



**Maria Isabel Ramos Navarro**

**Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo  
nanopartículas de Alumina**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Co-Orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro  
Setembro de 2013



**Maria Isabel Ramos Navarro**

## **Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi**

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

**Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira**

Co-Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

**Prof. Eduardo de Sousa Lima**

Instituto Militar de Engenharia - IME

**Prof. Francisco José Moura**

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da  
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 17 de setembro de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

**Maria Isabel Ramos Navarro**

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Nacional de Colômbia em 2010.

Ficha Catalográfica

Navarro, Maria Isabel Ramos

Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina / Maria Isabel Ramos Navarro; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi; co-orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira. – 2013.

122 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Compósitos CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3. Decomposição térmica de nitratos. 4. Redução seletiva com H<sub>2</sub>. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

*A las esperanzas del pasado que permitieron este futuro mientras muchas cosas  
se desvanecían.*

*A Teresita y Héctor*

## Agradecimentos

A conclusão do mestrado reflete uma importante etapa de construção pessoal e profissional. Tornando-se impossível descrever neste curto espaço toda a gratidão que sinto pelas múltiplas pessoas e entidades que contribuíram no decorrer da pesquisa, por isto, para cada um de vocês, meu mais sincero, carinhoso e breve agradecimento:

Ao meu caríssimo orientador Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi (*Dudu*), pela confiança depositada, pelo trato paciente e carinhoso, por permitir-me trabalhar em seu grupo de pesquisa, e principalmente por me mostrar tantos novos caminhos.

Ao co-orientador e grande pesquisador Dr. Rogério Navarro. Poucos têm a sorte de trabalhar com profissionais tão competentes quanto você. Rogério com brilhantismo, paciência e empenho me ajudou e incentivou em todas as etapas do trabalho. Sem seu empenho não teria sido possível! “Muito obrigada, Rogério”.

À pupila e nova grande amiga Dra. Natasha Midori Suguihiro, por sua parceria incansável e constante, assim como também por ter compartilhado com grande entusiasmo e paciência seus conhecimentos de microscopia. *Nata*, obrigada por doar-me seu valioso tempo, dedicado a revisões e discussões para que eu conseguisse sempre ter claro o caminho escolhido.

Agradeço ao companheiro e grande amigo Rodrigo F. M. de Souza, pelos ensinamentos, pelo carinho e principalmente pela paciência, dedicação e bom humor nos momentos difíceis.

Ao Dr. Guillermo Solórzano por amavelmente convidar-me a conhecer o mundo da microscopia e por sua ajuda na compreensão das imagens, assim como também a seu grupo de pesquisadores que calorosamente me acolheu e me ajudou, principalmente a Liying Liu Xing, Cilene Labre, Julio Spadotto e

Natasha Midori.

Aos funcionários do laboratório de Raios X do CBPF, Valeria e Vitor, pela ajuda nas análises de Raios X. Ao Rodrigo Gonçalves, pela caracterização química dos óxidos. Ao Adrian Giassone do ITUC, pelas medidas de microdureza. Ao Rogério Navarro, pela caracterização no MEV de inúmeras amostras. Ao Victor Hugo e ao Carlos Augusto pelo suporte técnico.

Ao Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia (LabNano) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (CBPF/MCTI) pelo acesso ao Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Aos funcionários e professores do DEMA, especialmente ao Professor Francisco Moura e a Carmem Façanha, por toda atenção dada.

À minhas boas amigas e companheiras, especialmente a Ingrid Milena Reyes, Leslie Lopez e Mariella Cortez, agradeço por um dia terem cruzado e compartilhado meu caminho.

À Sra. Gloria e Sr. Alfred, por abrir tão carinhosamente as portas de sua casa e me fazer sentir parte da sua família.

Aos meus anjos, Teresita e Héctor, e aos meus irmãos, Gabrielita, Andrés e Migdalia, vocês são um presente para minha alma, e a força para continuar lutando todos os dias.

À minha amiga Eliana Paola Marin Castaño, por voltar na hora certa!

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro, que tornou viável a execução desta pesquisa.

E meu mais sincero agradecimento a todos os brasileiros honestos que pagam seus impostos. Concluo mais esta etapa graças a vocês!

## Resumo

Ramos, Maria Isabel Navarro; Brocchi, Eduardo de Albuquerque; Correia, Rogério Navarro. **Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina**. Rio de Janeiro, 2013. 122p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os materiais nanoestruturados têm sido estudados ao longo das últimas décadas, por apresentarem propriedades particulares, promissoras propriedades térmicas, mecânicas e catalíticas, que muitas vezes não estão presentes no material não manométrico. Alguns avanços recentes têm mostrado que estas propriedades podem ser reforçadas pela inclusão de materiais com propriedades diferentes na sua estrutura, formando assim nanocompósitos. Por exemplo, as ligas de CuNi são muito dúcteis, mas a presença de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas na matriz pode melhorar consideravelmente a dureza do material. Tal nanocompósito pode ser obtido, por exemplo, através de decomposição térmica de nitratos, seguido por redução seletiva com hidrogênio. Nesse contexto, o presente trabalho tem como foco a síntese de ligas de CuNi e CuNi com adição de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , baseados na redução seletiva de CuO e de NiO com  $\text{H}_2$ , e óxidos coformados com o óxido de alumínio por meio da decomposição térmica de seus nitratos metálicos. Cálculos termodinâmicos mostraram que a redução de Cu e Ni pode ser realizada a temperaturas relativamente baixas ( $400 \pm 5^\circ\text{C}$ ), e também que o processo se desenvolve seletivamente (apenas os óxidos de Ni e de Cu reagem nas condições impostas), resultando em compósitos de CuNi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que consiste na formação de uma liga CuNi contendo 1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como finas nanopartículas distribuídas homogeneamente. Precursores e amostras reduzidas foram caracterizados por difração de raios x (DRX) para determinar a natureza das fases individuais presentes (óxidos e ligas), microscopia eletrônica de varredura (MEV) como uma primeira aproximação da morfologia das partículas e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos indicam que a via química proposta resultou satisfatória para a elaboração das ligas CuNi contendo nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  homogeneamente distribuídas. Os resultados obtidos também indicam que, para as condições experimentais impostas tanto a decomposição dos nitratos como as reações de redução alcançaram conversões de 100%.

## Palavras-chave

CuNi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  compósitos; decomposição térmica de nitratos; redução seletiva com  $\text{H}_2$ .

## Abstrac

Ramos, Maria Isabel Navarro; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor); Navarro, Rogério Correia (Co-advidor). **Synthesis and Characterization of Copper-Niquel alloys containing Alumina nanoparticles.** Rio de Janeiro, 2013. 122p. MSc. Dissertation- Departamento de Engenharia de Materiais, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Materials containing nanostructured particles have been studied over the last decades in order to take advantage of their promising thermal, mechanical and catalytic properties. Some recent progress has shown that these properties can be further enhanced by the inclusion of materials with different properties in their structure, thereby forming nanocomposites. For instance, Ni-Cu alloys are highly ductile, but the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles deposited inside the alloy matrix can considerably improve the material's hardness. Such a nanocomposite can be obtained, for example, through nitrate solutions thermal decomposition followed by selective reduction with hydrogen. In this context, the present work focuses on the synthesis of CuNi alloys and CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites based on the selective reduction of copper and nickel oxides with pure H<sub>2</sub>, co-formed with aluminum oxide through thermal decomposition of aqueous solutions of their metal nitrates. Thermodynamic computations showed that the Cu and Ni reduction can be accomplished at relatively low temperatures (400 ± 5°C), and also that the process develops selectively (only the oxides of Ni and Cu react at the imposed conditions), resulting in Cu-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, consisting in a Cu-Ni alloy crystals containing 1% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as fine homogeneously distributed nanoparticles. Both the original (co-formed) and reduced oxide samples were characterized using x ray diffraction (XRD) for determining the nature of the individual phases present (oxides and alloys) and scanning electron microscopy (SEM) as a first approach to the investigation of the morphology of the particles. The results indicate that the proposed chemical route resulted in composite materials containing CuNi alloy and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles of controllable composition and homogeneously distributed among the samples. The achieved results also suggest that for the imposed experimental conditions both the nitrate decomposition as well as the reduction reactions could be conducted to 100% conversion.

## Keywords

CuNi alloys; CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites; nitrate thermal decomposition; H<sub>2</sub> selective reduction.

## Sumário

1	Introdução	19
1.1.	Nanociência, nanotecnologia, nanomateriais e novos materiais.	19
1.2.	Ligas metálicas Cobre -Níquel	21
1.2.1.	Síntese de Nanomateriais	22
1.2.2.	Sínteses de ligas CuNi nanoestruturadas.	24
1.3.	Redução seletiva com hidrogênio.	25
1.4.	Objetivos	29
2	Considerações teóricas	30
2.1.	Aspetos termodinâmicos da decomposição térmica dos nitratos	30
2.1.1.	Avaliação termodinâmica relacionada à decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al[28]	31
2.2.	Aspetos termodinâmicos da redução dos óxidos de Cu, Ni e Al	34
3	Metodologia experimental	41
3.1.	Síntese de óxidos isolados (NiO, CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e coformados	41
3.1.1.	Reagentes	41
3.1.2.	Equipamentos utilizados na síntese	42

3.1.3. Procedimento experimental	43
3.2. Redução dos óxidos por hidrogênio	44
3.2.1. Procedimento Experimental	45
3.3. Técnicas de caracterização	48
3.3.1. Difração de Raios-X (DR-X)	48
3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	49
3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	49
3.3.4. Medidas de Dureza	50
4 Resultados e discussão	51
4.1. Síntese e caracterização dos óxidos	51
4.1.1. Síntese dos óxidos NiO, CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> isoladamente	51
4.1.2. Síntese dos óxidos de NiO, CuO e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coformados	58
4.1.3. Caracterização química por absorção atômica	63
4.2. Estudo cinético das reduções com hidrogênio	64
4.2.1. Redução de NiO	65
4.2.2. Redução de CuO	70
4.2.3. Redução dos óxidos coformados: CuO-NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74
4.3. Principais erros experimentais associados ao uso da linha de	

hidrogênio	83
4.4. Sinterização dos compósitos	84
4.5. Medidas de Dureza	88
5 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão	90
5.1. Princípios de Microscopia eletrônica de transmissão( MET) ncípios de MET [37]	90
5.2. Padrões de difração	91
5.3. Microanálise no MET- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDXS)	92
5.4. Resultados	93
5.4.1. Etapa da dissociação: Óxidos de Cu, Ni e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coformados	93
5.4.2. Etapa da redução: produtos co-reduzidos A1, B1 e C1	99
5.5. Influência do tipo de gás na redução dos óxidos	112
6 Conclusões	113
7 Referências Bibliográficas	<b>115</b>
Apêndice 1	119
Apêndice 2	122

## Lista de figuras

Figura 1 - Tecnologias <i>top down</i> e <i>bottom up</i>	22
Figura 2 - $\Delta G^\circ$ em função da temperatura para as reações de dissociação dos nitratos de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).	32
Figura 3 - Diagrama de especiação para os nitratos de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) respectivamente	33
Figura 4 - Variação de $K_{\text{eq}}$ com a temperatura para a dissociação dos nitratos de níquel, cobre, alumínio	34
Figura 5 - Diagrama de Ellingham <sup>[29]</sup>	35
Figura 6 - $\Delta G^\circ$ em função da temperatura para as reações de redução $\text{CuO}$ , $\text{NiO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$	36
Figura 7 - % de Hidrogênio vs T para $\text{CuO}$ , $\text{NiO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$	37
Figura 8 - Diagrama de predominância considerando as condições de equilíbrio das fases	38
Figura 9 - Diagrama de distribuição das espécies no equilíbrio	39
Figura 10 - Diagrama de fases do sistema $\text{Cu-Ni}$ <sup>[29]</sup>	40
Figura 11 - Manta aquecedora para dissociação dos nitratos	43
Figura 12 - Esquema da dissociação de nitratos em óxidos	44
Figura 13 - Esquema da linha experimental utilizada para as reduções com $\text{H}_2$ , onde 1 é o variac, 2 é o sistema de saída dos gases, 3 os rotômetros, 4 os controladores de temperatura, 5 o forno e 6 as barquetes	44
Figura 14 - Fluxograma da síntese dos nanocompósitos $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	47
Figura 15 - Difratoograma de amostra obtida após a decomposição do	

Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 300°C	52
Figura 16 - Imagem via MEV do material obtido via decomposição térmica do Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 300°C	53
Figura 17 - Media de EDS do produto obtido via decomposição térmica do Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 300°C	53
Figura 18 - Difratoograma de amostra obtida após a decomposição do Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 320°C	54
Figura 19 - Imagem MEV do material obtido via decomposição térmica do Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 320°C, com aumento de 2000X e 1800X respectivamente	55
Figura 20 - Media de EDS do produto obtido via decomposição térmica do Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 320°C	55
Figura 21 - Difratoograma de amostra obtida após a decomposição do Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O a 500°C	56
Figura 22 - Imagem MEV do material obtido via decomposição térmica do Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O a 500°C, com aumento de 1500X e 2500X respectivamente	57
Figura 23 - Media de EDS do produto obtido via decomposição térmica do Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O a 500°C	57
Figura 24 - Difratoograma de amostra A1 obtida após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C	59
Figura 25 - Imagem em MEV da amostra A1 após decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C, com aumentos de 1000X e 1800X respectivamente	59
Figura 26 - Media de EDS correspondente a 8 pontos, do produto obtido via decomposição térmica a 500°C	60
Figura 27 - Difratoograma de amostra B1 obtida após a decomposição	

térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C	61
Figura 28 - Imagem em MEV da amostra B1 após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C, com aumentos de a)1500X e b)4000X respectivamente.	61
Figura 29 - Difratoograma de amostra C1 obtida após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C	62
Figura 30 - Imagem em MEV da amostra C1 após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C, com aumentos de 800X e 1200X respectivamente	62
Figura 31 - Média de EDS correspondente a 9 pontos do produto obtido por decomposição térmica a 500°C	63
Figura 32 - Conversão x tempo (min) da redução de NiO por H <sub>2</sub>	66
Figura 33 - Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$ com respeito ao tempo segundo modelo topoquímico	67
Figura 34 - Efeito da temperatura sobre $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ com respeito ao tempo segundo modelo autocatalítico	67
Figura 35- $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo topoquímico	69
Figura 36 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo autocatalítico	70
Figura 37 - DRX após a redução do NiO	70
Figura 38 - Conversão x tempo (min) da redução de CuO por H <sub>2</sub>	71
Figura 39 - Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$ com respeito ao tempo segundo modelo topoquímico	72
Figura 40 - Efeito da temperatura sobre $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ com respeito ao tempo segundo modelo autocatalítico	72
Figura 41 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo topoquímico	73
Figura 42 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo autocatalítico	73

Figura 43 - DRX após a redução do CuO	74
Figura 44 - Conversão x tempo (min) da redução de A1 por H <sub>2</sub> .	75
Figura 45 - Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$ com respeito ao tempo segundo modelo topoquímico	76
Figura 46 - Efeito da temperatura sobre $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ com respeito ao tempo segundo modelo autocatalítico	76
Figura 47 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo topoquímico	77
Figura 48 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo autocatalítico	78
Figura 49 - Imagem em MEV da amostra A1 após a redução com aumento de 1200X	78
Figura 50 - DRX após a redução do óxido A1	79
Figura 51 - Imagem em MEV da amostra A1 após a redução com aumento de 1200X	79
Figura 52 - Difratoograma da amostra B1 após redução	80
Figura 53 - Imagem em MEV da amostra B1 reduzida com aumento de 1800X.	81
Figura 54 - Media de EDS obtida de 5 regiões para amostra reduzida B1	81
Figura 55 - Difratoograma da amostra C1 após redução	82
Figura 56 - Imagem em MEV da amostra C1 reduzida	82
Figura 57 - Media de EDS para amostra C1 reduzida	83
Figura 58 - Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1000°C por 5 horas a) Amostra A1 b) B1 c) C1	85
Figura 599 - DRX das amostras A1, B1 e C1 respectivamente, sinterizadas a 1000C durante 5 horas	86

Figura 60 - DRX das amostras A1,B1 e C1 num mesmo difratograma	86
Figura 61 - Correlação entre parâmetro de rede e porcentagem de níquel nas amostras	88
Figura 62 – Dureza para as amostras com e sem alumina	89
Figura 63 - Esquema dos feixes coletados para formação da imagem (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) campo escuro centrado	91
Figura 64 - Padrões de difração típicos: a) Material amorfo, b) monocristalino e c) policristalino. <sup>[37]</sup>	92
Figura 65 - Imagens de MET do óxido B1 em campo claro (a) e campo escuro (b).	93
Figura 66 - Imagem ampliada da Figura 65 (b)	94
Figura 67 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para o óxido coformado B1.	95
Figura 68 - Imagens em MET no modo varredura (STEM) do óxido C1, em campo claro (a) - (c), e campo escuro anular (b)- (d).	96
Figura 69 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para o óxido coformado C1	97
Figura 70 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para o óxido coformado C1	98
Figura 71 - Imagens em MET da amostra reduzida A1:Cu49.5 - Ni49.5/1Al2O3, a) Imagem STEM campo claro. b) Ampliação da imagem (a), e em destaque (c) as maclas.	99
Figura 72 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para a amostra reduzida A1	101
Figura 73 - Imagens em STEM –campo claro da amostra reduzida A1 com diferentes aumentos.	102

Figura 74 - Imagem de STEM da amostra reduzida A1.	103
Figura 75 - Amostra B1: Cu <sub>4.5</sub> Ni <sub>4.5</sub> -1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.50-4.50-1%) a) campo claro b) campo escuro	104
Figura 76 - Imagem STEM amostra B1	105
Figura 77 - Imagem ampliada da figura 75	106
Figura 78 - Imagem campo claro/campo escuro da região A a) campo claro b) campo escuro c) ampliação b e d) padrão de difração. O spot escolhido para as análises em campo escuro está indicado no padrão de difração	108
Figura 79 - Imagem de STEM/campo claro da região C da 75	109
Figura 80 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para a amostra reduzida B1	110
Figura 81 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para a amostra reduzida C1	111
Figura 82 - Imagem em MET da amostra A1 a) resfriada com argônio, b) resfriada com hidrogênio.	112

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Proporções de reagentes necessários para a obtenção dos óxidos e dos produtos finais	42
Tabela 2 - Caracterização dos óxidos coformados A1, B1, C1 via análise química	64
Tabela 3 - Variação da massa de oxido com o incremento do fluxo em condições inertes	65
Tabela 4 - Valores de coeficiente de correlação lineal ( $R^2$ ), resultantes da linearização do modelo autocatalítico e topoquímico	68
Tabela 5 - Valores de coeficiente de correlação lineal ( $R^2$ ), resultantes da linearização do modelo autocatalítico e topoquímico	73
Tabela 6 – Valores de coeficiente de correlação lineal ( $R^2$ ), resultantes da linearização do modelo autocatalítico e topoquímico para o óxido A1	77
Tabela 7 - Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras sinterizadas A1, B1, C1	87