

## **EFEITO DA QUANTIDADE DE GLICINA COMO COMBUSTÍVEL NA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS Ni/NiO**

A. N. Simões<sup>1</sup>, V. N. Simões<sup>1</sup>, L. S. Neiva<sup>1</sup>, M. R. Quirino<sup>1</sup>, D. A. Vieira<sup>1</sup>, L. Gama<sup>1</sup>

Autor Correspondente: alluskynha@hotmail.com

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande -PB;

Fone: 55 (83) 3310 1182 Ramal- 35; Fax: 55 (83) 3310 1178

### **RESUMO**

Este trabalho propõe investigar o efeito da quantidade de glicina na obtenção de nanocompósitos Ni/NiO sintetizados pela técnica de reação de combustão. A quantidade de glicina utilizada foi a calculada na composição estequiométrica e com 50% e 100%. Caracterizações por difração de raios X (DRX), adsorção de N<sub>2</sub> pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com os pós de Ni/NiO resultantes. A análise de difração de raios X mostrou a presença da fase NiO cristalino, com a presença de níquel metálico como fase secundária, cuja quantidade aumentou com o aumento da quantidade de glicina. O aumento da concentração de glicina causou também um crescimento da área superficial, que variou entre 1,1 a 1,4 m<sup>2</sup>/g. A micrografia revelou a formação de aglomerados moles com aspecto poroso e de fácil desaglomeração. Pode-se concluir que a síntese é eficaz na obtenção de pós nanométricos.

Palavras-chave: NiO, glicina, combustão

### **INTRODUÇÃO**

A síntese e caracterização físico-química de elementos como Fe, Co ou Ni em escala nanométrica, é hoje um tópico importante na ciência dos materiais não só por suas propriedades peculiares relacionadas com a reduzida dimensão, mas também por sua relevância a partir de um ponto de vista tecnológico<sup>(1)</sup>. O desenvolvimento de nanocompósito Ni/NiO tem atraído a atenção de diversos pesquisadores em

diferentes áreas, tais como, dispositivos magnéticos<sup>(2,3)</sup>, ópticos<sup>(4)</sup> e como catalisadores<sup>(5)</sup>.

Diversas sínteses vêm sendo reportadas na produção de pós nanométricos. Dentre os métodos químicos, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora.

O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e 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<sup>(6,8)</sup>.

Na reação de combustão, o combustível desempenha uma função fundamental: age prevenindo a precipitação dos precursores antes da ignição. Um dos mais baratos aminoácidos, glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), é conhecido por atuar como um agente complexante de um grande número de íons metálicos, pois contém um grupo ácido carboxílico em uma extremidade e um grupo amino na outra<sup>(9)</sup>. Quando na solução, os aminoácidos agem como moléculas dipolares tanto com cargas positivas como negativas. Esse comportamento de uma molécula de glicina poder complexar com eficácia íons metálicos de diversos tamanhos e formas, e ajudar a impedir a sua precipitação, mantendo a homogeneidade entre os constituintes. Por outro lado, a glicina pode também atuar como combustível durante uma reação de combustão, sendo oxidado pelo íon nitrato<sup>(10)</sup>.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito da glicina como combustível na produção de nanocompósitos Ni/NiO.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os pós de nanocompósitos de Ni/NiO foram preparados pelo método de reação de combustão, usando nitrato de níquel e glicina como combustível. A composição inicial da solução foi calculada com base na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química do propelente e explosivo para  $\phi = 1$ <sup>(8)</sup>. Carbono, hidrogênio, níquel, são considerados elementos redutores cujas valências são +4, +1 e +2, respectivamente. A valência do nitrogênio foi considerada zero,

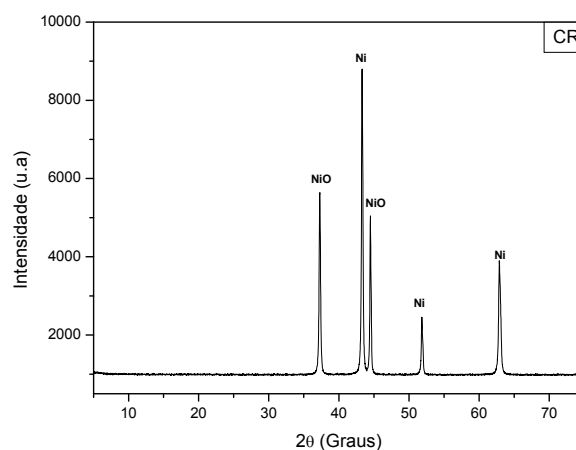
porque é inerte. A quantidade de glicina foi calculada na composição estequiométrica ( $\phi = 1$ ) e com 50%, 100%, em excesso ( $\phi < 1$ ) e foram designados os códigos CR, 50C e 100C, respectivamente. O método de síntese de reação de combustão é descrito em Costa<sup>(7)</sup>.

Os pós resultantes foram caracterizados por difração de Raios X (DRX) usando um difratômetro Siemens SHIMADZU (modelo 6000) com radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. O tamanho de cristalito médio foi calculado pela equação de Scherrer's<sup>(5)</sup> a partir da reflexão da estrutura espinélio ( $d_{111}$ ); ( $d_{220}$ ); ( $d_{311}$ ); ( $d_{222}$ ); ( $d_{400}$ ); ( $d_{422}$ ); ( $d_{333}$ ) e ( $d_{440}$ ) plano por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão).

O método BET (instrumento da marca Micromerictis, Gemini - modelo 2370) foi aplicado para medir a área de superfície específica baseada na adsorção física de gás N<sub>2</sub> na temperatura criogênica. O tamanho médio de partícula foi calculado a partir de dados usando a equação  $D_{BET} = 6/(D_t \cdot S_{BET})^{(11)}$ , onde  $D_{BET}$  = diâmetro esférico equivalente (nm);  $D_t$  = densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>) e  $S_{BET}$  = área superficial (m<sup>2</sup>/g). A morfologia e o tamanho das partículas foi observado utilizando microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL30 FEG).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra os padrões de difração de Raios X dos nanocompósitos Ni/NiO para as composições CR, 50C e 100C.



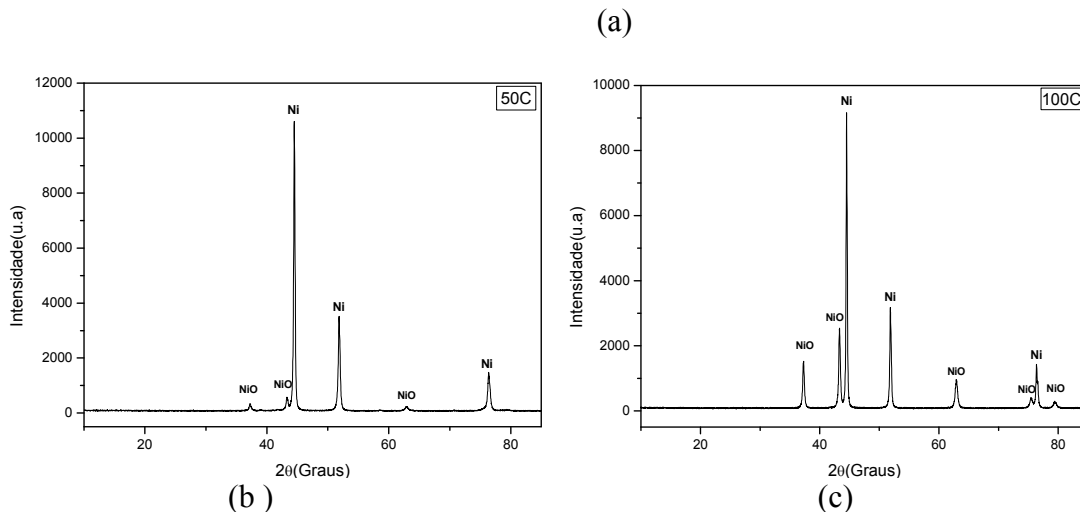


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos obtidos por reação de combustão CR (a), 50C (b) e 100C (c)

A presença das fases Ni aparece acentuadamente com o aumento da quantidade de glicina proporcionando a redução do óxido em níquel metálico, pois a glicina é conhecida por favorecer altas temperaturas de combustão, e também pela sua forte característica redutora. O aparecimento acentuado das fases pode ser justificado pelas características do próprio combustível, pois, a glicina por possuir elevada valência (+9), tamanho da cadeia orgânica grande e elevada característica redutora, tende a gerar grande liberação de gases e isto contribui fortemente para altas temperaturas de chama de combustão, com maior cristalinidade dos pós e redução dos mesmos. Este comportamento da glicina, também foi reportado por Jung et al.<sup>(12)</sup>, quando estudaram o efeito do combustível na síntese por reação de combustão visando obter compósito de Ni/NiO. Os autores afirmaram que com o aumento da concentração de glicina na síntese os traços de Ni se tornam mais marcantes devido à alta temperatura gerada pelo combustível mais principalmente pela forte característica redutora do mesmo.

A partir dos dados dos raios-X foram determinados o tamanho médio de cristalito de cada composição, que estão representados na Tab. 1. Utilizando a equação proposta por Reed<sup>(11)</sup>, com os dados de densidade teórica = 9,495 g/cm<sup>3</sup> obtida a partir da ficha JCPDF 88-2326, foi possível a determinação do tamanho de partícula.

A Tab. 1 mostra os dados de área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e a razão do tamanho de partícula/tamanho médio de cristalito dos pós obtidos.

**Tabela 1:** Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho médio de cristalito ( $D_{BET}/D_{DRX}$ ) das amostras de Ni/NiO.

Amostra	Área superficial ( $m^2/g$ )	Tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) (nm)	Tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) (nm)	$D_{BET}/D_{DRX}$
CR	1,1	459	43	10,6
50C	1.3	458	39	11,7
100C	1.4	425	42	10,2

De acordo com a Tab. 1, os tamanhos de cristalitos ( $D_{DRX}$ ) não variaram com o aumento da quantidade de combustível. Mas devido às altas temperaturas obtidas na síntese, as áreas superficiais foram muito baixas, o que é uma consequência da alta energia gerada durante a síntese com o combustível glicina levando a formação de pós muito aglomerados e constituídos por partículas policristalinas, obtendo-se pós de tamanhos de partículas ( $D_{BET}$ ) de cerca de 500 nm.

A Fig. 2 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) das reações por combustão das amostras (a)CR (b) 50C e (c) 100C

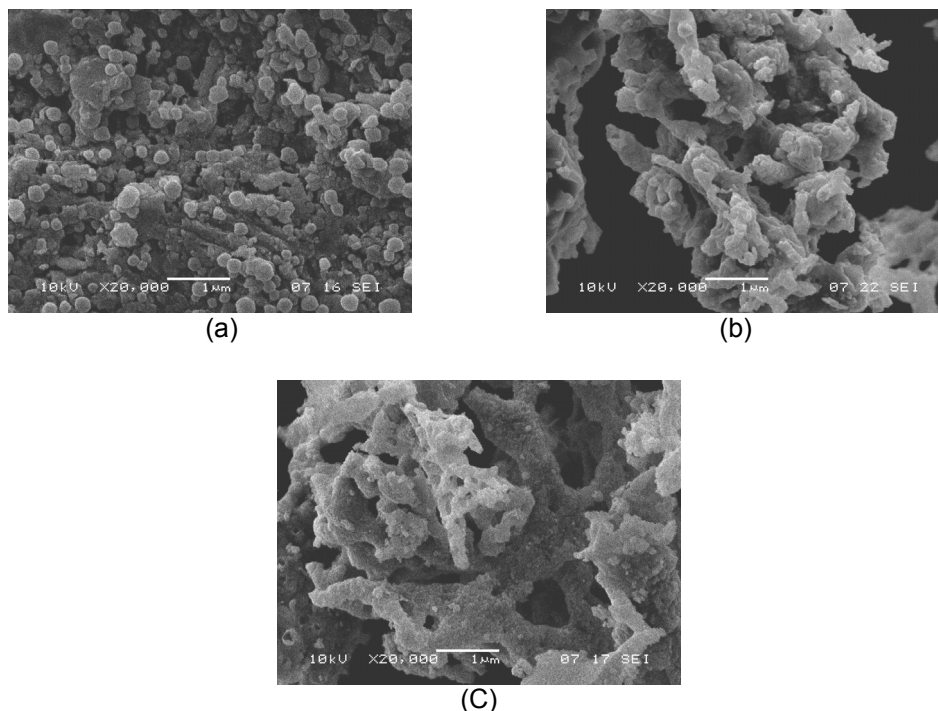


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a)CR (b)50C e (c)100C , respectivamente.

Em todas as micrografias observa-se a formação de aglomerados moles de fácil desaglomeração. Os pós apresentaram morfologia com aspecto de esponja porosa, alguns com formato de placas irregulares e outras de formato esférico. Para todos os pós, foi observado uma alta porosidade, o que possivelmente pode ser atribuída a maior liberação dos gases durante a combustão.

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados deste trabalho, temos as seguintes conclusões: Os difratogramas de raios X mostram a presença das fases cúbica de NiO e Ni para todas as composições, sendo que quanto maior a quantidade de glicina utilizado para a síntese de Ni/NiO, mais acentuada se torna a presença da fase Ni, porém os tamanhos de cristalitos não tiveram variação significativa com o aumento do combustível, sendo estes de 39 à 43 nm. A síntese por reação de combustão favoreceu a formação de pós com valores baixos de área superficial, que aumentaram com o aumento da concentração de glicina. Os pós são constituídos por partículas policristalinas. Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se a formação de aglomerados moles de fácil desaglomeração, e a morfologia dos pós variou de acordo com a quantidade de glicina usada, porém para todos foi obtido uma alta porosidade. A síntese foi eficaz na obtenção de pós nanométricos.

## REFERÊNCIAS

1. GOZZI, D.; LATINI, A.; CAPANNELLI, G.; CANEPA, F.; NAPOLETANO, M.; CIMBERLE, M. R.; TROPEANO, M. Synthesis and magnetic characterization of Ni nanoparticles and Ni nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 419, p. 32–39, 2006
2. GARCÍA-OTERO, J.; PORTO, M.; RIVAS, J.; BUNDE, A. Monte Carlo simulation of hysteresis loops of single-domain particles with cubic anisotropy and their temperature dependence. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 203, p. 268-270, 1999.

3. JAMET, M.; WERNSDORFER, W.; THIRION, C.; MAILLY, D.; DUPUIS, V.; MÉLINON, P.; PÉREZ, A. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster. ***Physical Review Letters***, v. 86, p. 4676-4679. 2001.
4. LEE, M. ; CHOI, Y. S.; KIM, T. S.J. Third-order optical nonlinearities of sol-gel-processed Au-SiO<sub>2</sub> thin films in the surface plasmon absorption region. ***Journal of Non-Crystalline Solids***, v. 211, p. 143-149, 1997.
5. VALENTINI, A.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; SCHREINER, W. H.; LONGO, E. Role of vanadium in Ni:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. ***Applied Catalysis A: General***, 2003, v. 255, p. 211-220, 2003.
6. MIMANI, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 315, p. 123-128, 2001.
7. COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 256, p.174-182, 2002.
8. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V., A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxider mixture. ***Combustion and Flame***, v. 40, p. 71-79, 1981.
9. CHICK, L. A.; PEDERSON, L. R.; MAUPIN, G. D.; BATES, J. L.; THOMAS, L. E.; EXARHOS, G. J. Glycine–nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. ***Materials Letters***, v. 10 (1/2), p. 6–12, 1990.
10. PUROHIT, R. D.; SHARMA, B. P.; PILLAI, K. T.; TYAGI, A. K. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. ***Materials Research Bulletin***, v. 36, p. 2711-2721, 2001.
11. REED, M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKI, R. Oil Spill Modeling Towards the Close 20<sup>th</sup> Century: Overview of the State of the Art. ***Spill Science & Technology Bulletin***, v. 5, n. 1, p. 3-16, 1999.

12. JUNG, C. H.; JALOTA, S.; BHADURI, S. B. Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere. *Materials Letters*, v. 59, p. 2426-2432, 2005.

## EFFECT OF AMOUNT OF GLYCINE AS FUEL IN OBTAINING NANOCOMPOSITE Ni/NiO

### ABSTRACT

*This paper proposes to investigate the effect of the amount of glycine in obtaining nanocomposite Ni/NiO synthesized by combustion reaction technique. The amount of glycine used was calculated on the stoichiometric composition of 50% and 100%. Characterizations by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption by the BET method and scanning electron microscopy (SEM) were performed with powder of Ni / NiO result. The analysis of X-ray diffraction showed the presence of crystalline NiO phase in the presence of nickel as a secondary phase, whose amount increased with the amount of glycine. Increasing the concentration of glycine also caused an increase in surface area, which ranged from 1.1 to 1.4 m<sup>2</sup>/g. The micrographs revealed the formation of soft agglomerates with porous appearance and easy dispersions. It can be concluded that the synthesis is effective to obtain nanosized powders.*

Key-words: NiO, glycine, combustion