

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – EMC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAS –
PGMAT**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS OCAS SUB-MICROMÉTRICAS
DE Ni –P POR REDUÇÃO AUTO-CATALÍTICA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

CRISTIAN BERNARDI

ORIENTADOR: VALDERES DRAGO

Florianópolis, 18 de dezembro de 2006.

CRISTIAN BERNARDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS OCAS SUB-MICROMÉTRICAS
DE Ni –P POR REDUÇÃO AUTO-CATALÍTICA**

**Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade federal de Santa Catarina, como
requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Materiais.**

Prof. Dr. Valderes Drago
Departamento de Física, UFSC.
Orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein
Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC

Prof. Dr. Enio Lima Junior
Centro Nacional de Energia Atômica, Argentina.

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
Departamento de Química, UFSC.

Aos meus pais Waldemar e Doroti
Aos meus irmãos Vagner e Rafael

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Quero agradecer em especial aos meus pais pelos exemplos de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu a chegar até aqui; além de todo o apoio e compreensão despendidos nas horas mais difíceis.

Aos meus irmãos (Vagner e Rafael) e cunhadas (Cíntia e Liane), pelo apoio que deram durante esse período.

A minha namorada Ivone, por todo apoio, paciência e compreensão pelas horas de ausência.

Ao meu orientador, Valderes Drago, por todo apoio, ajuda, “paciência” e conselhos durante esses dois anos de trabalho.

Ao professor Aloísio Nelmo Klein, por todo o apoio, que deu durante esse período.

Ao Laboratório de Materiais da UFSC, pela disponibilidade de recursos físicos e financeiros.

A todo o grupo de Lubsolid, que fez parte dessa caminhada durante esses dois anos. Em especial ao doutorando Cristiano Binder.

Aos colegas de laboratório, Daniel Girardi e Fernando Lazaro Bernardo, por todas as “discussões” e ajuda que deram durante esse período.

As técnicas Misleine e Patrícia, do Laboratório de Caracterização Microestrutural, pela paciência e análises de MEV e DRX.

A Embraco, pela disponibilidade de recursos financeiros e recursos físicos. Em especial ao diretor Roberto Binder.

Ao Laboratório de Materiais da Embraco pelas análises de MEV e DSC.

Ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Matérias- PGmat, a professora Ana Maria Maliska, coordenadora do programa e a todos os professores que contribuíram na minha formação.

A todos os meus familiares que sempre me incentivaram nesse período.

A FINEP e a FEESC pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização de esferas ocas sub-micrométricas de Ni-P amorfo pela redução auto-catalítica (*eletroless*) de hidróxido de níquel coloidal precipitado sobre a superfície de vesículas formadas através da auto organização de moléculas anfifílicas. A fonte de níquel utilizada foi o $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa, o redutor o hipofosfito de sódio, o que implicou na incorporação de quantidades significativas de fósforo ao depósito metálico, com a formação de ligas Ni-P que são amorfas à difração de raios-x (DRX). A anfifílica utilizada foi o SDS (dodecil sulfato de sódio). Mostraremos que o diâmetro da esfera de Ni formada e conseqüentemente da vesícula para uma mesma temperatura é dependente da concentração da anfifílica, do pH e também da concentração salina. Apresentaremos três conjuntos de resultados. No primeiro a concentração de NaOH é de 0,192 Molar e a concentração de SDS foi variada em 0,035 mM, 0,173 mM e 0,578 mM, obtendo assim, três amostras A1, A2 e A3 respectivamente. No segundo conjunto (A4, A5 e A6) a concentração de NaOH é elevada para 0,288 M utilizando as mesmas concentrações de SDS anteriores. E para o último conjunto (A7, A8 e A9) a concentração de NaOH foi elevada para 0,380 M, ou seja o dobro em relação ao primeiro conjunto, e as concentrações de SDS foram mantidas as mesmas. As amostras foram lavadas e decantadas por centrifugação por várias vezes e sequencialmente com água, álcool e acetona, com o objetivo de retirar possíveis resíduos que ficaram na superfície da esfera. Após a secagem a vesícula que serviu como máscara é removida por calcinação a 100°C sob vácuo durante 2 horas, o que permitiu eliminar tanto o solvente quanto a máscara de moléculas anfifílicas restando apenas a casca esférica metálica livre de hidrocarbonetos. A caracterização das esferas ocas formadas foi acompanhada por MEV, EDS, DRX, DSC, e IR.

ABSTRACT

Hydrothermal chemical syntheses at low pressure and low temperatures have demonstrated be a powerful and low cost method to obtain large quantities of nanostructured materials. In most of the cases the process can be do in one step of sequential reactions resulting in time saving. One of the challenges still to resolve is the rigorous control of the morphology (and so the function and applicability) of the nanostructured materials.

Hollow nanometer and sub micrometer spheres can present, depending of its morphology, new physical properties with large possible application in material science and biotechnology

We are interested in producing and studying metallic hollow spheres with short diameter distribution and controlled wall width. Here we present the synthesis and characterization of amorphous Ni-P sub micrometer hollow spheres obtained by hydrothermal chemical reduction. The method use a template of the amphiphilic sodium dodecyl sulfate (SDS) self assembled into a spherical vesicle . The $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nickel source is transformed by the addition of NaOH into a fine nickel hydroxide gel that adsorbs on the external surface of the vesicles; this $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is sequentially autocatalytic reduced by NaH_2PO_2 , forming a deposit of Ni-P alloy on the vesicle template. After washing several times with distilled water, ethanol and acetone, the templates are removed by thermal calcination at $100\text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum by two hours. After this treatment, thermal analysis (DSC and TGA) and infrared spectroscopy (IR) showed no more the presence of the amphiphilic or solvent molecules.

We prepared three batches of samples both with 0.380 M concentration of the nickel source $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In the first batch the NaOH concentration was fixed at 0.192 M, for three 0.035 , 0.173 and 0.578×10^{-3} M SDS concentrations, obtaining the samples named A1, A2 e A3 respectively. In the second batch NaOH concentration is increase to 0,288 M for the same sequence of SDS concentrations, for witch the samples are named A4, A5 and A6. In the last bath the NaOH concentration is increase to 0,380 M, that is double at comparison with first bath, for the same sequence of SDS concentration, for witch the samples named A7, A8 e A9. The samples were characterized by XRD, SEM, EDS analyses and DSC thermal analyses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ilustração de uma molécula anfifílica.-----	04
Figura 2.2. Esquema de formação de micelas. Ref. [4]. -----	05
Figura 2.3. Gráfico sobre as propriedades físicas em relação a concentração da anfifílica. Ref.[5]. -----	06
Figura 2.4. Tipos de aglomerados que os surfactantes podem assumir. (A= esfera, B = tubos, C = cubos, D = micela reversa, E = fases bicontínuas e F = vesícula.). Ref.[6]-----	07
Figura 3.1. Espectro de IR da molécula de anfifílica (SDS).-----	23
Figura 3.2. Espectro de IR da amostra A8 que não foi calcinada.-----	23
Figura 3.3. Espectro de IR da amostra A8 que foi calcinada.-----	24
Figura 4.1. Espectros de DRX das amostras A1, A2 e A3. -----	29
Figura 4.2. Espectros de DRX das amostras A4, A5 e A6. -----	30
Figura 4.3. Espectros de DRX das amostras A8, A7 e A9. -----	31
Figura 4.4. Foto MEV e histograma da amostra A1 com 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	33
Figura 4.5. Foto MEV e histograma da amostra A2 com 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	34
Figura 4.6. Foto MEV e histograma da amostra A3 com 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	34
Figura 4.7. Foto MEV e histograma da amostra A4 com 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	35
Figura 4.8. Foto MEV e histograma da amostra A5 com 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	36
Figura 4.9. Foto MEV e histograma da amostra A6 com 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	37
Figura 4.10. Foto MEV e histograma da amostra A7 com 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	37
Figura 4.11. Foto MEV e histograma da amostra A8 com 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	38
Figura 4.12. Foto MEV e histograma da amostra A9 com 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS. -----	39
Figura 4.13. Diagrama de fases da liga Ni-P. Ref.[14]-----	42
Figura 4.14. Esferas digeridas com ácido nítrico. -----	43
Figura 4.15. DSC da amostra A8. -----	44

Figura 4.16. Espectro de DRX da amostra A8 que foi submetida a um tratamento térmico de 350 °C por 3 horas. -----45

Figura 4.17. Micrografia MEV da amostra A8 que foi submetida a um tratamento térmico de 350 °C / 3 h. -----45

Figura 4.18. Esquema proposto para a formação das esferas ocas de níquel. Ref.[9]-----47

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais surfactantes. Ref. [3]-----	05
Tabela 2.2. As propriedades que cada aglomerado de surfactante possui. Ref.[3].-----	07
Tabela 2.3. Valores de P para cada arranjo micelar. Ref.[6].-----	08
Tabela 2.4. Agentes redutores do níquel.-----	10
Tabela 3.1 Nome dado para cada conjunto de amostra-----	14
Tabela 3.2. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A1, temperatura de 80 °C.-----	15
Tabela 3.3. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A2, temperatura 80 °C.-----	16
Tabela 3.4. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A3, temperatura 80 °C.-----	17
Tabela 3.5. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A4, temperatura 80 °C.-----	17
Tabela 3.6. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A5, temperatura 80 °C.-----	18
Tabela 3.7. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A6, temperatura 80 °C.-----	19
Tabela 3.8. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A7, temperatura 80 °C.-----	19
Tabela 3.9. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A8, temperatura 80 °C.-----	20
Tabela 3.10. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A9, temperatura 80 °C.-----	21
Tabela 3.11. Indústrias químicas onde os reagentes foram produzidos.-----	21
Tabela 4.1. Grandezas utilizadas para calibração do picnômetro.-----	27
Tabela 4.2. Grandezas utilizadas para determinar a densidade da amostra.-----	27
Tabela 4.3. Tamanho médio de grão-----	32
Tabela 4.4. Diâmetro médio das esferas.-----	39
Tabela 4.5. Composição química das amostras.-----	41
Tabela 4.6. Comparação da amostra A8 antes e depois de cristalizada.-----	46

LISTA DE SÍMBOLOS

A_0	Área superficial da molécula de anfifílica
A1	Amostra 1
A2	Amostra 2
A3	Amostra 3
A4	Amostra 4
A5	Amostra 5
A6	Amostra 6
A7	Amostra 7
A8	Amostra 8
A9	Amostra 9
CMC	Concentração micelar crítica
$d_{\text{água}}^{\text{temperatura}}$	Densidade da água em função da temperatura
d_{amostra}	Densidade da amostra
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	Espectroscopia de Energia dispersiva
EN	<i>Electroless</i>
IR	Infravermelho
L	Comprimento da cauda de uma molécula anfifílica
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Ni-P	Liga níquel fósforo
P	Parâmetro de agrupamento
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
TGA	Análise termogravimétrica
V	Volume
σ	Desvio padrão
$\langle\Phi\rangle$	Diâmetro médio

SUMÁRIO

RESUMO -----	iv
ABSTRACT -----	v
LISTA DE FIGURAS -----	vi
LISTA DE TABELAS -----	viii
LISTA DE SÍMBOLOS -----	ix
1 INTRODUÇÃO -----	01
1.1 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO -----	03
1.2 JUSTIFICATIVA -----	03
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	04
2.1 SURFACTANTES -----	04
2.2 FUNDAMENTOS DE <i>ELECTROLESS</i> -----	08
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS -----	13
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS -----	13
3.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE Ni-P COM 0,192 molL⁻¹ DE NaOH -----	15
3.2.1 Amostra (A1) produzida com 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS-----	13
3.2.2 Amostra (A2) produzida com 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS-----	16
3.2.3 Amostra (A3) produzida com 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS-----	17
3.3 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE Ni-P COM 0,288 molL⁻¹ DE NaOH -----	17
3.3.1 Amostra (A4) produzida com 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS-----	17
3.3.2 Amostra (A5) produzida com 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS-----	18
3.3.3 Amostra (A6) produzida com 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS-----	19
3.4 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE Ni-P COM 0,384 molL⁻¹ DE NaOH -----	19
3.4.1 Amostra (A7) produzida com 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS-----	19
3.4.2 Amostra (A8) produzida com 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS-----	20
3.4.3 Amostra (A9) produzida com 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS-----	20
3.5 REAGENTES QUÍMICOS -----	21
3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) -----	22
3.7 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO (IR) -----	22
3.8 CALCINAÇÃO A VÁCUO SOBRE AS AMOSTRAS -----	22

3.9 MEDIDA DE DENSIDADE – PICNÔMETRO	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 CÁLCULO DA DENSIDADE	26
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	28
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA	32
4.3.1 AMOSTRAS COM 0,192 molL⁻¹ DE NaOH	32
4.3.1.1 Amostra (A1) produzida com 0,192 molL ⁻¹ de NaOH e 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS	32
4.3.1.2 Amostra (A2) produzida com 0,192 molL ⁻¹ de NaOH e 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS	33
4.3.1.3 Amostra (A3) produzida com 0,192 molL ⁻¹ de NaOH e 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS	34
4.3.2 AMOSTRAS COM 0,288 molL⁻¹ DE NaOH	35
4.3.2.1 Amostra (A4) produzida com 0,288 molL ⁻¹ de NaOH e 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS	35
4.3.2.2 Amostra (A5) produzida com 0,288 molL ⁻¹ de NaOH e 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS	35
4.3.2.3 Amostra (A6) produzida com 0,288 molL ⁻¹ de NaOH e 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS	36
4.3.3 AMOSTRAS COM 0,384 molL⁻¹ DE NaOH	37
4.3.3.1 Amostra (A7) produzida com 0,384 molL ⁻¹ de NaOH e 0,035 milimolL ⁻¹ de SDS	37
4.3.3.2 Amostra (A8) produzida com 0,384 molL ⁻¹ de NaOH e 0,173 milimolL ⁻¹ de SDS	38
4.3.3.3 Amostra (A9) produzida com 0,384 molL ⁻¹ de NaOH e 0,578 milimolL ⁻¹ de SDS	38
4.6 ANÁLISES TÉRMICAS	43
4.7 FORMAÇÃO DAS ESFERAS OCAS DE NÍQUEL	46
5 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, aumentou-se o interesse na síntese de esferas ocas que possuem dimensões sub-micrométricas e nanométricas. Esferas com tamanho sub-micrométricos e nanométricos, especialmente as com estrutura oca, demonstram novas propriedades físicas em biotecnologia e em ciências dos materiais, em relação às partículas que não são ocas, tornando-as de grande interesse científico e tecnológico. A fabricação de esferas ocas abre a possibilidade de várias novas aplicações, tais como: catalisadores, adsorventes, controle de agentes carreador de drogas (*drug delivery*) de várias substâncias (remédios, cosméticos, tingimentos e outros), materiais de baixa densidade e dispositivos ópticos, eletrônicos e magnéticos.

Um método que vêm sendo utilizado bem recentemente para a produção de esferas ocas é o da deposição do material desejado sobre uma máscara (*template*) de vesícula em solução a qual é em seguida retirada por calcinação [1]. Uma vesícula se forma devido à auto-organização das moléculas anfífilicas para determinadas concentrações.

Em 2005 esferas ocas sub-micrométricas de Ni-P foram produzidas [2] por redução auto-catalítica (*electroless*), utilizando como máscara uma vesícula de polietileno glicol (PEG); porém os autores não fazem um estudo sobre a influência da concentração da molécula anfífilica na formação das esferas.

O grande desafio desse método está no controle do processo de fabricação, ou seja, em conseguir vesículas e portanto esferas com diâmetro controlável e com uma baixa distribuição de diâmetros. Isto porque a auto-organização dos surfactantes é muito sensível ao solvente, concentração salina, pH e temperatura entre outros fatores.

Neste trabalho apresentamos a síntese de esferas ocas de Ni-P, por redução auto-catalítica, utilizando como máscara uma vesícula de SDS (dodecil sulfato de sódio). Iremos

variar as concentrações de SDS e do NaOH, com objetivo de obter esferas ocas com uma estreita distribuição de diâmetros médios e um regime monomodal, que possua um diâmetro sub-micrométrico. Apresentaremos três conjuntos de resultados. No primeiro a concentração de NaOH é de $0,192 \text{ molL}^{-1}$ e a concentração de SDS foi variada em $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$, $0,173 \text{ milimolL}^{-1}$ e $0,578 \text{ milimolL}^{-1}$. No segundo conjunto a concentração de NaOH é elevada para $0,288 \text{ molL}^{-1}$ utilizando as mesmas concentrações de SDS anteriores. E para o último conjunto a concentração de NaOH foi elevada para $0,380 \text{ molL}^{-1}$ e as concentrações de SDS foram mantidas as mesmas.

Mantendo a temperatura fixa em todos os banhos, mostraremos que o diâmetro da esfera de níquel formada é dependente da concentração da anfifílica, do pH e também da concentração salina.

No segundo capítulo fazemos uma revisão bibliográfica sobre as propriedades dos surfactantes e também sobre o processo de *electroless*.

No terceiro capítulo descrevemos os procedimentos experimentais, seja para a preparação das amostras ou para as técnicas de análises. As principais técnicas de análises foram: a Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Infravermelho (IR).

O quarto capítulo foi destinado aos resultados e discussões. Em especial, devido à ausência de uma técnica apropriada para visualizar a estrutura oca, que seria através de MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão), mostraremos que as esferas são ocas através de uma digestão parcial em solução de ácido nítrico. Neste capítulo vamos apresentar um possível modelo do processo de formação das esferas ocas.

Por fim, no quinto capítulo apresentamos as conclusões deste trabalho.

1.1 Objetivos da dissertação

Neste tópico, apresentar-se-ão os objetivos que esta dissertação pretende atingir. Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar esferas ocas sub-micrométricas de Ni-P por redução auto-catalítica. E para isso vamos variar a concentração de NaOH e de SDS, com objetivo de obter esferas ocas com uma estreita distribuição de diâmetros médios e um regime monomodal.

Neste trabalho existem dois grandes desafios, o primeiro em conseguir vesículas com diâmetro controlável e com uma baixa distribuição de diâmetros. Isto porque a auto-organização das moléculas anfífilas é muito sensível ao solvente, concentração salina, pH, temperatura entre outros fatores. E o segundo, é depositar sobre a superfície dessas vesículas uma camada de Ni.

1.2 Justificativa

O principal motivo pela qual optamos em produzir esferas ocas de Ni, é que o nosso grupo já trabalha com a deposição química de níquel há vários anos, e também porque o níquel possui excelentes propriedades físicas e químicas, o que faz do níquel um metal bastante valioso para a indústria.

O motivo pela qual no utilizamos o $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o SDS e o NaOH é de ordem econômica, ou seja, são reagentes que possuem um baixo custo. Para o NaH_2PO_2 além da ordem econômica nos estávamos interessados em incorporar fósforo na rede do Ni. Já que catalisadores a base de Ni-P se tornam mais resistentes ao envenenamento por enxofre.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SURFACTANTES

Os surfactantes são moléculas anfifílicas que possuem uma estrutura R-X, onde R é uma cadeia (cauda) de hidrocarbonetos, e X é um grupo polar ou iônico (cabeça), como demonstrado na fig. 2.1. Dependendo de X, os surfactantes podem ser classificados como não- iônicos, aniônicos, catiônicos, ou anfóteros [3].

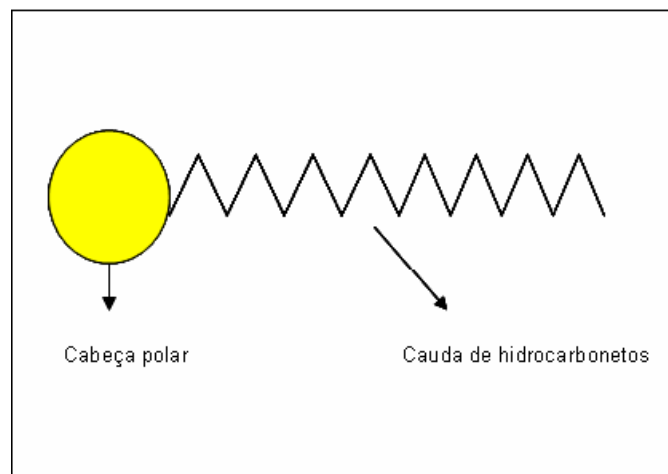


Fig.2.1. Ilustração de uma molécula anfifílica.

Uma das características comuns a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. A tabela 2.1 apresenta os principais surfactantes utilizados no estabelecimento de ambientes organizados.

Tabela 2.1. Principais surfactantes. Ref. [3]

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÔTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais (hidrofílica e hidrofóbica), que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa, a partir de certa concentração crítica (CMC), formando agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de moléculas anfifílicas dispersas (monômeros); quando a concentração está acima, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre os monômeros e as micelas como demonstra a figura 2.2.

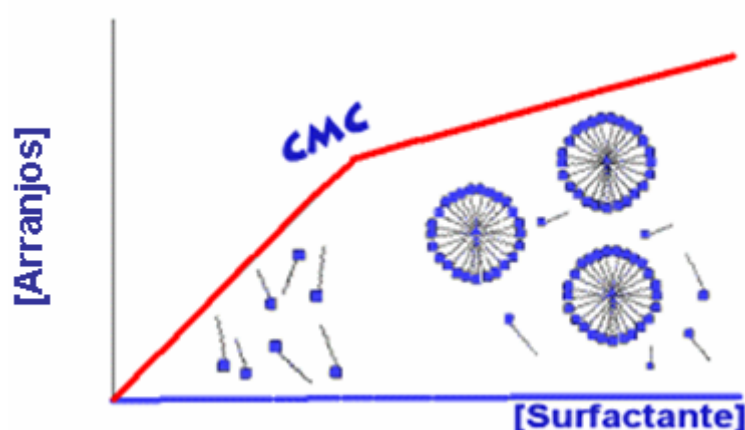


Figura 2.2. Esquema de formação de micelas. Ref. [4].

A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto e o tipo da cabeça), e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, pH e

outros). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis. Na fig. 2.3 nota-se que a maioria das propriedades físico-químicas sofre uma mudança acentuada nas suas propriedades ao passar pelo ponto da CMC [3].

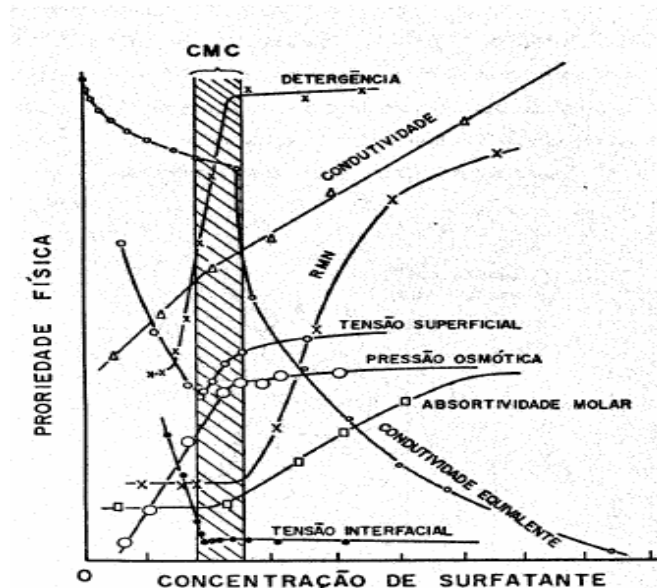


Fig.2.3. Gráfico sobre as propriedades físicas em relação a concentração da anfifílica. Ref.[5].

A estrutura da micela normal formada indica que o grupo cabeça hidrofílica está direcionado para o contato com a solução aquosa, formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda hidrofóbica) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar.

A formação de associações de colóides pode também ocorrer em vários solventes não-polares; neste caso, os agregados dos surfactantes são denominados de micelas reversas ou micelas invertidas. Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. Estes efeitos são conseqüências da solubilização dos reagentes na micela, sendo deste modo atribuídos ao balanço das interações de hidrofobicidade e eletrostática, ocorrendo entre os reagentes e o sistema micelar [3]. A forma pela qual o surfactante agrega-se é controlada principalmente pelas interações relativamente fraca hidrofóbica e eletrostática. Dependendo da variação da concentração do

surfactante, ele pode se arranjar de diferentes maneiras, tais como: cúbica, cilíndrica, esférica e outras, como pode ser observado na fig. 2.4 [6].

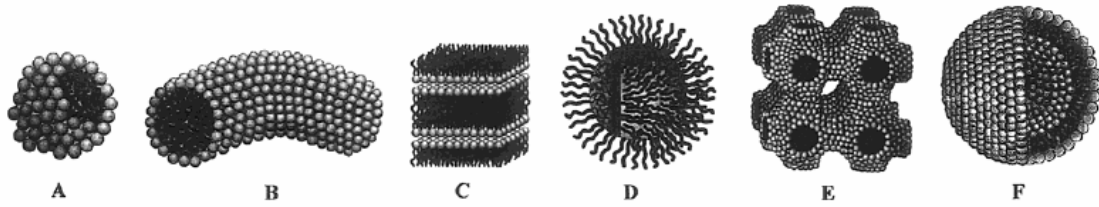


Figura 2.4. Tipos de aglomerados que os surfactantes podem assumir. (A= esfera, B = tubos, C = cubos, D = micela reversa, E = fases bicontínuas e F = vesícula.). Ref. [6]

A comparação das propriedades dos diferentes tipos de aglomerados que os surfactantes formam, pode ser visualizado na tabela 2.2.

Tabela 2.2. As propriedades que cada aglomerado de surfactante possui. Ref.[3].

Características	Micelas	Micelas Inversas	Micro Emulsões	Monocapas	Bicapas	Vesículas
Constituinte	Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, co-tensoativo, solvente apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas caudas	Tensoativo com duas caudas
Método de preparação	dissolver o tensoativo [CMC] em água	Dissolver o tensoativo em solvente apolar	Dissolver o tensoativo e co-tensoativo numa mistura de solventes apolar-água	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico volátil sobre a superfície aquosa	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico sobre um fio que conecta duas soluções aquosas	Submeterem a solução a ultrassom
Estrutura						
Peso molecular médio	2000-6000	2000-6000	10^3-10^6	Depende da área coberta e da densidade da capa formada	Depende da área e da densidade coberta da bicapa formada	$>10^7$
Diâmetro (Å)	30-60	40-80	50-100	µ	µ	300-10000
Estabilidade	Semanas, meses	Semanas, meses	Semanas, meses	Horas, dias	Horas	Semanas
Diluição em água	São destruídas	Formam micro emulsões aq/o	o/aq + água = micelas aquosas	São destruídas	São destruídas	Não se alteram
			aq/o + água = separação de fases			

O primeiro tipo de estrutura encontrada logo após a CMC é a micela esférica. O tipo de arranjo a partir de certa concentração, depende da geometria intrínseca do surfactante, que é representada pelos parâmetros de agrupamento P , dado por:

$$P = \frac{V}{L \cdot A_0} \quad (2.1)$$

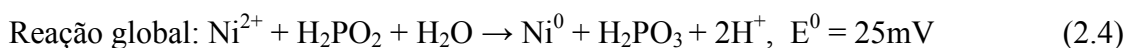
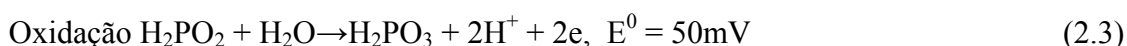
Onde V e L , são respectivamente, o volume e o comprimento da cauda hidrofóbica, e A_0 é a área superficial da cabeça, que corresponde a área da cabeça por molécula, onde vai ocorrer a minimização da energia livre [7]. A tabela 2.3 mostra a faixa de valores do parâmetro de agrupamento (P) para cada arranjo micelar [6].

Tabela 2.3. Valores de P para cada arranjo micelar. Ref.[6].

P	Estruturas	Exemplos
$P < 0,33$	Micela esférica	Uma cadeia de lipídeos com uma grande cabeça polar. (Sabões e detergentes iônicos.)
$P = 0,33-0,5$	Cilindros	Uma cadeia de lipídeos com uma pequena cabeça polar. (Sabões e detergentes iônicos.)
$P = 0,5-1$	Vesículas	Cadeia dupla de lipídios.
$P = 1-2$	Membranas	
$P = 2-3$	Cilindro inverso	Dupla camada de lipídios e uma cabeça pequena.
$P > 3$	Micela esférica inversa	

2.2 FUNDAMENTOS DE *ELECTROLESS*

Os mecanismos eletroquímicos por trás do processo de deposição de metais e ligas sem a utilização de um potencial externo (*electroless*), são as simultâneas deposições catódica do metal e oxidação anódica do redutor. No caso da deposição de um metal, por exemplo, níquel, por um agente redutor, no caso, hipofosfito, a partir de uma solução aquosa, ocorre a redução do íon metálico e a oxidação do redutor:



As condições eletroquímicas para que a deposição química ocorram são: que o potencial de oxidação do redutor seja maior do que o potencial de redução do íon metálico, e que o metal possua uma razoável atividade catalítica com o substrato onde será depositado. O *electroless* é chamado de uma reação auto-catalítica, porque o próprio depósito atua como catalisador da reação de redução [8].

Composição das soluções de deposição

Tipicamente, os banhos de deposição por *electroless* são constituídos por uma fonte de cátions metálicos (sal), um agente redutor, e um complexante adequado.

A fonte de cátions metálicos

A fonte de cátions metálicos deve ser muito solúvel no solvente base da solução. Como neste trabalho só foram utilizadas soluções aquosas, a fonte de cátion metálico precisava ser solúvel em água. Nestas soluções, optou-se por utilizar o sulfato de níquel como fonte de cátions.

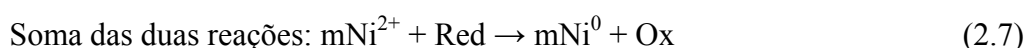
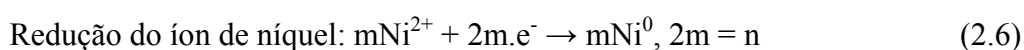
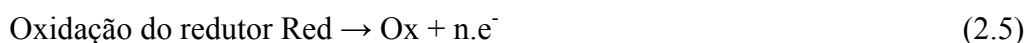
O agente redutor

A tabela 2.4 apresenta os agentes redutores mais utilizados na redução química do níquel em uma solução aquosa.

Tabela 2.4. Agentes redutores do níquel.

Agente redutor	Peso molecular	pH	E ⁰ (volts)
NaH ₂ PO ₂ H ₂ O (Hipofosfito de sódio)	106	4 – 6	0,499
		7 - 10	1,57
NaBH ₄ (Borohidreto de sódio)	38	12 – 14	1,24
(CH ₃) ₂ NHBH ₄ (Dimetil-amino borano)	59	6 – 10	-
N ₂ H ₂ (Hidrazina)	32	8 – 12	1,16

O *electroless* do níquel pode ser visto, de um modo muito elementar, como a soma de duas reações químicas ocorrendo em uma célula eletroquímica: a reação química de oxidação do redutor, que libera elétrons, e a reação de redução do níquel, que consome elétrons.



A eq. 2.7 é uma ilustração esquemática do tipo de reação estequiométrica usualmente utilizada para descrever a redução química do níquel por um agente redutor. Todavia, experimentalmente, são observadas reações características indicativas de que o curso da reação global é mais complexo do que a simples reação estequiométrica mostrada na eq. 2.7.

Complexantes

As propriedades químicas dos íons metálicos em uma solução aquosa são alteradas quando combinados com um agente complexante. Algumas propriedades comuns dos íons

metálicos solvatados que podem ser afetados são: a cor, o potencial de redução, a solubilidade, a mobilidade, e outras. Portanto, os agentes complexantes possuem três funções principais a desempenhar nos banhos de *electroless*:

- Exercem a função de um *buffer*, que previne variações muito rápidas no pH da solução durante a reação;
- Previnem a precipitação dos sais de níquel, especialmente os hidróxidos;
- Reduzem a concentração de íons Ni^{2+} livres.

Em geral, a qualidade de um filme, por exemplo, com menor rugosidade e porosidade, é melhor quando este é depositado a partir de um banho que contenha agentes complexantes.

Outros Fatores Determinantes na Deposição

Além da composição do banho, também o pH e a temperatura apresentam influência crucial sobre o *electroless* [8].

pH

Em meio básico, a variação da taxa de deposição com o pH é o resultado da soma de duas reações dependentes da concentração do OH^- : a primeira é a deprotonação do agente redutor e a segunda é a formação do álcali metálico. Por exemplo, para o hipofosfito de sódio e o dimetil-amino borano (DMAB) atuando como redutor de Ni em meio básico, inicialmente a taxa de deposição cresce com o aumento do pH (regime associado à deprotonação do redutor), passando por um máximo em $\text{pH} = 8,5$ para o hipofosfito de sódio e $\text{pH} = 10$ para o DMBA.

Temperatura

As reações catalíticas, tal como o *electroless*, requerem uma energia mínima para ocorrer. Esta energia é fornecida na forma de calor. Como a temperatura é uma medida da quantidade de energia (calor) do banho de *electroless*, ela passou a ser considerada uma variável do banho de deposição, como os outros reagentes ou o pH.

A quantidade de energia requerida pelo sistema, ou fornecida a ele, é um dos mais importantes fatores que afetam a cinética da reação e a taxa de deposição. A taxa de uma reação química $\left(\frac{dC}{dt}\right)$, onde C é a concentração do produto ou do reagente, pode ser estudada pela medida da taxa de redução da concentração dos reagentes ou pelo correspondente crescimento na massa de deposição para o *electroless*, que pode ser obtido medindo o crescimento do depósito.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As esferas sub-micrométricas de níquel foram produzidas através de um processo hidrotérmico (*electroless*). O processo hidrotérmico consiste na mistura de reagentes em solução aquosa a uma temperatura inferior a 100 °C . Neste trabalho, apresenta-se a síntese e caracterização de esferas ocas sub-micrométricas de Ni-P amorfo, pela redução auto-catalítica (*eletroless*) de hidróxido de níquel coloidal, precipitado sobre a superfície de vesículas formadas através da auto organização de moléculas anfífilicas. O surfactante utilizado foi o dodecil sulfato de sódio (SDS), e o agente redutor utilizado foi o hipofosfíto de sódio (NaH₂PO₂ anidro). Foram realizados três conjuntos de amostras (tabela 3.1): no primeiro, a concentração de NaOH é de 0,192 molL⁻¹, e a concentração de SDS foi variada em 0,035 milimolL⁻¹, 0,173 milimolL⁻¹ e 0,578 milimolL⁻¹, obtendo-se, assim, três amostras: A1, A2 e A3, respectivamente. No segundo conjunto (A4, A5 e A6), a concentração de NaOH é elevado para 0,288 molL⁻¹, utilizando-se as mesmas concentrações de SDS anteriores. E, para o último conjunto (A7, A8 e A9), a concentração de NaOH foi elevada para 0,380 molL⁻¹, ou seja, o dobro em relação ao primeiro conjunto; as concentrações de SDS foram mantidas as mesmas. A temperatura de todas as sínteses foi de 80°C, e o volume total da solução foi de 60 ml.

Objetiva-se, com a variação da concentração de NaOH e do SDS, conseguir esferas ocas sub-micrométricas e obter um regime monodisperso, ou seja, um regime monomodal com uma estreita distribuição de diâmetros.

Tabela 3.1. Nome dado para cada conjunto de amostras.

CONCENTRAÇÃO DE SDS (milimolL ⁻¹)	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,192 molL ⁻¹	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,288 molL ⁻¹	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,384 molL ⁻¹
0,035	A1	A4	A7
0,173	A2	A5	A8
0,578	A3	A6	A9

Todas as amostras seguiram a seguinte seqüência:

- 1) Dissolveu-se 3,000 g de sulfato níquel hexahidratado em 15 ml de água destilada que estava a 80⁰C.
- 2) Dissolveu-se o SDS em 15 ml de água destilada que estava a 80⁰C.
- 3) Misturou-se o sulfato de níquel com o SDS e levou-se para o ultra-som por 10 min a uma temperatura de 80⁰C.
- 4) Levou-se a solução para a chapa quente para manter a temperatura de 80⁰C, e também para agitar.
- 5) Dissolveu-se o hidróxido de sódio em 20 ml de água destilada a 80⁰C, e acrescentou-se na solução sob forte agitação.
- 6) Dissolveu-se 3,620 g de hipofosfito de sódio em 10 ml de água destilada a 80⁰C, e acrescentou-se na solução sob forte agitação.

Todas as amostras foram lavadas por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e calcinadas em um forno a vácuo a 100⁰C por 2 horas.

Procedimento seguido para lavagem das amostras:

- 1) A amostra foi centrifugada em tubos de ensaio para decantar todo o material sólido da solução aquosa.
- 2) Acrescentou-se água destilada e sonicou-se por 3 min, para que água lavasse as partículas de uma maneira mais eficaz e também de modo mais homogêneo, evitando que restasse algum resíduo dos reagentes no fundo do tubo e, em seguida, a amostra foi centrifugada para retirar a água. Esta etapa foi repetida três vezes.
- 3) Acrescentou-se álcool e sonicou-se por 3 min, para que o álcool lavasse as partículas que ficaram no fundo do tubo de ensaio e, em seguida, a amostra foi centrifugada para retirar o álcool. Esta etapa foi repetida duas vezes.
- 4) Acrescentou-se acetona e sonicou-se por 3 min, para que a acetona lavasse as partículas que ficaram no fundo do tubo de ensaio e, em seguida, a amostra foi centrifugada para retirar a acetona. Esta etapa foi repetida duas vezes.
- 5) A amostra foi seca em uma estufa para evaporar a acetona e, depois, em um forno a vácuo a 100^oC por 2 horas.

3.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE Ni-P COM 0,192 molL⁻¹ DE NaOH

3.2.1 Amostra (A1) produzida com 0,035 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.2 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.2. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A1, temperatura de 80^oC.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	0,6 x 10 ⁻³	2,08 x 10 ⁻³	0,035 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,460	11,50	0,192
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa a ocorrer aproximadamente 2 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A solução termina depois de 11 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 3. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.2.2 Amostra (A2) produzida com 0,173 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.3 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.3. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A2, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	3 x 10 ⁻³	10,4 x 10 ⁻³	0,173 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,460	11,50	0,192
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa a ocorrer aproximadamente 2 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A solução termina depois de 11 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 3. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.2.3 Amostra (A3) produzida com 0,578 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.4 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.4. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A3, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	10 x 10 ⁻³	34,68 x 10 ⁻³	0,578 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,460	11,50	0,192
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa a ocorrer aproximadamente 2 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A solução termina depois de 11 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 3. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.3 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE Ni-P COM 0,288 molL⁻¹ DE NaOH

3.3.1 Amostra (A4) produzida com 0,035 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.5 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.5. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A4, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	0,6 x 10 ⁻³	2,08 x 10 ⁻³	0,035 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,690	17,25	0,288
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa a ocorrer aproximadamente 3 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A solução termina depois de 12 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 3,5. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.3.2 Amostra (A5) produzida com 0,173 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.6 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.6. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A5, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	3 x 10 ⁻³	10,4 x 10 ⁻³	0,173 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,690	17,25	0,288
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa a ocorrer aproximadamente 3 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A solução termina depois de 12 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 3,5. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.3.3 Amostra (A6) produzida com 0,578 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.7 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.7. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A6, temperatura 80 °C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	10 x 10 ⁻³	34,68 x 10 ⁻³	0,578 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,690	17,25	0,288
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa ocorrer aproximadamente 3 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A reação termina depois de 12 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 3,5. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.4 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE Ni-P COM 0,384 molL⁻¹ DE NaOH

3.4.1 Amostra (A7) produzida com 0,035 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.8 mostra-se a composição dos reagentes para a síntese.

Tabela 3.8. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A7, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	0,6 x 10 ⁻³	2,08 x 10 ⁻³	0,035 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,920	23,00	0,384
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa ocorrer aproximadamente 5 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A reação termina depois de 12 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 4,5 e 5. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.4.2 Amostra (A8) produzida com 0,173 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.9 mostra-se a composição dos reagentes para cada síntese.

Tabela 3.9. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A8, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (molL ⁻¹)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	3 x 10 ⁻³	10,4 x 10 ⁻³	0,173 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,920	11,50	0,384
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa ocorrer aproximadamente 4 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A reação termina depois de 12 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 4,5 e 5. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.4.3 Amostra (A9) produzida com 0,578 milimolL⁻¹ de SDS

Na tabela 3.10 mostra-se a composição dos reagentes para cada síntese.

Tabela 3.10. Reagentes envolvidos na síntese da amostra A9, temperatura 80°C.

Reagentes químicos	Quantidade (g)	Quantidade (mmol)	Concentração (M)
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	3,000	11,41	0,380
SDS	10 x 10 ⁻³	34,68 x 10 ⁻³	0,578 x 10 ⁻³
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,920	23,00	0,384
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	3,620	41,15	0,686

A reação começa ocorrer aproximadamente 4 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma pequena evolução de gases que vai aumentando exponencialmente com o passar do tempo, e concomitantemente ocorre o escurecimento total da solução. A reação termina depois de 12 minutos. O pH final da solução ficou em torno de 4,5 e 5. A amostra foi lavada por várias vezes com água, álcool e acetona, respectivamente, e seca em um forno a vácuo a 100°C por 2 horas.

3.5 REAGENTES QUÍMICOS

Os reagentes químicos foram adquiridos de diferentes indústrias químicas. A tabela 3.11 mostra as indústrias de onde eles foram adquiridos.

Tabela 3.11. Indústrias químicas onde os reagentes foram produzidos.

Reagentes químicos	Indústria
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	Merck
PEG	Aldrich
SDS	Vetec
Hipofosfito de sódio (NaH ₂ PO ₂ anidro)	Vetec
Hidróxido de sódio (NaOH)	Reagen

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca PHILIPS, modelo X'PERT, na geometria $\theta - 2\theta$, utilizando radiação de cobre com $\lambda = 1,5460 \text{ \AA}$.

A caracterização dos picos foi feita através do programa *PC-Identify* (PHILIPS).

3.7 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia infravermelha é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos, e a maior utilidade da espectroscopia infravermelha encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. Este método implica a análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula. O equipamento utilizado foi *Perkin Elmer 18 PC FTIR*.

3.8 CALCINAÇÃO A VÁCUO SOBRE AS AMOSTRAS

O equipamento utilizado na secagem foi um forno tubular de aço inox 310 da NETZSCH. A taxa de aquecimento estabelecida foi de 5°C por minuto. A bomba de vácuo utilizada foi mecânica, da TRIVAC, que nos deu um vácuo final de 10^{-2} tor. As amostras foram calcinadas no forno a vácuo, por 2 horas a 100°C , para evitar que as amostras oxidassem e também para permitir a evaporação da água e das moléculas anfífilas que formavam a vesícula. Para acompanhar a evaporação das moléculas anfífilas e de água, fizeram-se três espectros de Infravermelho (IR); no primeiro, somente da molécula anfífila de SDS (fig. 3.1), no segundo, da amostra sem calcinação (fig. 3.2) e, no terceiro, da amostra calcinada (fig. 3.3). Pode-se observar no espectro da amostra sem calcinação (fig. 3.2) a presença de picos característicos do surfactante e da água [9]. O espectro da amostra calcinada

(fig. 3.3) mostra que não existe pico de absorção de H₂O e nem do material orgânico do SDS, o que demonstra que a secagem foi efetiva. Este fato significa que houve a difusão completa de água e de SDS através da parede da casca esférica de níquel, indicando que esta parede é muito mais porosa do que o níquel em seu estado metálico cristalino.

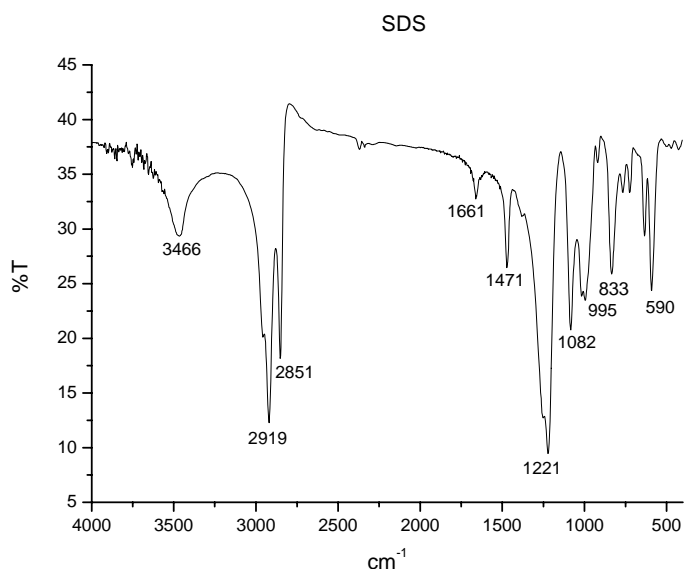


Figura 3.1. Espectro de IR da molécula de anfifílica (SDS).

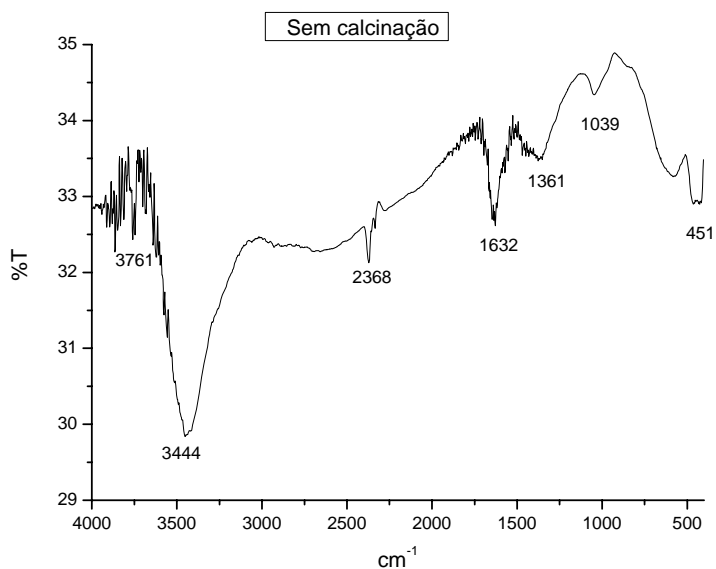


Figura 3.2. Espectro de IR da amostra A8 que não foi calcinada.

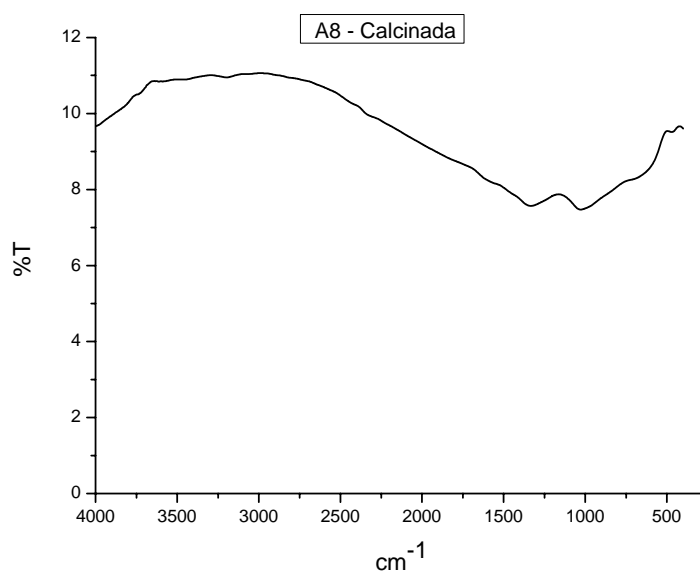


Figura 3.3. Espectro de IR da amostra A8 que foi calcinada.

3.9 MEDIDA DE DENSIDADE - PICNÔMETRO

O picnômetro consiste em um recipiente de vidro de grande precisão volumétrica, usado para determinar a densidade através do Princípio de Arquimedes.

Material necessário:

Picnômetro, balança de precisão de 4 dígitos, termômetro, água destilada, amostras.

Procedimento:

Calibração

- 1) Pesar o picnômetro vazio.
- 2) Determinar a temperatura da água destilada.
- 3) Pesar o picnômetro repleto de água destilada, tomando os seguintes cuidados:

* Não tocar no picnômetro com a mão (usar papel absorvente).

- * Eliminar as bolhas.
- * Lavar bem o picnômetro na troca de líquidos, usando na última etapa da lavagem o líquido da pesagem seguinte.
- * Secar o picnômetro externamente.

4) Calcular o volume do picnômetro através da relação:

$$d_{\text{água}}^{\text{temperatura}} = \frac{m_{\text{água}}}{v_{\text{picnômetro}}} \Rightarrow v_{\text{picnômetro}} = \frac{m_{\text{água}}}{d_{\text{água}}^{\text{temperatura}}} \quad (3.1)$$

Cálculo da densidade da amostra

- 1) Pesar o picnômetro vazio. (m_{pic})
- 2) Pesar o picnômetro com a amostra. ($m_{\text{pic}} + m_{\text{amostra}}$)
- 3) Determinar a temperatura da água.
- 4) Pesar o picnômetro com amostra mais a água destilada. ($m_{\text{pic}} + m_{\text{amostra}} + m_{\text{água}}$)
- 5) Calcular a massa da amostra. ($m_{\text{amostra}} = m_{\text{pic}} + m_{\text{amostra}} - m_{\text{pic}}$)
- 6) Calcular o volume da água. ($d_{\text{água}}^{\text{temperatura}} = \frac{m_{\text{água}}}{v_{\text{água}}} \Rightarrow v_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{d_{\text{água}}^{\text{temperatura}}}$)
- 7) Calcular o volume deslocado. ($V_{\text{deslocado}} = V_{\text{picnômetro}} - V_{\text{água}}$)
- 8) Calcular a densidade da amostra através da relação:

$$d_{\text{amostra}} = \frac{m_{\text{amostra}}}{v_{\text{deslocado}}} \quad (3.2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para evidenciar a dependência do diâmetro e da distribuição de diâmetro das esferas de níquel com a concentração, seja de hidróxido de sódio ou de surfactante (SDS), apresentam-se três conjuntos de resultados.

Neste trabalho foram preparados três conjuntos de amostras: no primeiro, a concentração de NaOH é de $0,192 \text{ molL}^{-1}$ e a concentração de SDS foi variada em $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$, $0,173 \text{ milimolL}^{-1}$ e $0,578 \text{ milimolL}^{-1}$, obtendo-se assim, três amostras: A1, A2 e A3, respectivamente. No segundo conjunto (A4, A5 e A6), a concentração de NaOH é elevada para $0,288 \text{ molL}^{-1}$, utilizando-se as mesmas concentrações de SDS anteriores. E, para o ultimo conjunto (A7, A8 e A9), a concentração de NaOH foi elevada para $0,380 \text{ molL}^{-1}$, ou seja, o dobro em relação ao primeiro conjunto; as concentrações de SDS foram mantidas as mesmas. Em todas as amostras o programa de análise de imagem *UTHSCSA Image Tool 5.00*, foi utilizado para medir e montar uma tabela com os diâmetros das esferas. O *Origin 7.5* foi utilizado para montar os histogramas, com uma amostragem de no mínimo 100 esferas, e ajustá-los com uma curva normal. São apresentados resultados de MEV, EDS, XRD, DRX, DSC, distribuição de diâmetro e densidade. Também apresentamos um teste de digestão parcial em ácido nítrico, que permitiu mostrar que as esferas são ocas e estimar, pelo menos em um caso, a parede da casca esférica.

4.1 CÁLCULO DA DENSIDADE

A densidade da amostra A8 foi calculada com auxílio de um picnômetro de vidro (conforme descrito na seção 3.9 do capítulo anterior). A tabela 4.1 mostra as grandezas que foram utilizadas na calibração do picnômetro.

Tabela 4.1. Grandezas utilizadas para calibração do picnômetro.

	Grandezas
Massa do picnômetro vazio	$m_p = 10,0404 \text{ g}$
Massa do picnômetro com água	$m_{pa} = 14,7942 \text{ g}$
Massa da água destilada	$m_a = 4,7538 \text{ g}$
Temperatura da água	$T_a = 24^\circ \text{ C}$
Densidade da água para 24°C. Ref.[10]	$d_a^T = 0,9973 \text{ g/ml}$
Volume do picnômetro	$V_p = 4,7666 \text{ ml}$

Cálculo para determinar o volume do picnômetro para a temperatura de 24°C:

$$d_a^T = \frac{m_a}{V_p} \Rightarrow V_p = \frac{m_a}{d_a^T} = \frac{4,7538}{0,9973} = 4,7666 \text{ ml}$$

A tabela 4.2 mostra as grandezas que foram utilizadas para determinar a densidade da amostra.

Tabela 4.2. Grandezas utilizadas para determinar a densidade da amostra.

	Grandezas
Massa do picnômetro vazio	$m_p = 10,0401 \text{ g}$
Massa do picnômetro + massa do pó	$m_p + m_{po} = 10,0648 \text{ g}$
Massa do picnômetro + massa do pó + água	$m_p + m_{po} + m_a = 14,8120 \text{ g}$
Massa da água destilada	$m_a = 4,7472 \text{ g}$
Massa de níquel	$m_{Ni} = 0,0247 \text{ g}$
Temperatura da água	$T_a = 24^\circ \text{ C}$
Densidade da água para 24°C. Ref.[10]	$d_a^T = 0,9973 \text{ g/ml}$
Densidade da esfera de níquel	$d_{est} = 3,8 \text{ g/ml}$

Cálculo para determinar a densidade da amostra:

$$d_a^T = \frac{m_a}{V_a} \Rightarrow V_a = \frac{m_a}{d_a^T} = \frac{4,7472}{0,9973} = 4,7601 \text{ ml}$$

$$V_{des} = V_p - V_a = 4,7666 - 4,7601 = 6,5 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

$$d_{\text{esf}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{V_{\text{des}}} = \frac{0,0247}{6,5 \times 10^{-3}} = 3,8 \text{ g/ml}$$

A referência 11 deteve uma densidade de 3,0359 g/ml, para esferas ocas de Ni-P produzidas pelo mesmo método, porém ele utilizou outra máscara.

A densidade do níquel fcc é de 8,90 g/ml [12]. Com isso, podemos estimar uma relação entre a densidade do níquel fcc e a densidade das esferas ocas.

$$d_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g/ml} \quad d_{\text{esf}} = 3,8 \text{ g/ml}$$

$$\frac{d_{\text{Ni}}}{d_{\text{esf}}} = \frac{8,90}{3,8} = 2,3$$

Ou seja, a densidade das esferas ocas é aproximadamente 2,3 vezes menor do que a do Ni massivo. Essa diferença entre as densidades é um forte argumento no sentido de que elas devam apresentar uma estrutura oca.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

DRX das amostras produzidas com 0,192 molL⁻¹ de NaOH

Os perfis de DRX para as amostras A1, A2 e A3 são mostrados nas figuras 4.1a, 4.1b e 4.1c, respectivamente. Os espectros de DRX são muito semelhantes para essas amostras. Eles apresentam perfil de uma amostra bastante amorfizada, mas onde ainda é possível identificar as linhas de difração características do Ni fcc através do cartão JCPDS 03-1051, mesmo que alargadas, com uma linha intensa em $2\theta = 44,815^\circ$ relativa ao plano (111), e mais três linhas de menor intensidade em $2\theta = 52,208^\circ$ (200), $2\theta = 76,774^\circ$ (220) e $2\theta = 93,173^\circ$ (311).

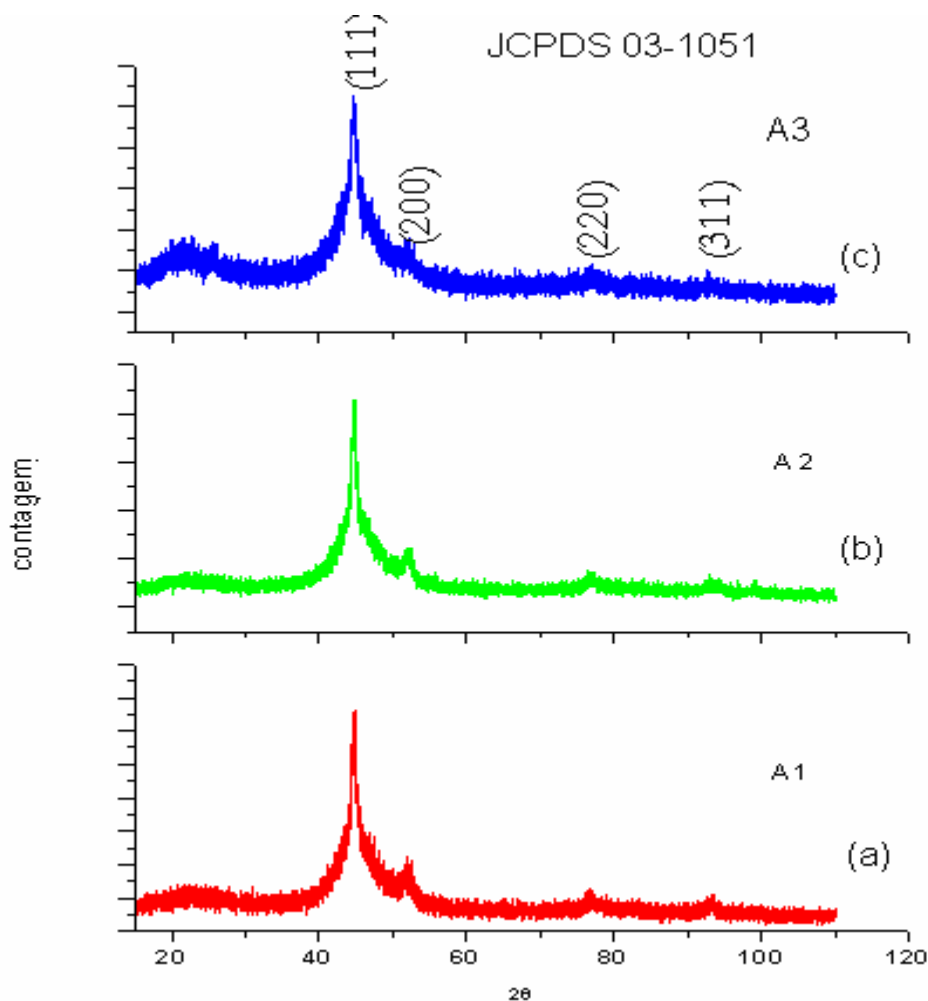


Figura 4.1. Espectros de DRX das amostras A1, A2 e A3.

DRX das amostras produzidas com $0,288 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH

Os perfis de DRX para as amostras A5, A6 e A7 são mostrados nas figuras 4.2a, 4.2b e 4.2c, respectivamente. Os espectros de DRX são muito semelhantes para essas amostras. Eles apresentam perfil de uma amostra bastante amorfizada, mas onde ainda é possível identificar as linhas de difração características do Ni fcc através do cartão JCPDS 03-1051, mesmo que alargadas, com uma linha intensa em $2\theta = 44,815^\circ$ relativa ao plano (111), e mais três linhas de menor intensidade em $2\theta = 52,208^\circ$ (200), $2\theta = 76,774^\circ$ (220) e $2\theta = 93,173^\circ$ (311).

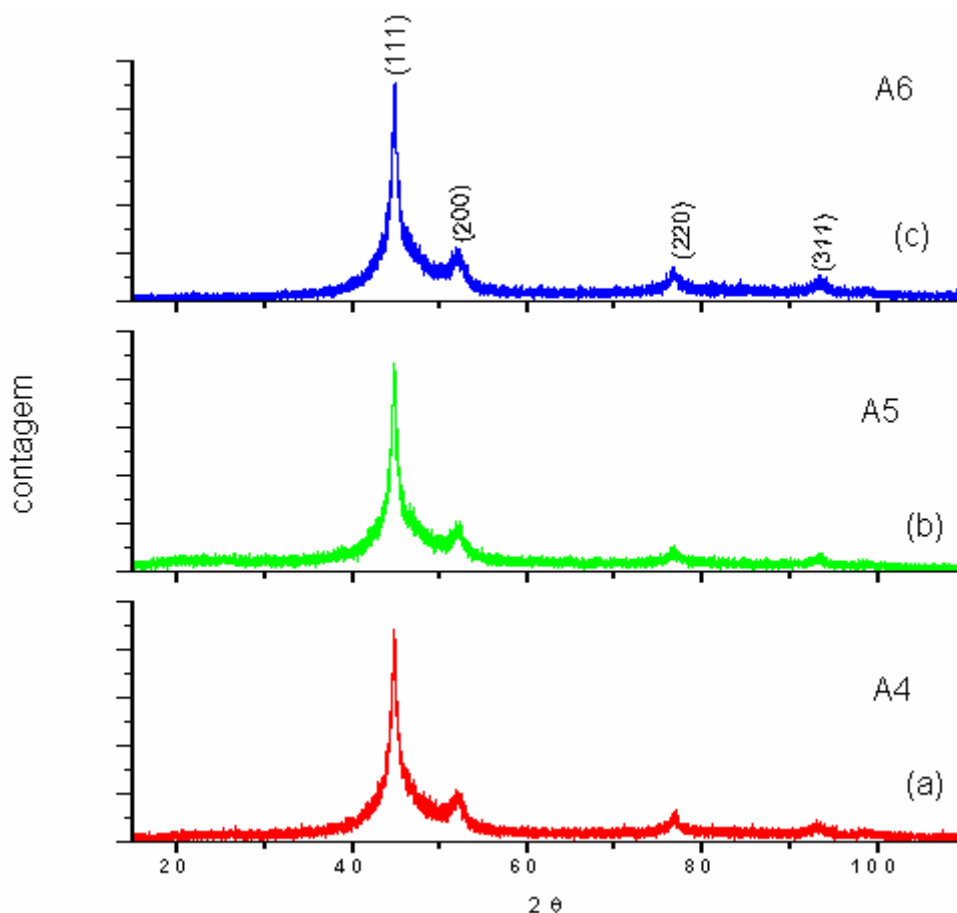


Figura 4.2. Espectros de DRX das amostras A4, A5 e A6.

DRX das amostras produzidas com $0,384 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH

Os perfis de DRX para as amostras A7, A8 e A9 são mostrados na fig. 4.3, o DRX das amostras A7 e A9 (fig. 4.3b e fig. 4.3c, respectivamente), apresentam o perfil de uma amostra amorfizada, mas onde é possível identificar as linhas de difração características do Ni fcc através do cartão JCPDS 03-1051, mesmo que alargadas, com uma linha intensa em $2\theta = 44,815^\circ$ relativa ao plano (111), e mais três linhas de menor intensidade em $2\theta = 52,208^\circ$ (200), $2\theta = 76,774^\circ$ (220) e $2\theta = 93,173^\circ$ (311).

Entretanto, o DRX da amostra A8 (fig. 4.3 a) apresenta um perfil praticamente amorfo à difração de raios-X, devido às largas linhas de difração. O pico em 20° , é devido a fita de carbono que suporta o pó (esse pico ficou mais evidenciado devido ao fato da camada do pó estar mais fina.). A amostra A8 é a que possui o menor diâmetro ($0,28 \mu\text{m}$) em relação a

todas as outras amostras, como mostraremos na próxima seção. Isto faz intuir que as esferas com maiores diâmetros (A7 e A9) apresentam perfis semicristalinos.

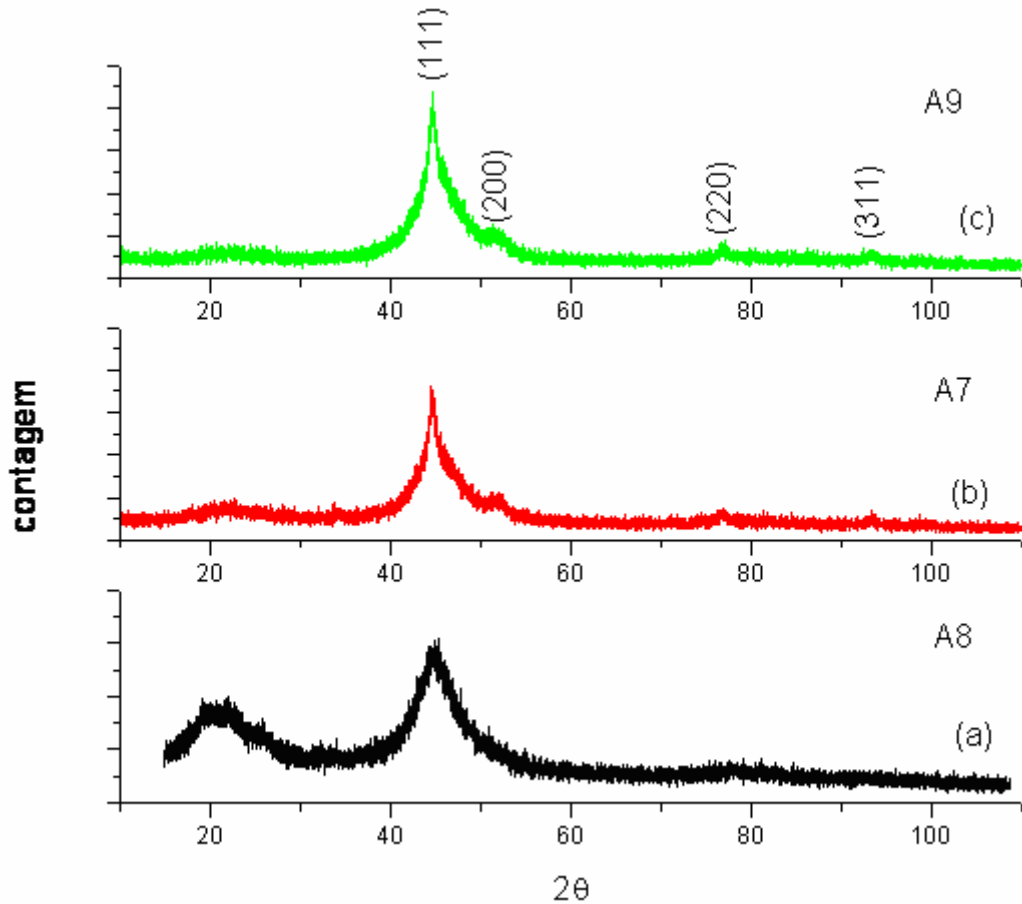


Figura 4.3. Espectros de DRX das amostras A8, A7 e A9.

Tamanho médio de grão (cristalito)

O tamanho médio de grão foi avaliado a partir da largura a meia altura (FWHM- “*full width half maximum*”) do pico mais intenso do perfil de DRX de cada amostra utilizando a fórmula de Scherrer (eq. 4.1)[13].

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Onde L é o diâmetro do grão em \AA , λ é o comprimento de onda em \AA , β é a largura em radianos do pico a meia altura e θ é o ângulo onde está localizado o pico.

A tabela 4.3 mostra o tamanho médio de grão para cada amostra.

Tabela 4.3 . Tamanho médio de grão

Tamanho médio de grão (cristalito) (nm)			
CONCENTRAÇÃO DE SDS (milimolL⁻¹)	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,192 molL⁻¹	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,288 molL⁻¹	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,384 molL⁻¹
0,035	A1 7,6	A4 9,5	A7 4,8
0,173	A2 5,4	A5 10,1	A8 2,3
0,578	A3 7,1	A6 10,1	A9 4,3

A amostra A8, foi a única amostra que apresentou um espectro completamente amorfo a difração de raios-X (fig.4.3a) e também foi aquela apresentou o menor tamanho médio de grão (2,3 nm).

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

4.3.1 AMOSTRAS COM 0,192 molL⁻¹ DE NaOH

4.3.1.1 Amostra (A1) produzida com 0,192 molL⁻¹ de NaOH e 0,035 milimolL⁻¹ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.4 mostra que amostra A1 possui uma morfologia esférica bem definida e uma estreita distribuição no diâmetro das esferas, caracterizando um regime monomodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.4, que o diâmetro médio ($\langle\Phi\rangle$) foi de 1,28 μm com um desvio padrão (σ) de 0,25 μm . O valor médio do diâmetro das esferas será assumido como $1,28 \pm 0,25 \mu\text{m}$. A dispersão de diâmetros ($\frac{\sigma}{\langle\Phi\rangle} \times 100$) para esta amostra

ficou em torno de 19%. O EDS mostrou que a composição química da liga metálica das esferas da amostra A1 é 77 at% de Ni e 23 at% de P.

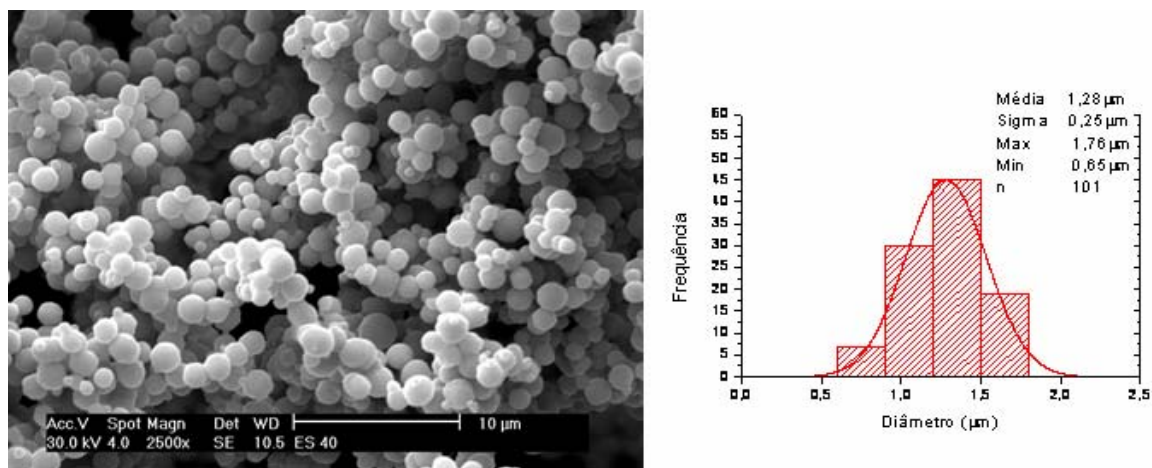


Figura 4.4. Foto MEV e histograma da amostra A1 com 0,035 milimolL⁻¹ de SDS.

4.3.1.2 Amostra (A2) produzida com 0,192 molL⁻¹ de NaOH e 0,173 milimolL⁻¹ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.5 mostra que amostra A2 possui uma morfologia esférica bem definida e uma estreita distribuição no diâmetro das esferas, caracterizando um regime monomodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.5, que o diâmetro médio foi de 1,40 μm com um desvio padrão de apenas 0,14 μm. O valor médio do diâmetro das esferas será assumido então como $1,40 \pm 0,14 \mu\text{m}$. A dispersão de diâmetros ($\frac{\sigma}{\langle \Phi \rangle} \times 100$) da amostra A2 ficou em torno de 10%, que já pode ser considerado como um regime monodispersivo. O EDS mostrou que a composição química da liga metálica das esferas da amostra A2 é 85 at% de Ni e 14 at% de P.

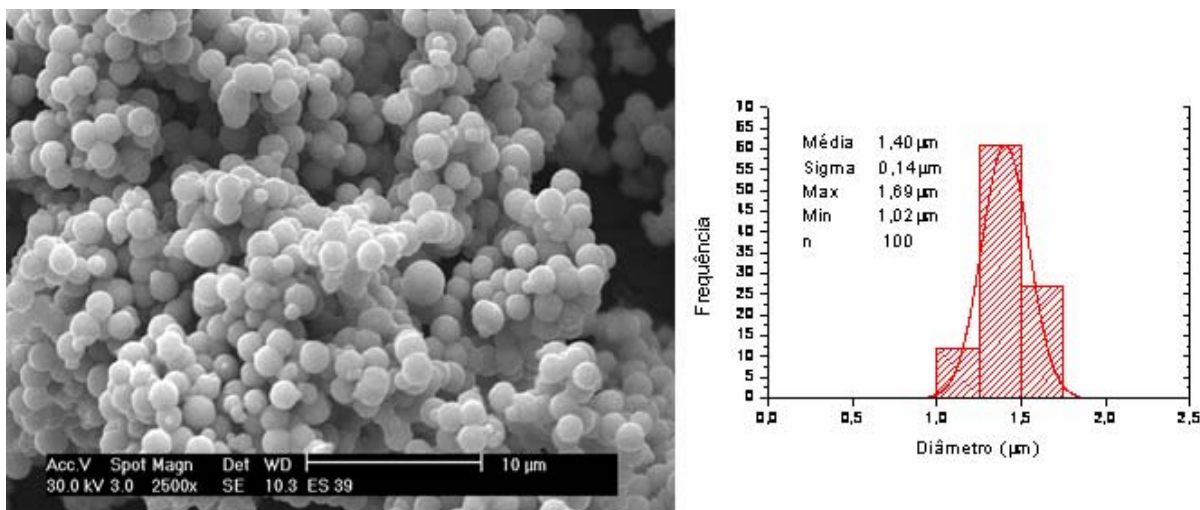


Figura 4.5. Foto MEV e histograma da amostra A2 com $0,173 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS.

4.3.1.3 Amostra (A3) produzida com $0,192 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e $0,578 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.6 mostra que amostra A3 possui uma morfologia esférica bem definida com duas distribuições de diâmetros, uma menor e outra maior, caracterizando um regime bimodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.6, que o diâmetro médio para cada distribuição foi de $1,00 \pm 0,27 \mu\text{m}$ e para outro de $1,96 \pm 0,32 \mu\text{m}$. O EDS mostrou que não ocorreu uma mudança significativa da composição de Ni e de P entre as esferas de maior e menor diâmetro (esfera maior 80 at% de Ni e 20 at% de P e a esfera menor 78 at% de Ni e 22 at% de P.).

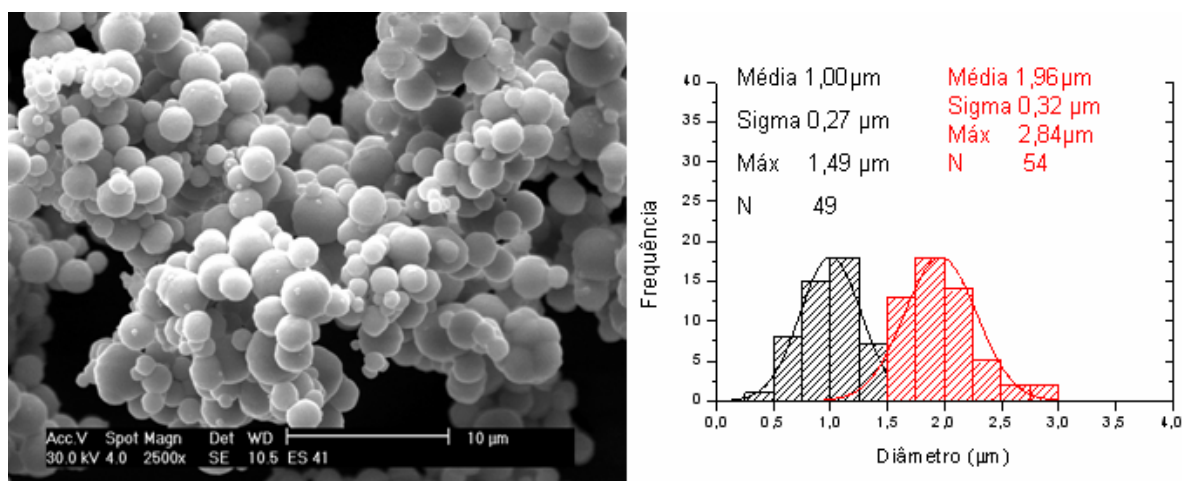


Figura 4.6. Foto MEV e histograma da amostra A3 com $0,578 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS.

4.3.2 AMOSTRAS COM $0,288 \text{ molL}^{-1}$ DE NaOH

4.3.2.1 Amostra (A4) produzida com $0,288 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.7 mostra que amostra A4 possui uma morfologia esférica bem definida com duas distribuições de diâmetros, uma menor e outra maior, caracterizando um regime bimodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.7, que o diâmetro médio para cada distribuição foi de $0,48 \pm 0,11 \mu\text{m}$ e para o outro foi de $1,66 \pm 0,32 \mu\text{m}$. O EDS mostrou resultados concordantes para a composição de Ni e de P entre as esferas de maior e menor diâmetro (esfera maior 83 at% de Ni e 17 at% de P e a esfera menor 82 at% de Ni e 18 at% de P.).

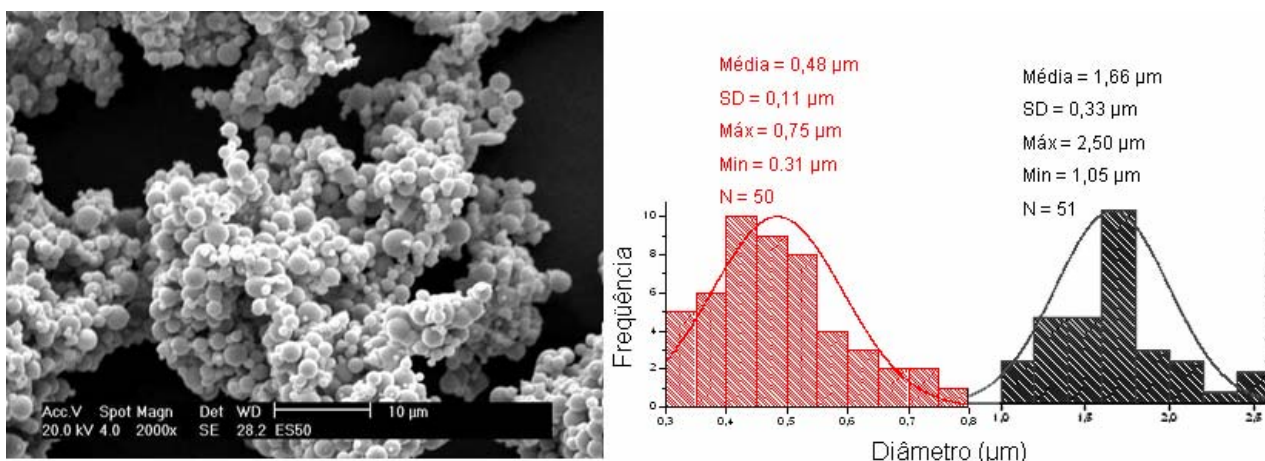


Figura 4.7. Foto MEV e histograma da amostra A4 com $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS.

4.3.2.2 Amostra (A5) produzida com $0,288 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e $0,173 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.8 mostra que amostra A5 possui uma morfologia esférica bem definida, caracterizando um regime monomodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.8, que o diâmetro médio foi de $1,40 \mu\text{m}$ com um desvio padrão de $0,49 \mu\text{m}$. O valor médio do diâmetro das esferas será assumido então como $1,40 \pm 0,49 \mu\text{m}$. Esta amostra (A5)

mostrou uma larga distribuição de diâmetros, $\frac{\sigma}{\langle\Phi\rangle} \times 100 = 35\%$. O EDS mostrou que a composição química da liga metálica das esferas da amostra A5 é 85 at% de Ni e 15 at% de P.

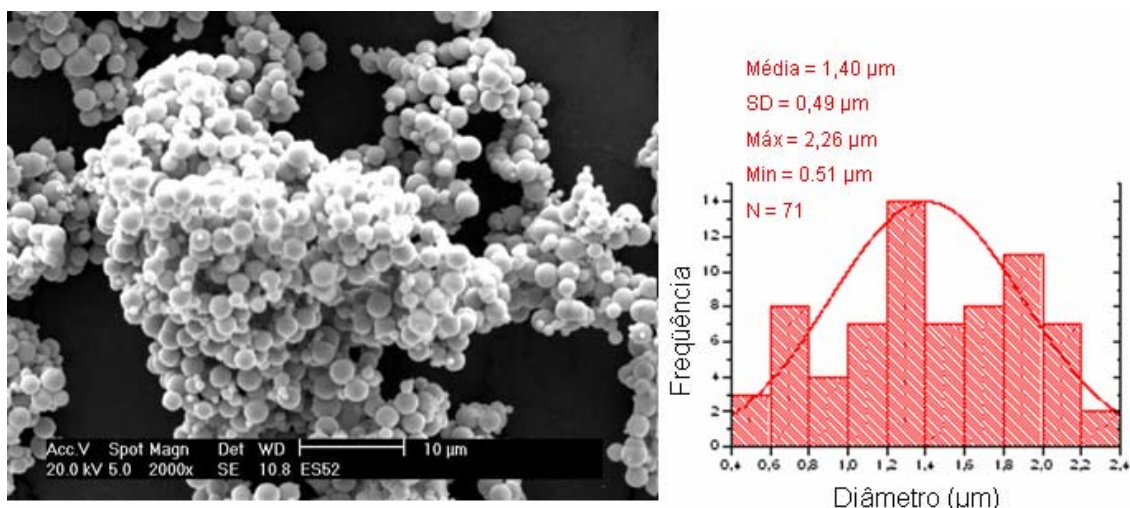


Figura 4.8. Foto MEV e histograma da amostra A5 com $0,173 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS.

4.3.2.3 Amostra (A6) produzida com $0,288 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e $0,578 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.9 mostra que amostra A6 possui uma morfologia esférica bem definida com duas distribuições de diâmetros, uma menor e outra maior, caracterizando um regime bimodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.9, que o diâmetro médio para cada distribuição foi de $0,67 \pm 0,18 \mu\text{m}$ e para o outro foi de $1,99 \pm 0,45 \mu\text{m}$. O EDS mostrou que não ocorreu uma variação significativa da composição de Ni e de P entre as esferas de maior e menor diâmetro (esfera maior 80 at% de Ni e 20 at% de P e a esfera menor 78 at% de Ni e 22 at% de P.).

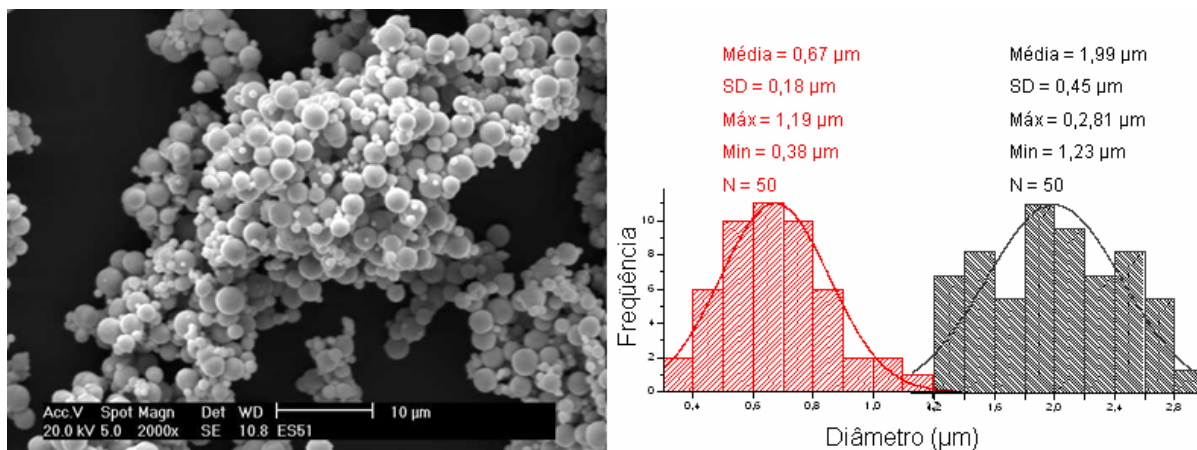


Figura 4.9. Foto MEV e histograma da amostra A6 com $0,578 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS.

4.3.3 AMOSTRAS COM $0,384 \text{ molL}^{-1}$ DE NaOH

4.3.3.1 Amostra (A7) produzida com $0,384 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.10 mostra que amostra A7 possui uma morfologia esférica bem definida com duas distribuições de diâmetros, uma menor e outra maior, caracterizando um regime bimodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.10, que o diâmetro médio para cada distribuição foi de $0,98 \pm 0,36 \mu\text{m}$ e para o outro foi de $2,50 \pm 0,41 \mu\text{m}$. O EDS mostrou que resultados concordantes para a composição de Ni e de P entre as esferas de maior e menor diâmetro (esfera maior 81 at% de Ni e 19 at% de P e a esfera menor 80 at% de Ni e 20 at% de P.).

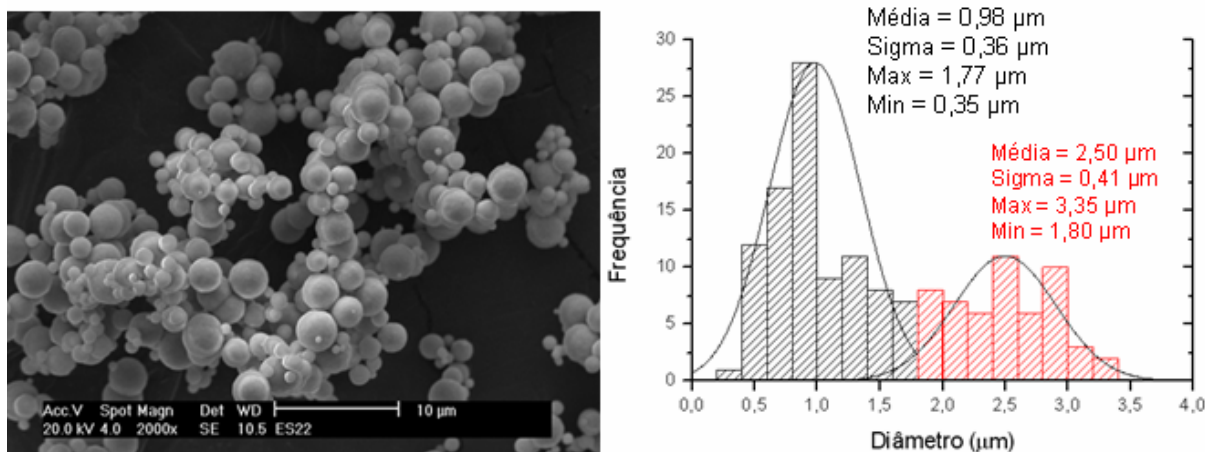


Figura 4.10. Foto MEV e histograma da amostra A7 com $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS.

4.3.3.2 Amostra (A8) produzida com $0,384 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e $0,173 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.11 mostra que a amostra A8 possui uma morfologia esférica bem definida e uma estreita distribuição no diâmetro das esferas, caracterizando um regime monomodal. Podemos observar no histograma da fig.4.11, que o diâmetro médio foi de 0,28 μm com um desvio padrão de 0,05 μm . O valor médio do diâmetro das esferas será assumido como $0,28 \pm 0,05 \mu\text{m}$. A dispersão de diâmetros $\left(\frac{\sigma}{\langle \Phi \rangle} \times 100 \right)$ da amostra ficou em torno de 18%. O EDS mostrou que a composição química da liga metálica das esferas da amostra A8 é 77 at% de Ni e 23 at% de P.

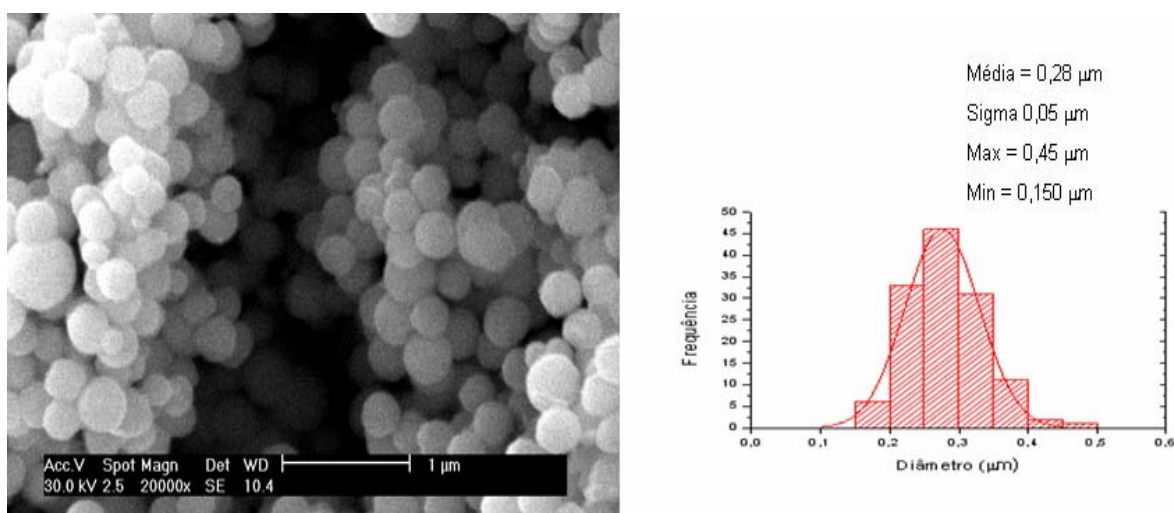


Figura 4.11. Foto MEV e histograma da amostra A8 com 0,173 milimolL⁻¹ de SDS.

4.3.3.3 Amostra (A9) produzida com 0,384 molL⁻¹ de NaOH e 0,578 milimolL⁻¹ de SDS

A micrografia MEV da fig. 4.12 mostra que amostra A9 possui uma morfologia esférica bem definida com duas distribuições de tamanhos, uma menor e outra maior, caracterizando um regime bimodal. Podemos observar no histograma da fig. 4.12, que o diâmetro médio para cada distribuição foi de $0,58 \pm 0,16 \mu\text{m}$ e para outro foi de $1,91 \pm 0,51 \mu\text{m}$. O EDS mostrou que não ocorreu uma variação significativa da composição de Ni e de P entre as esferas de menor e maior diâmetro (esfera maior 80 at% de Ni e 19 at% de P e a esfera menor 79 at% de Ni e 21 at% de P.).

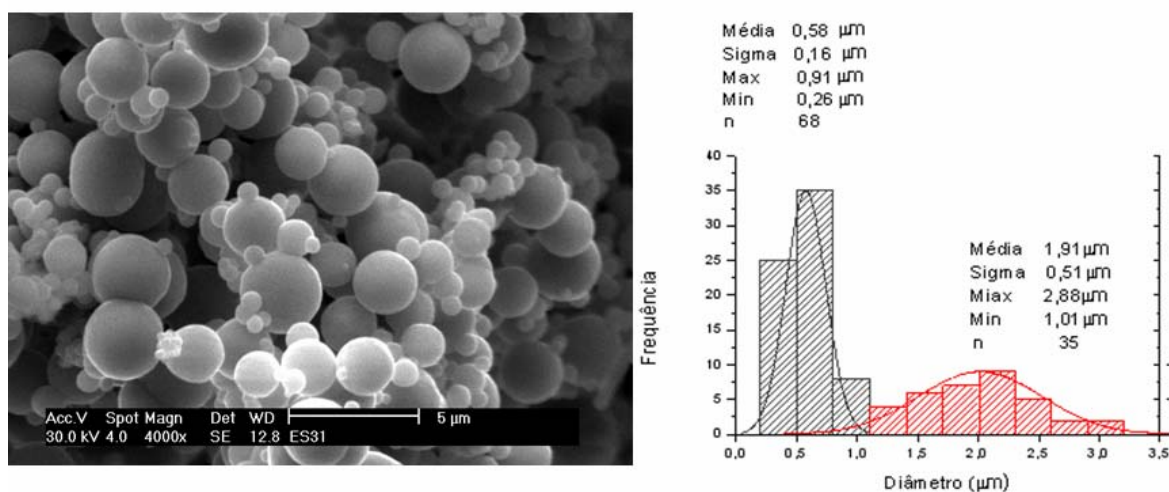


Figura 4.12. Foto MEV e histograma da amostra A9 com 0,578 milimolL⁻¹ de SDS.

Comparação entre as diferentes concentrações de SDS e NaOH

A tabela 4.4 apresenta os diâmetros médios das esferas com diferentes concentrações de SDS e NaOH.

Tabela 4.4. Diâmetro médio das esferas.

($\langle\Phi\rangle$) DIÂMETRO MÉDIO DAS ESFERAS.			
CONCENTRAÇÃO DE SDS (milimolL⁻¹)	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,192 molL⁻¹ pH = 3	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,288 molL⁻¹ pH = 3,5	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,384 molL⁻¹ pH = 4,5
0,035	Regime monomodal 1,28 ± 0,25 μm $\frac{\sigma}{\langle\phi\rangle} \times 100 = 19\%$ A1	Regime bimodal Menor 0,48 ± 0,11 μm . Maior 1,66 ± 0,33 μm A4	Regime bimodal Menor 0,98 ± 0,36 μm . Maior 2,50 ± 0,41 μm A7
0,173	Regime monomodal 1,40 ± 0,14 μm $\frac{\sigma}{\langle\phi\rangle} \times 100 = 10\%$ A2	Regime monomodal 1,40 ± 0,49 μm $\frac{\sigma}{\langle\phi\rangle} \times 100 = 35\%$ A5	Regime monomodal 0,28 ± 0,05 μm $\frac{\sigma}{\langle\phi\rangle} \times 100 = 18\%$ A8
0,578	Regime bimodal Menor 1,00 ± 0,27 μm Maior 1,96 ± 0,32 μm A3	Regime bimodal Menor 0,67 ± 0,18 μm . Maior 1,99 ± 0,45 μm A6	Regime bimodal Menor 0,58 ± 0,16 μm . Maior 1,91 ± 0,51 μm A9

De acordo com a tabela 4.4, pode-se concluir que, com o aumento da concentração de NaOH ocorreu uma significativa mudança na distribuição dos diâmetros das esferas, ou seja, elas tenderam a diminuir o diâmetro médio.

No caso das amostras (A1 e A4) com $0,035 \text{ milimolL}^{-1}$ de SDS, ocorreu, além da diminuição do diâmetro médio, que passou de $1,28 \mu\text{m}$ da amostra A1 para $0,48 \mu\text{m}$ da amostra A4, o surgimento de uma outra distribuição de diâmetro médio, mais grossa com $1,66 \mu\text{m}$ (A4).

Na amostra A2, A5 e A8 é onde se pode evidenciar com maior clareza a diminuição do diâmetro médio, com o aumento do pH, que passou de $1,40 \mu\text{m}$ das amostras A2 e A5 para $0,28 \mu\text{m}$ da amostra A5.

Para as amostras A3, A6 e A9, fica mais complexo fazer essa comparação, pois as três amostras possuem duas distribuições de diâmetros; porém, pode-se notar que a fração de menor distribuição de diâmetros diminuiu de $1,00 \mu\text{m}$ da amostra A3 para $0,67 \mu\text{m}$ da amostra A6 e para $0,58 \mu\text{m}$ na amostra A9; entretanto, pode-se observar que na fração maior dessas amostras não ocorreu mudança significativa na distribuição de diâmetros, que permaneceu em torno de $2 \mu\text{m}$.

A variação da concentração da molécula anfifílica demonstra um comportamento complexo, pois as esferas possuem uma tendência de diminuir e depois aumentar de tamanho médio.

A tabela 4.5 mostra as composições químicas, por EDS, para as diferentes concentrações de SDS e NaOH.

Tabela 4.5. Composição química das amostras.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA. (%at)			
CONCENTRAÇÃO DE SDS (milimolL ⁻¹)	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,192 molL ⁻¹ pH = 3	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,288 molL ⁻¹ pH = 3,5	CONCENTRAÇÃO DE NaOH COM 0,384 molL ⁻¹ pH = 4,5
0,035	Regime monomodal Ni = 77 P = 23 A1	Regime bimodal Menor Ni = 82 P = 18 Maior Ni = 83 P = 17 A4	Regime bimodal Menor Ni = 80 P = 20 Maior Ni = 81 P = 19 A7
0,173	Regime monomodal Ni = 86 P = 14 A2	Regime monomodal Ni = 85 P = 15 A5	Regime monomodal Ni = 77 P = 23 A8
0,578	Regime bimodal Menor Ni = 78 P = 22 Maior Ni = 80 P = 20 A3	Regime bimodal Menor Ni = 78 P = 22 Maior Ni = 80 P = 20 A6	Regime bimodal Menor Ni = 79 P = 21 Maior Ni = 81 P = 19 A9

Considerando um erro de ± 6 nas análises de EDS, a tabela 4.5 mostra a composição química das ligas de Ni-P produzidas pela redução química do hidróxido de níquel por hipofosfito de sódio, girou em torno de 80 %at de Ni e 20 %at de P. O diagrama de fases Ni-P (fig. 4.13) apresenta um eutético pronunciado em 19 %at de P, o que justifica a natureza fortemente amorfizada dos depósitos de Ni-P formadas sobre as máscaras vesiculares.

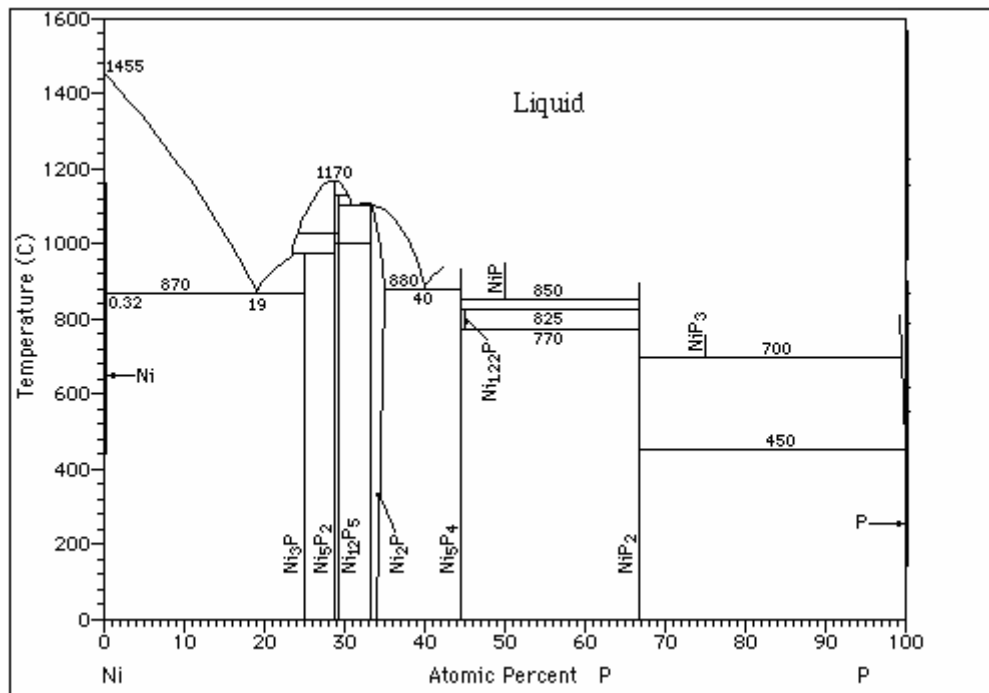


Figura 4.13. Diagrama de fases da liga de Ni-P. Ref[14]

Esferas ocas

Pelo fato do níquel ter sido depositado sobre uma vesícula, espera-se que as esferas de Ni-P fossem ocas. Para conseguir comprovar esta teoria, tiveram-se certas dificuldades, pois, como as esferas possuem um diâmetro relativamente pequeno, não foi possível embutir e depois lixar, não se possuía uma lixa com malha tão fina e também não se saberia a que momento parar de lixar. Como não tivemos acesso a um microscópio eletrônico de transmissão (MET), onde, com isso, poder-se-ia observar através da casca esférica de níquel [15]. Por isso a observação de que as esferas são ocas, foi feita por digestão parcial em solução de ácido nítrico a 10 %, para diferentes tempos. Na figura 4.14 mostramos a micrografia MEV para a amostra A9, após ser digerida por 5 min em HNO₃ 10 %. Pode-se observar claramente (ver a região assinalada por círculos amarelos) diversos furos na casca esférica das esferas, evidenciando claramente a sua estrutura oca. Também mostra-se na fig. 4.14 (d) uma esfera maior que foi “quebrada” por moagem mecânica. Esta foto nos permitiu estimar a espessura da casca esférica em 0,22 μm .

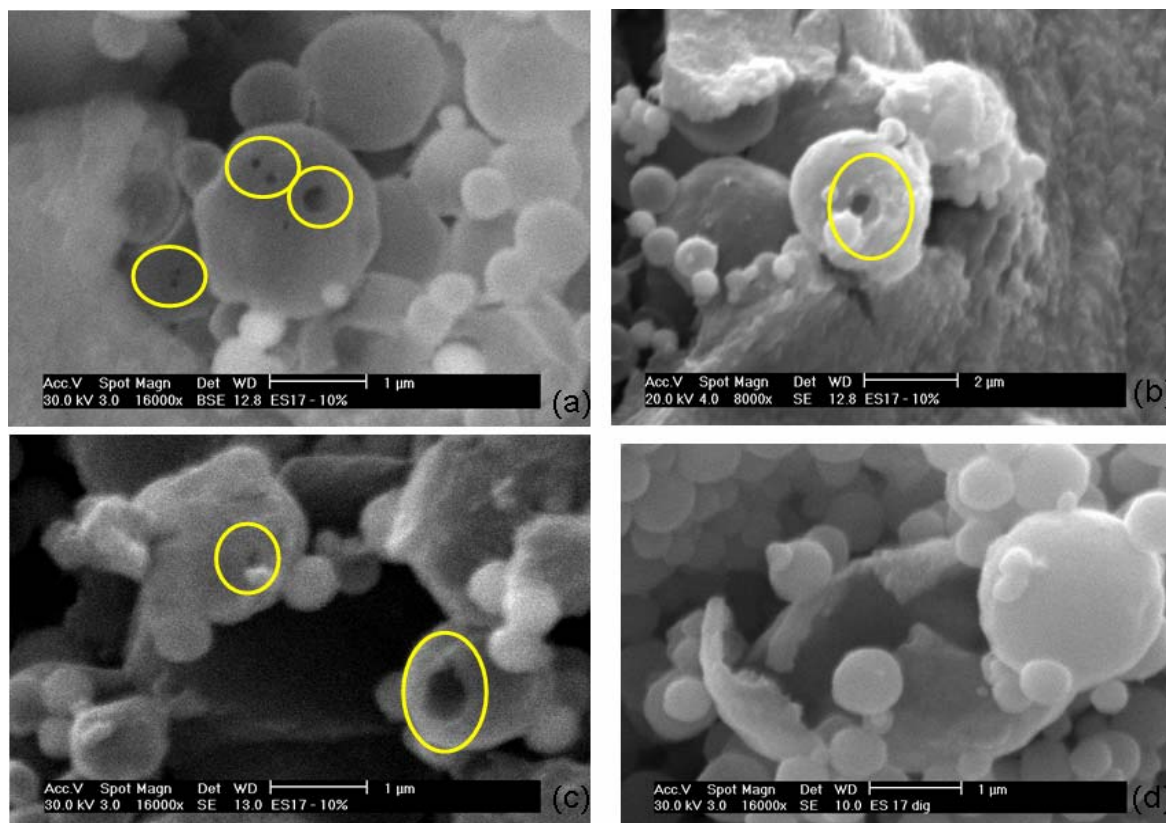


Figura 4.14. Esferas digeridas com ácido nítrico.

4.6 ANÁLISES TÉRMICAS

A fig. 4.15 representa um espectro de calorimetria diferencial de varredura (DSC) da amostra A8, que foi obtida em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 10°C por min. Pode-se observar um pico pronunciado a 349,25°C, que de acordo com a literatura [16] representa a temperatura de cristalização da liga amorfa de Ni-P, com a precipitação das fases Ni₃P e Ni fcc. O segundo pico em 413,23°C representa uma segunda fase de cristalização, que tem sido atribuída a fase Ni₁₂P₅ e Ni₅P₂, como mostraremos adiante no espectro de DRX da amostra A8 que foi tratada a 350 °C /3h em vácuo(fig 4.16).

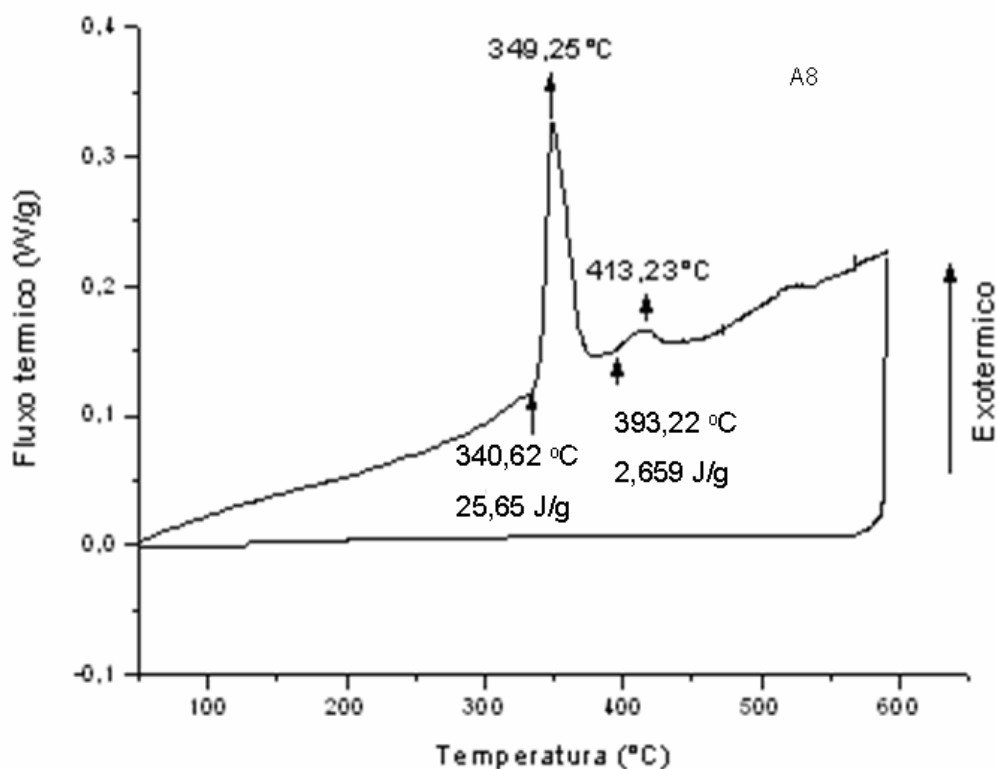


Figura 4.15. DSC da amostra A8.

A fig. 4.16 representa um espectro de DRX da amostra A8, depois de submetida a um tratamento térmico de 350°C por 3 horas, onde se podem identificar três diferentes fases. Os picos localizados em 36,3°, 42,7°, 50,6°, 52,7° e 63,1° atribui-se a fase Ni₃P. Os picos localizados em 44,8°, 52,2°, 76,7° e 93,2° são atribuídas a fase fcc do níquel, e os picos localizados em 37,9° e 47,6° são atribuídas a fase metaestável de Ni₁₂P₅ e Ni₅P₂. Conforme pode ser encontrado na literatura [17,18].

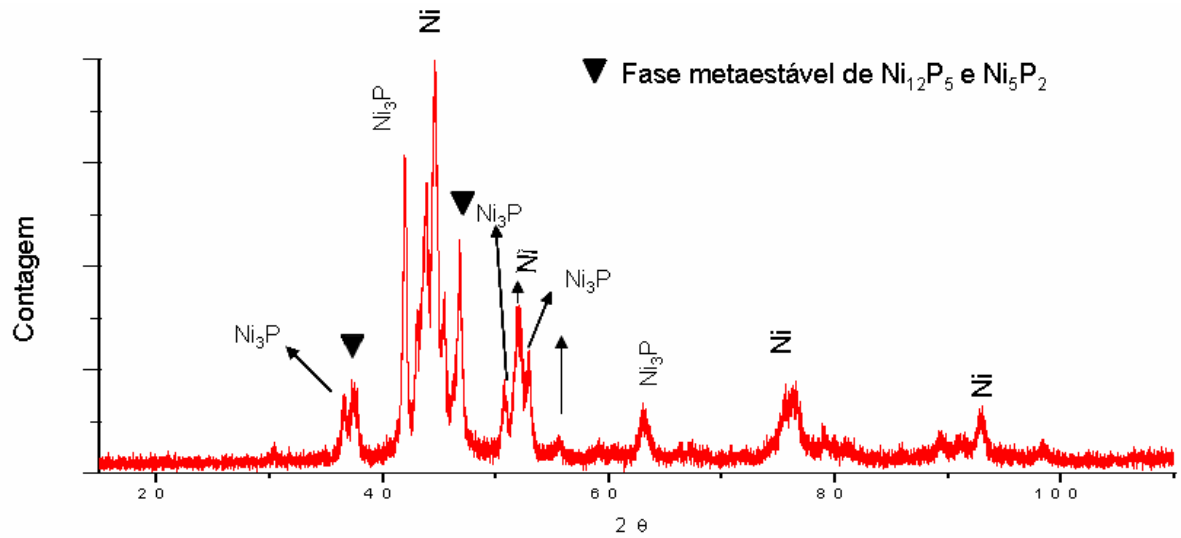


Figura 4.16. Espectro de DRX da amostra A8 que foi submetida a um tratamento térmico de 350°C por 3 horas.

A fig. 4.17 apresenta uma micrografia MEV e o correspondente histograma da distribuição de diâmetros da amostra A8, depois de submetida a um tratamento térmico de 350°C por 3 horas, conforme indicou o DSC (fig. 4.15). Podemos observar que mesmo após o tratamento térmico, a amostra continua apresentando uma morfologia esférica bem definida e uma distribuição de diâmetros de $0,31 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Porém, agora a amostra esta precipitada nas fases Ni₃P e Ni fcc e nas fases metaestáveis Ni₁₂P₅ e Ni₅P₂, conforme pode ser observado no DRX da fig.4.15.

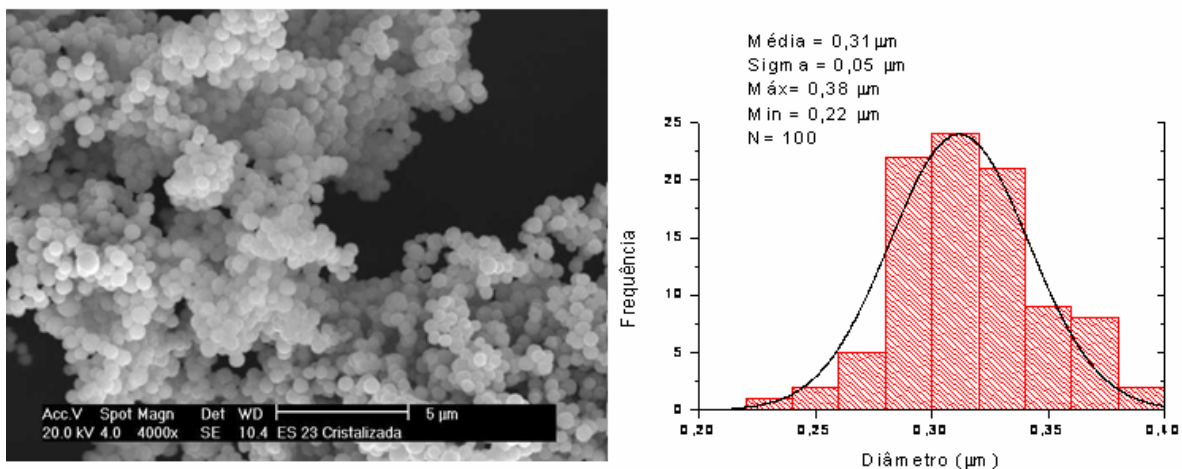


Figura. 4.17. Micrografia MEV da amostra A8 que foi submetida a um tratamento térmico de 350 °C / 3 h.

A tabela 4.6 mostra uma comparação da amostra A8 antes e depois de ser cristalizada. Podemos observar que não houve uma mudança significativa na distribuição de diâmetro médio, de $0,28 \pm 0,05 \mu\text{m}$ da amostra A8 passou para $0,31 \pm 0,05 \mu\text{m}$ da amostra cristalizada. Ou seja, esta dentro do desvio padrão.

Tabela 4.6. Comparação da amostra A8 antes e depois de cristalizada.

	Amostra A8	Amostra cristalizada
Φ médio (μm)	0,28	0,31
σ (μm)	0,05	0,05
$\Phi_{\text{Máximo}}$ (μm)	0,45	0,38
$\Phi_{\text{Mínimo}}$ (μm)	0,15	0,22
N	100	100

4.7 FORMAÇÃO DAS ESFERAS OCAS DE NÍQUEL

Acredita-se que o processo de formação das esferas ocas de níquel aconteça de acordo com o esquema mostrado na fig. 4.18, que foi baseado na referência [19]. Porém o esquema da referência [19] é baseado em uma solução onde o solvente utilizado foi o ciclohexano, já o nosso solvente é água destilada, o que vai diferenciar no tipo de arranjo que as moléculas anfífilicas irão formar. Tradicionalmente, a reação de redução utilizada no processo de deposição por *eletroless* (EN) pode ser catalisada por algum metal, tal como Ni, Co, Ag, Au e outros [2,20].

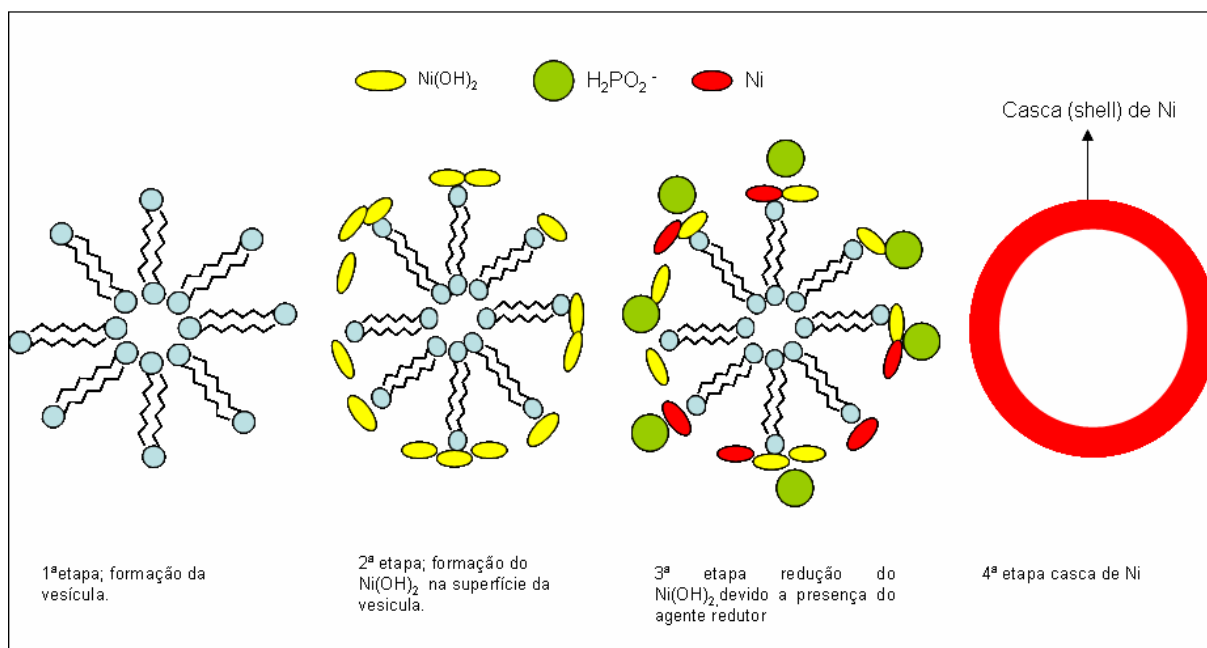
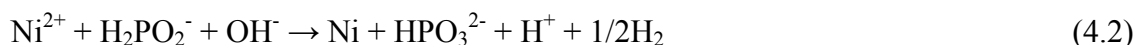


Figura 4.18. Esquema proposto para a formação das esferas ocas de níquel.

Na primeira parte da fig. 4.18 mostra-se como a vesícula se formou em um meio aquoso, após uma determinada concentração de surfactante, que neste caso foi o dodecil sulfato de sódio (SDS). Na segunda parte da fig. 4.18 mostra-se que o Ni(OH)₂ formado na forma de gel tende a adsorver-se nos grupos polares ao redor da vesícula. O Ni(OH)₂ formou-se pela reação do sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄.6H₂O) com o hidróxido de sódio (NaOH). Na ultima etapa, o gel de hidróxido de níquel adsorvido na superfície externa da vesícula é reduzido pelo hipofosfito de sódio, formando-se uma casca esférica de uma liga metálica de Ni-P ao redor da máscara da vesícula, segundo a reação:



Caso o átomo de níquel neutro permanecer na superfície da vesícula, pode se constituir em um monômero, que pode se transformar em um dímero (pela incorporação de um segundo átomo de níquel também reduzido). Este processo pode continuar com a formação de um agregado metálico de átomos de níquel (agora não mais solúvel), que passa a ser um centro de nucleação catalítica para a deposição de novos átomos de níquel (quarta etapa no diagrama).

A terceira etapa é lenta. Ela corresponde ao período chamado de “tempo de incubação” e demora (nestas condições) tipicamente de 5 a 10 minutos.

Esta quarta etapa é muito rápida, e pode ser monitorada pela enorme evolução de bolhas de gás hidrogênio, de acordo com a reação (4.2). Neste arranjo, esta etapa passa tipicamente em 1 a 1,5 minuto. O processo continua até o consumo completo do gel de hidróxido de níquel disperso na solução, com o conseqüente crescimento da casca esférica de níquel. Nota-se facilmente quando todo o hidróxido de níquel é consumido: pelo desaparecimento de sua cor verde característica (a solução torna-se transparente), e pela abrupta redução na evolução de bolhas de gás. Após o termino da evolução de gás, é sempre realizado um teste com hidróxido de sódio para certificar-se que não restou níquel na solução e, como já era esperado, não restou níquel.

5 CONCLUSÕES

Esferas metálicas ocas sub-micrométricas de Ni-P, foram produzidas com sucesso através de um método de redução auto-catalítica, onde se utilizou uma vesícula de SDS como máscara para a deposição da liga.

Todas as amostras foram calcinadas a vácuo a uma temperatura de 100 °C durante 2 horas, onde podemos concluir que restou somente uma casca esférica de Ni-P livre de água e da molécula anfifílica, conforme pode ser observado no espectro de infravermelho.

Todas as amostras apresentaram uma morfologia esférica bem definida, as amostras A1, A2, A5 e A8 apresentaram uma única distribuição de diâmetros, ou seja, um regime monomodal. Entretanto, as amostras A3, A4, A6, A7 e A9 apresentam duas distribuições de diâmetros, ou seja, um regime bimodal. A distribuição de diâmetros das amostras foi fortemente influenciada quando se variou as concentrações de NaOH e de SDS.

O maior interesse é nas amostras que possuem um regime monomodal e com uma baixa dispersão de diâmetros. As amostras A8 e A2 foram as que melhor se aproximaram de nossos objetivos. A amostra A8 foi a que melhor ilustrou os nossos objetivos: apresentou um diâmetro médio ($0,28 \pm 0,05 \mu\text{m}$) e uma dispersão de 18%. Já a amostra A2 foi aquela que apresentou a menor dispersão (10%), ou seja, um regime monodispersivo.

Podemos comprovar que as esferas possuem uma estrutura oca através da digestão parcial em solução de ácido nítrico e também através de uma moagem.

A densidade das nossas amostras ficou em torno de $3,8 \text{ g/cm}^3$, ou seja, 2,3 vezes menor do que a do Ni fcc ($d_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g/cm}^3$). O que também é uma forte evidência de que as esferas sejam ocas.

Ao observarmos os espectros de raios-X de todas as amostras, pode-se concluir que o único espectro que se diferenciou foi o da amostra A8, que apresentou um espectro completamente amorfo à difração de raios-X. Os espectros de DRX das outras amostras

apresentaram um perfil bastante amorfizado à difração de raios-X, típico de materiais nanoestruturados, onde já é possível identificar as linhas de difração do Ni fcc através do cartão JCPDS 03-1051. Observou-se que as esferas menores estão mais amorfizadas do que as esferas maiores o que deve estar ligado a diferentes processos de nucleação e crescimento, como pode ser evidenciado na amostra A8, que é a que possuía o menor diâmetro ($0,28 \mu\text{m}$).

O DSC da amostra A8 apresentou dois picos, o primeiro e mais pronunciado a $349,25^\circ\text{C}$, que representa a temperatura de cristalização da liga amorfa de Ni-P, com a precipitação das fases Ni_3P e Ni fcc, e o segundo pico em $413,23^\circ\text{C}$ representa uma segunda fase de cristalização, que tem sido atribuída às fases Ni_{12}P_5 e Ni_5P_2 , como mostrou o espectro de DRX da amostra A8 que foi tratada a 350°C /3h em vácuo. Observou-se na micrografia MEV da amostra que foi tratada termicamente (350°C /3h em vácuo), que mesmo após o tratamento térmico, a amostra manteve a sua morfologia e a sua distribuição de diâmetros, que era de $0,28 \pm 0,05 \mu\text{m}$ antes do tratamento térmico, e passou para $0,31 \pm 0,05 \mu\text{m}$ depois do tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Hu, J. Chen, W. Chen, X. Lin, X. Li; *Advanced Materials* 2003, 15, p. 726-729.
- [2] Y. Deng, L. Zhao, L.Liu; B. Shen, W. Hu; *Materials Research Bulletin* 2005,40 p. 1864-1870.
- [3] Maniasso, N; *Química Nova* 2001, Vol. 24, No.1, p.87-97.
- [4] <http://qmc.ufsc.br/qmcweb/micela_01.html#>
- [5] M. Bourrel, R. S. Schechter; *Microemulsions and Related Systems* (1988) – Surfactant science series; v.30, p. 31-111, Ed. Marcel Dekker, inc, New York, USA.
- [6] Galo J.de A. A, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin; *Chemical Reviews* 2002, vol.102, No 11, p.4093-4138.
- [7] Battaglia, G; Ryan, A, R; *Nature Materials* 2005, Vol. 4, p. 869-876.
- [8] G.O.Mallary, I.B. Hadjir; *Electroless Plating: Fundaments and Applications*, Editado por: Americam Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Florida, USA.
- [9] G. Herzberg; *Infrared and Raman Spectra* (1945) - p. 280-282, Ed. Van Nostrand Reinhold Company inc, New York, N.Y, USA.
- [10] C.D. Hogman; *Handbook of Chemistry and Physics* (1963)- 44 edição, p.2194 – 2198, Ed. The Chemical Rubber Publishing company, Cleveland, USA.
- [11] Y. Deng, X. Lu, B. Shen, L. Liu, W. Hu; *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials* 2006, 303, p. 181-184.
- [12] W. D. Callister; *Ciências e Engenharia de Materiais* (2002) – 5 edição, p. 537-538, Ed. Livros Tecnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil
- [13] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (1978) - Addison-welsley Publishing Company, California, USA.
- [14] P. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (1985)- 2^a edition, p. 1027, Genium Publishing Corporation, New York, USA.
- [15] J. Bao, Y. Liang, Z. Xu, L.Si; *Advanced Materials* 2003, 15, No. 21, p. 1832-1835.
- [16] G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin, H. Wenbin; *Materials Letters* 2005, 59, p.1665-1669.
- [17] P. Sampath, P. K. Nair; *Journal Of Materials Processing Technology* 1996, 56, p. 511-520.

[18] S. Xie, M. Qiao, W. Zhou, G. Luou, H. He, K. Fan, T. Zhao, W. Yuan; *Journal Physical Chemistry* 2005, 109, p. 24361- 24368.

[19] Y. Ni, A. Tao, G. Hu, X. Cao, X. Wei, Z. Yang; *Nanotechnology* 2006, 17, p. 5013-5018.

[20] Q. Liu, H. Liu, M. Han, J. Zhu, Y. Song; *Advanced Materials* 2005, 17, p. 1995-1999.