

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL CATALÍTICO PELO PROCESSO HIDROTÉRMICO¹

Antonio Alves Mendes Filho²

Renato Alves Pereira³

Vitor José Pinto Gouveia⁴

Luiz Carlos Barbosa de Miranda Pinto⁵

Fernando Gabriel da Silva Araújo⁶

Resumo

O níquel, nas formas de hidróxido, óxido ou metálico tem muitas aplicações e vem sendo empregado em volume crescente. Além de utilizado na indústria siderúrgica, particularmente em diversos aços especiais, o níquel também é empregado na galvanoplastia e como material catalítico em muitos processos industriais. Neste trabalho, utilizou-se o processamento hidrotérmico para desenvolver a purificação do cloreto e do sulfato de níquel em hidróxido e óxido de níquel. A partir do tratamento térmico do hidróxido de níquel em temperaturas entre 300°C e 900°C, obteve-se o níquel metálico, conforme comprovado por difratometria de raios-X. Pela mesma técnica estimou-se o tamanho médio dos cristalitos das fases de óxido de níquel e níquel metálico, que ficaram em torno de 29nm.

Palavras-chave: Processamento hidrotérmico; Óxido de níquel; Níquel metálico; Catálise.

PRODUCTION OF NANOPARTICLES OF CATALYTIC NICKEL BY THE HYDROTHERMAL PROCESS

Abstract

Nickel in the form of hydroxide, oxide or metal has many applications and its use has been growing in volume. It is used in the steelmaking industry, particularly in special steels, and is widely used in galvanization and catalytic materials in various industrial processes. In the present work, the hydrothermal processing was used in the purification of nickel chloride and sulphate into nickel hydroxide and oxide. Thermal treatment of nickel hydroxide in temperatures between 300°C and 900°C, produced metallic nickel, according to x-ray diffraction analysis. This technique also evaluated the crystallite sizes of nickel oxide and metallic nickel phases to be around 29nm.

Key words: Hydrothermal processing; Nickel oxide; Metallic nickel; Catalysis.

¹ 63º Congresso Anual da ABM, de 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos/SP

² Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Doutor.

³ REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Mestre.

⁴ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Mestre/Doutorando.

⁵ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Mestre/Doutorando REDEMAT.

⁶ Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP/REDEMAT, Doutor.

1 INTRODUÇÃO

De modo geral, o níquel metálico, óxido e sais de níquel têm aplicações em ligas ferrosas e não-ferrosas e em diversos tipos de aços especiais, como os aços inoxidáveis, bem como em ligas magnéticas e elétricas. Também o níquel é utilizado na galvanoplastia e como material catalítico em muitos processos industriais. Enfim, o níquel é utilizado em indústrias alimentícias, plásticas, mecânicas, química, petroquímica, petrolífera e de vidro.

As bases fundamentais para os avanços tecnológicos dos materiais em geral e dos nanomateriais convergem em duas grandes áreas:

1. Domínio do processamento.
2. Domínio das técnicas de caracterização das propriedades.

As propriedades finais de quaisquer materiais são fortemente determinadas pelas características físico-químicas das matérias-primas. Os métodos para preparação de pós são classificados como convencional ou calcinação, sol-gel, oxalato, co-precipitação e o método hidrotérmico.

O método hidrotérmico possui as características de produzir pós cerâmicos ultrafinos, cristalinos e com alta pureza química, com a utilização de precursores baratos. Pela pequena geração de efluentes, o método é considerado tecnologia limpa.

Hirano subdivide o processo hidrotérmico em três categorias:[1]

- Síntese hidrotérmica: consiste na obtenção de um composto através da reação de materiais precursores, na presença de uma solução hidrotérmica. Nesse processo pode haver o controle da estrutura cristalina através da temperatura, tempo e pressão de processamento.
- Crescimento hidrotérmico de cristal: consiste no crescimento de cristal de um composto, o qual é dificilmente solúvel em uma solução abaixo da temperatura de ebulição, mas quando é colocado em solução hidrotermal tem sua solubilidade aumentada.
- Tratamento hidrotérmico: nesse caso, ocorrem a purificação e o melhoramento das características de materiais preparados por outros métodos, na presença de solução hidrotérmica.

O processo hidrotérmico, quando é utilizado na obtenção de pós de materiais cerâmicos, produz pós com partículas nanométricas, cristalinas, e de morfologia bem definida.^[2]

O níquel metálico, quando na estrutura cúbica de face centrada, é um material ferromagnético e em escala nanométrica tem importância devido às aplicações em materiais magnéticos para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas.^[3,4] O níquel também faz parte de várias ligas ferrosas e não ferrosas. A liga Monel, que possui propriedades mecânicas especiais em temperaturas elevadas e apresenta grande resistência à corrosão, é constituída basicamente de 67% de níquel, 28% a 32% de cobre e 1,5% a 3% de ferro.

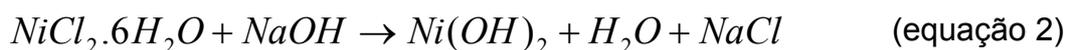
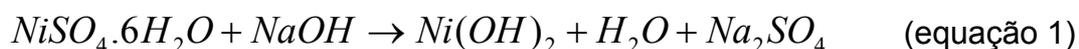
Yoon et al. estudaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel produzidas por troca iônica.^[5] Hou et al. obtiveram nanopartículas de níquel por meio da rota organometálica.^[2]

Chen et al. sintetizaram nanopartículas de níquel através da redução de cloreto de níquel com hidrazina em solução aquosa de surfactante catiônico [3]. Fievet et al. utilizaram hidróxido de níquel para a síntese de nanopartículas de níquel pelo método poliol.^[6]

Neste trabalho, os objetivos consistem da obtenção de níquel metálico e em forma de óxido para aplicação em catálise. Para isso, utilizou-se o método hidrotérmico a partir dos sais sulfato e cloreto de níquel, obtendo-se a purificação dos sais em hidróxido e em óxido. Por meio de tratamento térmico, foram produzidos óxido de níquel e níquel metálico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção do níquel metálico foram utilizados sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidróxido de sódio, NaOH , e cloreto de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, todos P.A., respectivamente VETEC e Riedel deHaën. A precipitação, conseqüentemente a purificação dos sais, ocorreu numa autoclave de aço inoxidável Berghof com capacidade útil de 54cm^3 . A solução em quantidade estequiométrica foi colocada no corpo da autoclave e aquecida nas condições de temperatura de 220°C , tempo de 20 horas e sob pressão de vapor. Nestas condições espera-se como produto final o hidróxido de níquel, conforme, a seguir, as reações básicas de purificação dos sais, de acordo com Araújo, Mendes Filho e Pereira.^[7-9]



Os pós obtidos de hidróxido de níquel foram filtrados em água deionizada e secos na temperatura de 60°C . Após a secagem, os pós foram calcinados nas temperaturas entre 300°C e 900°C por 4 horas com taxa de aquecimento constante de $2,5^\circ\text{C}$ por minuto com atmosfera de argônio. As amostras foram produzidas e caracterizadas conforme descrição no Quadro 1.

Quadro 1 - Denominações e descrições dos pós de níquel processados e dos pós comerciais, analisados para comparação.

Denominação	Descrição
NiCLC3	Óxido de Níquel, obtido a partir do cloreto de níquel, calcinado a 300°C
NiCLC6	Níquel Metálico, obtido a partir do cloreto de níquel, calcinado a 600°C
NiOHCL	Hidróxido de níquel hidrotérmico, obtido do cloreto de níquel
NiSC3	Óxido de Níquel obtido a partir do sulfato de níquel, calcinado a 300°C
NiSC6	Níquel Metálico, obtido a partir do sulfato de níquel, calcinado a 600°C
NiOHS	Hidróxido de níquel hidrotérmico, obtido do sulfato de níquel
NiCML	Níquel catalítico comercial, ENGELHARD, Ni – 5258 e 3/64”
NiCML6	Níquel catalítico comercial, ENGELHARD, Ni – 5258 e 3/64”, calcinado a 600°C

O níquel catalítico comercial foi utilizado para comparação da eficiência do método de processamento adotado neste trabalho. A técnica de caracterização utilizada foi a difratometria de raios-X. A partir dos resultados de difratometria de raios X, foi estimado o tamanho médio dos cristalitos, por meio da Lei de Scherrer, que é representada pela equação 3.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{equação 3})$$

Sendo d diâmetro da partícula, λ o comprimento de onda da radiação incidente, β a largura a meia altura em radiano, k constante (0,89 para partículas esféricas) e θ é o ângulo de Bragg do pico com 100% de intensidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre os sais de níquel, o sulfato é o mais utilizado em aplicações industriais. Neste trabalho foram utilizados o sulfato e o cloreto de níquel para verificar a influência do reagente na formação do níquel metálico. A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X dos materiais precursores utilizados para obtenção dos hidróxidos de níquel.

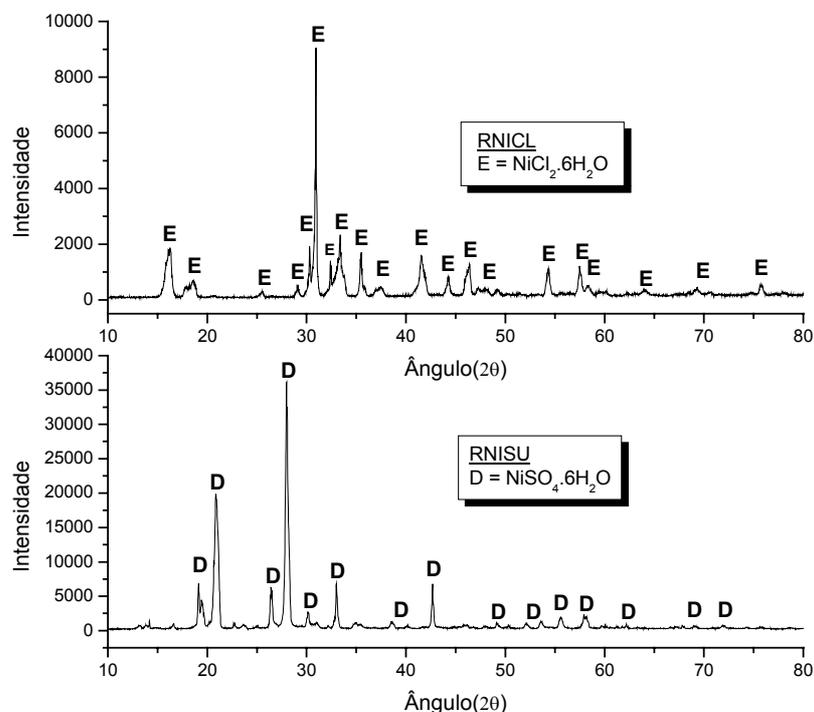


Figura 1. Difractometria de raios-X do sulfato e do cloreto de níquel, utilizados como materiais precursores para a produção de nano partículas de níquel metálico

A Figura 2 apresenta difratogramas de raios-X dos pós de hidróxido de níquel obtidos por síntese hidrotérmica a partir de cloreto e sulfato de níquel. Os difratogramas revelam que a purificação do cloreto de níquel apresentou duas fases, o óxido e hidróxido de níquel, enquanto para o sulfato de níquel foi obtida fase única de hidróxido de níquel, de acordo com as fichas *JCPDS 14-117* e *JCPDS 4-835*.

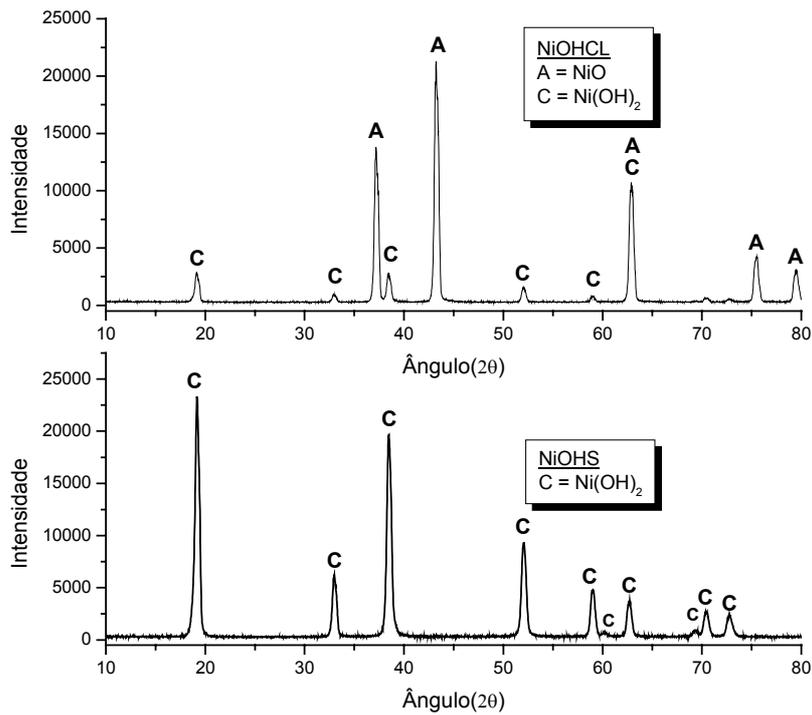


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos produtos A: hidróxido de níquel, e C: óxido de níquel, obtidos por síntese hidrotérmica a partir de cloreto e sulfato de níquel, respectivamente.

As Figuras 3 e 4, respectivamente, mostram a evolução do comportamento dos pós de óxido e hidróxido de níquel hidrotérmicos, a partir de cloreto e sulfato, com tratamentos térmicos nas temperaturas de 300°C e 600°C, sob atmosfera de argônio.

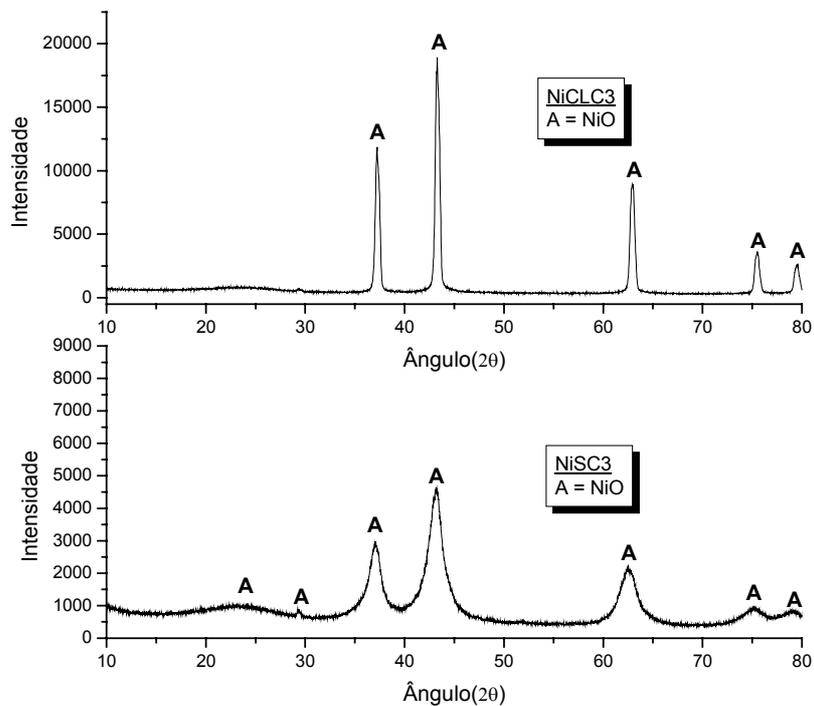


Figura 3. Difratogramas de raios-X de pó hidrotérmico de óxido e hidróxido de níquel, a partir do cloreto, e de pó hidrotérmico de hidróxido de níquel, a partir do sulfato, calcinados a 300°C por 4 horas.

Na temperatura de 300°C tanto o pó de óxido e hidróxido de níquel hidrotérmico, denominado por NiCLC3, procedente do cloreto, como o de hidróxido de níquel hidrotérmico, NiSC3, originado do sulfato, apresentaram evolução para uma fase cristalina de óxido de níquel (NiO), conforme JCPDS 4-835.

Os difratogramas revelam ainda maior cristalinidade dos pós produzidos pela calcinação a 300°C oriundos da síntese hidrotérmica a partir do cloreto, que a partir do sulfato. A provável razão disto é a presença de partículas de óxido de níquel já após a síntese hidrotérmica do cloreto, as quais nuclearam os cristalitos de óxido durante a calcinação.

Esses mesmos materiais, quando calcinados à temperatura de 600°C por 4 horas, apresentaram como fase cristalina o níquel metálico, conforme JCPDS 4-850 e mostrado na Figura 4.

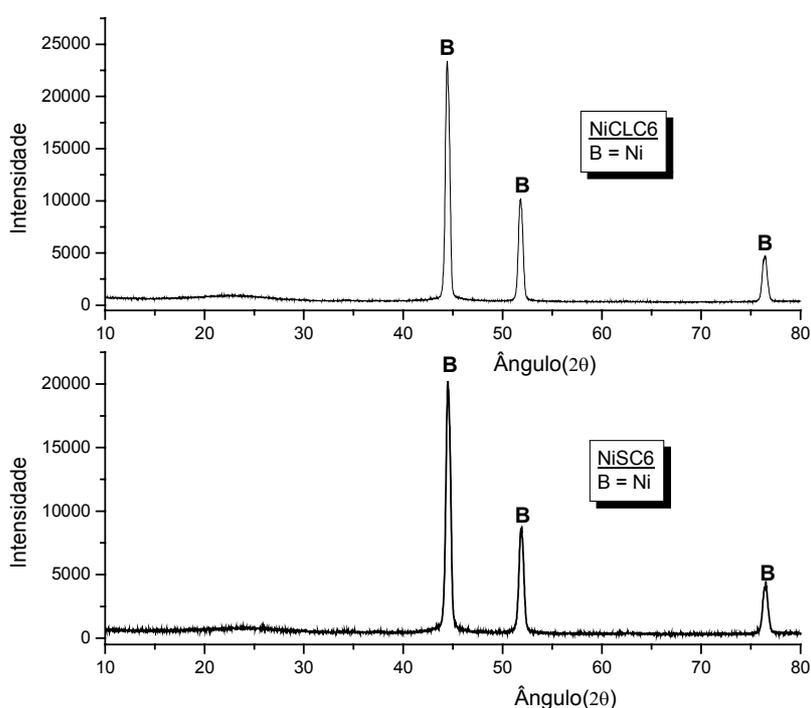


Figura 4. Difratogramas de raios-X de pós de níquel metálico, a partir da calcinação a 600°C por 4h dos produtos da síntese hidrotérmica a partir do cloreto e do sulfato de níquel, respectivamente.

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de óxido de níquel a partir da calcinação a 300°C do produto hidrotérmico tendo sulfato como precursor, NiSC3, e do óxido de zinco comercial, NiCML.. Observa-se que o óxido de níquel hidrotérmico calcinado, produzido neste trabalho, apresenta maior cristalinidade que óxido comercial, que vem em forma de grânulo de 3/64", com algum tipo de aglomerante.

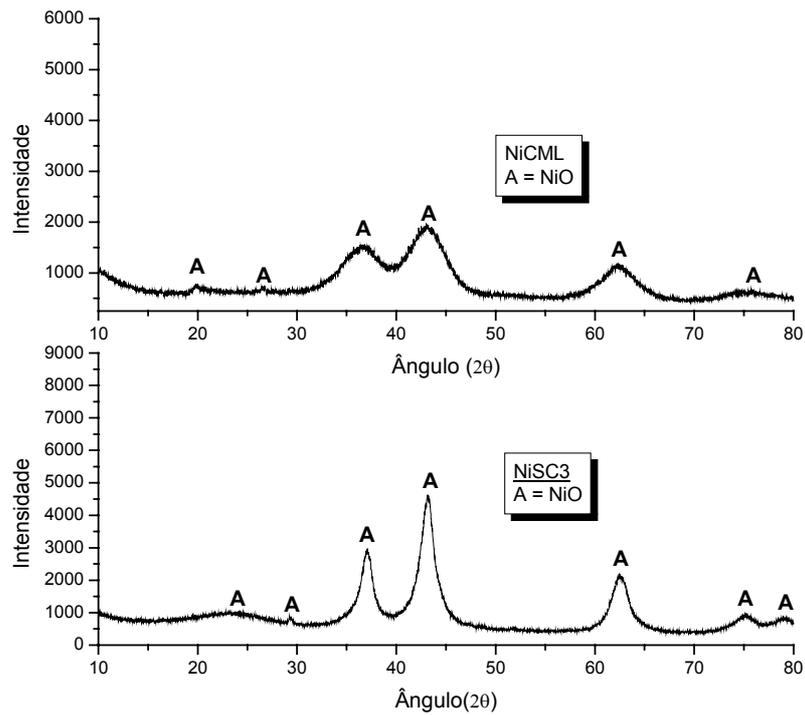


Figura 5. Difratomogramas de raios-X das amostras de óxido de níquel a partir da calcinação a 300°C do produto hidrotérmico tendo sulfato como precursor, NiSC3, e do óxido de níquel comercial, NiCML.

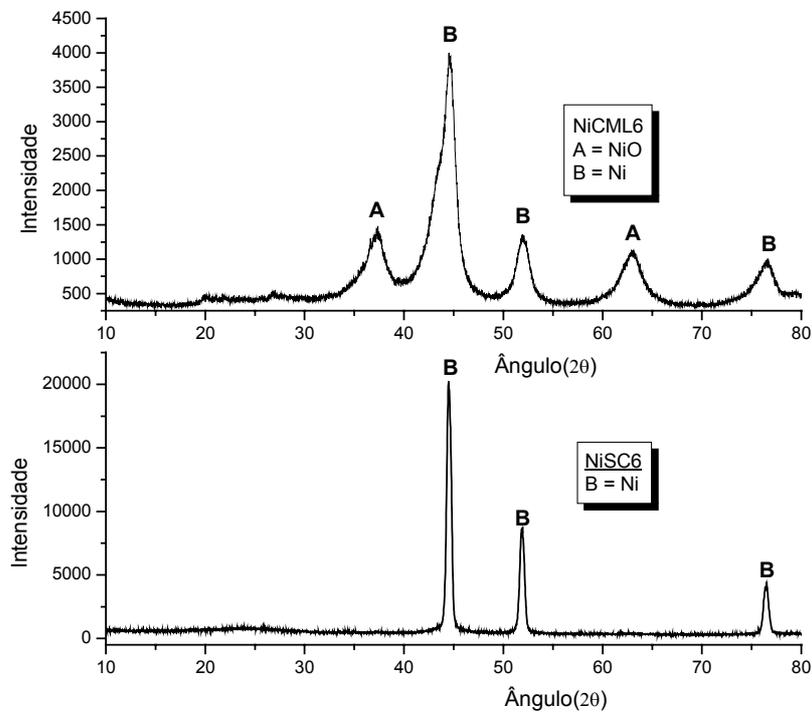


Figura 6. Difratomogramas de raios-X das amostras de níquel metálico a partir da calcinação a 600°C do produto hidrotérmico tendo sulfato como precursor, NiSC6, e do composto de níquel obtido da calcinação a 600°C por 4h do óxido de níquel comercial, NiCML6.

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios-X dos pós de níquel processados, e do comercial calcinados a 600°C por 4 horas. Nota-se que o material comercial apresentou duas fases cristalinas, o óxido de níquel e o níquel metálico, enquanto para o material processado neste trabalho, a difratometria mostrou somente uma fase, o níquel metálico, conforme JCPDS 4-835 e JCPDS 4-850.

Todos os materiais processados neste trabalho, assim como o comercial, quando sofreram tratamento térmico na temperatura de 900°C por 4 horas, sob atmosfera de argônio, apresentaram somente a fase cristalina de níquel metálico.

Utilizando a Lei de Scherrer, foi estimado o diâmetro médio dos cristalitos dos pós de níquel obtidos pela purificação do sulfato e cloreto de níquel por meio do método hidrotérmico, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Diâmetro médio dos cristalitos das fases das amostras processadas.

Amostra	Diâmetro da fase Ni(OH) ₂ (nm)	Diâmetro da fase NiO (nm)	Diâmetro da fase Ni (nm)	Planos dos picos mais intensos (hkl)
RNiSU	38,66	-	-	(101)
NiOHS	24,67	-	-	(101)
NiSC3	-	8,85	-	(200)
NiSC6	-	-	25,98	(111)
RNiCL	165,35	-	-	(101)
NiOHCL	28,93	28,82	-	(101) e (200)
NiCLC3	-	27,91	-	(200)
NiCLC6	-	-	28,68	(111)

Os resultados da tabela acima mostraram que o método adotado neste trabalho obtém pós de níquel nanométricos. Não foi possível determinar o diâmetro médio dos cristalitos da amostra do material comercial, pois os grânulos 3/64” estavam com grande quantidade de material orgânico, mascarando portanto a análise difratométrica.

Novos experimentos estão sendo realizados com outros parâmetros de síntese hidrotérmica e de calcinação, para o desenvolvimento da obtenção de níquel para catálise e outras aplicações.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho obteve nanocristalitos de níquel metálico por síntese hidrotérmica seguida de calcinação, tendo sulfato e cloreto de níquel como precursores. As sínteses tanto a partir do sulfato como do cloreto mostraram-se eficientes na produção de óxido de níquel por calcinação a 300°C, sendo que a utilização do segundo resultou em pós com maior cristalinidade. Com a calcinação a 600°C, apenas os pós hidrotérmicos foram capazes de produzir nanocristalitos de níquel metálico puro, sendo que o pó comercial necessitou de calcinação a 900°C. Com avaliação pela largura dos picos a meia altura, nos difratogramas de raios-X, demonstrou-se a produção por síntese hidrotérmica de nanocristalitos de óxido de níquel e de níquel metálico, com diâmetros médios de cristalito abaixo de 29nm.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa /FAPEMIG pelo apoio financeiro, a Rede Temática de Engenharia em Materiais/ REDEMAT e a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- 1 HIRANO, S. Am.Cer.Soc.Bull., **66**(9), 1342-4, 1987.
- 2 HOU, Y, KONDOH, H., OHTA, T., GAO, S., Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles, Applied Surface Science, 241, p. 218-222, 2005.
- 3 CHEN, D.-H., HSIEH, C.-H., Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions, Journal of Materials Chemistry, v. 12, p. 2412-2415, 2002.
- 4 CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., SHINODA, K., TOHJI, K.,
- 5 NARAYANASAMY, A., SATO, K., HISANO, S., Synthesis and magnetic properties of facecentered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process, Journal of Applied Physics, v. 97, p. 10J309, 2005.
- 6 YOON, M., KIM, Y., KIM, Y. M., VOLKOV, V., SONG, H. J., PARK, Y. J., PARK, I.-W. Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film, Materials Chemistry and Physics, v. 91, p. 104-107, 2005.
- 7 FIEVET, F; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, Materials Research Bulletin, v. 32-33, p. 29-34, 1989.
- 8 ARAUJO, F.G.S; MENDES FILHO, A.A.; PINTO, L.C.B.M. – Scripta Materialia, Estados Unidos, 43, 447-452, 2000.
- 9 MENDES FILHO, A.A., Titanato de Bário Obtido Pelo Processo Hidrotérmico sua Caracterização Elétrica. Ouro Preto: Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 1998. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).
- 10 PEREIRA, R. A., Síntese e Caracterização e Titanato de Bário Hidrotérmico Dopado com Lantânio e Manganês. Ouro Preto: Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2004. 91 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).