

4 Resultados e discussão

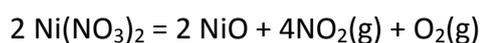
4.1. Síntese e caracterização dos óxidos

4.1.1. Síntese dos óxidos NiO, CuO, Al₂O₃ isoladamente

Realizou-se a dissociação dos nitratos de Cu, Ni e Al isoladamente. A temperatura escolhida para os experimentos de síntese realizados no presente trabalho está baseada em trabalhos anteriores^[6], e no estudo termodinâmico apresentado no Capítulo 2. Os resultados obtidos foram então interpretados através de medidas de perda de massa e dados oriundos da caracterização via DRX, MEV e análise química.

4.1.1.1. Óxido de Níquel (NiO)

Partindo-se de uma massa de Ni(NO₃)₂·6H₂O igual a 2.0530g, espera-se após a decomposição térmica (Equação 13) uma massa de NiO igual a 0.5387g, calculada de forma teórica pela Equação 13.



Realizando-se a decomposição térmica a 280 ± 5 °C, durante 20 minutos, a massa do material obtido apresentou um valor igual a 0,5395g, o qual indica apenas uma diferença de 1,4% comparada com o valor teórico, ou seja, que a reação de decomposição foi conduzida satisfatoriamente.

De forma consistente com o resultado alcançado através do balanço de massa, o difratograma obtido após a decomposição apresentou somente picos de NiO. (Figura 15).

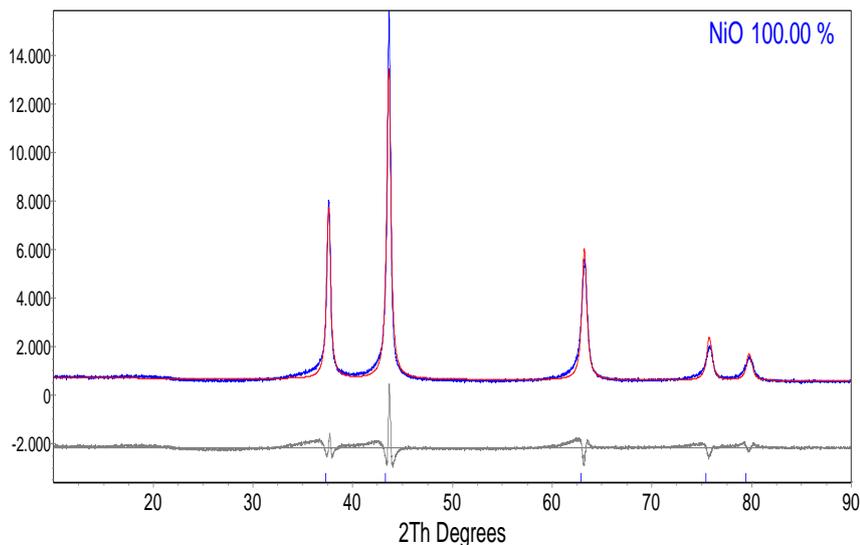


Figura 15 - Difratoograma de amostra obtida após a decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 300°C

Cortez e colaboradores ^[19], em sua tese de doutorado, estudou em detalhe a decomposição térmica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e estabeleceu uma relação entre o tamanho do cristalito médio e a temperatura de decomposição, obtendo para o NiO produzido a 300°C um valor igual a 31,01 nm. No presente trabalho obteve-se para o mesmo material e condições idênticas de síntese, um valor igual a 23nm, sugerindo a presença de acentuado conteúdo nanoestruturado. A pequena diferença dos tamanhos médios de cristalito pode ser explicada, por exemplo, pela diferença do tempo empregado nas decomposições térmicas.

A análise via MEV da amostra de NiO revelou a presença de agregados com morfologia não definida, como pode se observar na Figura 16. De forma consistente com o esperado, a análise do material via EDS indicou a presença exclusiva de Ni e O (Figura 17). A análise mediante EDS foi calculada mediante uma media feita em 5 áreas diferentes.

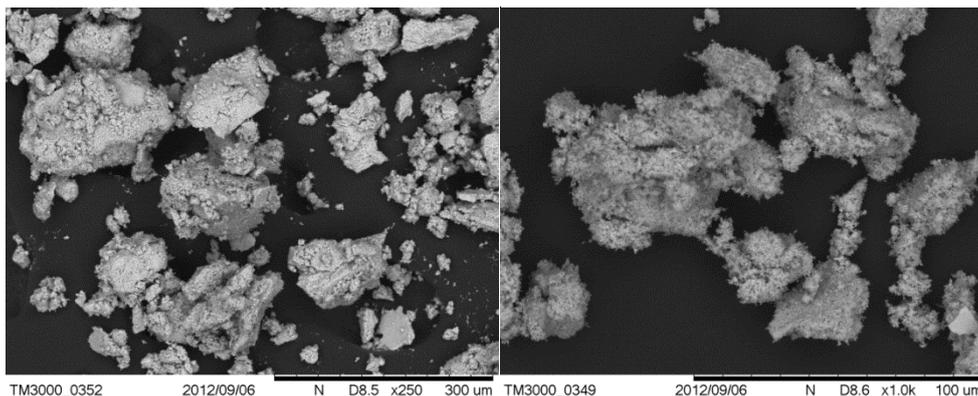


Figura 16 - Imagem via MEV do material obtido via decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 300°C

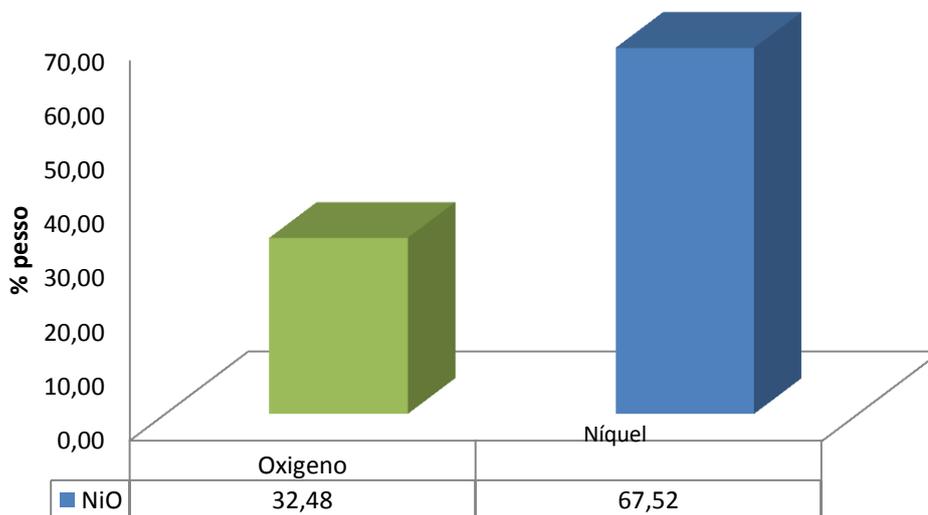


Figura 17 - Media de EDS do produto obtido via decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 300°C

4.1.1.2. Óxido de cobre (CuO)

Mediante o uso de 3.0473 g de nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ cuja decomposição térmica é representada pela Equação 14, obteve-se após a decomposição térmica a $250 \pm 5^\circ\text{C}$ uma massa de produto final igual a 1.0023g.



De acordo com a estequiometria da reação de decomposição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ espera-se uma massa de CuO igual a 0,95g. A diferença entre a massa esperada e obtida é de 0,053g, o que resulta em uma massa de CuO final inferior ao valor 5% esperado pelos cálculos estequiométricos. O desvio deve estar associado à incorporação de umidade no nitrato durante o armazenamento.

A análise do produto da dissociação mediante DRX revelou a presença de CuO como era esperado e não de Cu_2O (Figura 18). O tamanho médio do cristalito calculado é igual a 31,8 nm, sugerindo a existência de um significativo conteúdo nanoestruturado, o que pode ser naturalmente relacionado com a expressiva largura dos picos de difração.

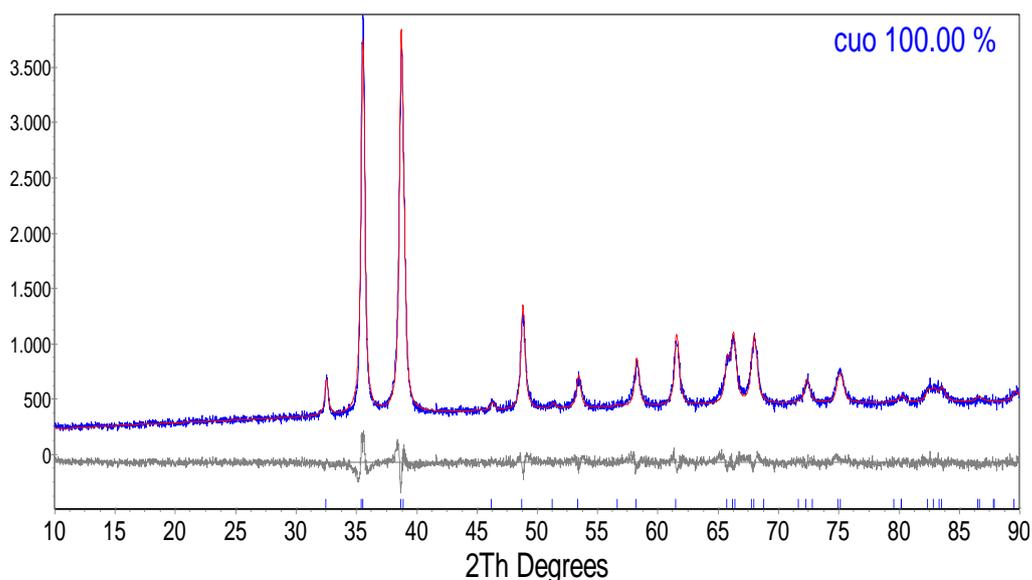


Figura 18 - Difratoograma de amostra obtida após a decomposição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 320°C

A morfologia do CuO revelada mediante análises via MEV difere da encontrada para o NiO , uma vez que o primeiro se apresenta na forma de aglomerados esféricos, Figura 19. Em concordância com os resultados de DRX, a análise mediante EDS feita em 11 pontos e 3 regiões, também revelou presença exclusiva de picos característicos dos elementos Cu e O (Figura 20).

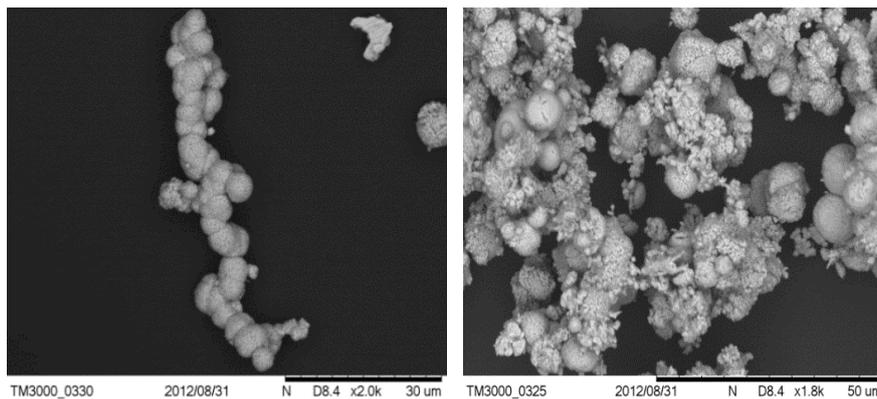


Figura 19 - Imagem MEV do material obtido via decomposição térmica do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 320°C , com aumento de 2000X e 1800X respectivamente

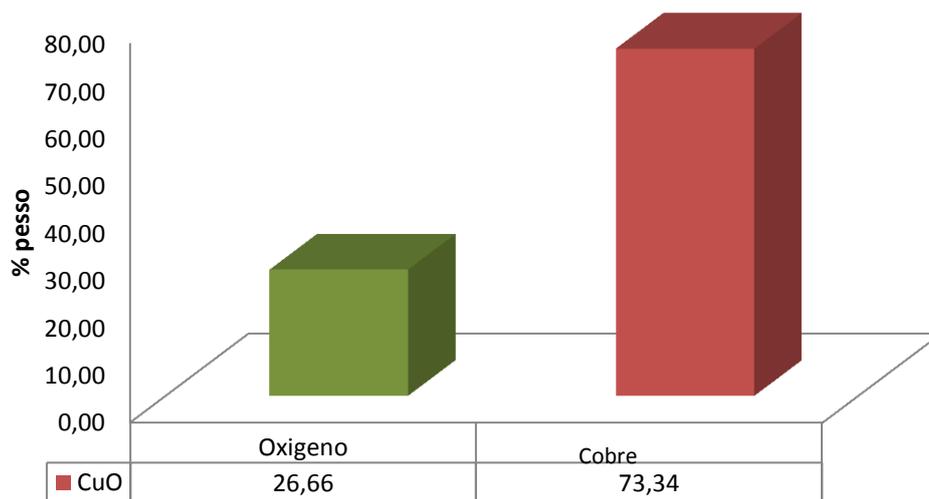
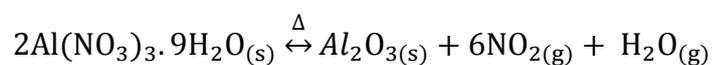


Figura 20 - Media de EDS do produto obtido via decomposição térmica do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 320°C

4.1.1.3. Óxido de alumínio Al_2O_3

Partindo-se de uma massa igual a 2.9780g de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, após a decomposição térmica que acontece de acordo com a Equação 15, espera-se uma massa final igual a 0.4047g.



Após a decomposição térmica feita a $300 \pm 10^\circ\text{C}$, durante 20 minutos, obteve-se uma massa final igual a 0.42g, ou seja, significativamente superior à massa teórica. Sendo assim, decidiu-se fazer tratamento térmico a 500°C durante 30 min, após o tratamento a massa final foi de 0.4012g, consistente com o resultado teórico. O difratograma obtido sugere a presença da fase Al_2O_3 (corundum) com acentuado conteúdo nanoestruturado, por dois aspectos, tanto pela reduzida intensidade e pelo alargamento do pico que esta sinalado pela seta em vermelho, tais características não permitiram a análise quantitativa do espectro fosse desenvolvida (Figura 21). Durante a preparação da amostra para o Raios X, é necessária a compactação do pó. Devido à natureza essencialmente planar dos agregados de Al_2O_3 produzidos (Figura 22) estimulasse a orientação preferencial dos cristais durante esse procedimento, intensificando-se o sinal decorrente da difração em torno de 68° .

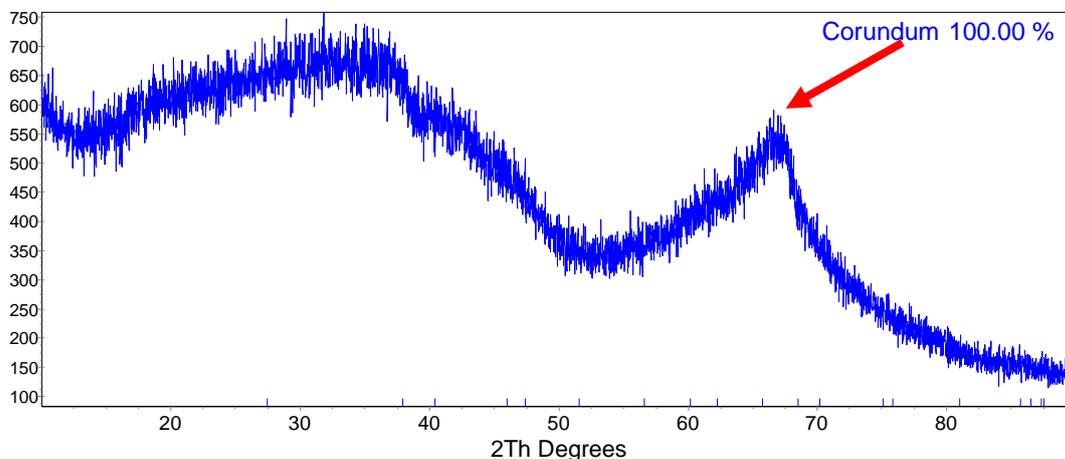


Figura 21 - Difratograma de amostra obtida após a decomposição do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a 500°C

A análise ao MEV da amostra de Al_2O_3 revelou a presença de agregados cristalinos exibindo facetas bem definidas (Figura 22). Em concordância com o

esperado a partir da análise via DRX, o EDS determinado mediante uma média de seis áreas apresentou exclusivamente Al e O. (Figura 23)

A alumina está presente em todas as amostras no decorrer da pesquisa, mas pelo fato de estar presente como material de elevado conteúdo nanoestruturado a sua visualização via Raios X é difícil.

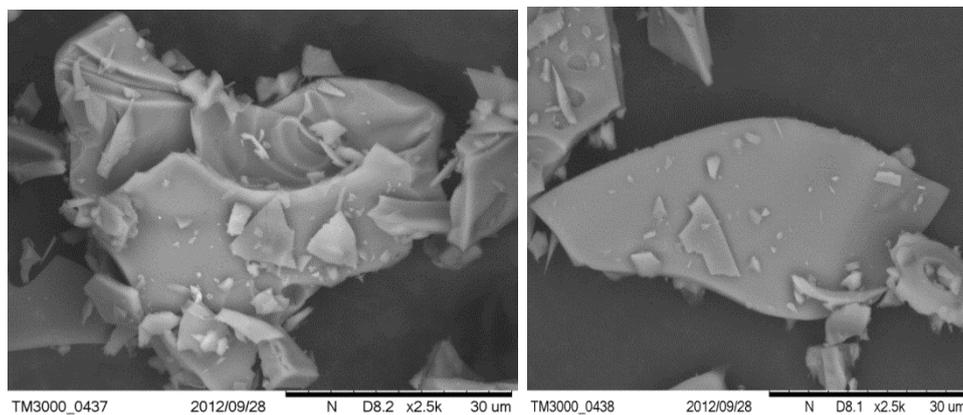


Figura 22 - Imagem MEV do material obtido via decomposição térmica do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a 500°C , com aumento de 1500X e 2500X respectivamente

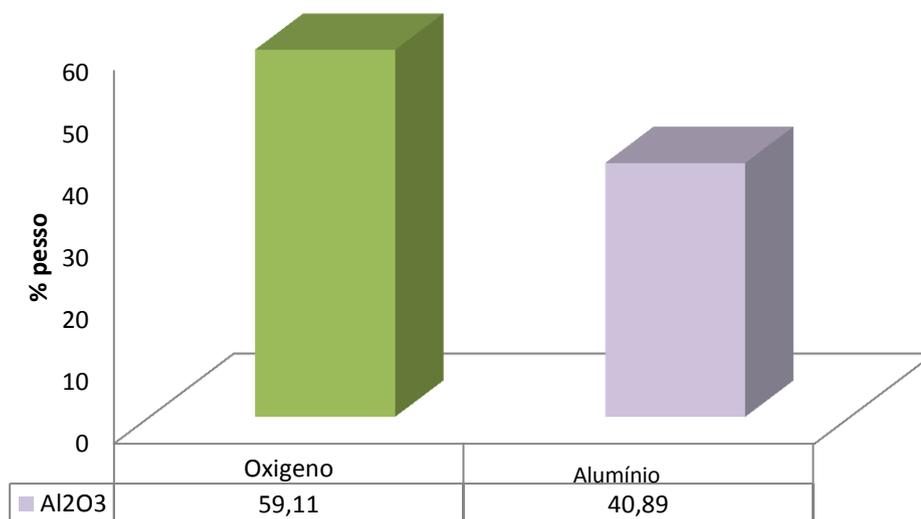


Figura 23 - Media de EDS do produto obtido via decomposição térmica do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a 500°C

4.1.2. Síntese dos óxidos de NiO, CuO e Al₂O₃ coformados

A etapa inicial para síntese da liga CuNi e do compósito CuNi/Al₂O₃ é a obtenção dos óxidos de forma codissociada [13]. De acordo com o resultado das decomposições dos óxidos CuO, NiO e Al₂O₃ isolados, escolheu-se uma temperatura de 500 ± 5°C e um tempo de 20 minutos, para conduzir todas as dissociações dos óxidos coformados.

Como o estabelecido no capítulo 3, foram preparadas 6 diferentes tipos de amostras: A, B, C e A1, B1 e C1, o número 1 indica a presença de Al₂O₃ nas amostras. As quantidades de nitratos utilizadas para preparar cada mistura é apresentado na Tabela 1 e os cálculos detalhados no Apêndice 1.

4.1.2.1. Síntese da mistura A1: 49.5CuO-49.5NiO/1Al₂O₃¹

Partindo-se de uma massa igual a 9.0361g, espera-se após a decomposição térmica conduzida a 500 ± 5 °C, durante 20 minutos, uma massa igual a 2.573 g. A massa obtida após a decomposição foi de 2.58 g, o que indica que a reação de decomposição foi conduzida satisfatoriamente (os cálculos do balanço de massa detalhado estão apresentados no Apêndice 1).

Conforme o esperado, o difratograma obtido após a decomposição térmica apresentou somente picos de NiO e CuO, e não sendo possível a confirmação da presença de Al₂O₃ (Figura 24), pelo acentuado conteúdo nanoestruturado. A análise ao MEV da amostra de A1 revelou a presença de agregados esféricos contendo cristais nanoestruturados como pode ser observado na Figura 25.

Em concordância com o difratograma obtido por Raios X, a análise de EDS feita em 8 áreas e calculada mediante uma média apresentada na Figura 26, revelou presença exclusiva dos elementos Cu, Ni, Al e O, o alto teor de Al superior ao 1% deve ser proveniente do porta amostra utilizado durante à análise e não do Al₂O₃.

¹ % em peso.

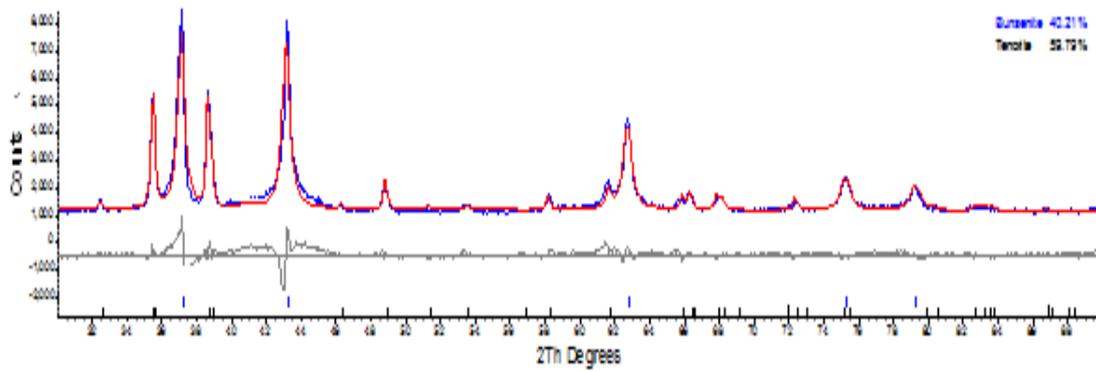


Figura 24 - Difratoograma de amostra A1 obtida após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C

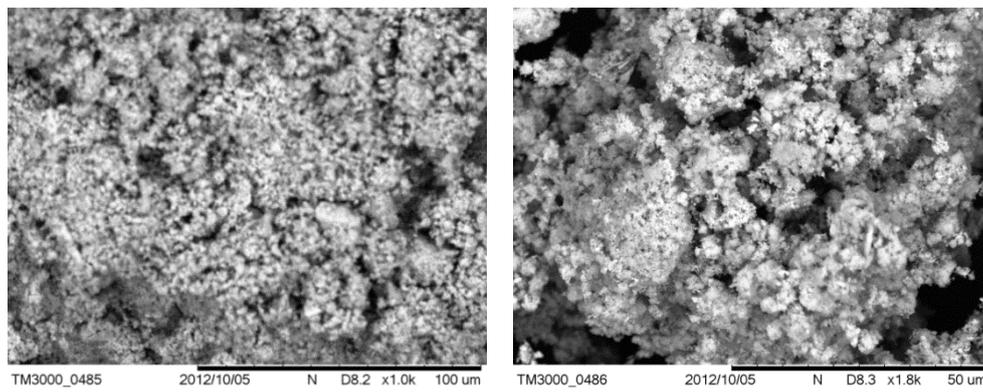


Figura 25 - Imagem em MEV da amostra A1 após decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C, com aumentos de 1000X e 1800X respectivamente

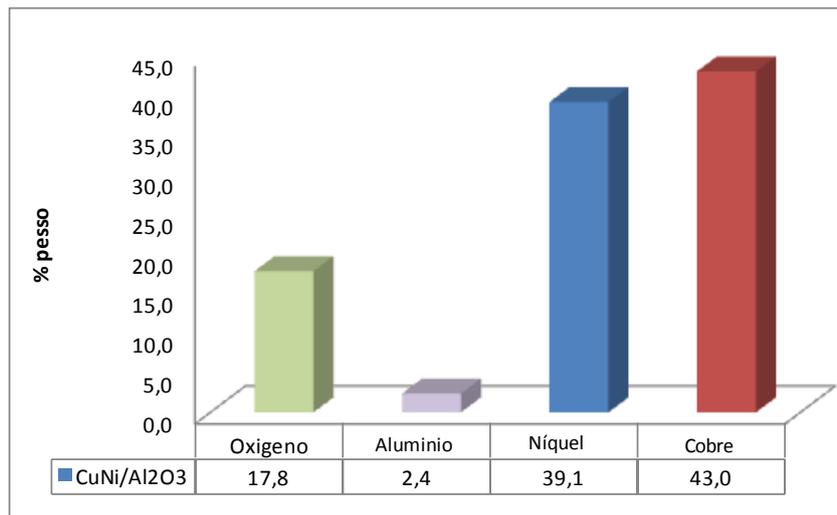


Figura 26 - Media de EDS correspondente a 8 pontos, do produto obtido via decomposição térmica a 500°C

4.1.2.2. Síntese da mistura B1: 89CuO-10NiO/1Al₂O₃

Partindo-se de uma massa igual a 7.7063 g, espera-se alcançar após a decomposição térmica conduzida às mesmas condições anteriores, uma massa igual a 2.434g. A massa obtida após a decomposição foi de 2.447g, o qual indica apenas um desvio de 0.5% em relação ao valor teórico, e sugere uma decomposição térmica com conversão plena.

A análise via Raios X apresentou somente picos de NiO e CuO e novamente não foi detectado a presença de Al₂O₃ (Figura 27). O aspecto microestrutural do óxido coformado B1 produzido foi comprovado mediante MEV (Figura 28), onde é possível observar aglomerados de cristais similares ao óxido de cobre (Figura 19), fato que pode ser explicado pelo alto teor de CuO no óxido coformado. No entanto, cada aglomerado é composto por uma infinidade de cristais, provavelmente de dimensões nanométricas, como fica evidente na micrografia da Figura 28b.

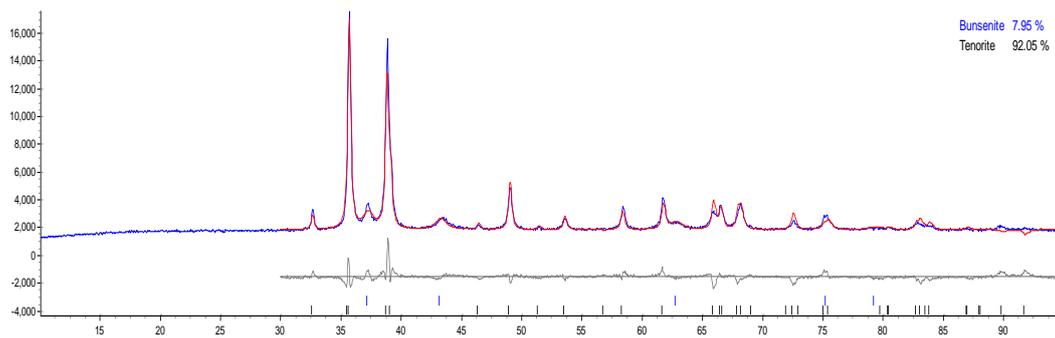


Figura 27 - Difratoograma de amostra B1 obtida após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C

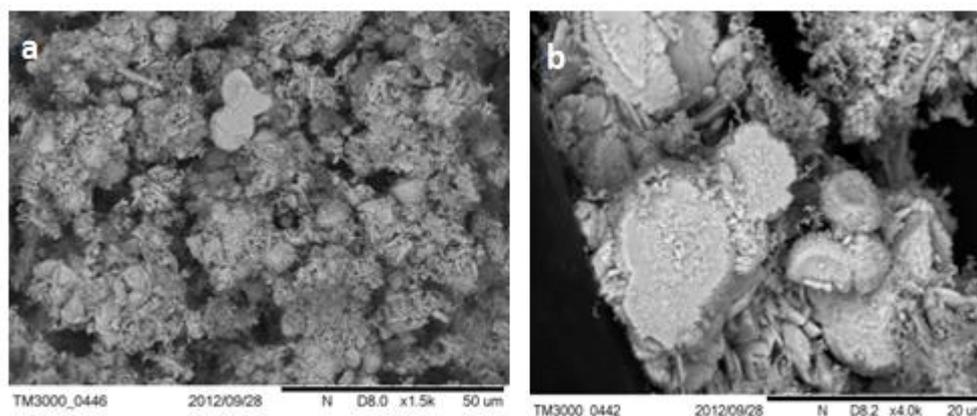


Figura 28 - Imagem em MEV da amostra B1 após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C, com aumentos de a)1500X e b)4000X respectivamente.

4.1.2.3. Síntese da mistura C1: 10CuO-89NiO/1Al₂O₃

Partindo-se de uma massa de 9.8215g de mistura de nitratos de Cu, Ni e Al, têm-se após o término da reação de decomposição térmica uma massa final igual a 2.5541g, sendo esta 1.2% acima do valor teórico (2.5239g). O reduzido desvio pode ser explicado pelo fato da pesagem em frio do material obtido e pela absorção de H₂O na atmosfera durante a pesagem. De forma consistente com este resultado, o difratograma obtido a partir de uma amostra do material produzido apresentou exclusivamente picos de CuO e NiO (Figura 29).

A morfologia do óxido coformado C1, apresentou semelhança com os resultados das misturas A1 e B1 (Figura 30). A análise via EDS feita em 2 áreas globais e 9 subáreas resultou uma media global que pode ser observada na Figura 31, onde somente se evidenciou a presença de Cu, Ni, Al e O.

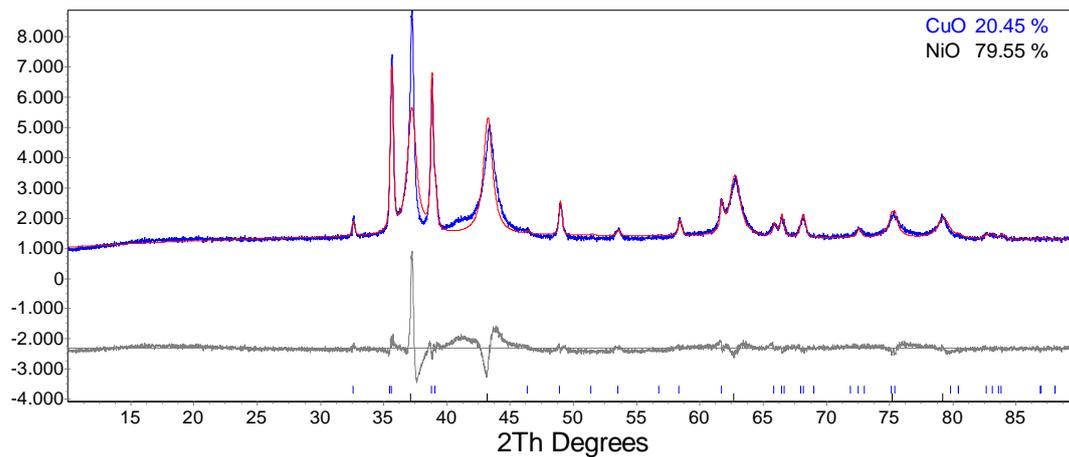


Figura 29 - Difratoograma de amostra C1 obtida após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C

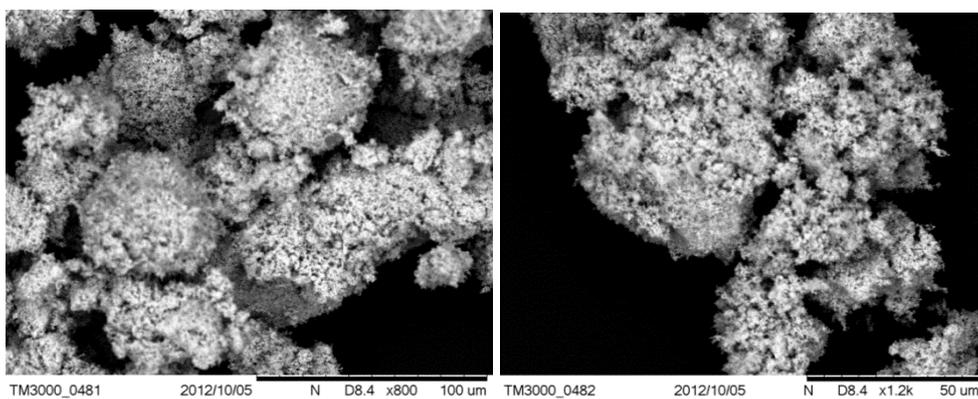


Figura 30 - Imagem em MEV da amostra C1 após a decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al a 500°C, com aumentos de 800X e 1200X respectivamente

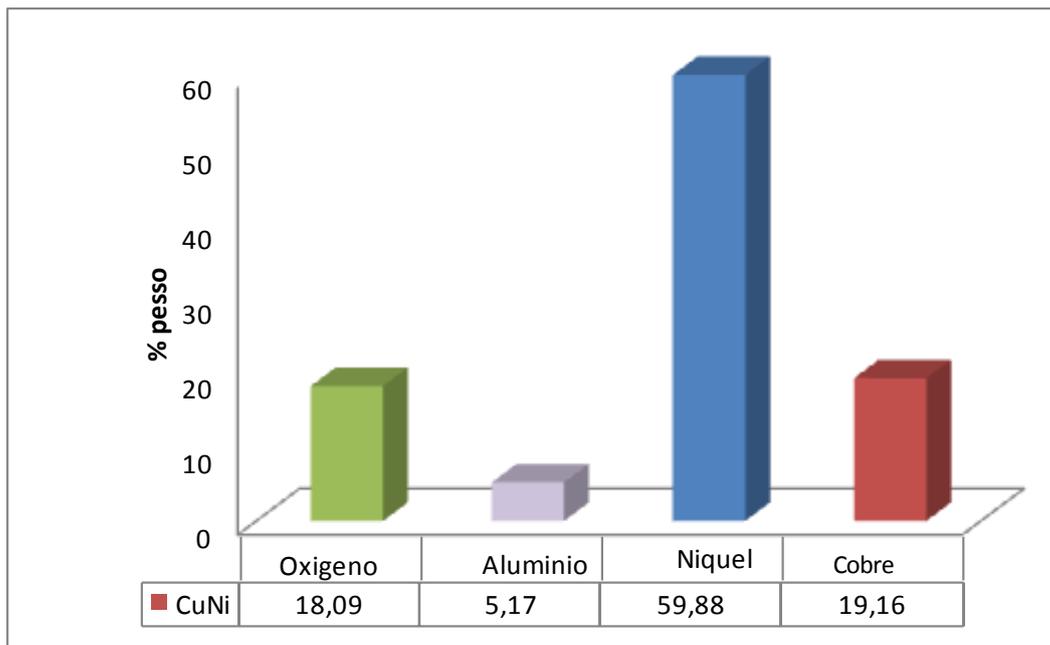


Figura 31 - Média de EDS correspondente a 9 pontos do produto obtido por decomposição térmica a 500°C

4.1.3. Caracterização química por absorção atômica

A caracterização química dos óxidos coformados A1, B1, C1, foi feita com objetivo de quantificá-los, já que pelo fato da alumina estar presente nos óxidos à avaliação mediante DRX foi semiquantitativa. A caracterização foi realizada mediante Absorção Atômica, as percentagens teóricas concordam razoavelmente bem com os obtidos via análise química (Tabela 2), sendo o desvio médio da ordem de 3%.

Os dados da análise reforçam o que já tinha sido observado via MEV, que é a composição controlado das misturas e produtos.

Tabela 2 - Caracterização dos óxidos coformados A1, B1, C1 via análise química

Frações Mássicas Teóricas	
Ni	Cu
40,5	37,7
8,6	68,2
73,6	7,7

4.2. Estudo cinético das reduções com hidrogênio

Para facilitar a compreensão do sistema Cobre-Níquel/Alumina, realizou-se um estudo cinético da redução, tanto dos óxidos isolados como dos óxidos coformados. Devido à grande quantidade de variáveis envolvidas numa reação heterogênea, do tipo gás-sólido ^[23], o estudo cinético teve como foco a avaliação da influência da temperatura sobre a taxa reacional.

Não se considerou a resistência difusional devido ao tamanho do material e à natureza das amostras, vide resultados anteriores (4.1), por isso torna desprezível a resistência difusional. Já a resistência relacionada à camada limite deve ser considerada tendo-se o cuidado para evitar o arraste do sólido introduzido no reator ^[18,23].

Os dados apresentados na Tabela 3 descrevem os resultados da avaliação de arraste com argônio a 500°C. Com base nos dados da Tabela 3, determinou-se o fluxo para a realização dos testes sem ter risco de arraste e foi de 0.10 L/min, similar aos encontrados na literatura ^[7,11,18,23].

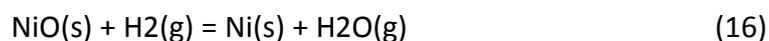
Tabela 3 - Variação da massa de oxido com o incremento do fluxo em condições inertes

Fluxo H ₂ (L/min)	Peso (amostra + barqueta)		Δm	Obs
	Inicial	Final		
0.08	13.7471	13.7471	0	Sem arrastre
0.10	13,7471	13,7471	0	Sem arrastre
0.11	13,7471	13,7471	0	Sem arrastre
0.14	13,7471	13,7320	0.0151	Arrastre

4.2.1. Redução de NiO

A redução foi conduzida isotermicamente em 4 temperaturas diferentes (200°C, 300°C, 400°C, 500°C), baseada em estudos anteriores^[11,23] e nos cálculos termodinâmicos apresentados no Capítulo 2.

A reação de redução do NiO por hidrogênio esta descrita pela Equação 16:



Para a reação de redução identificada pela Equação 4.5 foram obtidos diretamente resultados de perda de massa com respeito ao tempo para um posterior cálculo da conversão. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 32.

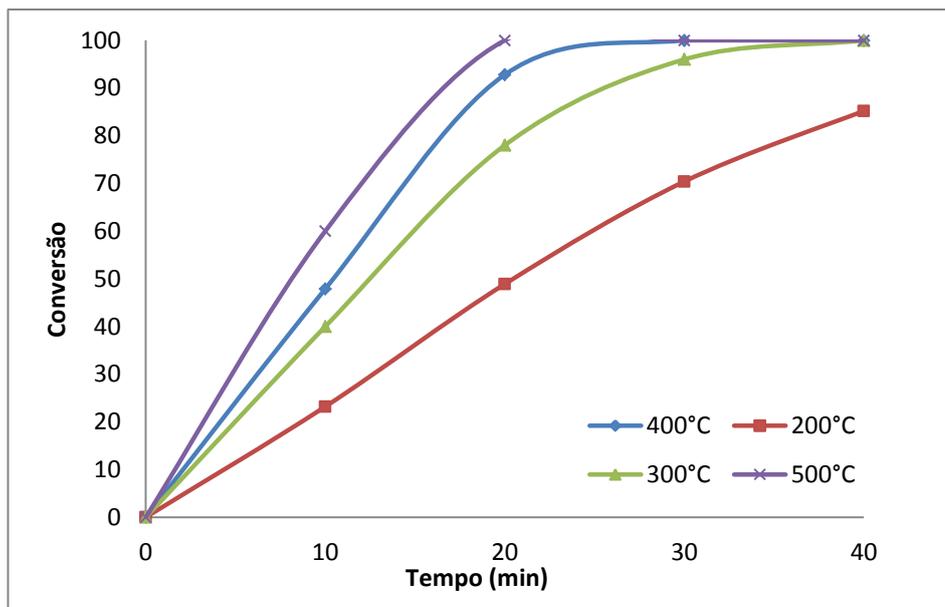


Figura 32 - Conversão x tempo (min) da redução de NiO por H₂

A redução de óxido de níquel tem sido amplamente estudada, no entanto os autores divergem entre si no que diz respeito ao mecanismo de reação [23,25]. Os modelos mais citados na literatura são: modelo autocatalítico, modelo topoquímico, modelo de reação contínua e modelo de difusão tridimensional, entre outros [18].

Decidiu-se empregar os modelos topoquímico e autocatalítico para o cálculo da energia de ativação, por estes terem sido utilizados satisfatoriamente em pesquisas anteriores para redução de NiO em forma de pó [11,23,25,30]. Para o uso dos modelos mencionados foi feita a linearização dos dados apresentados na Figura 32, primeiramente para o modelo topoquímico (Figura 33) e depois para o modelo autocatalítico (Figura 34).

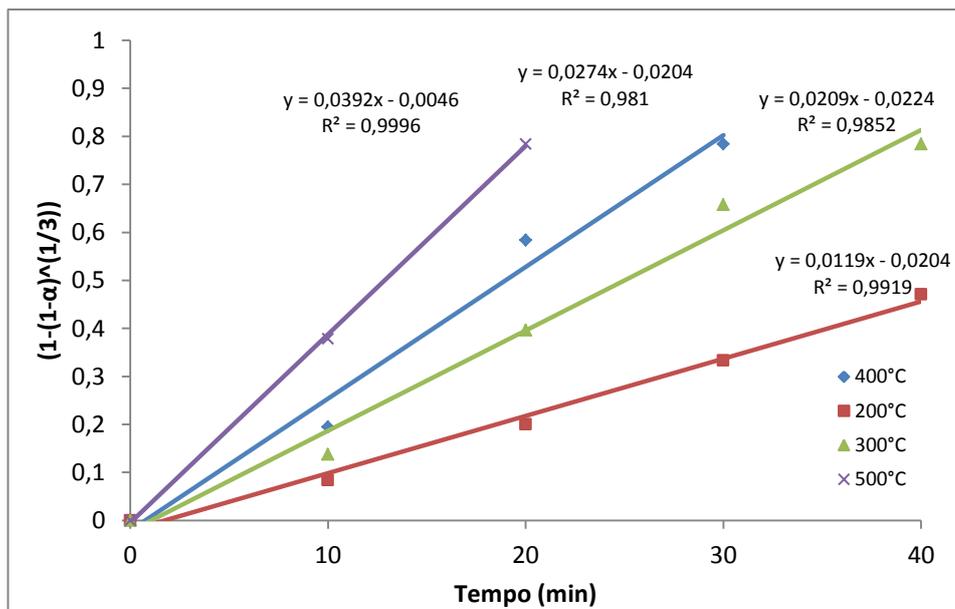


Figura 33 - Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$ com respeito ao tempo segundo modelo topoquímico

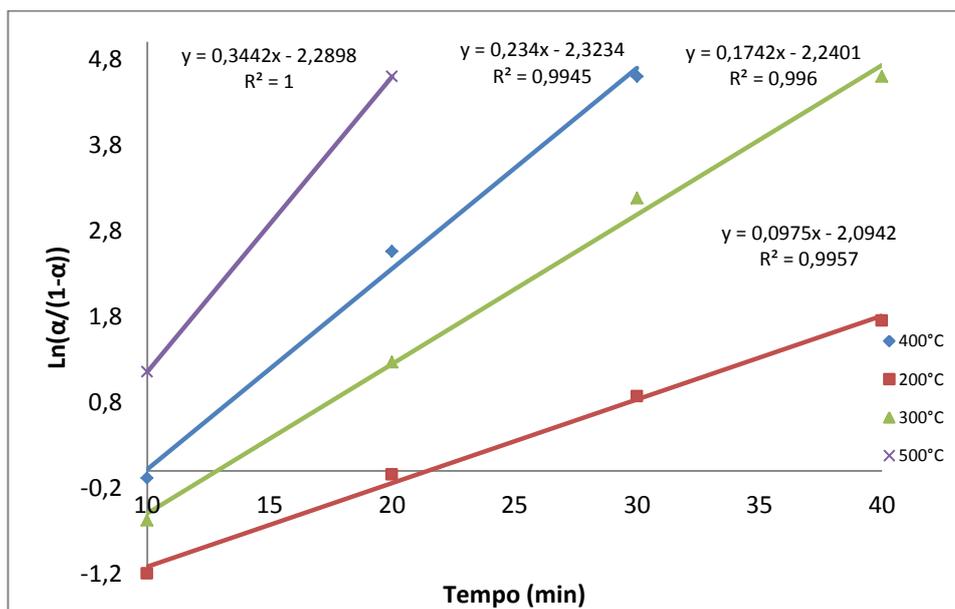


Figura 34 - Efeito da temperatura sobre $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ com respeito ao tempo segundo modelo autocatalítico

Verificou-se mediante o coeficiente de correlação linear, que os dados experimentais se ajustam de maneira satisfatória para ambos os modelos topoquímico e modelo autocatalítico (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de coeficiente de correlação lineal (R^2), resultantes da linearização do modelo autocatalítico e topoquímico

Temperatura (°C)	R^2 (Modelo Topoquímico)	R^2 (Modelo Autocatalítico)
200	0,9914	0,9957
300	0,9852	0,996
400	0,981	0,9945
500	0,9996	1

Após a linearização é possível calcular a influência da temperatura sobre taxas reacionais medidas, que viabiliza a determinação do cálculo da energia de ativação dada pela equação de Arrhenius (Equação 17):

$$k = A e^{-E/RT} \quad (17)$$

Que na forma logarítmica se torna:

$$\ln \left[\frac{k}{A} \right] = - \left[\frac{Ea}{R} \right] \frac{1}{T} \quad (18)$$

Onde, k é a constante de velocidade da reação, Ea é a energia de ativação global, A é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura.

Desta forma, plotando-se em um gráfico as velocidades específicas de reação para cada temperatura ($\ln k$ vs $1/T$), pode-se calcular a energia de ativação global mediante avaliação do coeficiente angular da reta (Equação 18). Assim, para o modelo topoquímico e autocatalítico os gráficos correspondentes são mostrados nas Figuras 35 e 36, respectivamente. As energias de ativação calculadas para a redução do NiO na faixa de 200-500°C segundo os modelos

referidos modelos topoquímico e autocatalítico, correspondem aos valores iguais a: 12.417 kJ/molK e 14.1555 kJ/mol respectivamente.

Geralmente, a redução NiO para a obtenção de níquel metálico segue o modelo autocatalítico, sendo a etapa controladora a reação química ^[11,18,23,30]. A reação química é sensível à temperatura por isso comumente apresentam elevadas energias de ativação ^[31], mas o resultado obtido difere dos encontrados na literatura, fato que pode ser facilmente explicado pelos vários inconvenientes experimentais que serão avaliados na seguinte seção (4.3), assim como também pelos longos tempos de medição que dão lugar a altas conversões perdendo assim a parte inicial da reação.

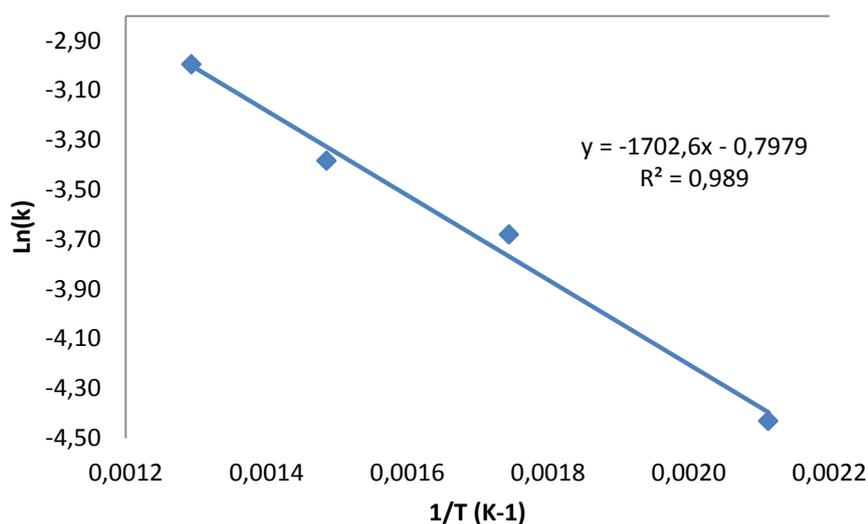


Figura 35- Ln k vs 1/T segundo modelo topoquímico

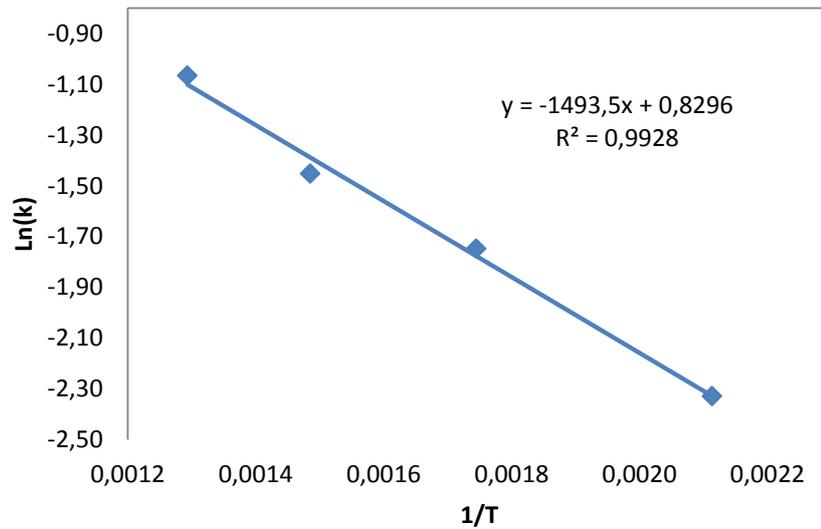


Figura 36 - Ln k vs 1/T segundo modelo autocatalítico

Após a redução do NiO, foi feita uma análise por DRX o qual comprovou que a redução foi completa. O difratograma pode ser observado na Figura 37.

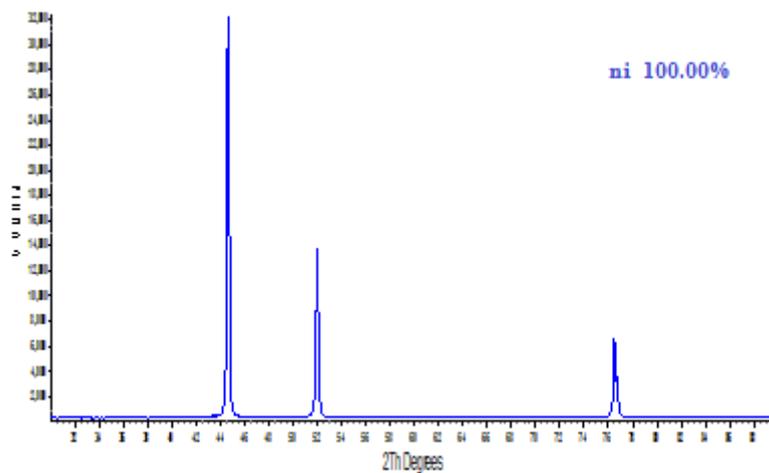


Figura 37 - DRX após a redução do NiO

4.2.2.Redução de CuO

O óxido de cobre foi reduzido da mesma forma que o óxido de níquel. A redução foi efetuada isotermicamente em 4 temperaturas diferentes 200°C, 250°C, 300°C e 350 °C. Os resultados de conversão do CuO ao longo do tempo para as referidas temperaturas são apresentados na Figura 38.

A formação de cobre metálico é cineticamente favorável, de forma que conversões altas são obtidas em tempos curtos, o tempo mais longo para obter uma conversão de total de CuO para Cu é de aproximadamente 30 minutos a 200 °C, porém a conversão de NiO para Ni nas mesmas condições só atinge o 60% de conversão.

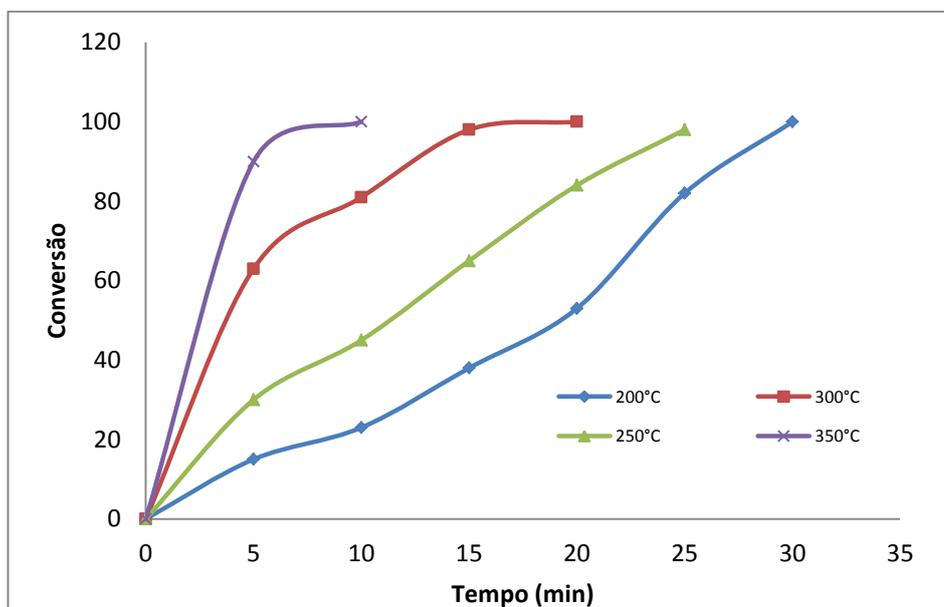


Figura 38 - Conversão x tempo (min) da redução de CuO por H₂

Estudos anteriores de redução de cobre pelo hidrogênio sugerem que as reações ocorrem através de um processo químico na interface óxido metal [7,11,31]. A reação ocorre inicialmente na camada mais externa da partícula de óxido e com o tempo avança ao centro da partícula até reduzi-la completamente. O modelo brevemente descrito anteriormente é o Topoquímico, os dados obtidos foram linearizados mediante este modelo e comparado com o modelo autocatalítico.

Os resultados decorrentes da linearização dos modelos topoquímico e autocatalítico é apresentado nas Figuras 39 e 40, e as respectivas linearizações foram plotadas nas Figuras 41 e 42. Os coeficientes da correlação linear dos modelos se encontra apresentada na Tabela 5. Posteriormente calculou-se a energia de ativação da mesma maneira que foi feito no item 4.21. As energias de ativação calculadas para a redução do CuO na faixa de 200-350°C segundo os modelos topoquímico e autocatalítico, correspondem respectivamente aos valores de: 28.663 kJ/molK e 25.359kJ/mol, o qual indica controle difusional e difere do reportado por Mendoza et al [7], 6,9kJ/mol com um fluxo de hidrogênio de

200scm, e Motta Et al ^[11] 21,37 kJ/mol a 0,1atm de pressão . O valor calculado é mais alto que o encontrado para a redução de NiO em comcordancia com os dados apresentados na Figura 38.

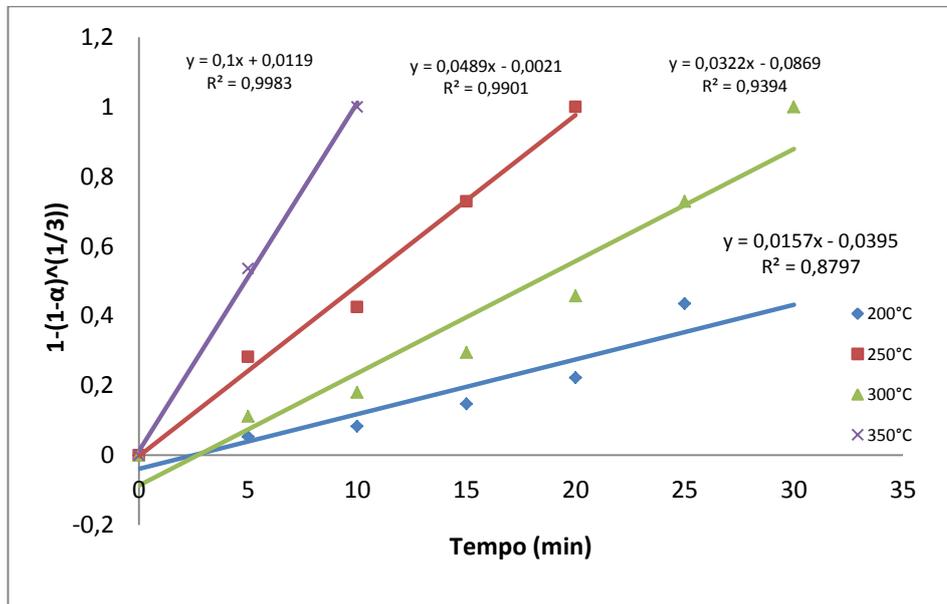


Figura 39 - Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$ com respeito ao tempo segundo modelo topoquímico

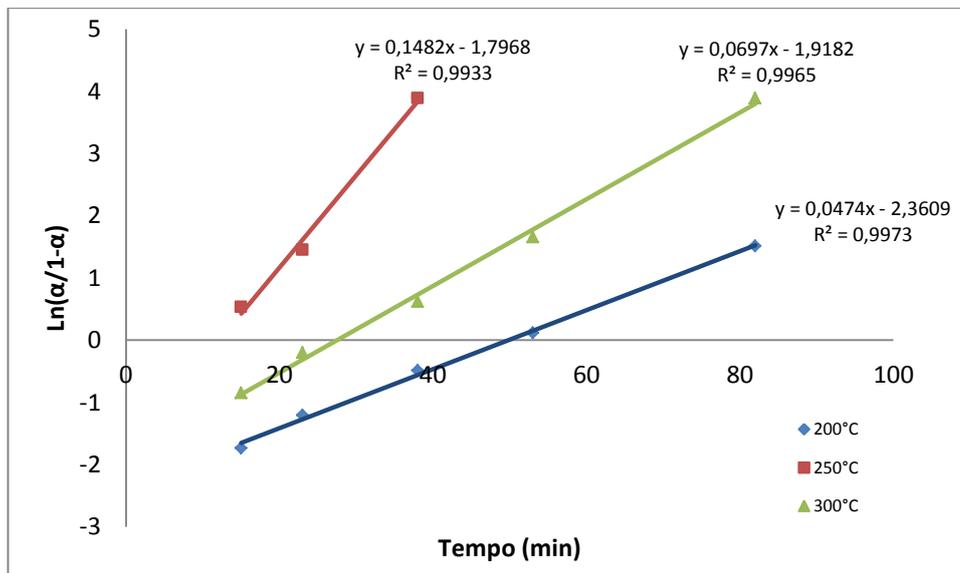


Figura 40 - Efeito da temperatura sobre $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ com respeito ao tempo segundo modelo autocatalítico

Tabela 5 - Valores de coeficiente de correlação linear (R^2), resultantes da linearização do modelo autocatalítico e topoquímico

Temperatura (°C)	R^2 (Modelo Topoquímico)	R^2 (Modelo Autocatalítico)
200	0,8797	0,9957
250	0,9394	0,9965
300	0,9901	0,9933
350	0,9983	0,9493

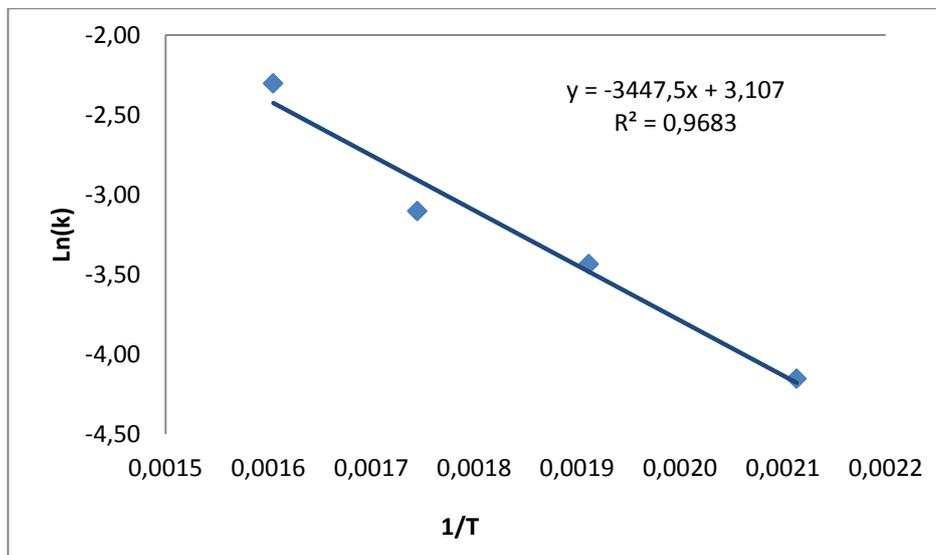


Figura 41 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo topoquímico

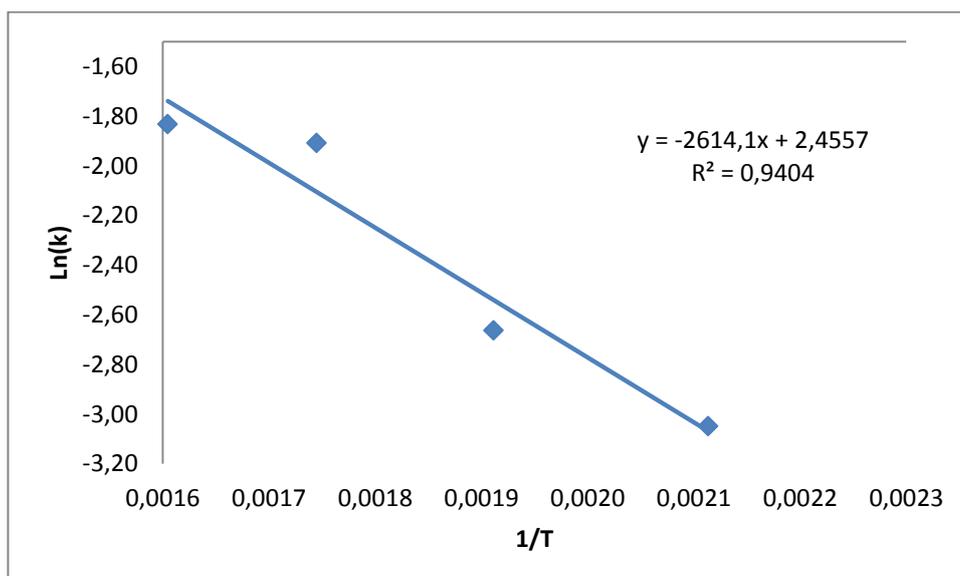


Figura 42 - $\ln k$ vs $1/T$ segundo modelo autocatalítico

A análise via Raios X do produto reduzido confirmou a presença exclusiva de Cu, o difratograma pode ser observado na Figura 43.

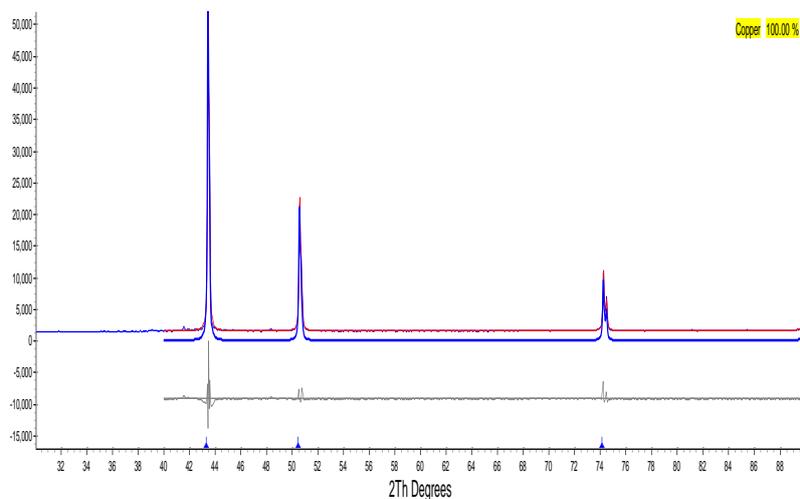


Figura 43 - DRX após a redução do CuO

4.2.3.Redução dos óxidos coformados: CuO-NiO/Al₂O₃

A partir da revisão termodinâmica apresentada no Capítulo 3 foi constatado que, devido a alta afinidade do Al com o oxigênio, a presença de Al₂O₃ não deve influir na redução por H₂ do CuO e do NiO. Pensando em termos de fenômenos de transporte, o fato do Al₂O₃ estar presente em baixos teores elimina a possibilidade de este óxido apresentar qualquer tipo de barreira para o transporte do gás redutor, H₂, ou do gás produto, H₂O.

4.2.3.1.Redução do óxido co-formado A1: 49.5CuO-49.5NiO/1Al₂O₃

Após análise dos óxidos isolados, foi dado início ao estudo da obtenção das ligas contendo nanopartículas de alumina. Para um estudo mais detalhado foi escolhida a mistura A1 por conter similar teor de CuO e de NiO na preparação. As curvas de conversão foram obtidas para 4 temperaturas distintas, onde a redução dos óxidos de Cu e Ni foram satisfatórias ou atingiram 100% de conversão, as temperaturas a avaliar são: 250°C, 300°C, 350°C, 400°C. Os resultados de conversão do óxido co-formado A1 ao longo do tempo para as referidas temperaturas são apresentados na Figura 44.

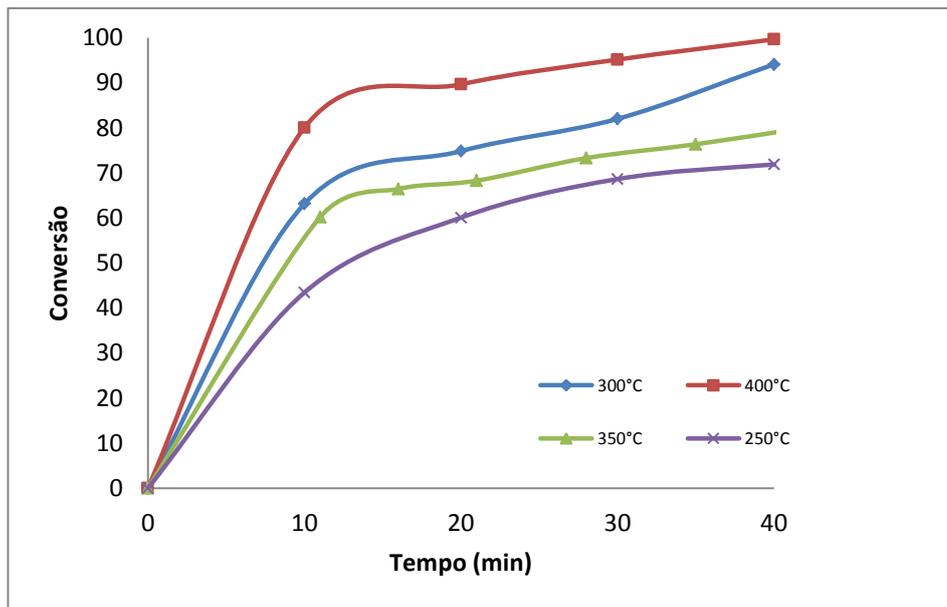


Figura 44 - Conversão x tempo (min) da redução de Al por H₂.

De acordo com os dados da figura 45 observa-se um comportamento similar nas diferentes temperaturas investigadas, sugerindo que as conversões não se mantêm diretamente proporcionais ao tempo de reação. Levando-se em conta o bom ajuste para os óxidos isolados mediante o modelo topoquímico e autocatalítico, decidiu-se aplicar a linearização para os mesmos modelos como pode se observar na Figura 45 para o modelo topoquímico, e na Figura 46 para o modelo autocatalítico.

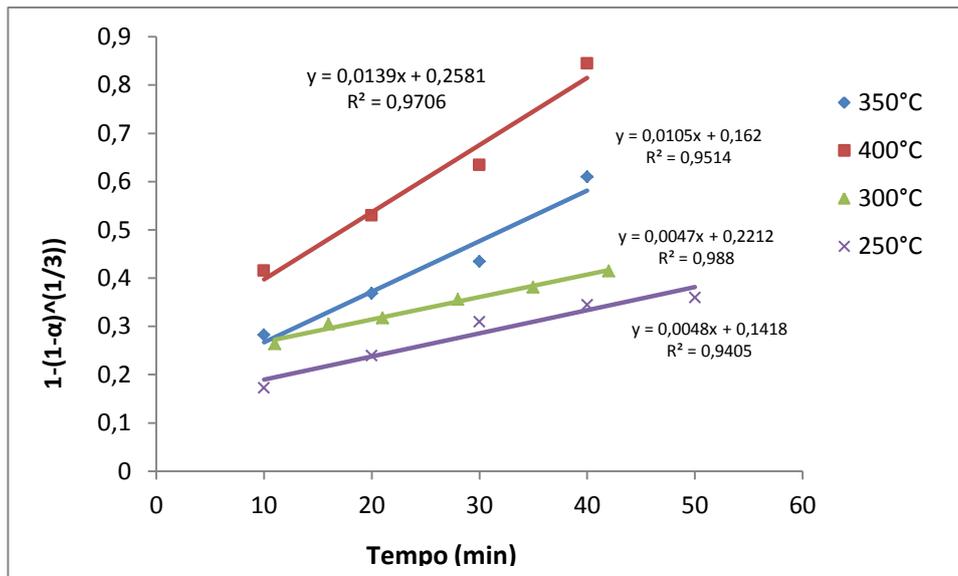


Figura 45 - Efeito da temperatura sobre $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$ com respeito ao tempo segundo modelo topoquímico

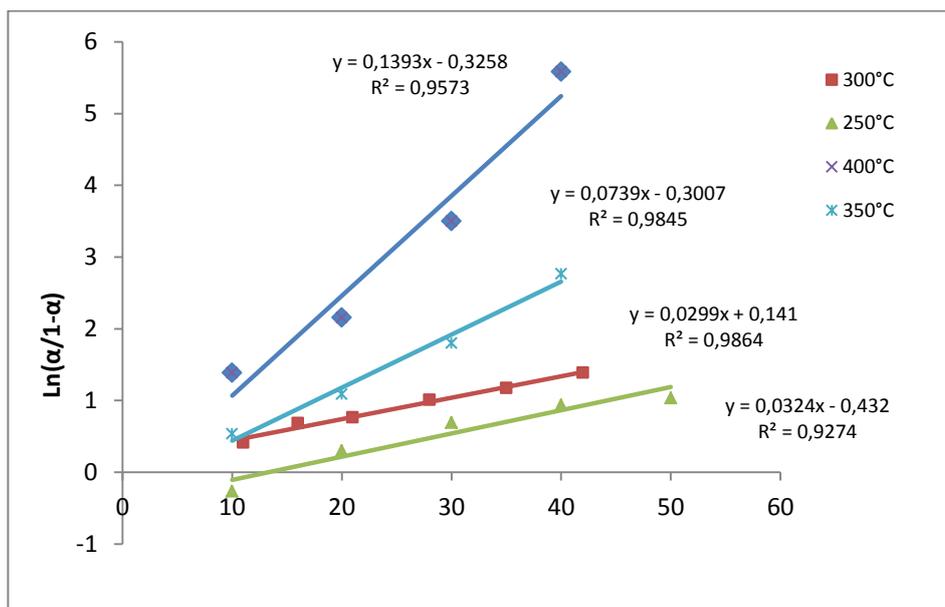


Figura 46 - Efeito da temperatura sobre $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ com respeito ao tempo segundo modelo autocatalítico

O comportamento cinético da redução do óxido coformado A1, pode ser satisfatoriamente descrita por ambos os modelos, de acordo com os modelos apresentados na Tabela 6. A energia de ativação global encontrada para a faixa de

temperatura de 250-400°C foi de 35.155 kJ/mol para o modelo topoquímico e pode se observar na Figura 47. Este valor encontra-se dentro da ordem de grandeza para o controle misto e é similar ao calculado por Jena e colaboradores [30] com valor igual a 35.8 kJ/mole e uma pressão parcial de H₂ de 0.25 atmosferas em uma faixa de temperatura de 200-400 C.

Tabela 6 – Valores de coeficiente de correlação lineal (R²), resultantes da linearização do modelo autocatalítico e topoquímico para o óxido Al

Temperatura (°C)	R ² (Modelo Topoquímico)	R ² (Modelo Autocatalítico)
250	0,9405	0,9274
300	0,988	0,9864
350	0,9514	0,9845
400	0,9706	0,9573

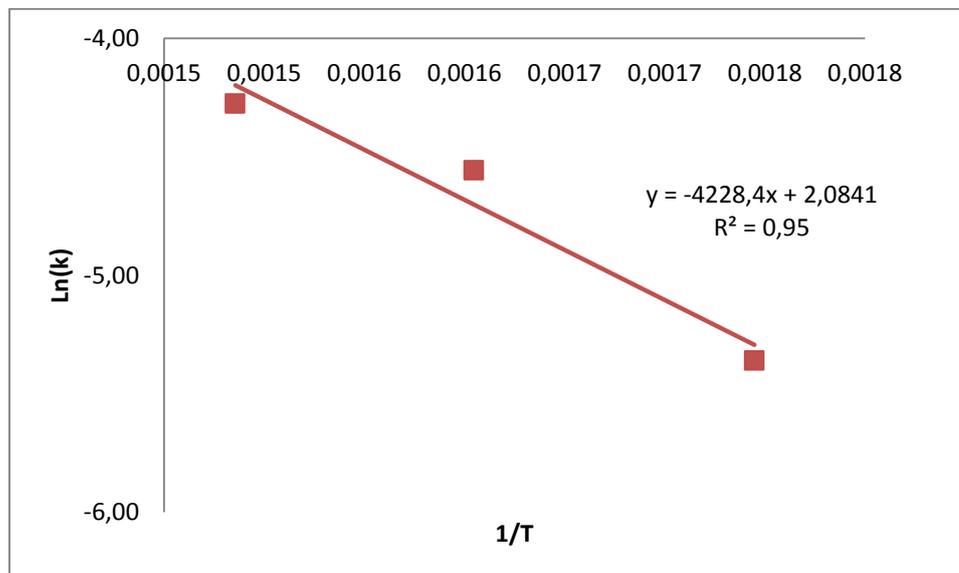


Figura 47 - Ln k vs 1/T segundo modelo topoquímico

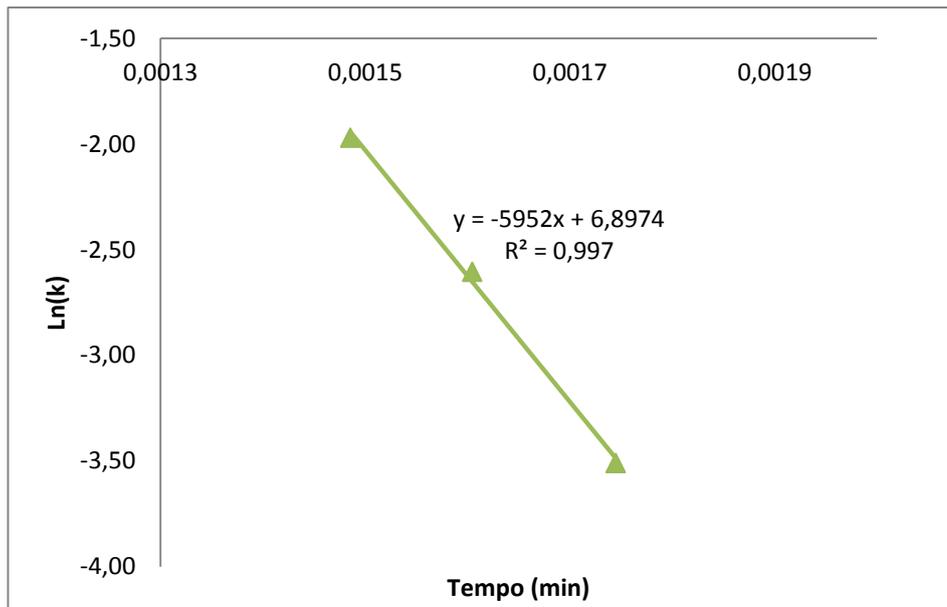


Figura 48 - Ln k vs 1/T segundo modelo autocatalítico

A microestrutura do material foi observada inicialmente via MEV, onde se podem observar semelhanças microestruturais de maneira global em relação à amostra na ausência de alumina. Apresenta distribuição homogênea, fato que pode ser constatado pela Figura 49.

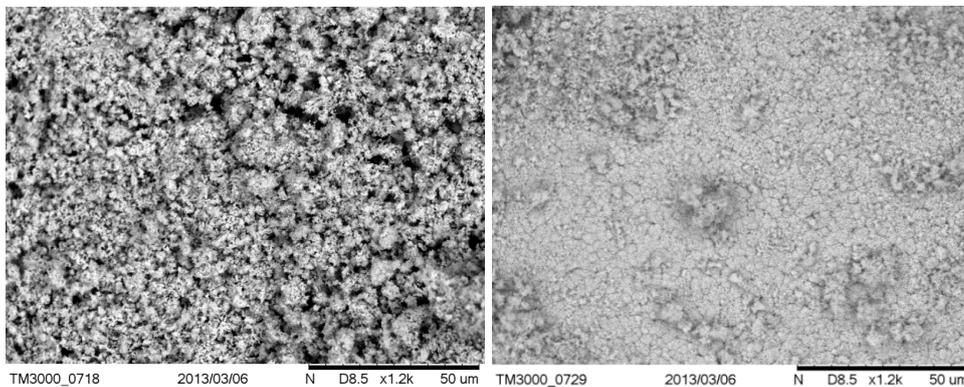


Figura 49 - Imagem em MEV da amostra A1 após a redução com aumento de 1200X

Os percentuais elementares obtidos via análise quantitativa do difratograma da Figura 50 e via EDS (Figura 51) concordam no nível qualitativo, no entanto uma avaliação quantitativa não é possível porque o Cu e Ni são muito similares no

que diz respeito ao espalhamento dos Raios X, tornando a avaliação dos teores da liga mediante a implementação do método de Ritvel impossível nas condições empregadas. Isso explica a diferença entre as informações composicionais obtidas pelos 2 referidos métodos.

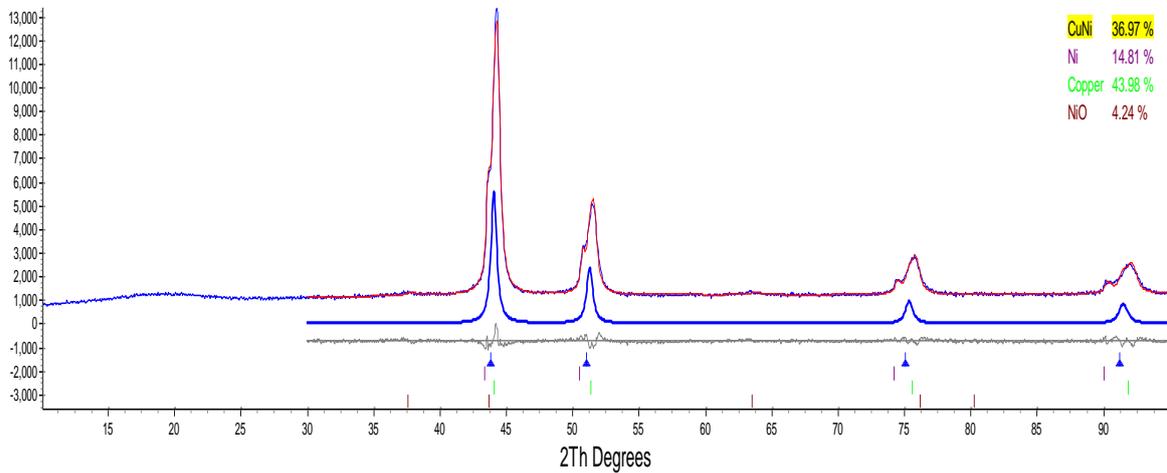


Figura 50 - DRX após a redução do óxido A1

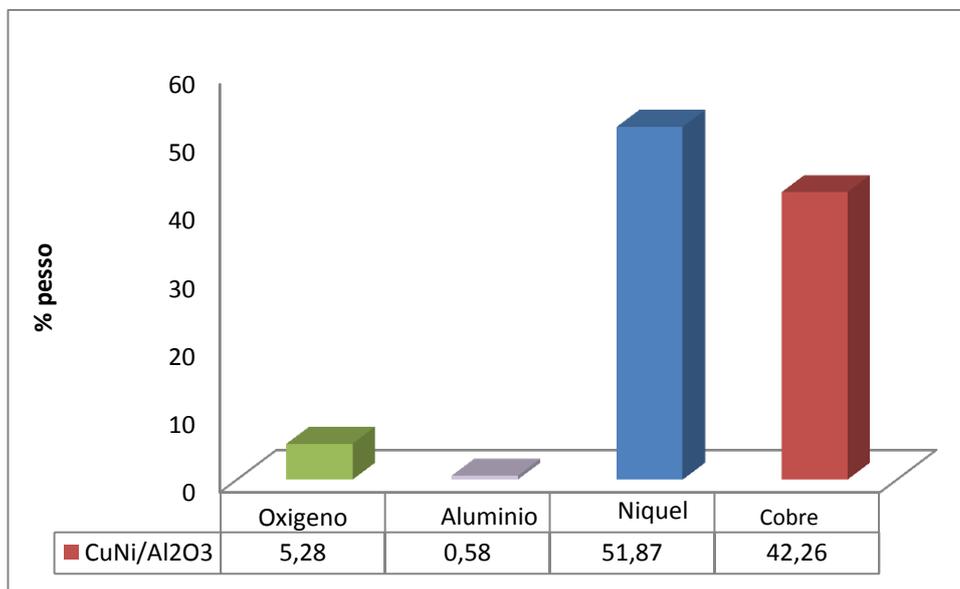


Figura 51 - Imagem em MEV da amostra A1 após a redução com aumento de 1200X

4.2.3.2.Redução do óxido coformado B1: 89CuO-10NiO/1Al₂O₃

A redução do óxido coformado B1 foi conduzida a uma temperatura de 400° C e 40 minutos, baseada na cinética de redução do óxido coformado A1. A redução foi completa e pode ser comprovada pelo difratograma mostrado na Figura 52, as percentagens dos óxidos presentes na amostra não são produto de uma redução incompleta e sim da reoxidação mediante o resfriamento e/ou armazenagem.

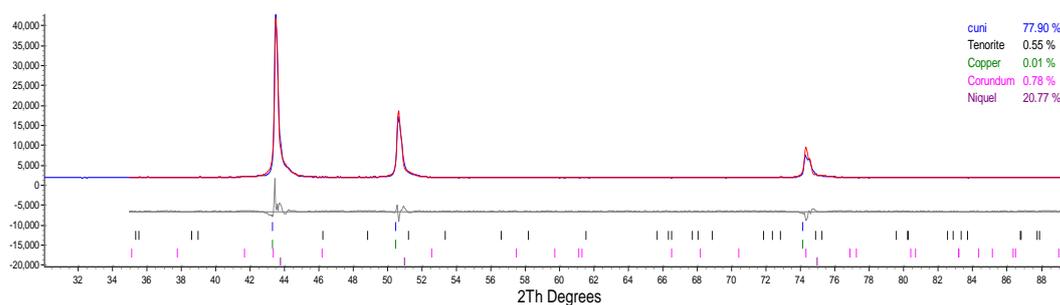


Figura 52 - Difratoograma da amostra B1 após redução

A microestrutura do material reduzido foi analisada via MEV e é apresentada na Figura 53, convém observar que apresenta semelhanças estruturais com a amostra reduzida A1 (Figura 49). No que diz respeito à homogeneidade química, os dados obtidos por EDS, sugerem que, da mesma forma que para amostra reduzida A1 é quimicamente homogênea apresentando um maior teor de Cu (Figura 54). O teor de oxigênio apresentou significativa redução comparada com o oxigênio do óxido coformado B1 (amostra antes de reduzir), como era o esperado e a percentagem de Ni e Cu via EDS quando comparados em relação com o raios X concordam em nível qualitativo de igual forma que no caso da amostra A1.

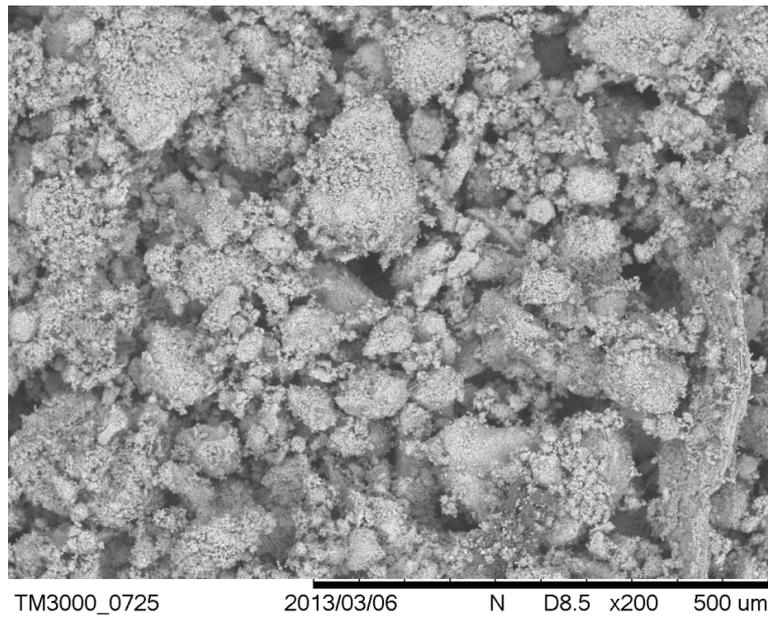


Figura 53 - Imagem em MEV da amostra B1 reduzida com aumento de 1800X.

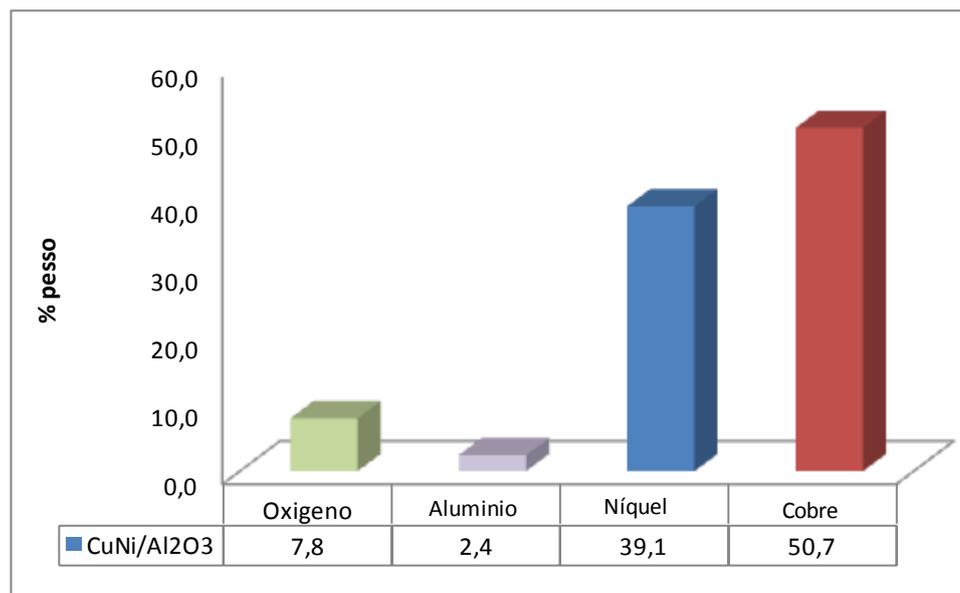


Figura 54 - Media de EDS obtida de 5 regiões para amostra reduzida B1

4.2.3.3.Redução do óxido coformado C1: 10CuO-90NiO/1Al₂O₃

As condições de redução para o óxido coformado C1 foram iguais às mencionadas no tópico anterior. A redução satisfatória é comprovada novamente pelo difratograma de Raios X mostrado na Figura 55, uma vez que apenas picos associados à liga CuNi podem ser evidenciados.

A morfologia da amostra C1 reduzida é similar às amostras A1 e B1 e é apreciada na Figura 56. Os dados obtidos por EDS indicam a presença de Cu e Ni, sendo a fração de Ni superior à fração de Cu conforme esperado. A presença de oxigênio na análise sugere uma possível reoxidação da amostra em contato com a atmosfera, não entanto a acentuada natureza nanoestruturada faz com que tais faces não apresentem contribuições significativas para o difratograma (Figura 57).

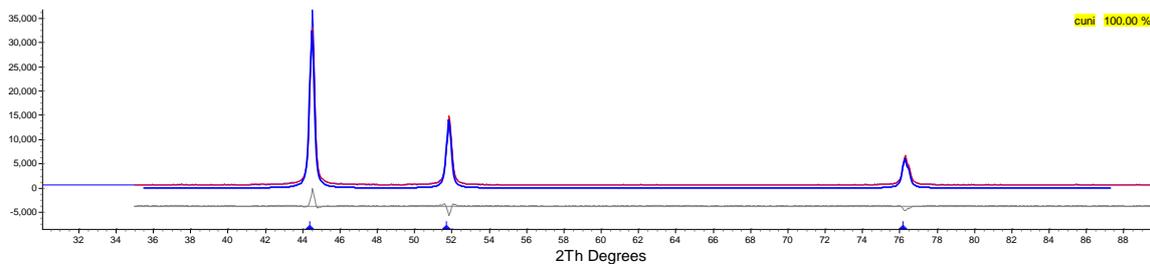


Figura 55 - Difratograma da amostra C1 após redução

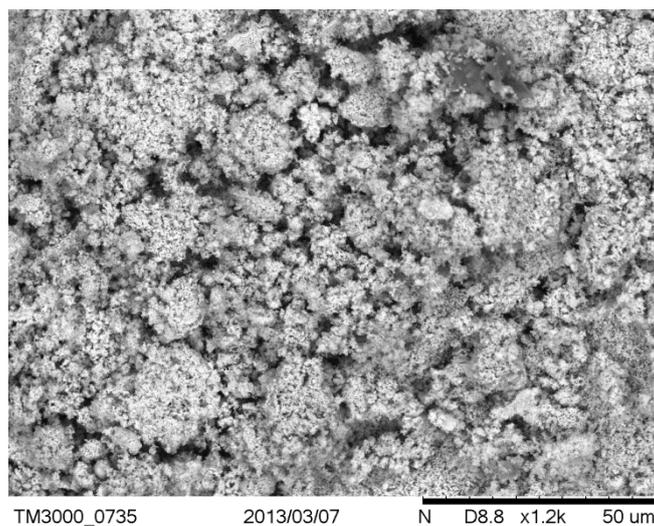


Figura 56 - Imagem em MEV da amostra C1 reduzida

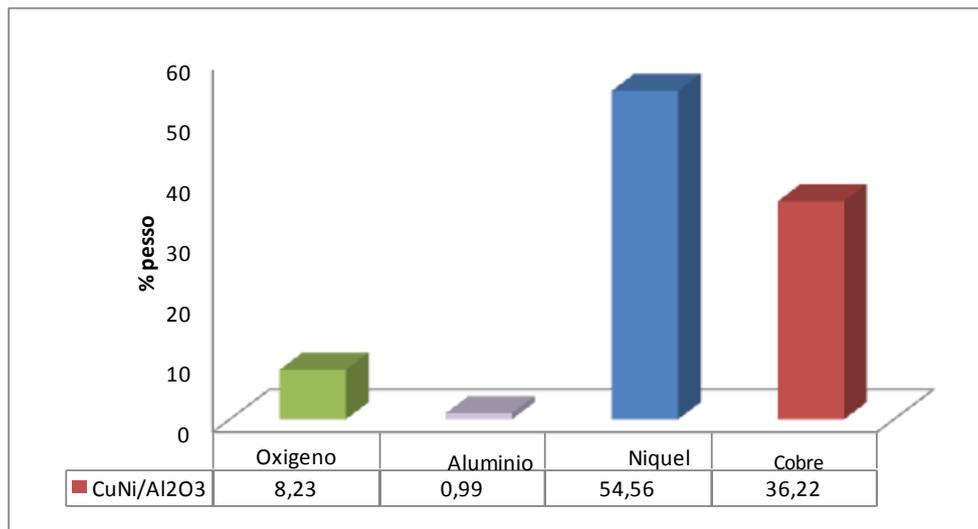


Figura 57 - Média de EDS para amostra C1 reduzida

4.3. Principais erros experimentais associados ao uso da linha de hidrogênio

Predições do comportamento cinético do sistema CuNi/Al₂O₃ foram avaliadas na linha de redução de hidrogênio (ver tópico 4.2), sendo que os resultados das medições expressos em forma numérica estão associados ao uso de variáveis do tipo: massa, concentração, temperatura, etc. Nota-se então que cada valor obtido sempre será acompanhado de algum tipo de imprecisão, e por isso é absolutamente essencial levar em conta as limitações na precisão e exatidão destes resultados para ter uma ideia clara de sua validade.

Os tipos de erros experimentais segundo a procedência são: sistemáticos, pessoais, de escada, acidentais. Os erros de escada e acidentais podem ser quantificados e tratados estatisticamente, para o qual se deve ter um tratamento específico. No que diz respeito à redução com H₂, as principais fontes de erro encontraram-se ilustradas e discutidas neste tópico.

1. **Variação da massa da barquete e umidade das amostras.** Na faixa de temperatura investigada 200-600°C, observou-se que a massa da barquete varia durante os primeiros 5 minutos de reação, por esse motivo antes do início de cada teste determinou-se a massa final alcançada sendo este utilizado para o cálculo das condições medidas.

Por este motivo a perda da massa foi avaliada na temperatura de interesse e foi de aproximadamente 0.012 ± 0.001 g.

De maneira a se alcançar o referido valor constante a massa das barquetes e a remoção da água das amostras; as barquetes juntamente com os óxidos a serem reduzidos foram expostos ao fluxo de argônio de 0.1L/min durante 20 minutos.

2. **Flutuação da vazão de hidrogênio.** Dada a necessidade de se esfriar os gases que saem do reator (Figura 13) é fundamental que os mesmos sejam borbulhados em água fria. Por esse motivo as bolhas geradas resultam em flutuação nas vazões medidas, sendo este especialmente notável no que diz respeito ao H_2 , principalmente quando se trabalha da ordem de 0.1 L/min. O Efeito pode ser controlando-se a abertura das válvulas do balão misturador.
3. **Erros inerentes a pesagem.** A massa total medida em um dado tempo reacional é influenciada tanto pela possível reoxidação das amostras, por esse motivo optou-se avaliar o peso a quente. Desta forma o tempo transcorrido entre a retirada do forno e a pesagem tem que ser minimizado, no presente trabalho apresentou uma magnitude de aproximadamente 2 min.
4. **Mudança da atmosfera reacional.** Após a interrupção do fluxo de H_2 e subsequente injeção de argônio e vice-versa, determina a existência de um intervalo de tempo para que a atmosfera reacional de interesse se estabeleça, tal fato limita a determinação precisa das limitações inicial e final de cada etapa reacional.

Os erros apresentados descritos anteriormente explicam a impossibilidade de se discernir entre os 2 modelos cinéticos propostos.

4.4. Sinterização dos compósitos

Após a obtenção de cada amostra de compósito A1, B1 e C1, ou seja, ao final de cada redução (amostras coreduzidas), realizou-se a compactação do pó em forma de pastilha, aplicando uma pressão uniaxial de 2.0 kgf durante 15 minutos, similar a utilizada por outros pesquisadores ^[11], posteriormente foram

sinterizadas no mesmo arranjo experimental onde foi feita a redução com hidrogênio; com uma única exceção da amostra A1 que também foi sinterizada a partir do óxidos co-formados. Os testes iniciais de sinterização foram feitos a diferentes temperaturas (800-1000°C) e tempos, baseados na literatura [11,32,33].

As amostras A1, B1 e C1 a 1000°C foram sinterizadas a 900 °C durante um período de 5 horas. Na Figura 58 observa-se que todas as amostras apresentam uma porosidade inferior em relação as amostras antes da sinterização, no entanto observa-se que a amostra B1 atingiu um mais evidente grau de sinterização inferior as amostras A1 e C1 com inferior teor de Cu, tal fato consiste com informações da literatura que sugerem que a sinterização do Cu puro ocorre tipicamente em temperaturas inferiores ao Ni [34,35].

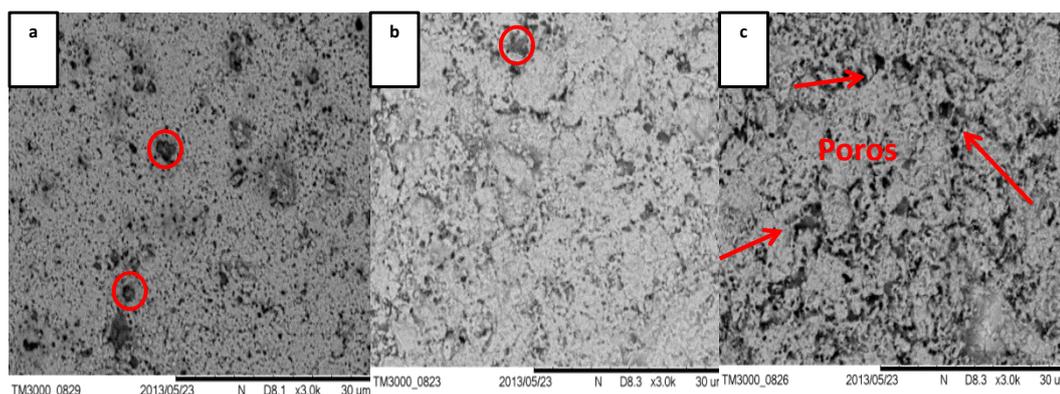


Figura 58 - Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1000°C por 5 horas
a) Amostra A1 b) B1 c) C1

Os espectros característicos obtidos via DRX das referidas amostras se encontram apresentados nas Figuras 59 e 60. Nos três espectros avaliados com o método de Rietveld por parâmetros fundamentais, foi possível evidenciar a presença da exclusiva da liga CuNi, e como era esperado, ausência de Al₂O₃. A ausência de picos dos metais puros como foi observado nas amostras reduzidas sugere uma maior proximidade do equilíbrio termodinâmico.

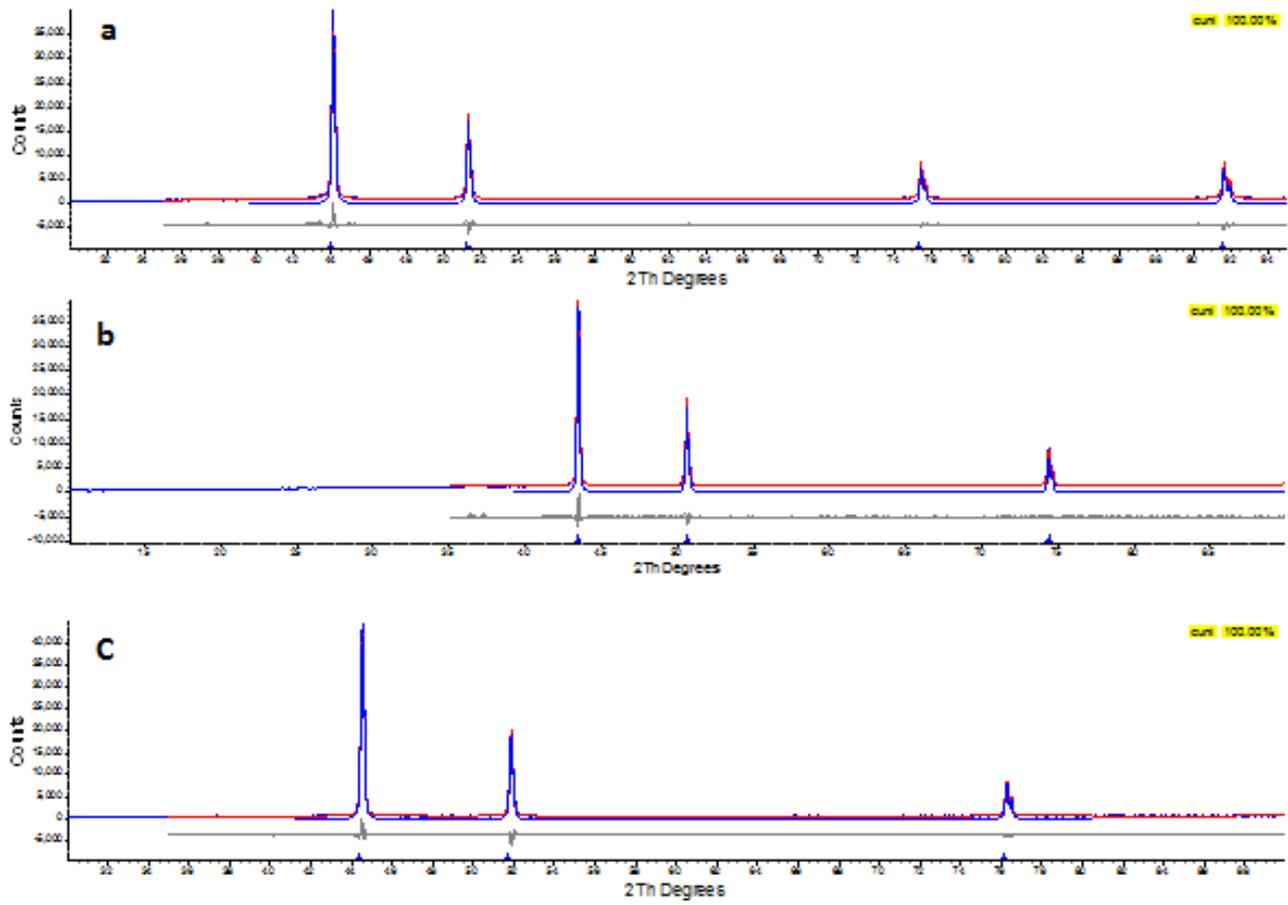


Figura 599 - DRX das amostras A1,B1 e C1 respectivamente, sinterizadas a 1000C durante 5 horas

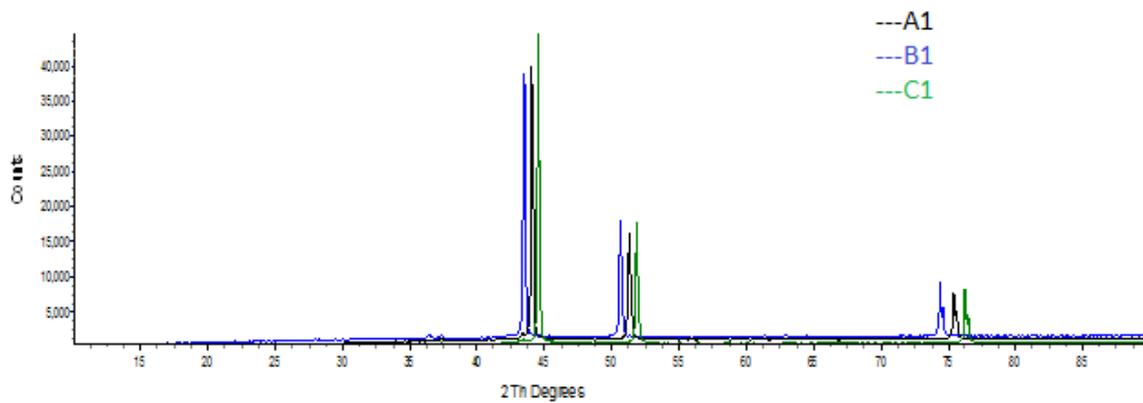


Figura 60 - DRX das amostras A1,B1 e C1 num mesmo difratograma

Na Tabela 8 onde se encontraram os tamanhos médios de cristalito para as três ligas consideradas e o parâmetro de rede correspondente a cada liga. Pode-se observar um significativo deslocamento dos picos no sentido de ângulo de Bragg maiores à medida que o teor de níquel aumenta, o que também é confirmado pelas variações observadas no parâmetro de rede ajustado (Tabela 8). Como foi mencionado no item 4.2, o ajuste dos DRX mediante Rietveld não traz informação com respeito ao teor de Cu e Ni presentes nas ligas, devido ao Cu e Ni serem muito próximos o espalhamento de Raios X é similar e não permite precisão no método, mas notou-se que os teores de níquel apresentam uma correlação linear com respeito à parâmetro de rede da liga, como pode ser observado na Figura 61.

Tabela 7 - Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras sinterizadas A1, B1, C1

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
A1	130.3	3.5655806
B1	138.8	3.6026217
C1	196.2	3.5338030
Ni	---	3.5451
Cu	---	3.615
Al ₂ O ₃	---	4.7605

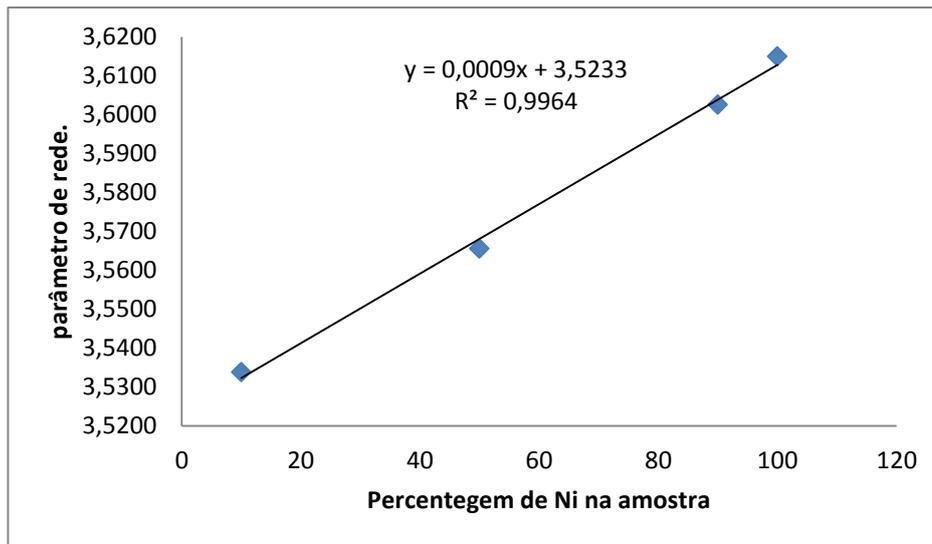


Figura 61 - Correlação entre parâmetro de rede e porcentagem de níquel nas amostras

4.5. Medidas de Dureza

Como foi mencionado no Capítulo 1 e relatado por alguns autores ^[7,11,34,35], a adição de alumina à matriz metálica (liga) melhoraram consideravelmente a dureza do material, fato corroborado nesta pesquisa com a medição de microdureza do material. A adição de uma segunda fase em forma de nanopartículas à liga CuNi foi bastante notória, a dureza da liga aumentou significativamente, para a amostra A1 comparada com a amostra A, ou seja, a mesma amostra sem alumina, resultou em um aumento de microdureza de aproximadamente o dobro do valor da liga, para a amostra B1 de 38% e para a amostra C1 de 18%.

Bagnato e colaboradores ^[36] relatam valores iguais a 99,2 Hv de microdureza para o cobre reforçado com alumina. Motta e colaboradores ^[11] calculam microdureza para a liga CuNi igual a 147 Hv, que é o mesmo valor calculado nesta pesquisa.

De forma gráfica pode se observar na Figura 62 os valores de dureza calculados

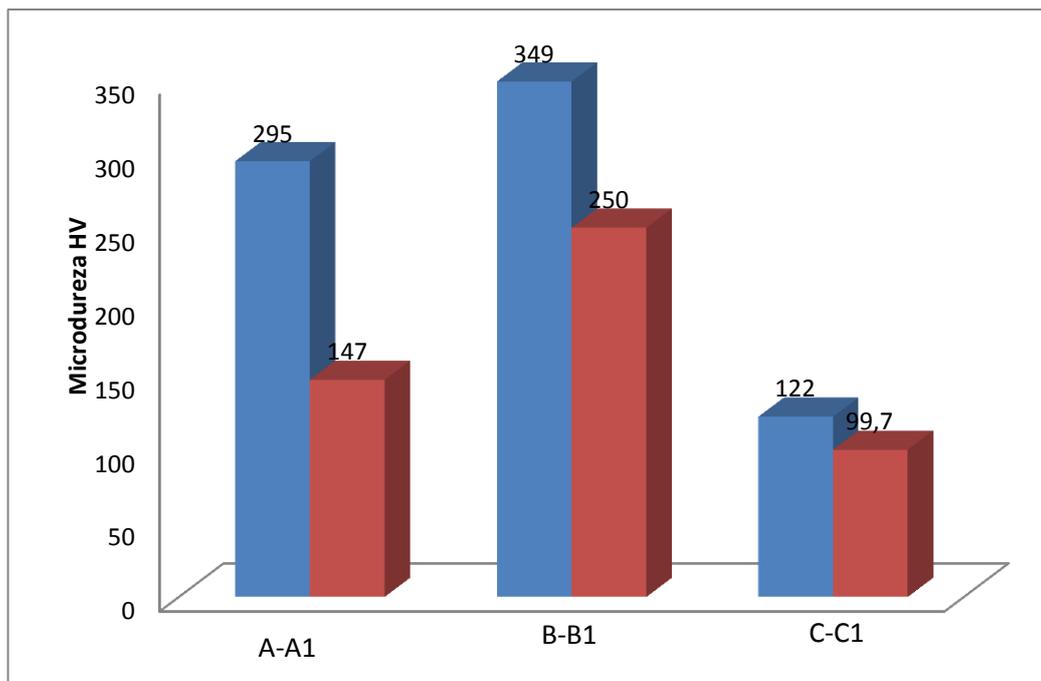


Figura 62 – Dureza para as amostras com e sem alumina