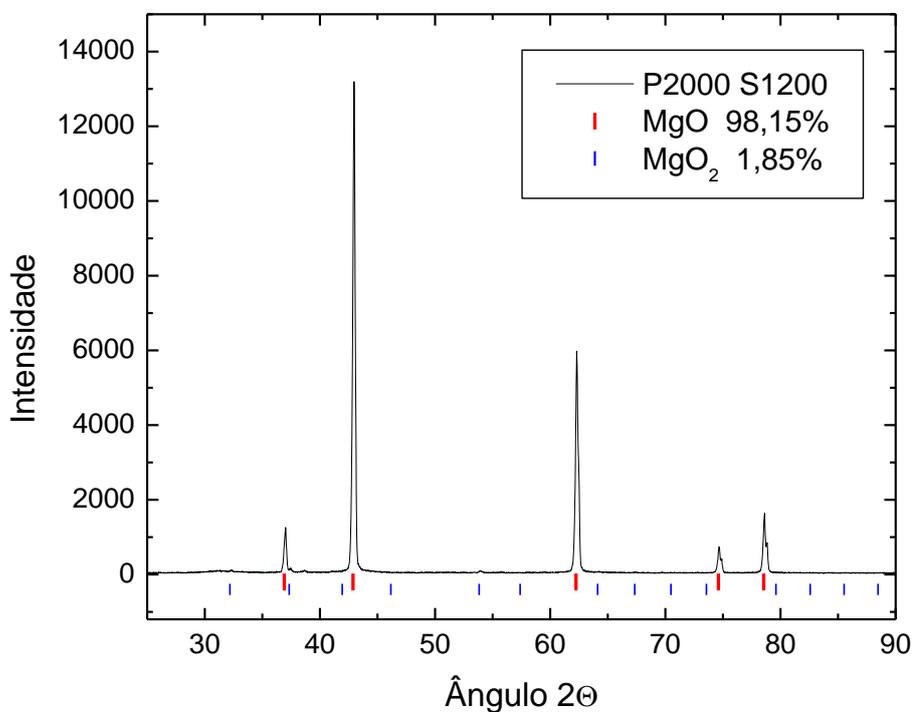


Figura 4.10 Difratoograma da amostra de MgO (P2000 S1100). Radiação usada: $\text{CuK}\alpha$, faixa 20-90°2θ, tempo de aquisição de 3 segundos/ passo.

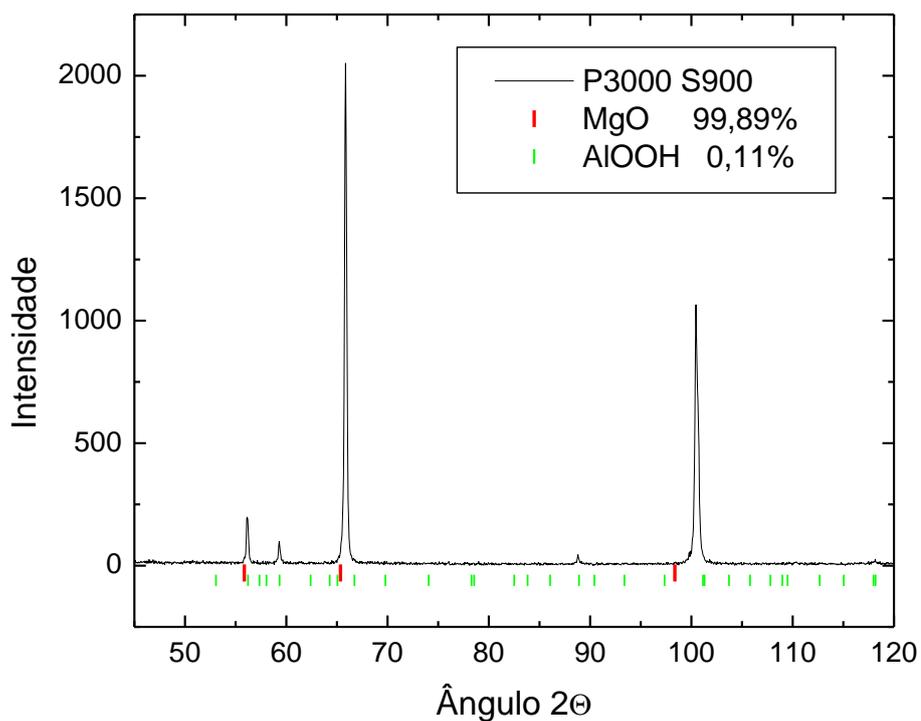


Figura 4.11 Difratoograma da amostra de MgO (P3000 S900). Radiação usada: $\text{CuK}\alpha$, faixa 40-120°2θ, tempo de aquisição de 3 segundos/passos.

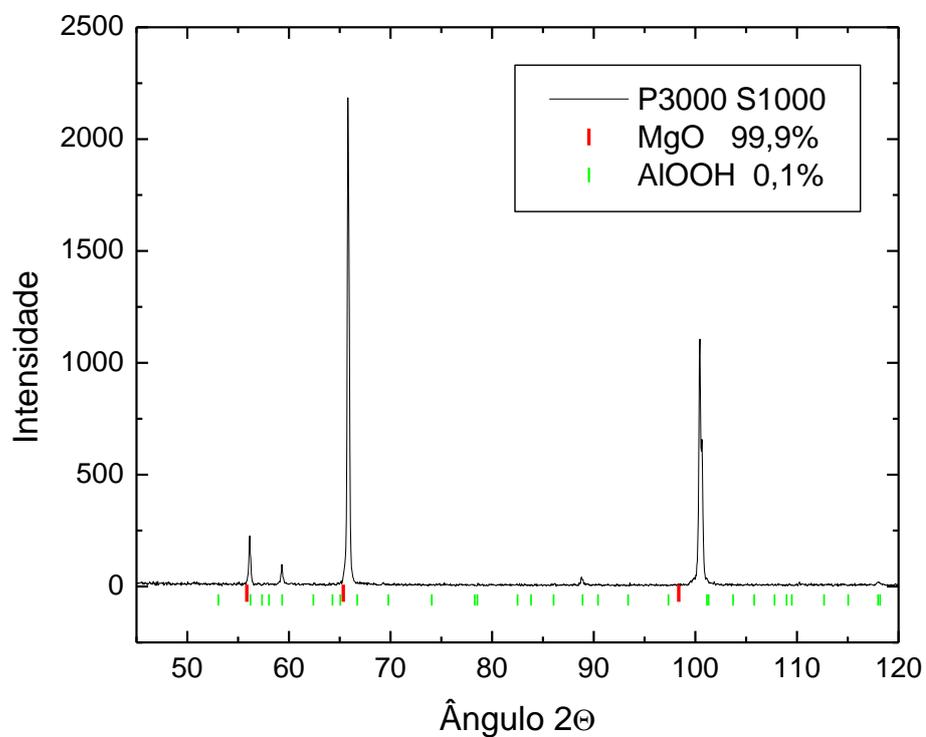


Figura 4.12 Difratoograma da amostra de MgO (P3000 S1000). Radiação usada: $\text{CuK}\alpha$, faixa 40-120°2θ, tempo de aquisição de 3 segundos/passos.

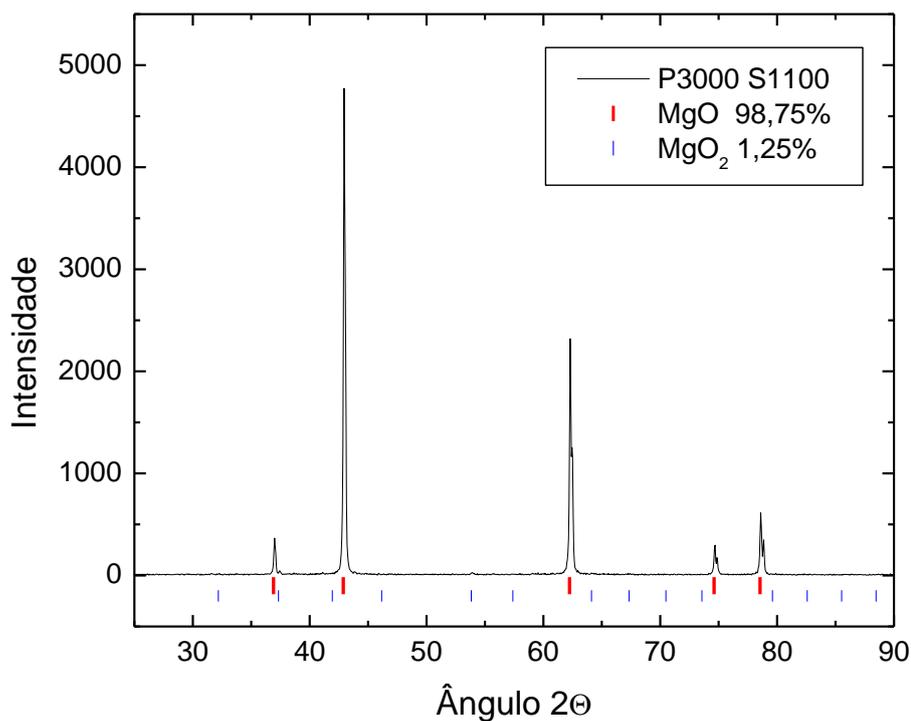


Figura 4.13 Difratograma da amostra de MgO (P3000 S1100). Radiação usada: $\text{CuK}\alpha$, faixa $20\text{-}90^\circ 2\theta$, tempo de aquisição de 3 segundos/passos.

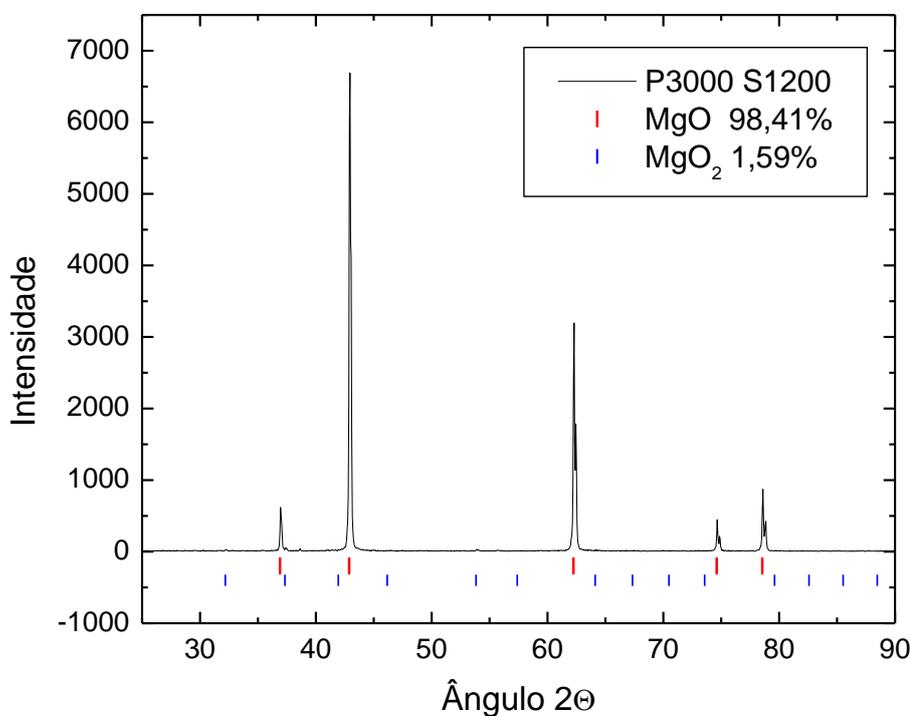


Figura 4.14 Difratograma da amostra de MgO (P3000 S1200). Radiação usada: $\text{CuK}\alpha$, faixa $20\text{-}90^\circ 2\theta$, tempo de aquisição de 3 segundos/passos.

4.2.1.

Fases presentes

A análise pelo método de Rietveld, indicam que, em geral, as amostras são compostas em alta porcentagem pela fase MgO de sistema cúbico de fase centrada, na qual os átomos de Mg^{+2} estão ocupando as posições (0,0,0) e o O^{-2} as posições ($1/2, 1/2, 1/2$).

Existe a presença de uma pequena quantidade de MgO_2 , cuja estrutura tem o Mg^{+2} ocupando as posições ($1/2, 1/2, 1/2$) e o O^{-1} nas posições (0,089, 0,089, 0,089,), com uma tendência aparente de incrementar sua presença na medida em que é incrementada a temperatura de sinterização e também na medida em que a pressão de compactação é menor. Parece que, a formação desta fase contendo oxigênio e magnésio precisa de uma temperatura elevada e um grau de pressão não muito alta. Wang, Z.L. et al. (WANG, 1992) relata, que o aquecimento de superfícies de MgO em temperaturas de 1227°C produz sobre elas filmes muito finos, cuja composição é principalmente MgO_2 . Uma vez formado, este composto é estável em altas temperaturas e se mantém na temperatura ambiente; geralmente é gerado nas irregularidades da superfície e fragmentação do MgO.

A presença de $AlOOH$ (óxido hidróxido de alumínio) em pequeníssimas porcentagens deve ter origem numa possível contaminação durante o processo, pois além de não ser uma quantidade muito expressiva, não haveria razão para o sistema conter uma fase com presença de alumínio.

4.2.2.

Grau de cristalinidade

A estreita largura a meia altura dos picos de difração bem estreita indica que a amostra é bem cristalina e que o tamanho dos cristalitos não está abaixo de 100nm, que causaria um alargamento da largura a meia altura, ou seja, revela que os cristais foram crescendo com os tratamentos térmicos. Este resultado é confirmado pelo aumento da intensidade (vide Tabela 4-2) que indica uma tendência ao incremento da cristalinidade na medida em que a temperatura de

sinterização aumenta, pelo fato das partículas irem se organizando melhor na rede de estrutura cúbica.

A pressão com que foram compactadas as amostras indica que a maior cristalinidade obtida geralmente com a menor das pressões trabalhadas.

Tabela 4-2 Intensidade do pico de difração maior para cada uma das amostras, tomados como indicativo do seu grau de cristalinidade atingido

AMOSTRA	Intensidade do pico de difração maior (contagens)
P2000 S900	900
P2000 S1000	4500
P2000 S1100	17000
P2000 S1200	13000
P3000 S900	2000
P3000 S1000	2250
P3000 S1100	4800
P3000 S1200	6500

4.2.3. Tamanho de cristalito

A análise Rietveld permitiu determinar o tamanho dos cristalitos (Tabela 4-3). Assim, encontrou-se que existe certa tendência ao crescimento dos cristalitos na medida em que a temperatura sobe, especialmente para os materiais compactados com pressão de $2000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$. Os materiais compactados com $3000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$ apresentaram cristais maiores, devido talvez ao melhor contato entre partículas favorecer mais a difusão atômica, essencial para o crescimento dos cristalitos.

Tabela 4-3 Tamanho dos cristalitos (nm) que formam o material, segundo o grau de compactação e a temperatura de sinterização das amostras.

	S900	S1000	S1100	S1200
P2000	126,00	154,48	168,70	153,90
P3000	151,36	247,00	158,06	245,44

O fato do tamanho dos cristalitos medidos por DRX ser muito menor do que o tamanho das partículas medido por MEV, permite deduzir que cada partícula é formada por um conjunto de cristalitos, aproximadamente três cristalitos, ou seja, uma mesma fase, mas com orientação cristalina ligeiramente diferente.

4.2.4. Parâmetros de rede

O parâmetro de rede cristalina do MgO apresenta um ligeiro incremento com o aumento da temperatura de sinterização, na direção de se tornar mais próximo do valor típico do MgO mássico (“*bulk*”).

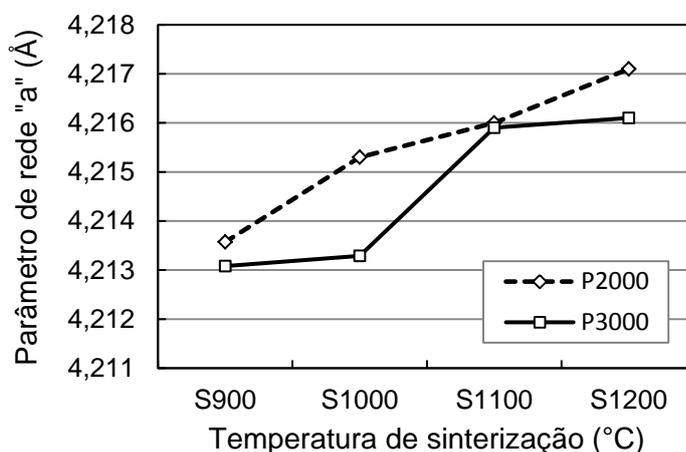


Figura 4.15 Parâmetro de rede “a” para cada sistema, como função da sua pressão de compressão e temperatura de sinterização.

Tal incremento está de acordo com a observação do sistema melhorar sua cristalinidade com o aumento da temperatura.

4.3. Determinação da área superficial pela técnica BET

A observação das isotermas obtidas pelo método de análise superficial BET de todas as amostras analisadas, indica que pela forma que elas apresentam, e em

comparação com a forma teórica (Figura 2.5) todas elas correspondem a uma junção das isothermas de tipo II e IV.

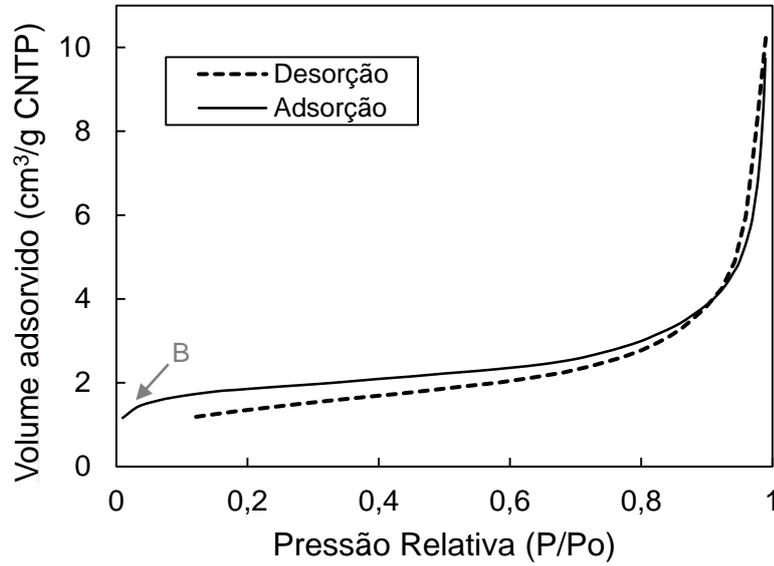


Figura 4.16 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P2000 S900).

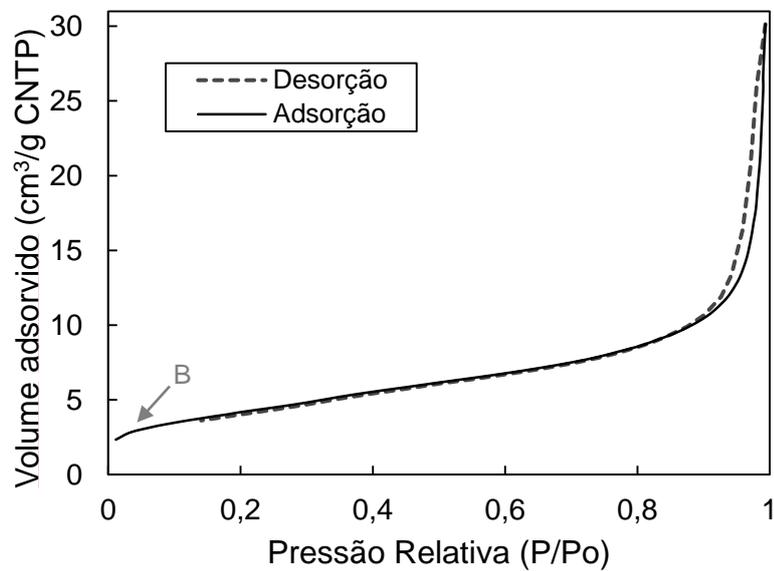


Figura 4.17 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P2000 S1000).

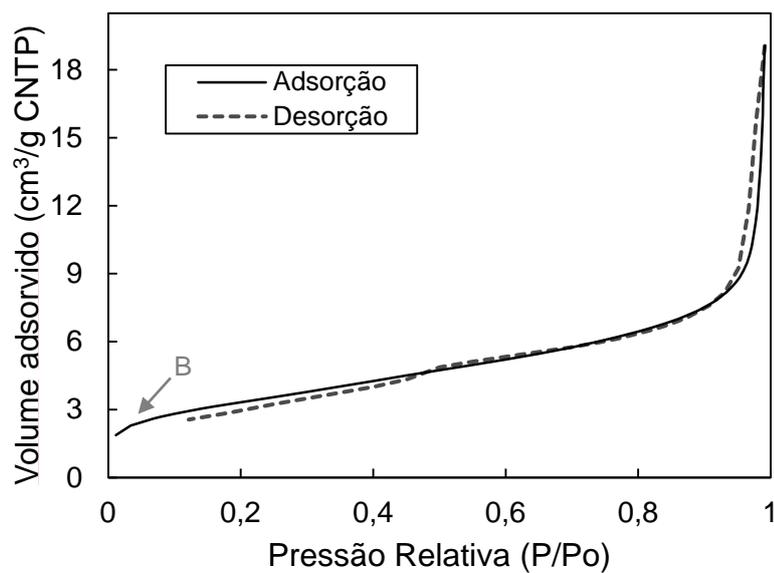


Figura 4.18 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P2000 S1100).

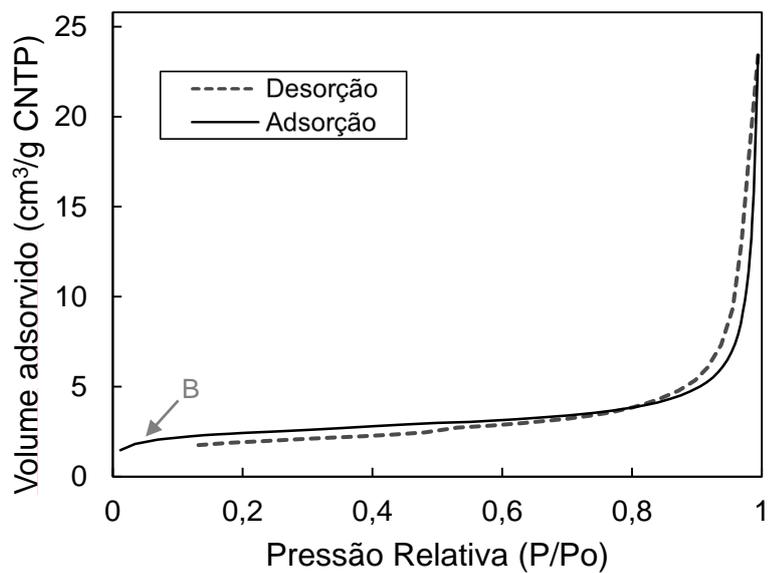


Figura 4.19 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P2000 S1200).

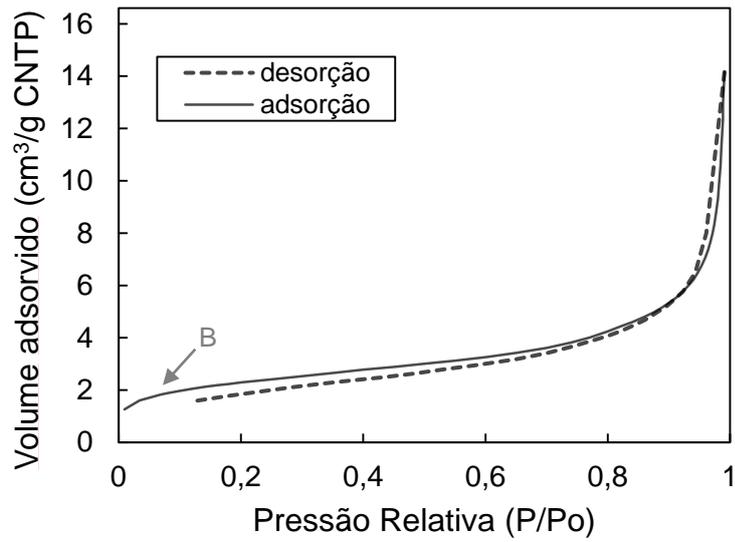


Figura 4.20 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P3000 S900).

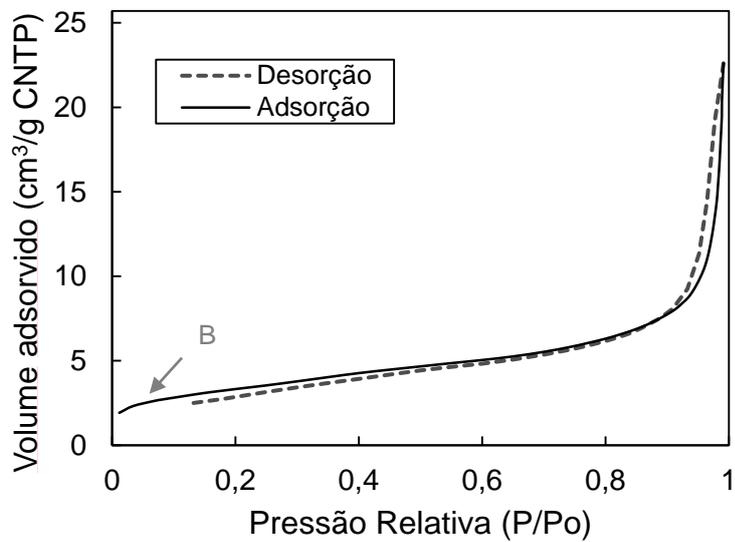


Figura 4.21 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P3000 S1000).

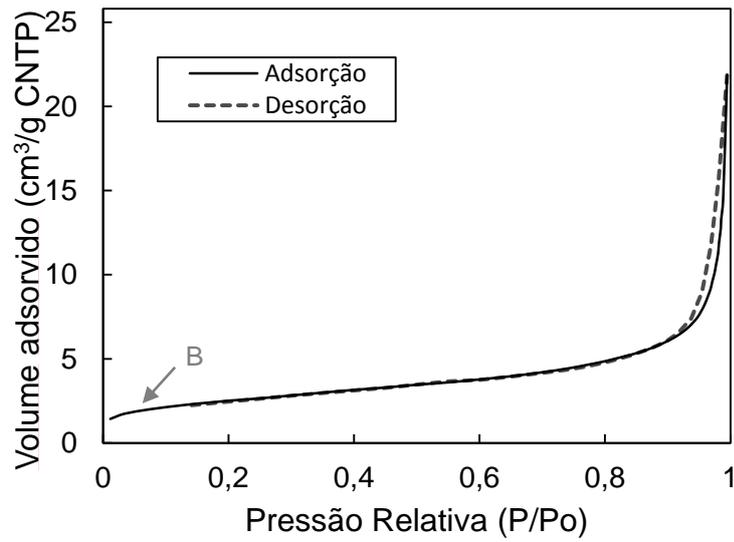


Figura 4.22 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P3000 S1100).

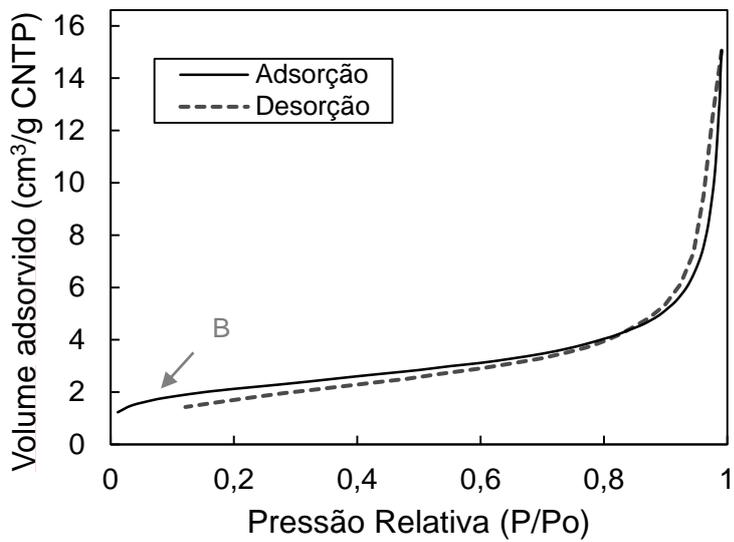


Figura 4.23 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a amostra de MgO (P3000 S1200).

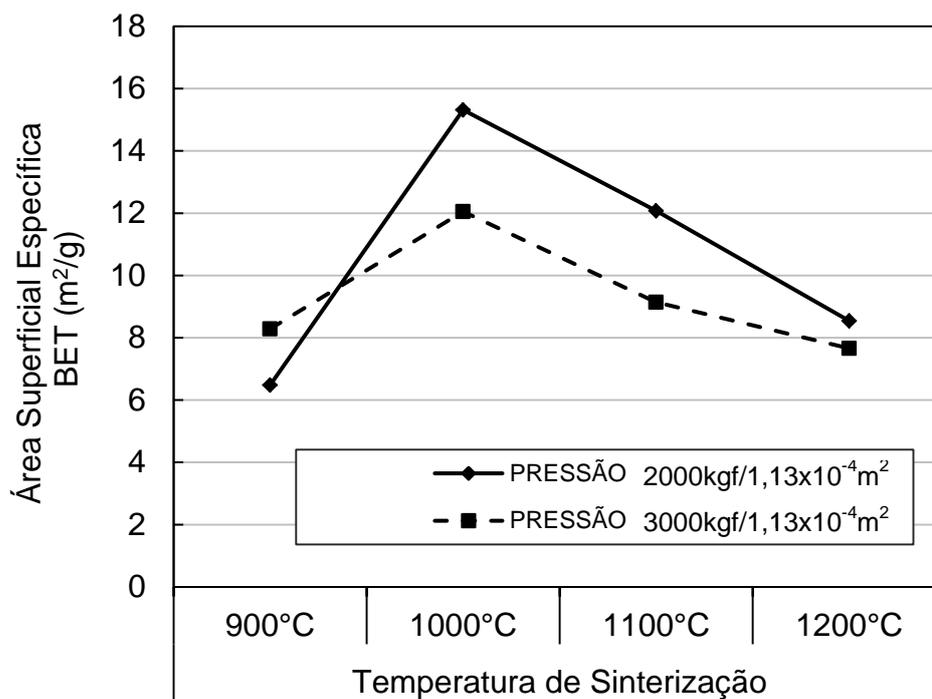


Figura 4.24 Área Superficial Específica BET das amostras estudadas, em função da pressão de compressão e da temperatura de sinterização.

Como as isotermas tipo IV são próprias de materiais mesoporosos, em que a histerese corresponde à condensação capilar, pode-se deduzir que nos sistemas estudados há presença de mesoporos (poros de 2-50nm).

Atendendo à classificação do tipo de histerese apresentado na isoterma (vide Figura 2.6), observa-se que neste caso o loop de histerese se classifica como sendo do tipo H1. Esta classificação sugere que os sistemas estudados são materiais porosos que consistem de esferas uniformes compactadas em arranjo bastante regular, com uma estreita distribuição de tamanhos de poros.

Já o caráter de isotermas tipo II sugere a presença de macroporos nos materiais. O ponto de inflexão B presente (marcados nas isotermas Figura 4.16 e Figura 4.23), que define o preenchimento da monocamada de nitrogênio, reforça a ideia de presença de macroporos nos sistemas.

Observa-se na região de baixa pressão relativa das isotermas ($< 0,8 p/p^0$), que a posição da curva correspondente à desorção se encontra embaixo daquela

correspondente á adsorção; isso indica que, nesta região, a desorção ocorreu a maior velocidade que a adsorção. Já acima de $0,8 p/p^0$ a velocidade é menor. No ponto $0,8 p/p^0$ as curvas se entrecruzam.

No que se refere à área superficial BET, esperava-se que os materiais tivessem a tendência a diminuir sua área superficial específica conforme a temperatura de sinterização fosse aumentando. Isso porque em maior temperatura a difusão se veria favorecida, levando mais material para dentro das partículas. Além disso, esperava-se que o valor da área superficial específica diminuísse na medida em que a pressão de compactação fosse aumentando, fato que favorece a aproximação das partículas, incrementando a possibilidade de difusão de material com o conseqüente crescimento das partículas. Partículas maiores possuem menor área de poros por volume que as partículas menores.

Analisando a Figura 4.24 pode-se perceber que o comportamento esperado foi atingido pelas amostras sinterizadas a 1000, 1100 e 1200°C, enquanto que as amostras sinterizadas a 900°C mostraram um comportamento totalmente contrário, exibindo áreas superficiais específicas menores do que todas as outras amostras. Em geral, os valores obtidos de área superficial por unidade de volume costumam-se apresentar em materiais com macroporosos, pois a mesoporosos e ainda mais os microporosos costumam exibir áreas muito maiores.

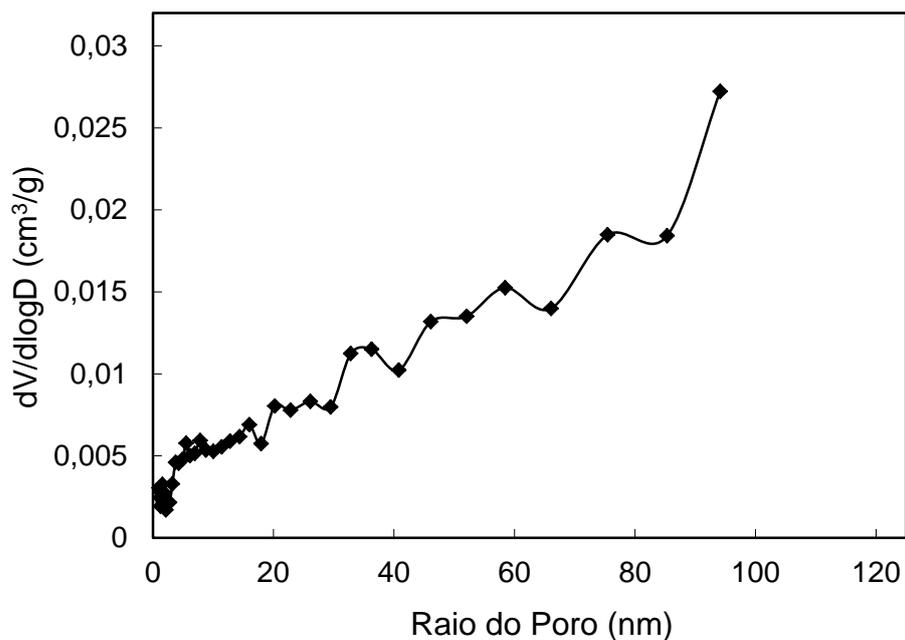


Figura 4.25 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S900) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH.

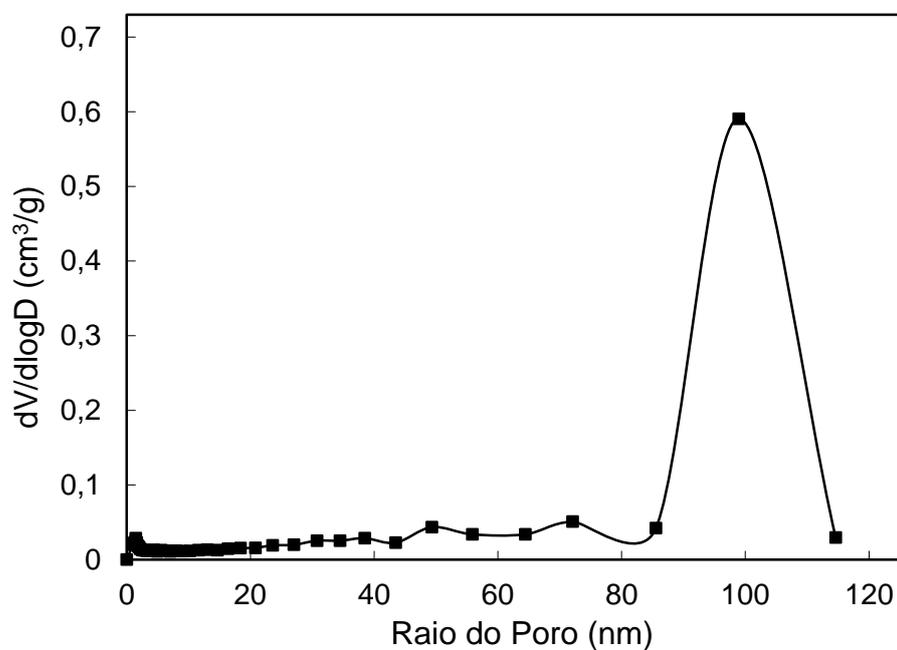


Figura 4.26 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S1000) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

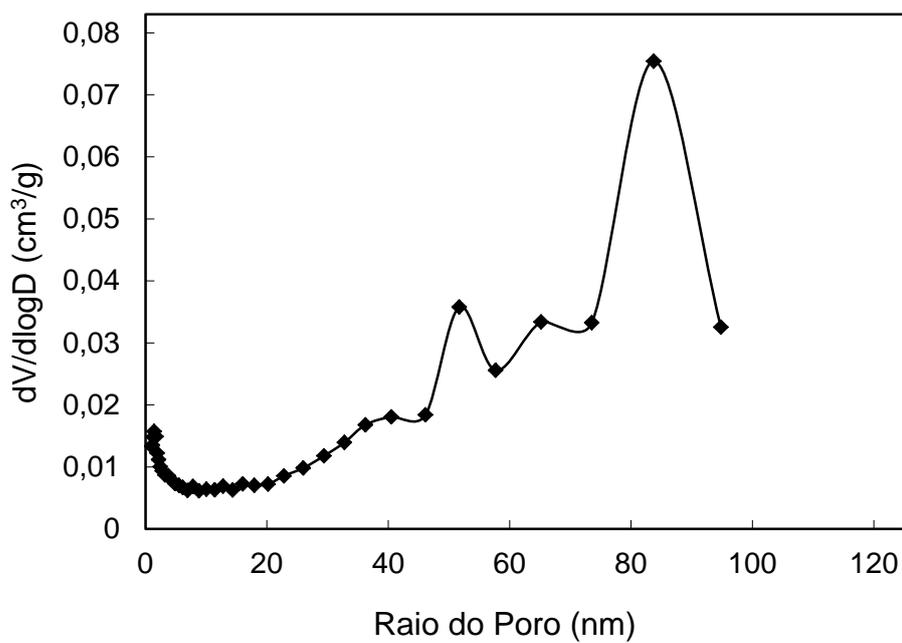


Figura 4.27 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S1100) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

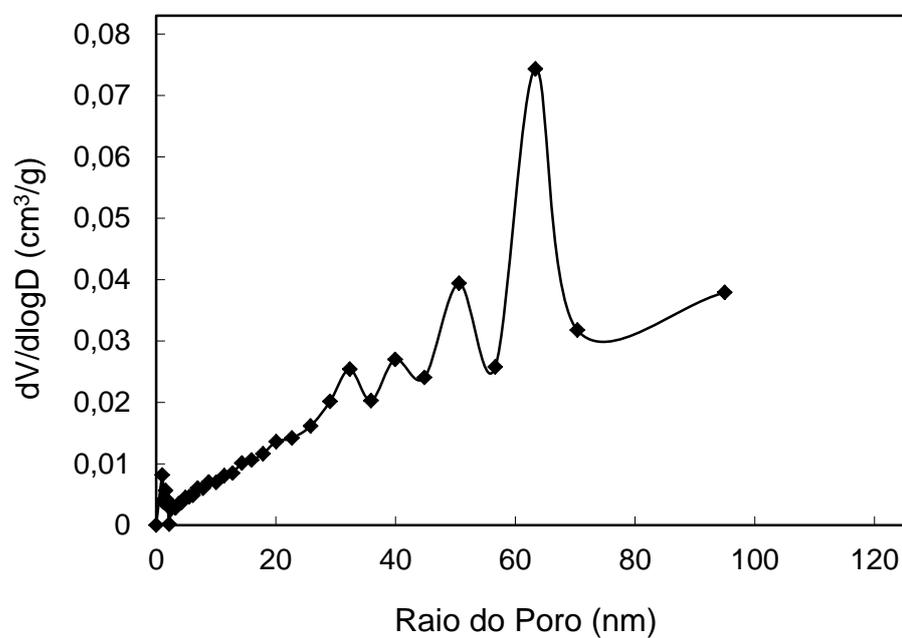


Figura 4.28 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S1200) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

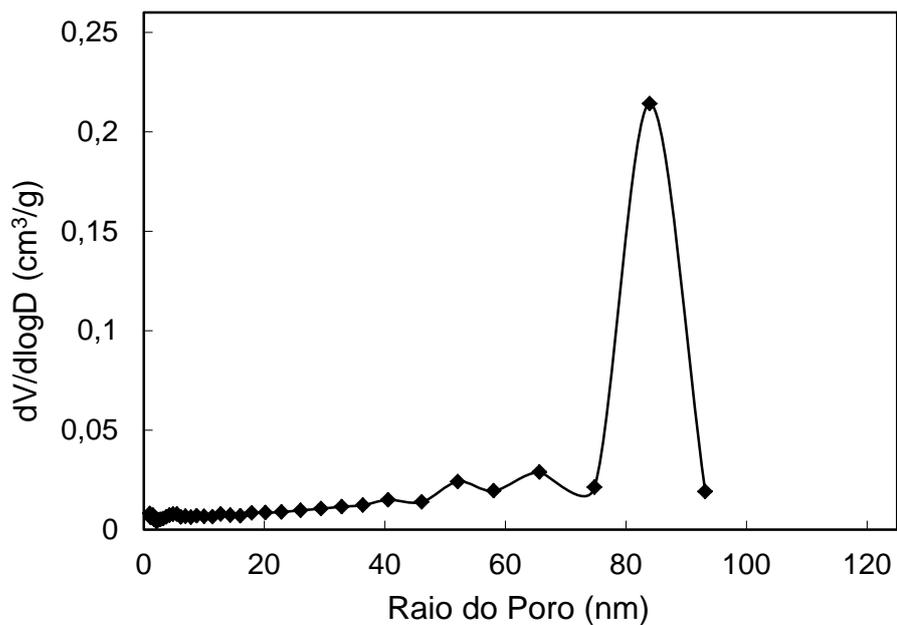


Figura 4.29 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000 S900) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

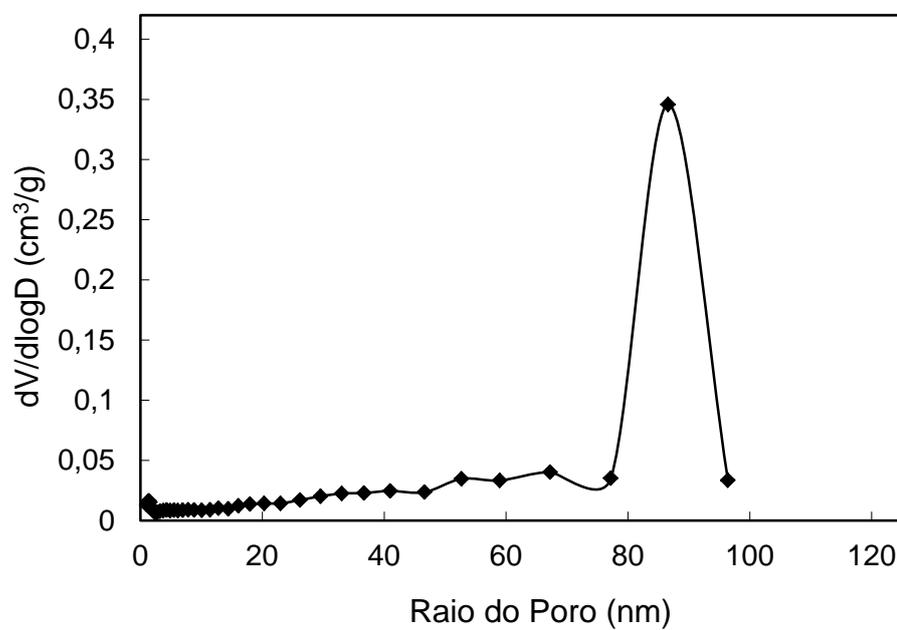


Figura 4.30 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000 S1000) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

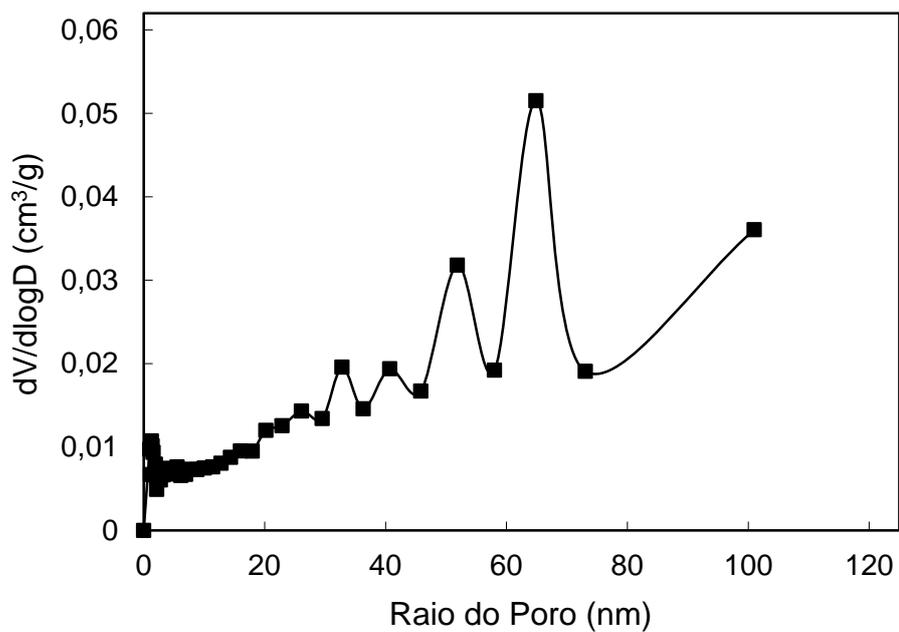


Figura 4.31 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000 S1100) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

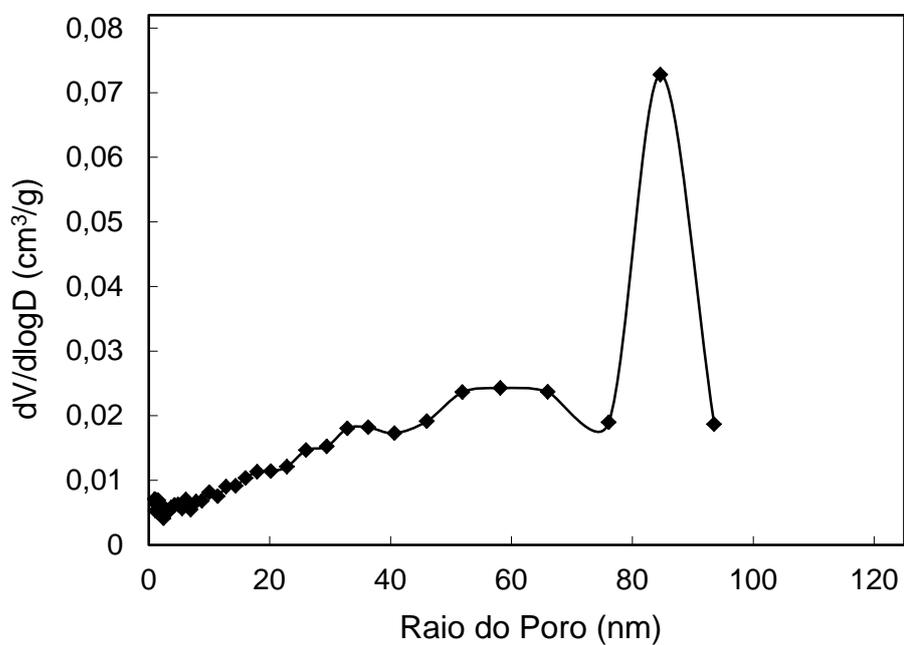


Figura 4.32 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000 S1200) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, pela técnica BJH

O comportamento não esperado da área superficial pode ter origem na porosidade fechada, cujas superfícies nunca serão atingidas pelo adsorvato.

Valores baixos de área superficial específica podem denotar a presença de partículas grandes demais e, portanto, poros de tamanho muito grande, ou também poderiam evidenciar escassez de porosidade, razões pelas quais valores baixos de área superficial específica devem ser evitados.

Uma comparação de todas as distribuições de tamanho de poros é apresentada na seguinte figura.

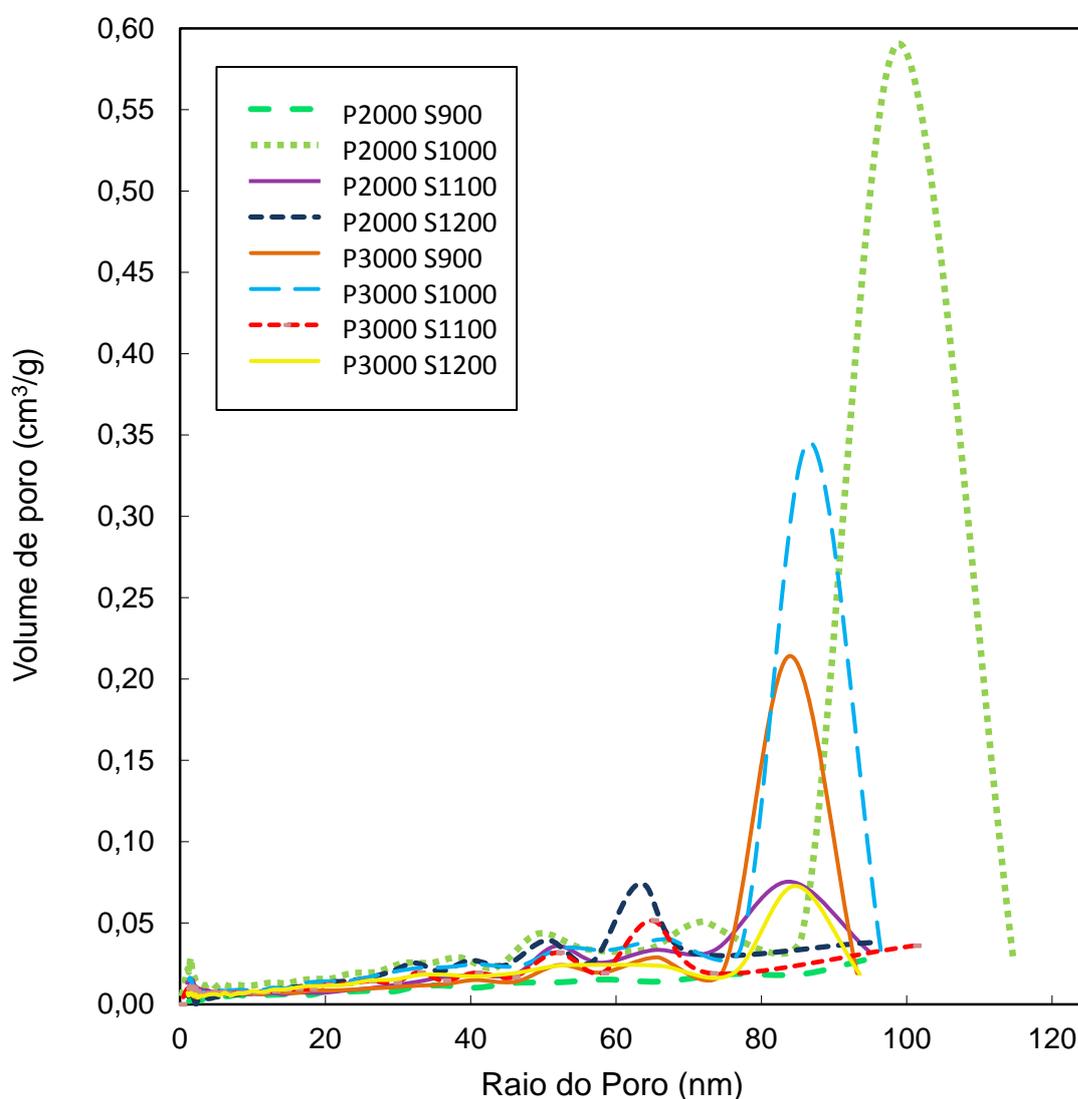


Figura 4.33 Comparação das distribuições de tamanho de poros nos sistemas trabalhados, determinadas por análise BJH na técnica de adsorção de N_2

Os sistemas P2000S1000, P3000S900, P3000S1000, e P3000S1200 seguem uma distribuição de poros mais estreita, com picos bem pronunciados na distribuição conforme observado na Figura 4.33), embora o volume máximo de poro atingido em cada sistema seja bem diferente dos demais.

Os sistemas P2000S1200, P3000S1100 e P2000S1100 apresentam mais de um pico em valores abaixo de $0,08\text{cm}^3/\text{g}$, ou seja, o tamanho dos seus poros presentes é expressivo em diferentes faixas, mais com um volume relativamente baixo.

O sistema P2000S1200 apresenta uma distribuição bastante ampla com volumes baixíssimos, abaixo de $0,025\text{cm}^3/\text{g}$.

Os sistemas sinterizados com temperatura de 1000°C apresentam uma faixa mais estreita de raio de poro, representada por um pico deslocado para raios maiores em comparação com os outros sistemas e atingindo maiores valores de volume de poro por grama (vide Figura 4.33).

A técnica empregada permite uma análise da distribuição de porosidade, somente numa faixa menor que cerca de 100nm de raio, portanto, raios maiores não foram avaliados. Assim, a comparação desta distribuição com aquela determinada pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio poderá dar informação adicional.

4.4. Porosimetria por Injeção de Mercúrio

Análises de porosimetria por injeção de mercúrio foram realizadas para cinco amostras: todas aquelas comprimidas com $2000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$ e uma comprimida com $3000\text{kgf}/1.13 \times 10^{-4}\text{m}^2$. Os dados obtidos permitiram determinar a distribuição de tamanhos de poros conforme apresentado da Figura 4.34 até a Figura 4.38.

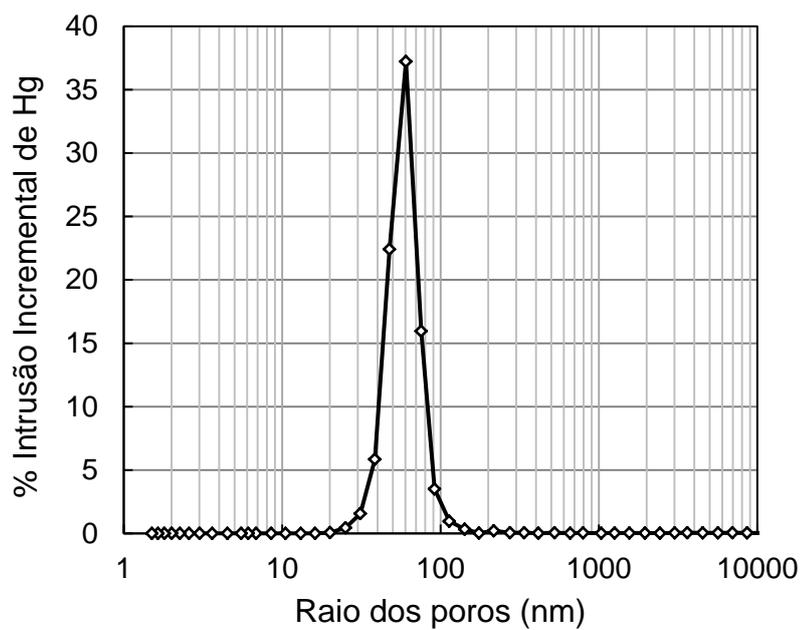


Figura 4.34 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S900) determinada a partir da técnica PIM.

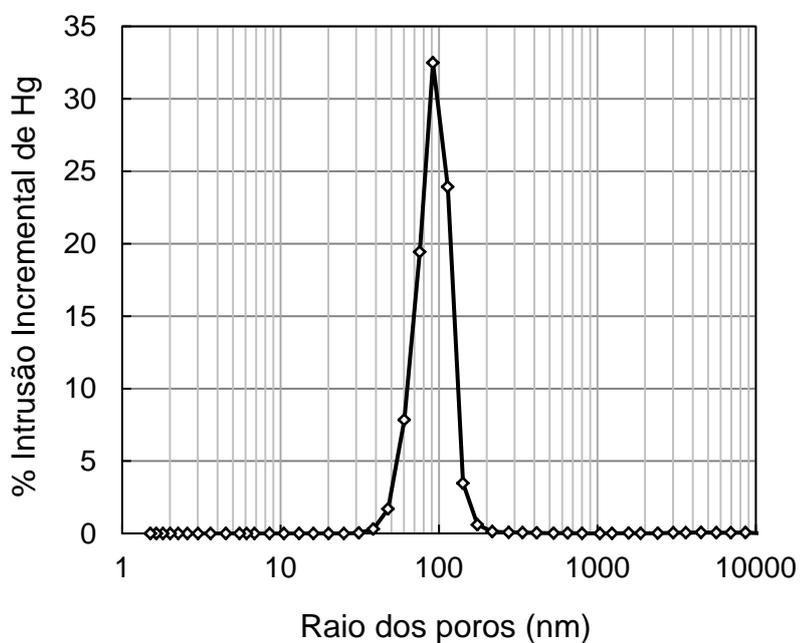


Figura 4.35 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S1000) determinada a partir da técnica PIM.

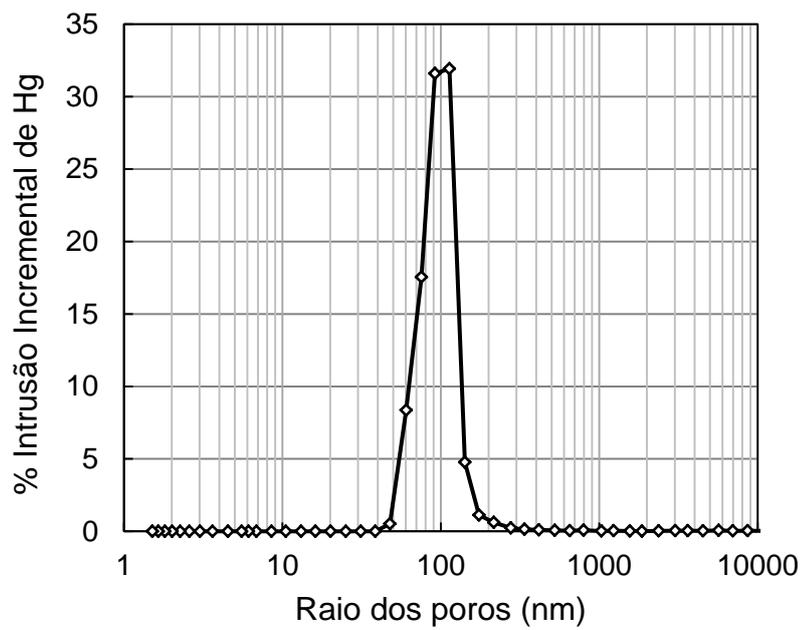


Figura 4.36 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S1100) determinada a partir da técnica PIM.

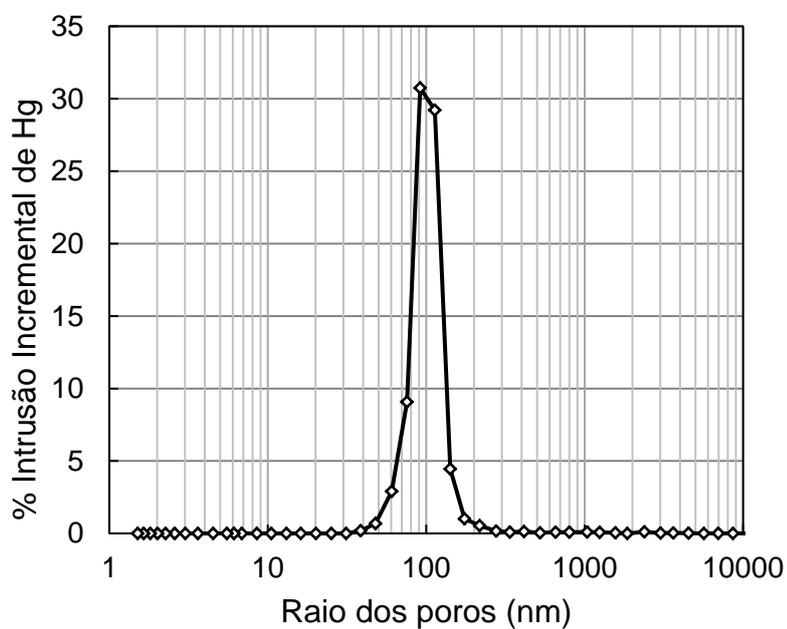


Figura 4.37 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000 S1200) determinada a partir da técnica PIM.

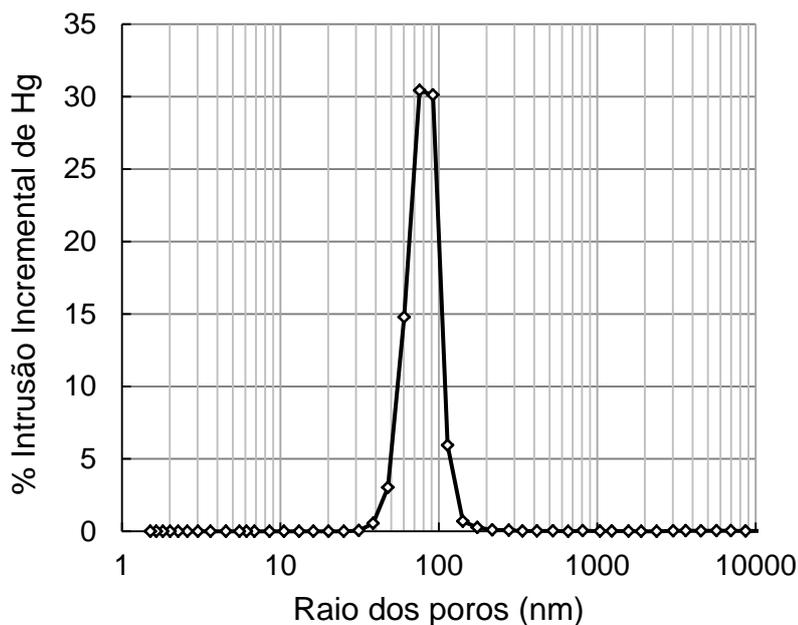


Figura 4.38 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000 S1000) determinada a partir da técnica PIM.

Observa-se que as distribuições apresentam picos bem definidos que possuem a tendência de se deslocarem para raios maiores quando a temperatura aumenta, apesar de permanecerem perto dos 100nm. A escala logarítmica dos gráficos mostra claramente que a distribuição de poros não segue uma distribuição gaussiana. Uma análise mais detalhada das porcentagens de porosidade pode ser observada nos histogramas da Figura 4.39 até Figura 4.43.

Em todos os sistemas estudados a distribuição de poros ocorreu numa faixa estreita, sendo que para a amostra P2000S900 a faixa se encontra entre 25 e 100nm aproximadamente, enquanto que para os outros sistemas analisados a faixa está entre 50 e 150nm.

Os histogramas indicam diretamente a porcentagem dos diferentes intervalos de tamanhos de poros determinados. Assim, encontrou-se que para o sistema P2000S900 quase 98% dos poros possuem um raio entre 25 e 100nm, lembrando que 25nm de raio (50nm de diâmetro) é o limite inferior de classificação da faixa de macroporos. Na faixa de 50 e 150nm de raio temos que os sistemas P2000S1000 e P2000S1100 apresentam 97% da sua porosidade,

P2000S1200 96% e P3000S1000 95%. Todos estes sistemas revelam a presença de macroporosidade com valores próximos da mesoporosidade.

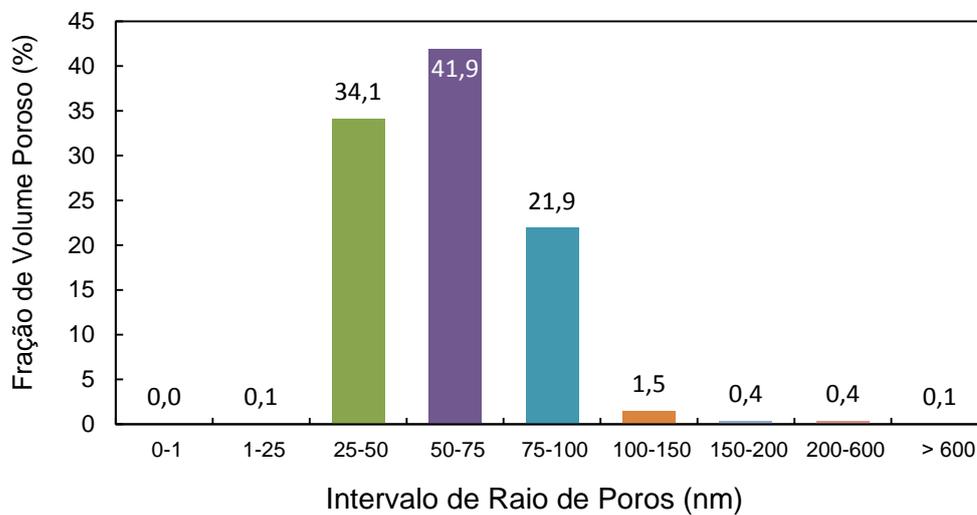


Figura 4.39 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra P2000 S900.

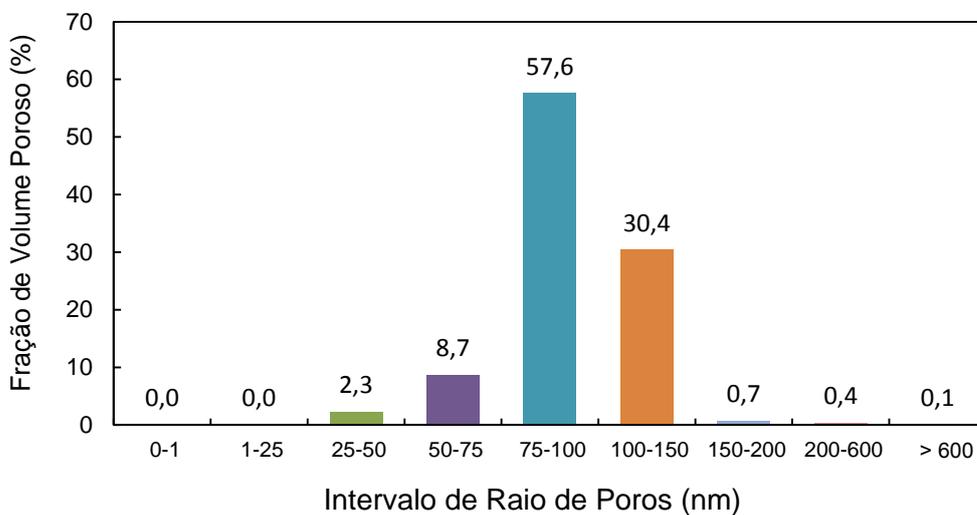


Figura 4.40 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra P2000 S1000.

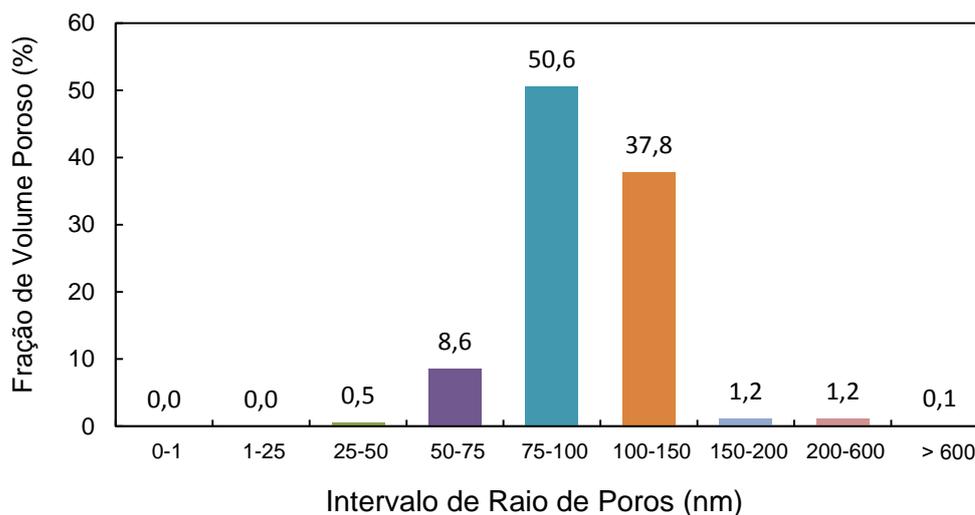


Figura 4.41 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra P2000 S1100.

A influência da temperatura só é expressiva no sistema trabalhado a 900°C, cujas dimensões da porosidade ficaram bem mais perto do limite dos mesoporos. Nos outros sistemas as variações são menores, a tendência para incrementar o tamanho do poro ocorre no intervalo 100-150nm na medida em que se incrementa a temperatura, e no intervalo 75-100nm com o aumento da pressão. Só o sistema P2000S900 revelou presença de mesoporos numa pequena quantidade.

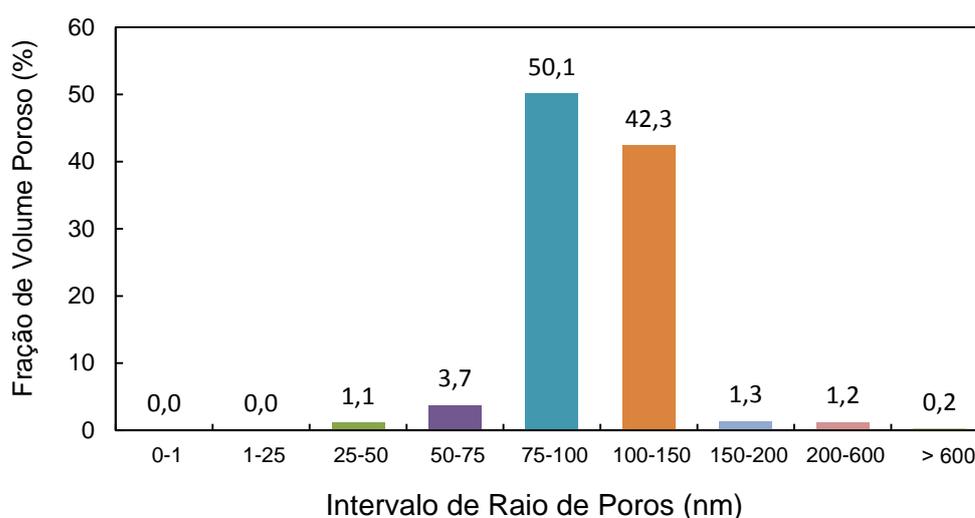


Figura 4.42 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra P2000 S1200.

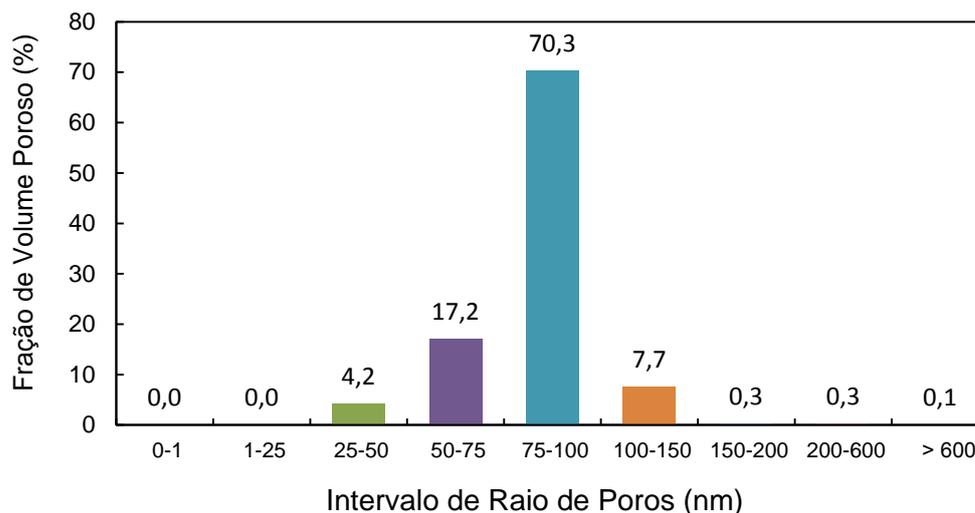


Figura 4.43 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra P3000 S1000.

Segundo as análises das isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio, os sistemas deveriam conter mesoporos, no entanto, de acordo com os resultados de PIM, parece ser que aquilo não era realmente mesoporosidade, senão uma macroporosidade com tamanhos muito próximos da faixa meso, apresentando, portanto, um comportamento no BET com algumas características de mesoporos.

4.5. Resumo dos resultados

Pelas análises anteriores, pode-se resumir para cada sistema testado o seguinte:

P2000 S900: este sistema apresentou uma alta porcentagem de MgO (98,9%), com tamanho de cristalito de 126nm e uma intensidade de pico de difração relativamente baixo devido a sua pouca cristalinidade ocasionada pela relativamente baixa temperatura de trabalho. Apresentou a área superficial mais baixa de todos os sistemas ($6,48\text{m}^2/\text{g}$) com uma distribuição de poros bastante ampla e com a maior porcentagem de poros no intervalo 25-50nm de raio. Este sistema apresenta 97,9% da porosidade no intervalo de 25-100nm, e é o único sistema que apresentou mesoporosidade (0,1%).

P2000 S1000: este sistema com 98,8% de MgO, tamanho de cristalito de 154,5nm, apresentou uma cristalinidade maior do que o sistema anterior devido ao aumento da temperatura de trabalho. Este é o sistema com a maior área superficial (15,3 m²/g) e com o pico de distribuição de poros mais pronunciado de todos os sistemas. Cerca de 96.7% da sua porosidade se distribui no intervalo de 50-150nm de raio, sendo que mais de 57% estão na faixa de 75-100nm. Este sistema apresenta uma das faixas mais estreitas de porosidade dentre os sistemas avaliados e em geral as melhores características, conforme o esperado.

P2000 S1100: estas amostras apresentaram uma porcentagem de MgO de 97%, tamanho de cristalito de 169nm e a maior intensidade de difração de todas as amostras, sendo que ele é o mais cristalino dos sistemas. Sua área superficial foi a segunda maior (12,1m²/g) e sua distribuição de poros apresentou 97% na faixa 50-150nm de raio, sendo que 51% da mesma caíram no intervalo 75-100nm. Este foi um dos melhores sistemas com respeito às características estruturais esperadas.

P2000 S1200: este sistema apresentou 98,15% de MgO, tamanho de cristalito de 154nm, e a segunda maior intensidade de difração, sendo que também se classifica como um dos sistemas mais cristalinos. Apresentou área superficial média (8,5 m²/g) e sua distribuição de porosidade pela técnica de adsorção parece indicar quatro tamanhos de poros distintos. A PIM mostrou que 96% da sua porosidade se mantém na faixa de 50-150nm de raio, sendo que foi o sistema que mais se afastou do limite com a mesoporosidade, com 92,4% dos poros no intervalo de 75-100nm.

P3000 S1000: o sistema com maior quantidade de fase MgO (99,9%), com um dos maiores tamanhos de cristalito e com baixa cristalinidade. Sua área superficial foi alta (12,05 m²/g) e segundo a técnica de adsorção de nitrogênio, apresentou uma distribuição de poros bem definida com aproximadamente 90nm de raio. Segundo PIM, grande parte da sua porosidade está numa faixa bastante estreita (70,3% no intervalo 75-100nm). 99,4% dos poros se manteve no intervalo de 25-150nm. A amostra possui características muito próximas ao esperado.

P3000 S900: foi um dos sistemas com maior quantidade de fase de MgO, apresentou tamanho de cristalito de 151,4nm e intensidade de difração baixa, que corrobora a observação que a cristalinidade tende a diminuir para temperaturas

mais baixas de sinterização. Apresentou área superficial baixa (8,28 m²/g). Infelizmente para esta amostra e as seguintes não se tem dados experimentais de análise PIM. Pelas anteriores características, sobretudo pela área superficial, esta amostra não apresenta os resultados esperados.

P3000 S1100: sistema de cristalinidade média, 98,75% de fase MgO e tamanho de cristalito de 158nm. Sua área superficial média (9,14 m²/g) e uma distribuição de porosidade ampla, fazem com que este sistema não se classifique como uma das melhores opções.

P3000 S1200: foi o sistema mais cristalino dos sistemas P3000, no entanto sua cristalinidade foi muito inferior aos sistemas P2000. Seu tamanho de cristalito foi dos maiores (245nm) e sua porcentagem da fase MgO foi 98,4%. A área superficial que apresentou foi a segunda menor, o que o desclassifica com um dos melhores sistemas segundo o esperado.

Em trabalhos futuros seria interessante realizar um análise PIM de todas as amostras para poder confrontar os resultados da totalidade das mesmas, o qual não se fez no presente estudo devido à acessibilidade limitada ao equipamento.

Seria interessante também tentar fazer a análise tridimensional de porosidade, de onde seria possível uma confrontação das técnicas que demostre desde outra perspectiva a caracterização da porosidade.