

# Estudo das características estruturais e morfológicas de pós de NiO sintetizados por Reação de combustão e pelo método Pechini

A. N. Simões<sup>1\*</sup>; M. A. Ribeiro<sup>1</sup>; C. H. Silva<sup>1</sup>; M. C. Silva<sup>1</sup>; A. Bispo<sup>1</sup>; L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG, Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109 -970, Campina Grande, PB, Brazil

(Recebido em 28/09/2009; revisado em 11/02/2010; aceito em 30/04/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

## Resumo:

No intuito de melhorar as características dos pós, métodos químicos têm sido muito investigados nestes últimos anos, uma vez que permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso de estequiometria, boa sinterabilidade e controle do tamanho das partículas e da morfologia dos pós. Neste contexto, esse trabalho apresenta o estudo da síntese por reação de combustão e pelo método Pechini na obtenção de nanopartículas de NiO, sendo avaliado a influência do método de síntese nas características finais do pó. Os pós foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio. Os resultados de DRX pelo método Pechini mostraram pós monofásicos, enquanto que pela síntese de reação de combustão, o pó apresenta, além do NiO, Ni metálico como fase espúria. Os tamanhos de cristalito foram de 38 a 43 nm, por Pechini e reação de combustão respectivamente. Os tamanhos de área superficial foram de 6.44 m<sup>2</sup>/g pelo método Pechini e 1.11 m<sup>2</sup>/g por reação de combustão. Os dois métodos de síntese foram eficazes na obtenção de nanopartículas de NiO.

**Palavras-chave:** NiO; reação de combustão; método Pechini.

---

## Abstract:

In order to improve the characteristics of powders, chemical methods have been widely investigated in recent years, since it allows the synthesis of ceramic powders with precise control of stoichiometry, good sinterability and control of particle size and morphology of the powders. In this context, this work presents the study of the synthesis by combustion and Pechini method to obtain nanoparticles of NiO, and evaluated the influence of synthesis method on the final characteristics of the powder. The powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption. The XRD powders by Pechini method showed monophasic, whereas the synthesis of combustion reaction, the dust features, in addition to NiO, Ni metal phase as spurious. The crystallite sizes were 38-43 nm by Pechini and combustion reaction respectively. The sizes of surface area were of 6:44 m<sup>2</sup>/g by the Pechini method and 1.11 m<sup>2</sup>/g by combustion. Two synthesis methods were effective in obtaining nanoparticles of NiO.

**Keywords:** NiO; reaction of combustion; Pechini method.

---

\* E-mail: [alluskynha@hotmail.com](mailto:alluskynha@hotmail.com) (A. N. Simões)

## 1. Introdução

Óxido de níquel é um material que tem sido sujeito de uma série de estudos devido às suas propriedades únicas. É um material antiferromagnético [1]. Também é um supercondutor do tipo p, com energia de gap de 3,6 a 4,0 eV. [2]. Recentemente, o óxido de níquel vem sendo aplicado como material catalítico para formação de nanotubos de carbono [3].

Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Dentre estas várias técnicas destacam-se o método Pechini e a reação por combustão como técnicas promissoras para obtenção de vários sistemas cerâmicos, com formação de produtos cristalinos, monofásicos na maioria dos casos, e com partículas nanométricas [4].

O método dos precursores poliméricos foi desenvolvido por Pechini e baseou-se na formação de uma resina polimérica pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado e um álcool polihidróxi como o polietileno glicol [5]. Com o método Pechini se obtém uma melhor distribuição dos cátions (aleatoriedade) em nível atômico, na estrutura polimérica [6]. Com um posterior tratamento térmico adequado da resina, a parte orgânica é degradada e os cátions são oxidados formando óxidos puros de pequeno diâmetro de partículas.

O método de combustão é auto-sustentável. Após o início da reação, esta atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim considerado simples, o método de combustão não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica [7-9].

Com base neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação estrutural e morfológica de partículas de NiO obtidas por reação de combustão e pelo método Pechini.

## 2. Materiais e Métodos

Em nossos estudos utilizamos as referidas sínteses para obtenção da fase NiO. Na síntese

pelo método Pechini, o pó foi obtido da seguinte forma: ácido cítrico mais água a uma temperatura de 70°C, em seguida se adicionou o níquel na forma de nitrato de níquel Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Merck), e por último, o etileno glicol numa proporção de 40/60%, a uma temperatura final de 120°C. Formada a resina, esta foi pirolisada a uma temperatura de 400°C por 1h, este tratamento é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Após a pirólise o material obtido foi moído em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 e calcinado a uma temperatura de 700°C por 1h.

Na síntese por reação de combustão, a obtenção do pó de NiO se deu através da mistura redox de nitratos metálico e combustível (glicina), preparada de acordo com a composição estequiométrica. Essa mistura foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e submetida ao aquecimento em placa aquecedora temperatura de 600°C, onde formou-se uma solução devido a desidratação do nitrato de níquel e da glicina. Com o aquecimento, ocorreu um aumento da viscosidade, formando um gel viscoso. Com a continuidade do aquecimento, deu-se a volatilização de gases e posteriormente a combustão (auto-ignição). A temperatura da síntese foi medida com um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX ( $\pm 2$  °C) e ficou em torno de 700°C. Após o término da reação, o produto foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em uma peneira 325 mesh (44µm).

Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os dados de difração de raios X foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho médio de cristalito a partir da linha de alargamento de raios X (d311) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino, (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [10]. Área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio, utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Micromeritics, modelo Gemini – 2370) e a morfologia dos aglomerados de partículas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Microscópio Philips, Modelo XL30 FEG).

### 3. Resultados e Discussão

combustão e pelo método Pechini, respectivamente.

As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas de raios-X para o NiO preparado via reação de

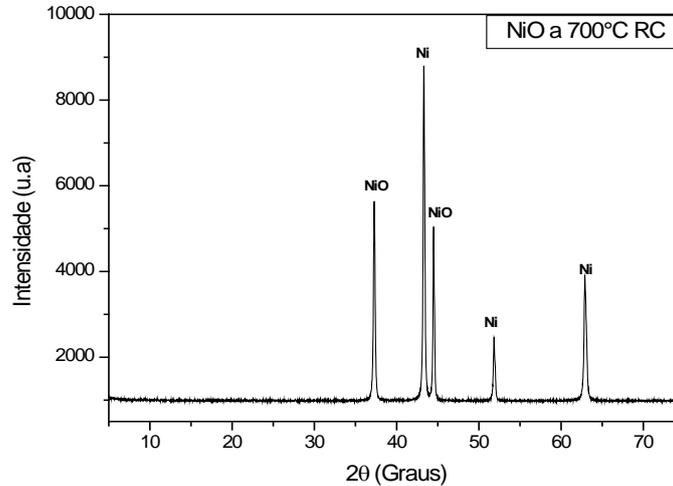


Figura 1. Difratograma de raios-X do pó de NiO obtido por reação de combustão.

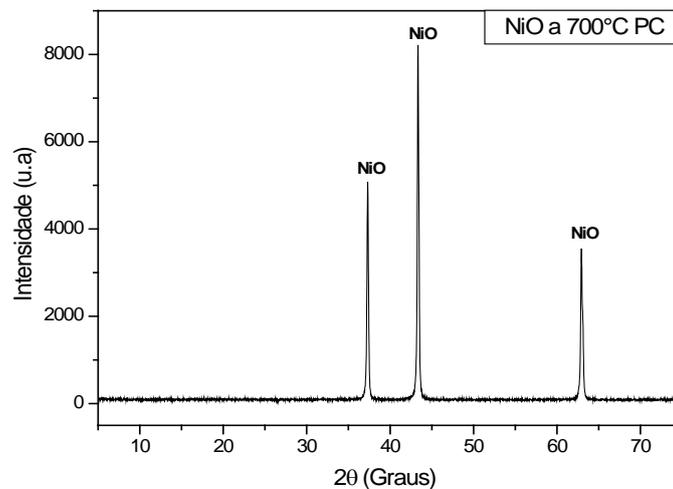


Figura 2. Difratograma de raios-X do pó de NiO obtido pelo método Pechini.

O padrão de difração de raios-X mostra que o produto final é NiO para ambas as sínteses usadas. Nenhuma fase espúria foi detectada para o pó sintetizado pelo método Pechini. O padrão de DRX do pó obtido por reação de combustão apresenta picos de segunda fase de Ni. O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 38 nm pelo método Pechini e 43 nm por reação de combustão, evidenciando o caráter nanométrico das

amostras. Comparando o tamanho de cristalito dos pós obtidos por ambos os métodos de síntese foi observado que o pó obtido pelo método Pechini apresenta tamanho de cristalito 11,6% menor que o produzido pela síntese de reação de combustão e isto pode ser explicado pelo fato de que durante a reação de combustão, há um pico de temperatura no momento de ignição que alcança altas temperaturas o que causa um crescimento maior das partículas

quando relacionadas as partículas obtidas pelo método Pechini.

A Tabela I mostra os resultados de tamanho de cristalito e tamanho de partícula, determinados a partir dos difratogramas de raios-X e por adsorção de nitrogênio, respectivamente, para os pós sintetizados por meio dos dois métodos de síntese.

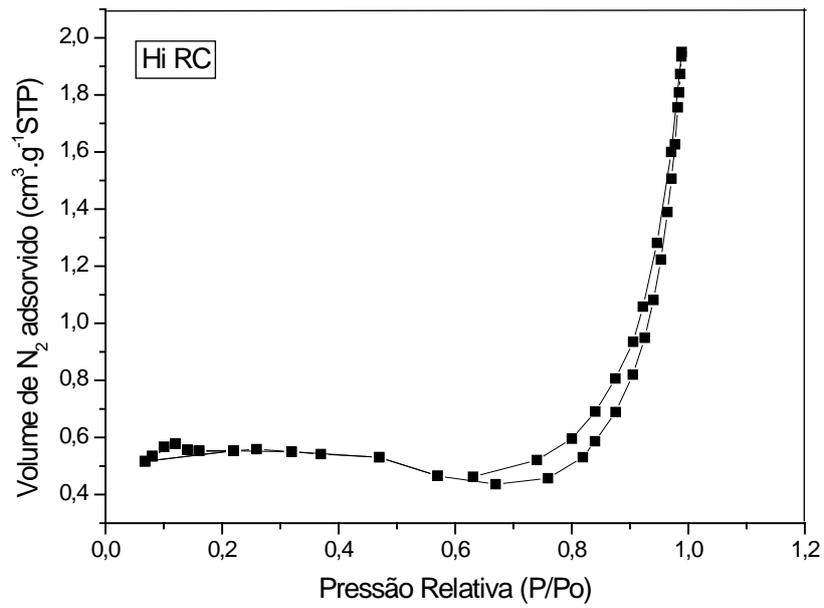
Com base nos dados apresentados na Tabela 1, verificamos que a amostra obtida pelo método Pechini apresenta tamanho de partícula de 137 nm, enquanto que a amostra obtida por reação de combustão apresenta uma discrepância entre o tamanho de partícula aproximadamente de 70% quando comparado com o método Pechini. Desse modo, a amostra sintetizada pelo método Pechini obteve uma área superficial maior quando comparada com a área obtida por reação de combustão, sendo estas de 6.44 m<sup>2</sup>/g e 1,1 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Isso pode ser explicado de que mesmo medindo a temperatura durante a síntese por reação de combustão e ela se encontrar num patamar em torno de 700°C, altas temperaturas são atingidas de uma forma muito rápida, o que faz com que o material seja exposto a altas temperaturas, promovendo o aumento do tamanho das partículas. Fazendo a relação  $D_{BET}/D_{DRX}$  para as amostras, verifica-se que a amostra preparado pelo Método Pechini tem 4 cristalitos por partícula, enquanto que o pó obtido por

combustão tem 10 cristalitos por partícula, o que mostra que as partículas desses pós são policristalinas, mas que as partículas obtidas pelo método Pechini estão menos aglomeradas do que os obtidos pelo método de combustão.

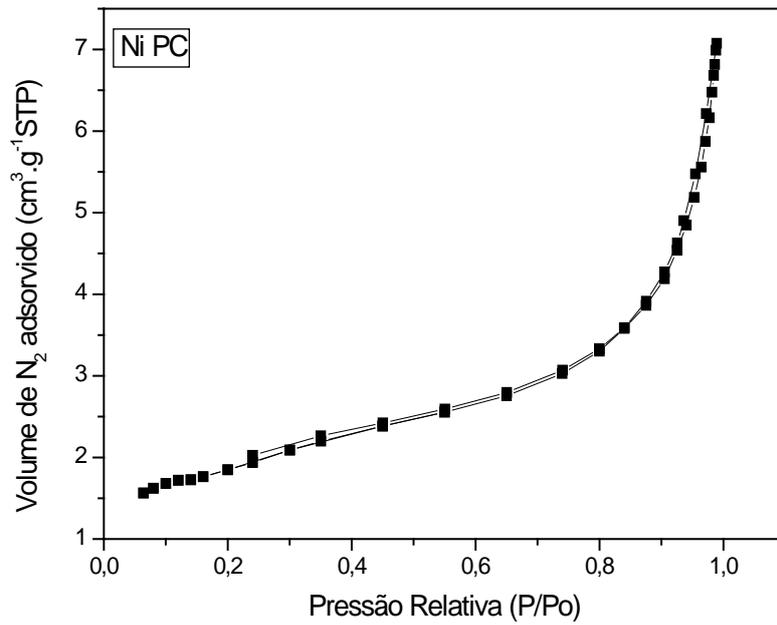
Nas Figuras 3a e 3b estão expostas às curvas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostra de NiO obtidas por reação de combustão e pelo método Pechini, respectivamente. Através da observação das isotermas de adsorção/dessorção apresentadas nas Figuras 3a e 3b, constata-se que todas as curvas são do tipo III de acordo com a classificação da IUPAC [11]. Isotermas do tipo III ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Desse modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido. A partir dos gráficos da Figura 3, observamos que a histerese é do tipo H3. Nesse tipo de histerese, os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

Tabela 1. Características dos pós de NiO obtidos pelo método Pechini e reação de combustão.

Fase	Temperatura de calcinação 700°C			
	Método Pechini		Reação de Combustão	
	Tamanho de cristalito $D_{DRX}$ (nm)	Tamanho de partícula $D_{BET}$ (nm)	Tamanho de cristalito $D_{DRX}$ (nm)	Tamanho de partícula $D_{BET}$ (nm)
NiO	38	137	43	459

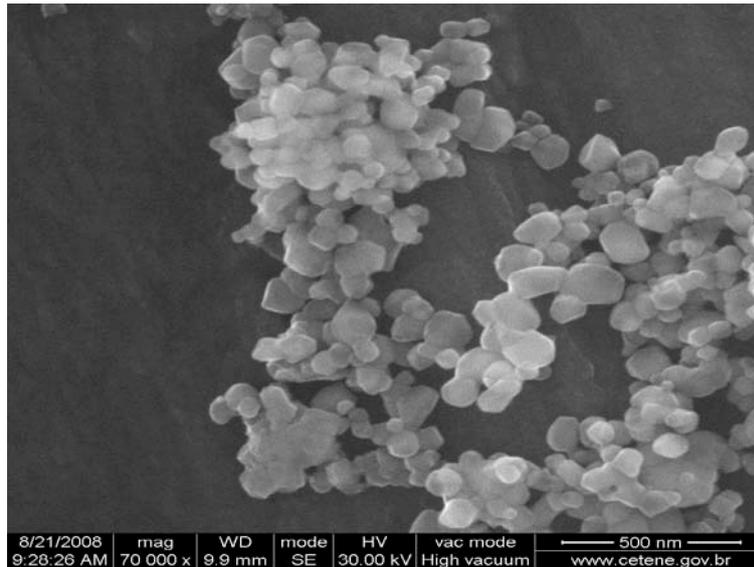


(a)

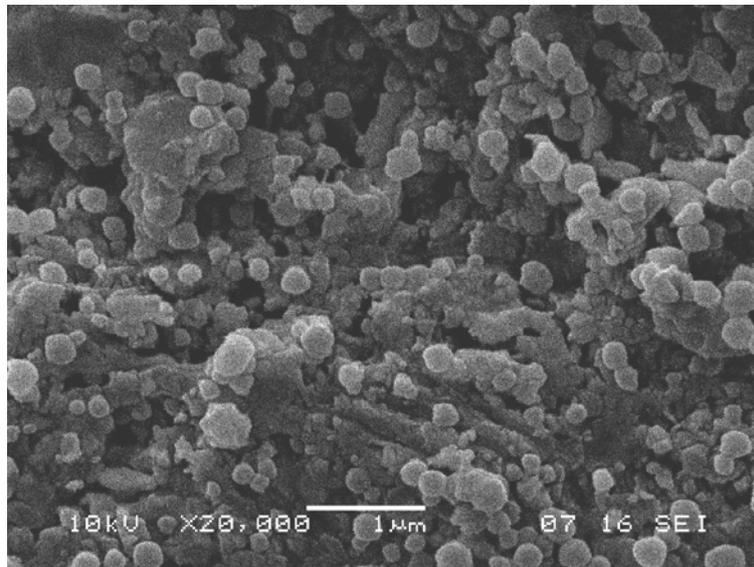


(b)

Figura 3. Isothermas de adsorção/dessorção por nitrogênio do pó de NiO obtidos por; (a) Reação de Combustão e (b) Método Pechini



(a)



(b)

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura do pó de NiO obtidos; (a) por reação de combustão; (b) pelo método Pechini

As Figuras 4a e 4b mostram a morfologia dos pós analisada por microscopia eletrônica de varredura, preparada por síntese de reação de combustão e pelo método Pechini, respectivamente.

Comparando a figura 4a e 4b, percebe-se uma significativa diferença entre as duas morfologias dos pós. As partículas de NiO obtidas pelo método Pechini são distribuídas uniformemente, com tamanho homogêneo e com formação de aglomerados moles de partículas nanométricas. As partículas obtidas por reação de combustão exibem partículas de

aglomerados irregulares, com presença de pré-sinterização. Esta diferença na morfologia dos pós pode ser atribuída à alta temperatura durante o processo de síntese para a reação de combustão que produz bastante calor o que causa a pré-sinterização do material.

#### 4. Conclusões

Pode-se concluir através dos dados apresentados que:

Os pós obtidos por ambos os métodos, apresentaram a fase NiO como fase majoritária,

sendo que por reação de combustão houve a formação de segunda fase de Ni. Os pós obtidos por reação de combustão apresentaram tamanho de partícula 70% superior ao tamanho de partícula dos pós obtidos pelo Método Pechini, além de produzir pós mais aglomerados e com presença de pré-sinterização do material, o que demonstra que as condições de aquecimento durante a síntese por combustão e por método Pechini afetam as características dos pós obtidos. A análise das curvas de adsorção/dessorção mostra que as fases apresentam histerese do tipo H3, para ambos os métodos de síntese. Ambos os métodos são promissores para a obtenção de pós cerâmicos tendo em vista que ambos os métodos de síntese foram eficazes na obtenção de nanopartículas de NiO, mas que o método Pechini produziu pós de tamanhos menores, menos aglomerados e sem presença de pré-sinterização.

## Referencias

- [1] Guo, M.; Bi, X. Effect of NiO on the magnetic property and electronic structure n the Co7/Cu2. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.305, P. 127–132, 2006
- [2] Beach, E. R.; Shqau, K.; Brown, S. E.; Rozeveld, S. J.; Morris, P. A. *Mat. Chem. and Phys*, V.115, P. 371–377, 2009
- [3] Zhou, Q.; Gu, F.; Li, C.; *J. Al. and Comp.* V.474, P. 358–363, 2009
- [4] Vieira, D. A.; Ribeiro, M. A.; Costa, A. C. F. M.; Simões, A. N.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP*, v.3 p. 26-30, 2008.
- [5] Pechini, M. P. ; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor. *U.S.* 1967.
- [6] Carreno, N. L. V.; Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Araújo, G. C. L.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Valentine, A.; Probst, L. F. D. Sintetização, caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni dispersas em matriz Mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.
- [7] Mimani T., *Alloys J. Comp.* 315 (2001) 123-128.
- [8] Costa, A. C. F. M.; Tortella, E.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.; *J. Mater.Syn. Proc.* (2002) 86-92.
- [9] Hetting, G. F.; Worl, H.; Weiter, H. H.; *Anorg, Z.; Allg. Chem.* 283 (1956) 207.
- [10] Braunauer, S.; Demis, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society* , v. 62, p. 1723 -1732 ,1940.
- [11] Gregg, S. J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.