

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CITRATO DE NÍQUEL PELO MÉTODO POLIMERIZANTE

Milena Tarciana Faccio^{1*}, Valdecléia Gomes Da Silva¹, Franklin Kaic Dutra Pereira².

¹Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) / Centro de Educação e Saúde (CES) / Licenciatura em Química, ²Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) / Grupo de Estudo Tribológico (GET).

RESUMO

Os materiais sólidos são indubitavelmente, a substância de trabalho da nossa sociedade, cujas propriedades as tornam utilizáveis em estruturas, máquinas, dispositivos, ou produtos consumíveis. Sua produção e processamento visando à obtenção de produtos absorvem alta eficácia na indústria química. Nos chamados sólidos não-cristalinos ou amorfos, há ausência de um padrão de cristalização característica. Entre eles destacam-se os plásticos, os vidros, os sabões, as parafinas e muitos outros compostos orgânicos e inorgânicos. A propriedade mais destacada dos sólidos amorfos é a falta de um ponto fixo de fusão, de modo que sua passagem para o estado líquido se verifica ao longo de um intervalo de temperaturas durante o qual adotam o chamado estado plástico. Algumas das aplicações dos vidros e dos materiais plásticos derivam de sua qualidade de serem facilmente moldáveis quando submetidos a aumentos de temperatura. Com base nisso, o presente trabalho visa a sintetização e caracterização do Citrato de Níquel, para utilização industrial em cerâmicas.

Palavras-chave: Citrato de níquel; método precursor polimerizante; síntese; caracterização.

E-mail: milenafaccia@hotmail.com

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL CITRATE BY METHOD POLYMERIZING

ABSTRACT

The solid material is undoubtedly the working substance of our society, whose properties make them useful in structures, machines, devices or consumables. Its production and processing in order to obtain products absorb high efficiency in the chemical industry. In so-called non-crystalline or amorphous solids, the absence of a standard crystallization features. Among them are plastic, glass, soaps, paraffins and many other organic and inorganic compounds. The most outstanding property of the amorphous solid is the lack of a fixed melting point, so that it passes to the liquid state is found over a range of temperatures over which adopt the so-called plastic state. Some of the applications of glasses and plastic materials derive their quality of being easily moldable when subjected to temperature increases. Based on this, the present work aims to synthesis and characterization of nickel citrate, for use in industrial ceramics.

Keywords: Nickel citrate; polymerizing method; synthesis; characterization.

INTRODUÇÃO

Os materiais são indubitavelmente, a substância de trabalho da nossa sociedade, cujas propriedades as tornam utilizáveis em estruturas, máquinas, dispositivos, ou produtos consumíveis. Sua produção e processamento visando à obtenção de produtos absorvem alta eficácia na indústria química. Com isso, os sólidos classificam-se de acordo com a regularidade na qual os átomos ou íons se dispõem em relação a seus vizinhos.

Se tratando dos materiais sólidos, apresentam algum grau de porosidade, detectável ou não, resultante da existência de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade de um material exerce influência sobre algumas de suas propriedades físicas, como consequência, o controle

da estrutura porosa é de grande importância. Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. ¹

Os corpos sólidos apresentam uma série de propriedades distintas dos líquidos e dos gases. É o caso de sua capacidade para suportar tensões, tanto no sentido paralelo como no perpendicular a uma das suas superfícies. A resistência oferecida a tais forças antes de chegar ao ponto de deformação ou ruptura depende, contudo, da natureza dos átomos que constituem a substância, bem como da forma como se ordenam e das forças de ligação que atuam no seu interior. ²

De acordo com Machado (2008)², os materiais podem apresentar uma estrutura cristalina que é a designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem. Nota-se que apenas os sólidos cristalinos exibem esta característica, já que ela é o resultado macroscópico da existência subjacente de uma estrutura ordenada ao nível atômico, replicada no espaço ao longo de distâncias significativas face à dimensão atômica ou molecular, o que é exclusivo dos cristais.

A ausência de um padrão de cristalização caracteriza os chamados sólidos não-cristalinos ou amorfos. Entre eles destacam-se os plásticos, os vidros, os sabões, as parafinas e muitos outros compostos orgânicos e inorgânicos. A disposição interna dos componentes materiais dos sólidos amorfos é em grande parte aleatória, semelhante à dos líquidos, que mantêm fixas, contudo, as distâncias de suas ligações moleculares. ³

De acordo com Pereira (2014) ³, a propriedade mais destacada dos sólidos amorfos é a falta de um ponto fixo de fusão, de modo que sua passagem para o estado líquido se verifica ao longo de um intervalo de temperaturas durante o qual adotam o chamado estado plástico. Algumas das aplicações dos vidros e dos materiais plásticos derivam de sua qualidade de serem facilmente moldáveis quando submetidos a aumentos de temperatura.

Elemento Químico Níquel

O níquel (Ni), encontrado em alguns minerais, é um elemento químico, metálico, cuja suas características como ductibilidade, maleabilidade, elevado ponto de fusão, grande resistência mecânica à corrosão e a oxidação atribuem-lhe uma diversidade de usos. ⁴

De acordo com Magalhães (2003)⁵, a utilização do níquel no processo industrial verifica-se somente após a obtenção da primeira amostra de metal puro por Richter em 1804, e do desenvolvimento da liga sintética de ferro-níquel por Michael Faraday e associados em 1820. Em 1870, Fleitman descobre que a adição de uma pequena quantidade de magnésio tornava o níquel maleável, e em 1881 é cunhada a primeira moeda de níquel puro.

Estas conquistas definem o início de uma era industrial de uso e aplicação intensiva do níquel, tendo com base as ligas desse metal não só com ferro, mas com outros metais como cobre, magnésio, zinco, cromo, vanádio e molibdênio.⁴

Paralelamente ao desenvolvimento dessas ligas e usos, pesquisas de fontes minerais de suprimento de níquel (jazidas minerais), bem como de processos de beneficiamento mineral e refino (metalurgia) tem sido exaustivamente desenvolvidos. Assim, desde a Antiguidade, o níquel é objeto de estudo e pesquisa quanto as suas propriedades químicas e físicas e ampliação do seu campo de aplicação.

Método Do Percursor Polimérico

A patente desenvolvida por Pechini (1967)⁶ descreve um processo de síntese que utiliza ácidos cítrico, láctico e glicólico, em combinação com álcool polihidroxílico, como o etilenoglicol, para formar uma resina através de reações de condensação.

O ácido atua como um agente quelante que liga quimicamente os cátions que estão dissolvidos como sais em solução aquosa. Os cátions podem ser utilizados na forma de cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos.⁷

De acordo com Lessing (1989)⁷, o processo mais comum consiste na dissolução de 1 mol de metal, em geral na forma de nitrato, e de 2 a 8 mols de ácido cítrico e um excesso de etilenoglicol até a formação de uma solução límpida. Com a remoção do solvente por evaporação, não ocorre a cristalização, em vez disso, uma resina polimérica é formada, contendo os metais “presos” na rede polimérica. A calcinação desta resina remove os constituintes orgânicos deixando como “resíduo” a composição cerâmica desejada.

Técnica Do Citrato Amorfo

Esta técnica foi proposta por P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Surgier para a produção de cerâmicas com várias aplicações, entre elas, catalisadores, pigmentos, e cerâmicas especiais. Podem ser utilizados um número qualquer de elementos metálicos em proporções diversa, dispersos numa massa vítrea em escala atômica de maneira perfeitamente homogênea. Os pós obtidos são constituídos de partículas muito pequenas e de superfície específica muita elevada ou de aglomerados constituídos de tais partículas.⁸

De acordo com Courty *et al.* (1968)⁸, a técnica do citrato amorfo consiste na preparação de compostos químicos constituídos de oxigênio e pelo menos dois elementos e na formação de uma solução estável do íons constituintes associados a um composto químico preparado pela adição de uma substância orgânica.

Métodos De Caracterização De Materiais Cristalinos

A caracterização dos materiais mesoporosos é realizada por diversas maneiras, para este trabalho tomar-se-á uso das seguintes: Difração de Raio-X (DRX); Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR); Análise Termogravimétrica (TD/DTG); e Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).

Difração De Raio-X (Drx)

A técnica de Difração de raios-X (DRX) é aplicada, para se obter determinadas propriedades dos materiais, tais como: estrutura cristalina e o grau de cristalinidade; identificação quantitativa das fases existentes no material; os parâmetros da cela unitária; textura e tamanho dos cristalitos. Para se fazer as análises o material pode estar na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras.

Espectroscopia Na Região Do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é uma das mais comuns técnicas de caracterização mais comuns existentes, que permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra

posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda.⁹ As principais aplicações para esta técnica são: a) Identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos; b) Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas; c) Determinação quantitativa de compostos em misturas; d) Identificação de componentes de reação e estudo cinético das reações.

Análise Termogravimétrica (Tg/DTG)

Os métodos térmicos diferem-se nas propriedades medidas e nos programas de temperatura aplicados. Em uma análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*), a massa de uma amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada. Um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica.¹⁰

A análise Térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica.

Os principais métodos termogravimétricos classificam-se em dinâmico, isotérmico e quase isotérmico. No método dinâmico, a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. No método isotérmico, a temperatura é medida mantida constante, sendo registrada a variação da massa em função do tempo. Já no método quase isotérmico, a partir do momento em que começa incidir a perda de massa da amostra, a temperatura é medida constantemente, até que a massa se estabilize novamente.³

A variação da massa é realizada utilizando-se uma termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um sistema de temperatura controlada, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura à medida que a amostra é termodinamicamente aquecida ou resfriada. As temperaturas do forno e da amostra são determinadas através de um termopar e o sensor deve

estar localizado aproximadamente 1 a 2 mm próximo da amostra, de modo a minimizar os erros referentes a limitações disfuncionais na transferência de calor, nesse caso mais presentes devido a problemas associados com a convecção e condução de calor.¹¹

OBJETIVOS

Sintetizar pelo método de precursor polimérico o Citrato de Níquel contendo Níquel, com razão molar Ni/Citrato, 1:4, e caracterizar fisicamente e estruturalmente o citrato amorfo, contendo Níquel em sua estrutura cristalina.

MATERIAIS E MÉTODOS

O Citrato de Níquel foi sintetizado pelo método de precursores poliméricos utilizando nitrato de Níquel (Vetec, 97%) - fonte do metal utilizado, ácido Cítrico (Vetec, 99,5%) – material quelante da reação; etilenoglicol (Vetec, 99%) – agente polimerizante da reação.

A síntese do complexo foi feita através do método de precursor polimérico proposto por Pechini, (1967) com adaptações, levando em consideração o monitoramento feito na síntese do material cristalino que serviu para ajustar as propriedades tornando-as adequadas para o uso do material.

O material foi preparado com a seguinte razão molar de Ni/Citrato, 1:4. Para a obtenção da razão escolhida foi realizado cálculos estequiométricos para determinar a quantidade necessária de cada reagente analítico, após os cálculos todos reagentes foram misturadas para corresponder a seguinte composição molar:



Na primeira etapa de síntese dos catalisadores o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada, e levou-se a agitação magnética; visto toda dissolução, adicionou a fonte do metal o Nitrato de Níquel, foram agitados durante 60 minutos à 60°C. Após a agitação, adicionou o etilenoglicol como agente polimerizante da estrutura amorfa, continuou-se a agitação até obter uma mistura homogênea, por 2 horas à 90°C. Decorrido este tempo, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado a vácuo utilizando o funil de Büchner, e lavado com

uma solução 2% de ácido clorídrico e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – HCl-EtOH 2%, para auxiliar a remoção dos compostos orgânicos, de acordo com Pereira (2014)³, é um dos métodos mais práticos para removê-los.

A secagem do material foi feita em uma estufa a 60°C, durante 3 horas. O material resultante após a secagem foi pesado e calcinado objetivando a remover o material orgânico. Seguindo a proposta dada por Rocha (2001),¹² uma determinada quantidade do material sintetizado foi calcinado em uma mufla, com temperatura programada iniciando na temperatura 30° até 500°C, sob a uma razão de aquecimento de 10°Cmin⁻¹.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Difração De Raios-X

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas nos materiais obtidos na forma como sintetizada, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura. Os difratogramas de raios-X das amostras do citrato de níquel foram obtidos numa varredura angular de 0,5 a 5 graus em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. O ensaio foi conduzido utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15° e o feixe de raios-X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 0,5°. min⁻¹ e passo de 0,01°.

Análise Térmica Via TG/DTG

A análise térmica através de TG foi empregada visando realizar estudos para determinação das melhores condições de calcinação para eliminação do material orgânico. As análises termogravimétricas do material como sintetizado foi obtido em uma termobalança modelo TG 209F3 NETZSCH. As curvas termogravimétricas das amostras não calcinadas foram obtidas aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 900°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio a uma razão de aquecimento igual à 10°C.min⁻¹. Para cada ensaio foram utilizados cadinhos de platina e massa em torno de 18,56 mg.

Espectroscopia Na Região Do Infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos e aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do citrato amorfo (P123) contido nos poros das amostras na forma não calcinada. Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Antes das análises as amostras foram secas na estufa a 100°C por 2 horas, para diminuir a umidade, e em seguida diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2 % em peso. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidraulicamente com 5 toneladas e as pastilhas analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Bomem MB102.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Químico-Teórica Da Síntese

Este trabalho se explora as possibilidades que oferece o método de Pechini, como uma técnica de uma rota úmida na preparação de sólidos particulados. Este processo supõe como ponto de partida uma mescla de dissoluções aquosas de um íon metálico e um ácido carboxílico, neste método o íon metálico tem muitas possibilidades de formar compostos de coordenação com ácidos. Como mencionado, foi utilizado para a síntese neste trabalho o ácido cítrico, e em primeiro lugar, convém examinar algumas propriedades do ácido cítrico cuja, formulação molecular se pode escrever $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$, ou de outra forma como $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

A coordenação de alguns metais de transição com ácido cítrico produz íons complexos cujas estruturas são literalmente mais complicadas do que aquelas obtidas com os íons de elementos representativos. Por exemplo, Strouse et al., demonstraram que entre íon básico $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^{4-}$ (tetraionizado) interage com Ni^{2+} formando complexos aniônicos grandes, de acordo com uma reação do tipo:



De acordo com Zambade (2011)¹³, presume-se que sob a distribuição de espécies de citrato, interação pH neutro ou ácido entre o ácido cítrico e o níquel é diferente. E no desenvolvimento de pesquisas sobre a biodegradação de citrato de níquel, provou-se as seguintes constantes termodinâmicas para vários complexos de níquel-citrato, estima-se uma força iônica de 0,1 M: $K = 1,66 \times 10^6$ para $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-]$, $K = 1,23 \times 10^4$ para $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, $K = 1,35 \times 10^2$ para $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)^+]$, e $K = 1,26 \times 10^2$ para $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{2-}$. Infelizmente, não foi possível localizar informações adicionais sobre a estrutura destes íons de modo, eles oferecem uma oportunidade de estudar em pesquisas futuras.¹⁴

Difração De Raios-X

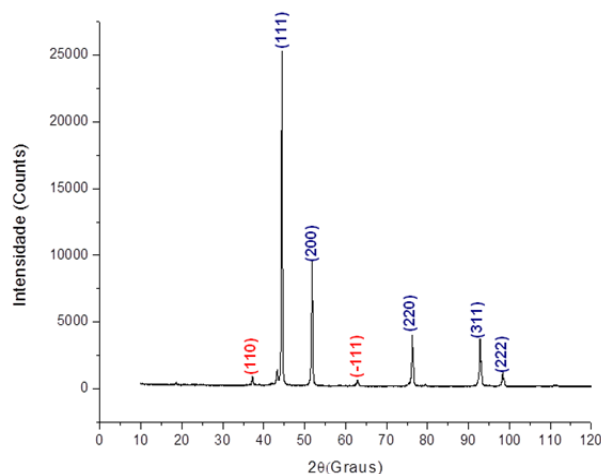
As propriedades estruturais da amostra de citrato de níquel foram caracterizadas por medidas de DRX. Pelos difratogramas apresentados, foi observada a presença dos cinco principais picos de difração, cujos índices de Miller são (110), (111), (200), (220) e (311), indicando que foram obtidos materiais de alta qualidade com estrutura cristalina bem ordenada. Os três primeiros picos de difração apresentam uma melhor definição em relação aos dois últimos, este fato também é observado no trabalho de Park (2003)¹⁵.

Pela análise do difratograma na Figura 01, podemos constatar que picos primários bem definidos característicos da fase NiO de estrutura cúbica são evidenciados. Nenhuma fase espúria foi detectada para o pó sintetizado pelo método Pechini. O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 38 nm evidenciando o caráter nanométrico da amostra.

Os picos identificados são característicos do citrato de níquel, um efeito causado pelo aumento da temperatura de calcinação que é o aumento na intensidade dos picos de difração, que sugerem um aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito para temperaturas mais altas de calcinação. Outro fator observado foi que alguns picos de difração, referentes ao carbonato de bário, estão presentes, demonstrando assim sua existência nestas temperaturas. Porém a amplitude destes picos diminui quando há um aumento da temperatura de calcinação pela sua decomposição. Pelo difratograma pode-se evidenciar as fases, indicando que o metal

foi bem ligado ao íon citrato pelo método utilizado, estando de acordo com um trabalho realizado por Park (2003).¹⁵

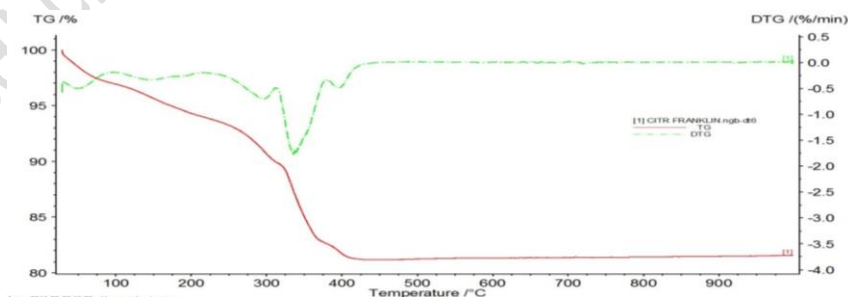
Figura 1. Difratorgrama do Citrato de Níquel



Análise Termogravimétrica

Após o pó do Citrato de Níquel ser devidamente caracterizado, foi submetido, individualmente, a análises térmicas de TG e DTG para determinar mudanças de fases, reações de desidratação e decomposição.

Figura 2. Curva Termogravimétrica do Citrato de Níquel



A calcinação é uma etapa muito importante na obtenção de materiais de alta qualidade, nesta etapa é removido todo o material orgânico. A termogravimetria é uma técnica utilizada

para determinar as melhores condições de calcinação, visando à remoção de todo o material orgânico e também a preservação da estrutura cristalina bem ordenada.

Pode-se observar uma primeira região entre 30 e 150 °C, que deve estar associada a eliminação da pequena quantidade de água adicionada à resina ao término da síntese e a água formada como produto da reação de condensação durante a síntese. Em aproximadamente 350 °C ocorre uma intensa perda de massa provavelmente associada a pirólise do polímero com liberação de CO₂ que é contínua até 380°C apresentando pequenos picos a 260, 360 e 410°C. Porém o composto se estabiliza em 450°C, no pela Figura 2, é perceptível que não existe mais alteração na massa da amostra.

A sequência reacional em função da faixa de temperatura para decomposição total de um polímero formado pelo método dos precursores poliméricos e a formação do NiO está descrito na tabela 1 . As reações podem ser vistas a seguir e pode-se observar que seguem o mesmo comportamento apresentado na curva de TG obtida neste trabalho caracterizando bem todas as reações.

Tabela 1 – Reações de decomposição total em função da faixa de temperatura.

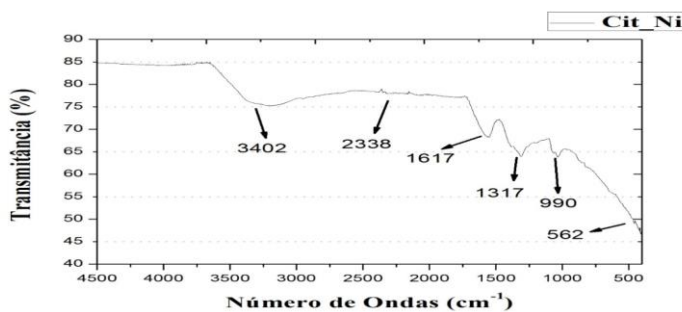
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$20-100^\circ\text{C}$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow$
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	$100-200^\circ\text{C}$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$	$200-210^\circ\text{C}$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_3$	$210-310^\circ\text{C}$	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow$
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3$	$310-380^\circ\text{C}$	$\text{NiO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) + 2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 \uparrow$ (Possibilidade de reação proposto por Brito e Gouvêa (2010).
$\text{NiO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)$	$380-450^\circ\text{C}$	$\text{Ni}(\text{CO}_3)_x; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{NiO} \uparrow$

Espectroscopia De Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura X apresenta a análise de infravermelho na região do espectro de 400-4000 cm⁻¹, para a amostra de Citrato de Níquel. De acordo com Barbosa (2007)¹⁶ a radiação infravermelha, ao incidir sobre um determinado composto orgânico, causa alterações nos

modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Essas alterações dão origem a absorções de energia características para cada tipo de ligação presente nos grupos funcionais da molécula. Quando a alteração ocorre no sentido de provocar um aumento ou diminuição do comprimento de uma determinada ligação, ou seja, ocorre compressão ou estiramento da ligação, o processo é denominado estiramento ou vibração. Quando ocorre apenas variação do ângulo da ligação, o processo é denominado de formação angular.

Figura 3. Espectro de Infravermelho do Citrato de Zinco



A caracterização de pós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos tem sido extensivamente feita por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. No caso do Citrato de Níquel, a técnica permite verificar a formação de composto e auxilia o entendimento da presença dos grupos funcionais orgânicos e inorgânicos, do material organometálico.

A Fig. 3 apresenta o espectro de FT-IR do Citrato de Níquel com o propósito de verificar quais os principais picos de vibração deste composto. Analisando o espectro na região de 400-4000 cm^{-1} para a material sintetizado e lavado, observa-se comportamentos concordantes entre eles. Inicialmente tem-se uma banda larga na faixa de 3750 e 3350 cm^{-1} é referente a vibrações que correspondem ao estiramento O-H oriundo de duas contribuições: (1) moléculas de H_2O não-dissociadas e (2) espécies O-H (H_2O dissociada), ambas adsorvidas na superfície. O pico na região de 3680 cm^{-1} refere-se a um estiramento O-H bidentado.¹⁶

Identificou-se também o pico referente à carboxila protonada, RCOOH , em 1617 cm^{-1} . Outra banda apresentada entre 2339-2338 cm^{-1} corresponde à deformação de moléculas de CO_2 . O estiramento C=O do grupo carboxílico (CO_2) é observada na faixa de 1389-1377 cm^{-1} .

O ácido cítrico apresenta bandas a 2630 cm^{-1} (estiramento O-H); 1730 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1400 cm^{-1} (C-OH ou COO⁻); 1200 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O na deformação O-H); 940 cm^{-1} (deformação da ligação O-H fora do plano). O etilenoglicol apresenta bandas a 2940 e 2880 cm^{-1} (estiramento CH₂), 1200 cm^{-1} (deformação CH₂), 1080 e 1040 cm^{-1} (estiramento C-O simétrico e assimétrico, respectivamente; 879 cm^{-1} (deformação CH₂ ou estiramento C-C) e a 521 cm^{-1} (deformação O-H fora do plano da molécula).

Neste sentido analisando a Figura 7, apresenta bandas relacionadas com a presença do ácido cítrico e etilenoglicol, bandas relacionadas a poliesterificação, ou seja, com a formação de complexo (banda definida a 1377 cm^{-1}), bandas relacionadas ao íons nitrato ainda presentes na amostra (990 cm^{-1}) e bandas relacionadas com a ligação metal-oxigênio ($\sim 562 - 420\text{ cm}^{-1}$).

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier é uma técnica eficiente para a determinação da evolução de um processo de síntese, com a identificação das ligações presentes no material e a eliminação total ou parcial de algumas ligações, relacionadas com a decomposição do material.

A partir disto concluiu-se que a estrutura de níquel citrato tetrahidratado no estado sólido dissocia-se a uma estrutura simples, em solução aquosa, com apenas uma unidade de níquel-ligante.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que as técnicas químicas de solução que utilizam uma matriz polimérica são eficientes para produzir sólidos a temperaturas relativamente baixas e com partículas de tamanho nanométrico. Os padrões de DRX de todas as amostras apresentaram os picos típicos, atribuídos às reflexões dos planos (110), (111), (200), (220) e (311), indicando que foram obtidos materiais de alta qualidade com estrutura cristalográfica.

As análises termogravimétricas dos materiais apresentam as perdas de massa características, pelas curvas TG/DTG averígua-se qual a temperatura de calcinação do material, e em qual tem a formação do óxido metálico.

A análise de absorção de radiação infravermelha permitiu verificar a presença das bandas relacionadas aos precursores na resina obtida durante a síntese e a eliminação da matéria orgânica, com a diminuição de intensidade das bandas referentes às ligações de carbono no material. A técnica Citrato amorfo é a técnica que permitiu a síntese do material, com distribuição de tamanhos de partículas mais estreita.

Diante dos resultados podemos concluir que o material contendo níquel foi sintetizado com sucesso apresentando propriedades estruturais cristalinas nanométricas, isso é um forte indicativo de obtenção de um material promissor com propriedades catalíticas.

REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA, Odair Pastor; *et al.* Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. Quím. Nova, vol.30, n.2, pp. 464-467, 2007.
- [2] MACHADO, M. L. P. Conformação dos Metais – Fundamentos e aplicação.
- [3] PEREIRA, F. K. D. Síntese e Caracterização da Sílica Mesoporosa do Tipo SBA-15 contendo Magnésio (MgSBA-15). Monografia de Graduação. 78p. Universidade Federal de Campina Grande: UFCG, Cuité –PB, 2014.
- [4] LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução da 5ª ed – São Paulo: Blucher, 1999.
- [5] MAGALHÃES, L. F. Níquel: uma Riqueza de Goiás. Disponível em: <<http://www.seplan.go.gov.br/sepin/pub/conj/conj5/03.htm>>. Acessado em: 20 de Junho de 2015.
- [6] PECHINI, M., U. S. Patent 3.330.697 (1967).
- [7] LESSING, P. Q. American Ceramic Society Bulletin 68[5]. Pgs 1002-1007, 1989.

- [8] COURTY, P. H.; CELMON, B.; MARCILLY, C.; SUGIER, A. FR Patente n° 1.604.707, 1968.
- [9] SETTLE, F., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. USA: Prentice Hall, 1997.
- [10] HOLLER; F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. Tradução da 6ª edição – Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [11] GONZALEZ, W.A.; MACHADO, C.R.; BARRETO, E.J.F.; DALL’OGLIO, E.L., Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura Soluções Energéticas para a Amazônia. 2008
- [12] ROCHA, R. A. Obtenção e Caracterização de eletrólitos sólidos de Céria-Gadolínia. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. USP, 2001.
- [13] ZAMBANO, E. R. C. Estudio Comparativo de Alguns Ferritas Obtenidas Por El Método Citrato. Tese de Doutorado. Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá – Facultad de Ciencias. Bogotá, D. C. 2011.
- [14] Arokiasamy, J.; Geeta, Francis. Tope, J.; Dodge.; C. J, Biodegradation of Nickel- Citrate and Modulation of Nickel Toxicity by Iron. Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 562-568.
- [15] PARK, Y. R., KIM, K. J. Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni_{1-x}Zn_xO thin films. Journal of Crystal Growth 258 (2003), p. 380-384
- [16] BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho – na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV, 1ª Edição. 198p. 2007