

JUNIOR ANTUNES KOCH

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS HÍBRIDAS DE
CARBONO - NÍQUEL***

Florianópolis, Santa Catarina

Março de 2009

JUNIOR ANTUNES KOCH

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS HÍBRIDAS DE
CARBONO - NÍQUEL***

Orientador: Valderes Drago

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Florianópolis, Santa Catarina

Março de 2009

*Aos meus pais, Laurentino e Elisa
à minha namorada Nathália
e aos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valderes Drago, por tanto conhecimento e tempo dedicado a mim.

Ao amigo Ms. Cristian Bernardi, pelo companheirismo, risadas e ajuda prestada.

Aos amigos Caser, Wagner, Travessini, Rafael, Rodrigo, Diego, Beijo, Scary, Juliana, Caverna, Glauco, Fabio, William, Lucas, Daniele, Karine, Sílvia, Renata, B1, Gigante, Daniel, que me fizeram companhia quando eu não estava escrevendo.

Em especial ao amigo Ian que me apresentou o LaTeX, sem o qual eu não teria conseguido escrever a tempo.

Aos meus pais que sempre acreditaram em mim, sempre me dando apoio. Com quem aprendi que só com trabalho duro se consegue atingir os objetivos.

À minha namorada, Nathália Fernandes Marcelo, que me acompanhou nessa jornada, me segurou quando eu estive prestes a cair, me compreendeu e apoiou.

Aos microscopistas Misleine, Deise, Renê e Douglas pelas análises de SEM, FESEM e TEM.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, ao Laboratório de Caracterização Microestrutural e ao Laboratório de Difração de Raios-X pela disponibilidade das análises de SEM, FESEM, TEM e XRD.

Ao PGMAT que me proporcionou fazer este mestrado e aos professores que contribuíram para a minha formação.

Resumo

Neste trabalho foram produzidos materiais híbridos formados de microesferas de carbono com nanopartículas de níquel metálico. Eles foram obtidos por quatro rotas distintas, aqui identificadas como H1, H2, H3 e H4.

Previamente também foram produzidas esferas de carbono através da polimerização da glicose pelo método hidrotérmico. Depois de vários testes, escolheram-se as condições: solução aquosa 0,5 molar de glicose, temperatura de tratamento 190°C por três horas. Com esses parâmetros foram obtidos de forma reprodutível, esferas de carbono lisas e individuais, com morfologia perfeitamente esférica, diâmetro médio de 345 nm e desvio padrão de 53 nm (ou seja 15 % de dispersividade). Esta amostra, chamada de EC, serviu como referência para a síntese dos híbridos H1 e H2 e como precursora para as rotas H3 e H4.

Na rota H1 foi acrescentado um sal de níquel à solução de glicose que foi então processada tal como a amostra de referência EC. O material se apresentou na forma de esferas lisas, um pouco agregadas, com diâmetros muito grandes, acima de 10 micrometros e com alta dispersividade. A análise EDS indicou a presença de níquel e a DRX mostrou que após um tratamento térmico em atmosfera de argônio e hidrogênio a 370°C/2h aparece o perfil JCPDS 00-004-0850 do níquel metálico nanométrico. O rendimento da amostra foi de 3,5 vezes maior que da amostra EC.

Na rota H2 foram acrescentadas nanopartículas de níquel metálico (recém preparadas) à solução de glicose que foi então processada tal como a amostra de referência. Foram obtidas duas fases distintas, uma formada de esferas lisas, individuais e com diâmetros maiores que 3 micrometros e outra fase formada de esferas agregadas e com diâmetros menores que 500 nanometros. A análise de EDS indicou a presença de níquel em ambas as fases e a DRX mostra que após o tratamento em atmosfera de argônio e hidrogênio a 370°C/2h, o níquel é metálico e nanométrico. Aqui o rendimento também foi cerca de 3,5 vezes maior que o da amostra EC.

Para a rota H3 foram usadas as esferas de carbono, amostra EC, como precursoras; em uma dispersão destas, foi acrescentado um sal de níquel, que em seguida é convertido a hidróxido de níquel. Este sistema, após sonicado e envelhecido (para provocar a quimisorção do hidróxido de níquel nas esferas do material carbonáceo), é submetido a um redutor químico. As análises mostram que se formam nanopartículas de níquel, sejam dispersas sobre a superfície das esferas de carbono, sejam aglomeradas no espaço entre as esferas de carbono.

Por fim, na rota H4 as esferas de carbono precursoras (amostra EC) foram parcialmente encharcadas com uma solução de cloreto de níquel, que é evaporada logo após. O processo chamado de “incipient wetness method” é repetido várias vezes. Formam-se nanocristais de cloreto de níquel nos nanoporos superficiais das esferas de carbono. Após tratamento em argônio, as análises de MET mostram nanocristais de níquel individuais e bem dispersos sobre a superfície das esferas de carbono. Apresentamos também, alguns resultados de um tratamento térmico em atmosfera redutora.

Abstract

In this work we produced hybrid materials formed of carbon microspheres with metallic nickel nanoparticles. They were obtained by four different routes identified here by H1, H2, H3 and H4.

Previously we also produced carbon spheres through the polymerization of glucose by the hydrothermal method. After various experiences, we choose the following conditions: aqueous solution of glucose 0,5 M, treatment temperature of 190°C for three hours. With these parameters we obtained in a reproducible way, smooth and individuals carbon spheres, with perfect spherical morphology, mean diameters of 345 nm and standard deviation of 53 nm (what means 15 percent of dispersity). This sample, called EC, will be used as reference for the synthesis of the hybrids H1 and H2 and as precursor of the hybrids H3 and H4.

In the route H1 we added a nickel salt to the solution of glucose that is processed as the sample of reference EC. The material is formed of smooth spheres little aggregated, but surprisingly with very large diameters, above 10 micrometers and with high dispersity. The EDS analysis indicate the presence of nickel and the XRD show that after a thermal treatment in argon and hydrogen atmosphere at 370°C/2h appears a JCPDS profile 00-004-0850 of the metallic nanometric nickel. The final product yield was 3,5 times more than sample EC.

In the H2 route we added metallic nickel nanoparticles (previously prepared) to the glucose solution that was processed as sample of reference EC. We obtained two different phases, one formed of smooth and individual spheres with diameters greater than 3 micrometers; the second phase formed by aggregated spheres with diameters smaller than 500 nm. The EDS analysis indicated the presence of nickel in both phases and the XRD showed that after a thermal treatment in argon and hydrogen atmosphere at 370°C/2h, the nickel is metallic and nanometric. Here the yield also was about 3,5 times more than the sample EC.

For the route H3 we used the carbon spheres, sample EC, as precursor; in a dispersion of this sample, we added a nickel salt, that is converted to nickel hydroxide. This system, after sonicated and aged (to make the chemisorption of the nickel hydroxide in the spheres of the carbonaceous material), was submitted to a chemical reductor. The analysis showed that nickel nanoparticles was formed, being dispersed over the surface of the carbon spheres, or being agglomerated between the carbon spheres.

At last, in the route H4 the precursor carbon spheres (sample EC) were partially wet with a nickel chloride solution, that is soon evaporated. The process is called incipient wetness method, and was repeated many times. Nickel chloride nanocrystals was formed in the nanopores of the carbon spheres surface. After a treatment in argon, the TEM analysis showed that individual and well dispersed nickel nanocrystals was present over the surface of the carbon spheres. We also present some results of a interesting thermal treatment in a reductive atmosphere.

Sumário

AGRADECIMENTOS	p. 2
Resumo	p. 3
Abstract	p. 4
Lista de Figuras	p. 7
Lista de Tabelas	p. 11
1 INTRODUÇÃO	p. 12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	p. 14
2.1 MÉTODO HIDROTÉRMICO	p. 14
2.2 ESFERAS DE CARBONO	p. 15
2.3 MÉTODO HIDROTÉRMICO NA NANOTECNOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES	p. 17
2.4 PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS ESFERAS DE CARBONO	p. 19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	p. 22
3.1 FORNO	p. 22
3.2 AUTOCLAVE	p. 23
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	p. 24
3.3.1 DETALHES DO CICLO DE LAVAGEM DAS AMOSTRAS	p. 25
3.3.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE CARBONO (EC)	p. 25
3.3.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H1	p. 27
3.3.4 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H2	p. 28
3.3.5 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H3	p. 29
3.3.6 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H4	p. 30
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO	p. 32
3.5 REAGENTES QUÍMICOS	p. 32
3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	p. 33

3.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	p. 33
3.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	p. 33
3.9	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EED).....	p. 33
3.10	TRATAMENTO TÉRMICO COM ATMOSFERA DE ARGÔNIO E HIDROGÊNIO	p. 34
3.11	CENTRIFUGAÇÃO DAS AMOSTRAS	p. 34
3.12	SECAGEM DAS AMOSTRAS.....	p. 34
3.13	BANHO DE ULTRASOM	p. 34
3.14	PLACA DE AQUECIMENTO COM AGITADOR MAGNÉTICO	p. 34
3.15	PESAGEM DAS AMOSTRAS	p. 34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	p. 35
4.1	RESULTADOS DAS ESFERAS DE CARBONO (EC)	p. 35
4.2	RESULTADOS DA AMOSTRA H1	p. 37
4.3	RESULTADOS DA AMOSTRA H2	p. 41
4.4	RESULTADOS DA AMOSTRA H3	p. 46
4.5	RESULTADOS DA AMOSTRA H4	p. 49
5	CONCLUSÃO.....	p. 60
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	p. 62
	REFERÊNCIAS.....	p. 63

Lista de Figuras

Figura 2.1	Imagem de MEV das esferas de carbono (WANG; LI; HUANG, 2001).	16
Figura 2.2	Ilustração da síntese das esferas ocas de óxido metálico através do tratamento hidrotérmico da mistura de carboidrato com sal metálico (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006)	17
Figura 2.3	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando as nanopartículas de ferro recoberto com ouro dentro da esfera de carbono (WANG; XIAO; HE, 2006).	18
Figura 2.4	Modelo esquemático da esfera de carbono composta por flocos grafiticos.	20
Figura 2.5	Modelo de crescimento para as esferas de carbono (no terceiro passo, o núcleo carbonizado e a superfície hidrofílica formados pela desidratação, estão esquematicamente representados por anéis aromáticos e polissacarídeos respectivamente) proposto por (SUN; LI, 2004).	21
Figura 3.1	Esquema demonstrativo do forno utilizado para a síntese das amostras.	23
Figura 3.2	Autoclave, o copo e a tampa de teflon, com volume de 40 ml.	24
Figura 3.3	Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra EC.	26
Figura 3.4	Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H1.	27
Figura 3.5	Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H2.	29
Figura 3.6	Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H3.	30

Figura 3.7	Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H4.	31
Figura 4.1	Imagem de MEV mostrando esferas de carbono puras, lisas, individuais com morfologia perfeitamente esférica e com baixa dispersão de diâmetro.	36
Figura 4.2	Histograma das esferas de carbono (EC) com diâmetro médio de 344,74 nm e dispersão de 53,28 nm.	36
Figura 4.3	Imagem de MEVEC de uma esfera de carbono tratada termicamente a 730°C/2h.	37
Figura 4.4	Imagem de MEV da amostra H1 mostrando algumas esferas agregadas e tamanhos maiores que 7 micrometros.	38
Figura 4.5	Imagem de MEV da amostra H1 mostrando um aglomerado de várias esferas.	38
Figura 4.6	Espectro de EED da amostra H1 mostrando os picos de carbono, níquel, bem como os picos do substrato e o pico de ouro (devido ao recobrimento da amostra).	39
Figura 4.7	Espectro de DRX da amostra H1 tratada termicamente a 370°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e o incipiente pico (111) de níquel.	40
Figura 4.8	Espectro de DRX da amostra H1 tratada termicamente a 730°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e o pico (111) de níquel.	40
Figura 4.9	Imagem de MEV das esferas e alguns aglomerados.	42
Figura 4.10	Imagem de MEV de um aglomerado de esferas pequenas.	42
Figura 4.11	Espectro de EED do aglomerado de esferas pequenas mostrando o pico de carbono e um grande pico de níquel.	43
Figura 4.12	Espectro de EED de uma esfera de carbono mostrando o pico de carbono e um pico muito pequeno de níquel.	43

- Figura 4.13 Espectro de DRX da amostra H2 tratada termicamente a 370°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel. 44
- Figura 4.14 Espectro de DRX da amostra H2 tratada termicamente a 730°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel. 45
- Figura 4.15 Imagem de MEV da amostra H3 mostrando a semelhança dessa amostra com as esferas precursoras. 46
- Figura 4.16 Espectro de EED da amostra H3 mostrando os picos de carbono e níquel. ... 47
- Figura 4.17 Espectro de DRX da amostra H3 tratada termicamente a 370°C/2h. 47
- Figura 4.18 Imagem de MET da amostra H3 mostrando um material híbrido formado por submicroesferas sólidas de carbono e agregada a elas, nanopartículas de níquel metálico. 48
- Figura 4.19 Imagem de MET mostrando as esferas com um aglomerado de nanopartículas. 49
- Figura 4.20 Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel sobre a sua superfície. 50
- Figura 4.21 Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel dispersas sobre a sua superfície. 51
- Figura 4.22 Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 370°C em argônio, mostrando os picos de carbono e níquel. 51
- Figura 4.23 Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 730°C em argônio, mostrando os picos de carbono e níquel. 52
- Figura 4.24 Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h na presença

- de argônio puro, mostrando a predominância dos picos do níquel metálico, ainda há a presença de cloreto de níquel e uma pequena fração de óxido de níquel advindo de contaminação na linha. 53
- Figura 4.25 Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h na presença de argônio puro, mostrando os picos de níquel metálico e óxido de níquel. .. 53
- Figura 4.26 Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio, mostrando algumas esferas e as nanopartículas sobre a superfície da esfera. 54
- Figura 4.27 Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio, mostrando as esferas com buracos. 55
- Figura 4.28 Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h em argônio e hidrogênio, mostrando os picos de carbono e níquel. 55
- Figura 4.29 Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h em argônio e hidrogênio, mostrando os picos de carbono e níquel. 56
- Figura 4.30 Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, mostrando o padrão amorfo de carbono e os picos de níquel metálico. 57
- Figura 4.31 Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, mostrando o padrão amorfo de carbono, os picos de níquel metálico e os picos de óxido de níquel. 57
- Figura 4.32 Imagem de MET mostrando o material híbrido de carbono-níquel (H4) tratado termicamente a 370°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, mostrando que os nanocristais ficaram sobre a superfície das esferas. 58
- Figura 4.33 Imagem de MET mostrando a amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h, as esferas possuem buracos na sua estrutura e um agregado de níquel. 59

Lista de Tabelas

3.1	Tabela de reagentes químicos.....	p.33
-----	-----------------------------------	------

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, esferas de materiais carbonáceos de tamanho micro e nanométrico com a possibilidade de terem suas propriedades ajustáveis tem sido de interesse de muitos pesquisadores devido às potenciais aplicações (IJIMA, 1991), (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003), (HAN; YUN; HYEON, 2003), (MOTOJIMA; CHEN; HASEGAWA, 2004), (YANG; CHEN; MOTOJIMA, 2007), (HYEON; HAN; KIM, 2003) e (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). Mais recentemente vem se utilizando esses materiais para sintetizar novos materiais híbridos, como por exemplo, a incorporação de nanopartículas de metais nobres em esferas de carbono (HE; WANG; LIU, 2007).

Como aplicações dessas estruturas híbridas podemos citar carreadores de fármacos (drug delivery), cristais fotônicos, sensores, baterias de íon-Li, catálise química entre outras, (VENKATESAN; YOSHIMITSU; TAKADA, 2005) (XIA; GATES; LU, 2000), (SCHARTL, 2000) e (CARUSO, 2003). Um dos métodos promissores para a síntese desses novos materiais é o método hidrotérmico, que vem se mostrando eficiente para produzir esferas de carbono com baixa dispersão de tamanho, com morfologia perfeitamente esférica e excelente reprodutibilidade (SUN; LI, 2004). Essa técnica está de acordo com a química verde, pois não agride o meio ambiente, uma característica que vem chamando cada vez mais a atenção nos dias atuais. O método hidrotérmico é definido por alguns autores como uma reação química na presença de um solvente (um ou mais solventes), acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008). Este método tem despertado grande interesse nos últimos anos, pois permite a obtenção de novos materiais usando água como solvente, rotas amigáveis, de preferência em apenas uma etapa. Quando o solvente utilizado não é água, pode-se usar o termo solvotérmico para denominar o método.

Neste trabalho utilizamos o método hidrotérmico para produzir esferas de carbono através da polimerização da glicose, adaptando rotas existentes na literatura. O objetivo principal aqui é a produção de materiais híbridos de esferas de carbono com nanocristais de níquel dispersos uniformemente em sua superfície ou seu interior. Neste trabalho apresentamos quatro rotas diferentes para a síntese do híbrido.

1. Na primeira utilizando síntese em apenas uma etapa, a glicose e o sal de níquel em solução

aquosa foram misturados e processados em autoclave.

2. Na segunda, primeiro foram preparadas nanopartículas de níquel metálico por precipitação química (LIMA, 2003), então as nanopartículas de níquel foram adicionadas a glicose em solução aquosa.
3. A terceira rota trata da adsorção de íons de níquel nas esferas de carbono previamente preparadas e na posterior redução a níquel metálico, com o auxílio de um banho de ultrassom.
4. A última rota trata também da adsorção de íons de níquel nas esferas previamente preparadas com a posterior redução a níquel metálico, utilizando o método "incipient wetness" (BAATZ; DECKER; PRÜSSE, 2008).

Para os híbridos formados, também estudamos a sua evolução térmica em atmosferas controladas. A caracterização das amostras foi feita com as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC), espectroscopia de energia dispersiva (EED) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os objetivos desse trabalho são:

- A produção de esferas de carbono nano e micrométricas pelo método hidrotérmico a partir da glicose, com morfologia perfeitamente esférica, individuais, monodispersivas e composição e propriedades físico-químicas reprodutíveis.
- Produzir e caracterizar um material híbrido formado de esferas de carbono com nanocristais de níquel; o diâmetro das esferas deverá ser próximo a 400 nm devido ao seu potencial uso em catálise e uso ótico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MÉTODO HIDROTÉRMICO

Existem muitos métodos para produção de materiais avançados, dentre os quais o hidrotérmico. Nos últimos anos ele vem sendo cada vez mais empregado em processos para a produção de materiais nanoestruturados e nanocristalinos (MI; HU; LIU, 2008) e (WANG; LI; HUANG, 2001). Tem-se percebido que essa técnica facilita a produção dos mais complexos materiais com as desejadas propriedades físico-químicas.

Uma grande variedade de materiais como metais, óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfetos e etc. vem sendo obtida por essa técnica na forma de partículas nanoestruturadas, nanotubos, nanofios, nanobastões, nanoesferas, etc (IJIMA, 1991), (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003), (HAN; YUN; HYEON, 2003), (MOTOJIMA; CHEN; HASEGAWA, 2004), (YANG; CHEN; MOTOJIMA, 2007) e (HYEON; HAN; KIM, 2003). É também um método usado para produzir materiais carbonáceos com misturas de hibridizações tanto do tipo sp² como do tipo sp³ (YOSHIMURA; BYRAPP, 2008).

Os autores da referência (YOSHIMURA; BYRAPP, 2008) definem o método hidrotérmico como uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado.

A produção de nanomateriais requer muito cuidado com a variação dos parâmetros de controle, uma pequena variação deles pode resultar em estruturas com morfologia, tamanho e superfície completamente diferentes, resultando em um material com características físico-químicas diferentes das desejáveis (SEVILLA; VALDÉS-SOLÍS; FUERTES, 2008). O método hidrotérmico permite esse controle, de modo que as propriedades dos materiais sintetizados sejam facilmente sintonizadas. Os principais parâmetros de controle usados nessa técnica hidrotérmica são o tempo de reação, a temperatura de reação, a pressão interna do sistema, a concentração dos reagentes, a salinidade, a constante dielétrica do solvente e o pH da solução. Características como essas permitem que o método produza materiais muito finos de alta pureza, com estequiometria controlada, homogeneidade alta, baixa distribuição de tamanho de partícula, morfologia controlada, excelente reprodutibilidade (SŌMIYA; ROY, 2000). Mantendo as condições de temperatura, tempo, concentração etc. criará as mesmas condições para diferentes escalas.

Como vantagens desse método se pode citar a economia de energia, a simplicidade, o baixo custo, melhor controle de nucleação, pouco poluente, alta taxa de reação, controle da forma do material e a operação em baixa temperatura.

Uma das preocupações atuais em todo o mundo se trata da preservação do meio ambiente, com a demanda de novos materiais, o mundo precisa investir em processos chamados “verdes”, processos que não agridem o meio ambiente. O método hidrotérmico é considerado um método “verde”, pois em geral utiliza água como solvente, consome pouca energia, produzindo poucos ou mesmo nenhum dejetos sólidos ou gasosos e todo o processo se passa em um sistema fechado.

2.2 ESFERAS DE CARBONO

Nos últimos anos novas formas de carbono tem sido de grande interesse de pesquisadores, devido as suas variadas aplicações e propriedades que podem ser modificadas mediante a mudança de parâmetros durante sua síntese (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001) e (VENKATESAN; YOSHIMITSU; TAKADA, 2005). Em especial interesse nesse trabalho, materiais carbonáceos podem ter suas propriedades modificadas, como diâmetro e composição química (JONG; GEUS, 2000). O método hidrotérmico tem se mostrado muito eficaz para a síntese de esferas de carbono, nanotubos de carbono e materiais híbridos de carbono. A síntese é fácil e de baixo custo. Existem muitos parâmetros que podem ser alterados facilmente e que variam grandemente o produto final, como pH, temperatura de reação, tempo de reação, concentração da solução, surfactantes etc (SŌMIYA; ROY, 2000).

O método hidrotérmico foi utilizado pela primeira vez em 2001, para produzir esferas de carbono por (WANG; LI; HUANG, 2001). Eles sintetizaram esferas de carbono com morfologia esférica perfeita, com superfície suave e tamanhos entre 0,25 e 5 micrometros, usando sacarose como fonte de carbono. Em uma síntese típica, uma solução aquosa de sacarose foi posta em autoclave, ocupando 90 % do volume total. A autoclave foi aquecida a 190°C durante algumas horas. Segundos os autores a pressão interna da autoclave (chamada de pressão autógena) é geralmente maior que 20 atm. A perda de água da sacarose leva a formação de núcleos oligômeros, esses núcleos crescem gradualmente em esferas de escala nanométrica. As esferas obtidas pelos autores são mostradas na figura 2.1. Pode-se ver que são esferas perfeitamente esféricas e individuais de cerca de 1 micrometro de diâmetro.

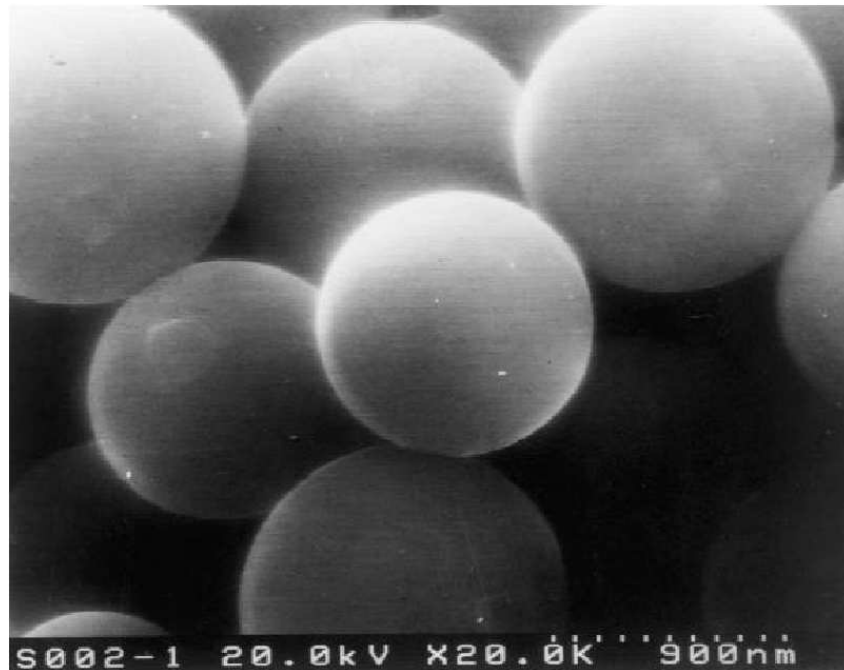


Figura 2.1: Imagem de MEV das esferas de carbono (WANG; LI; HUANG, 2001).

Após essa síntese, muitos pesquisadores começaram a usar o método hidrotérmico para produzir esferas de carbono e ampliar a aplicações dos materiais carbonáceos (CAI; FENG, 2007), (YUAN et al., 2008), (WANG et al., 2002) e (SUN; LI, 2005).

Uma característica das esferas de carbono é sua habilidade de encapsular nanopartículas nos seus núcleos com retenção dos grupos funcionais da superfície. Isso foi mostrado em 2004 (SUN; LI, 2004), eles produziram um material híbrido, carregando nanopartículas de metais nobres em esferas de carbono provenientes da aromatização e carbonização da glicose. Íons de metais nobres, em solução com glicose, sofreram uma redução hidrotérmica in situ ou ainda as nanopartículas de metais nobres foram nucleadores para o crescimento das esferas de carbono. Eles ainda mostraram que os grupos funcionais são capazes de carregar nanopartículas depositando nanopartículas de platina na superfície das esferas de carbono.

Mais tarde, os mesmo autores, usando o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), produziram esferas de carbono ocas juntamente com outras estruturas como semi-esferas. O SDS serviu de máscara para o posterior crescimento das esferas, entretanto ao evaporar o surfactante as esferas de carbono ocas que foram sintetizadas com baixa concentração de SDS mostraram não ter sustentabilidade. Já as esferas sintetizadas com uma alta concentração de SDS apresentaram uma casca suficientemente grossa para suportar a estrutura oca (SUN; LI, 2005) e (WEN; WANG; LI, 2007).

Esferas de carbono foram usadas como máscaras para produzir esferas ocas de óxidos me-

tálicos em 2006 (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006). Em uma síntese de etapa única, uma solução aquosa de glicose foi misturada com uma solução aquosa de um sal metálico solúvel em água. A solução final foi aquecida em autoclave a 180°C por 24h. O compósito formado foi calcinado para retirar o carbono resultando em uma esfera oca de óxido metálico como mostrado na figura 2.2.

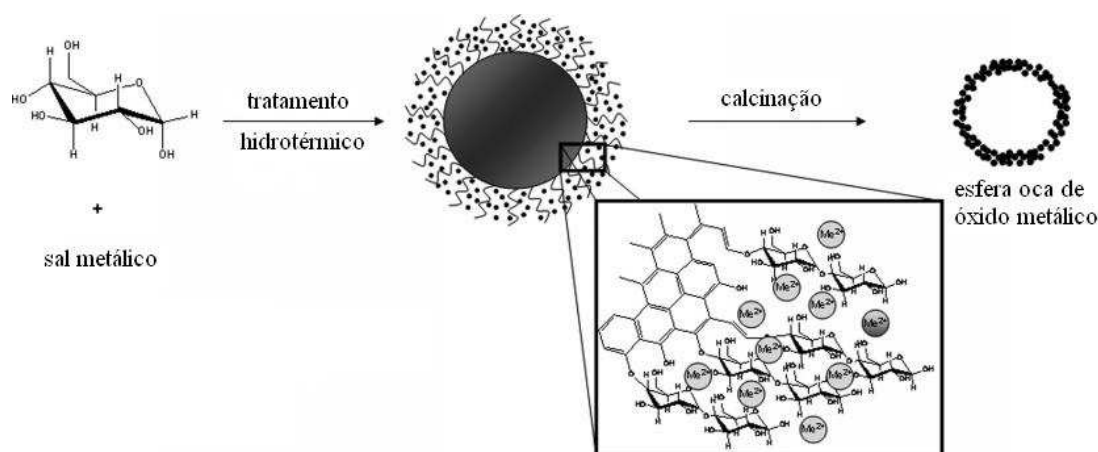


Figura 2.2: Ilustração da síntese das esferas ocas de óxido metálico através do tratamento hidrotérmico da mistura de carboidrato com sal metálico (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006)

Foram produzidos também materiais híbridos com nanopartículas magnéticas incorporadas nas esferas de carbono (WANG; XIAO; HE, 2006). Uma solução de nanopartículas de ferro recoberto com ouro, para evitar a oxidação em meio aquoso, foi misturada a uma solução aquosa de glicose, e então feito o tratamento hidrotérmico. A figura 2.3 mostra o híbrido formado de esferas de carbono com as nanopartículas magnéticas incorporadas.

Neste trabalho nós propomos sintetizar esferas híbridas de morfologia como a mostrada na figura 2.3, mas com nanocristais de níquel e glicose como fonte de carbono.

2.3 MÉTODO HIDROTÉRMICO NA NANOTECNOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES

O maior desafio na ciência dos nanomateriais é ter o controle apurado do tamanho e da forma das nanopartículas e dos nanocristais, o que está diretamente ligado ao método de processamento dos nanomateriais. Nanopartículas podem ser obtidas de uma grande variedade de processos envolvendo conversão de sólido para sólido, líquido para sólido e gás para sólido. Os requisitos para aplicações biológicas, como bio imagem, carreadores de fármacos controláveis, biosensores, etc. incidem principalmente no controle e na forma dos nanomateriais. Então,

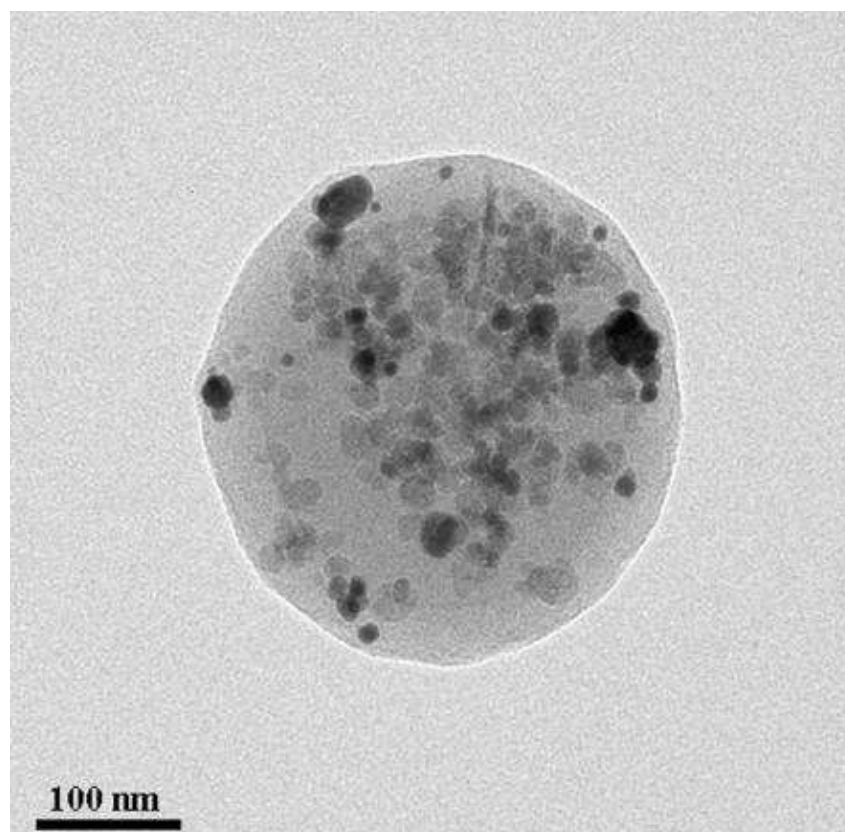


Figura 2.3: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando as nanopartículas de ferro recoberto com ouro dentro da esfera de carbono (WANG; XIAO; HE, 2006).

técnicas como o método hidrotérmico estão se transformando em ferramentas valiosas para a fabricação de nanomateriais nos últimos anos. Escolhendo apropriadamente os agentes capeantes, as propriedades das superfícies das nanopartículas podem ser alteradas de hidrofílica para hidrofóbica e vice-versa (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Recentemente a técnica foi expandida para a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Esses materiais podem apresentar novas e inusitadas propriedades, que são sintonizadas controlando o tamanho e a morfologia das nanopartículas.

A técnica hidrotérmica ajuda não somente na produção de nanopartículas monodispersivas e altamente homogêneas, mas também atua como umas das mais atrativas técnicas para o processamento de materiais nanohíbridos e nanocompósitos. Tais materiais requerem controle sobre suas características físico-químicas, se eles forem usados como materiais funcionais. Como o tamanho é reduzido para a escala nanométrica, os materiais exibem propriedades físicas e mecânicas peculiares como resistência mecânica elevada, maior difusividade, maior calor específico e resistência elétrica comparado com os seus mesmos materiais em dimensão micrométrica (DOWLING et al., 2004).

A utilização do método hidrotérmico para a produção de esferas de carbono tem aumentado devido às variadas aplicações dessas esferas. (WANG; LI; HUANG, 2001) produz esferas maciças de carbono com nanoporos uniformes. Essas têm vantagem de alta capacidade de armazenamento de lítio comparada com nanotubos de carbono, tornando-as promissoras para aplicação em baterias de íon de lítio (WANG et al., 2002).

Recobrando esferas de carbono com nanopartículas de metais nobres (WANG; XIAO; HE, 2006), óxidos ou semicondutores podem dotar essas esferas com novas propriedades sejam catalíticas, magnéticas, eletrônicas, óticas ou ótico-eletrônicas. Por exemplo, a imobilização de nanopartículas de metais de transição nas esferas pode permitir-las obter alta atividade catalítica ou biocatalítica (SUN; LI, 2004).

A aplicação de estruturas ocas em farmacêutica e bioquímica para encapsulamento e liberação controlada de fármacos são propostas por muitos pesquisadores (CARUSO; CARUSO; MÖHWALD, 1998; MEIER, 2000), mas essas estruturas necessitam ser não tóxicas e biocompatíveis, com grupos funcionais apropriados em sua superfície. Dessa maneira, esferas de carbono ocas são perfeitas para desempenhar esse papel (SUN; LI, 2004, 2005) já que não usam solventes orgânicos, iniciadores ou surfactantes comumente usados para preparação de micro ou nanoesferas de polímeros.

2.4 PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS ESFERAS DE CARBONO

As pesquisas em nanotecnologia vêm crescendo muito nos últimos anos bem como as suas aplicações. Um dos grandes desafios do mundo nanométrico é explicar o mecanismo de formação e crescimento desses novos materiais. As esferas de carbono e seus híbridos vem sendo estudados, mas ainda não se conhece os seus mecanismos de crescimento e nucleação. O átomo de carbono apresenta três diferentes hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 ; sendo que a hibridização sp^3 é a presente no diamante enquanto que a sp^2 é a hibridização apresentada pelo grafite. No grafite, a hibridização sp^2 determina três ligações com ângulos iguais a 120° formando planos hexagonais de átomos de carbono; o quarto orbital que não participa de hibridização permanece perpendicular ao plano hexagonal e irá formar uma ligação π , mais fraca do que a ligação σ . O grafite forma-se então através de redes de anéis hexagonais sobrepostas umas sobre as outras (KANG; WANG, 1996).

Outra forma alotrópica de carbono é o fullereno, também conhecido como C_{60} , descoberto em 1985 (KROTO; HEATH, 1985), apresenta uma estrutura semelhante a do grafite, apesar de ser uma espécie de gaiola fechada formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos. A semelhança com o grafite é notada ao se analisar o número de primeiros vizinhos de cada átomo de carbono. Cada átomo de carbono do C_{60} apresenta três vizinhos, assim a distribuição de primeiros

vizinhos do C₆₀ é aproximadamente equivalente à de uma folha de grafite e a configuração eletrônica pode ainda ser descrita por uma hibridização sp². Como a ligação pi restante para cada átomo de carbono é muito fraca, o C₆₀ é considerado quimicamente inerte.

Espera-se que as esferas de carbono tenham características semelhantes as do C₆₀, desde que elas se apresentem como uma casca fechada. Mas as esferas de carbono seriam mais ativas quimicamente se as camadas de grafite não fossem fechadas, deixando muitas ligações "dangling" abertas na superfície. Acredita-se que as esferas são nucleadas a partir de um anel pentagonal de carbono seguido de um crescimento espiral, como mostrado na figura 2.4-a (KANG; WANG, 1996).

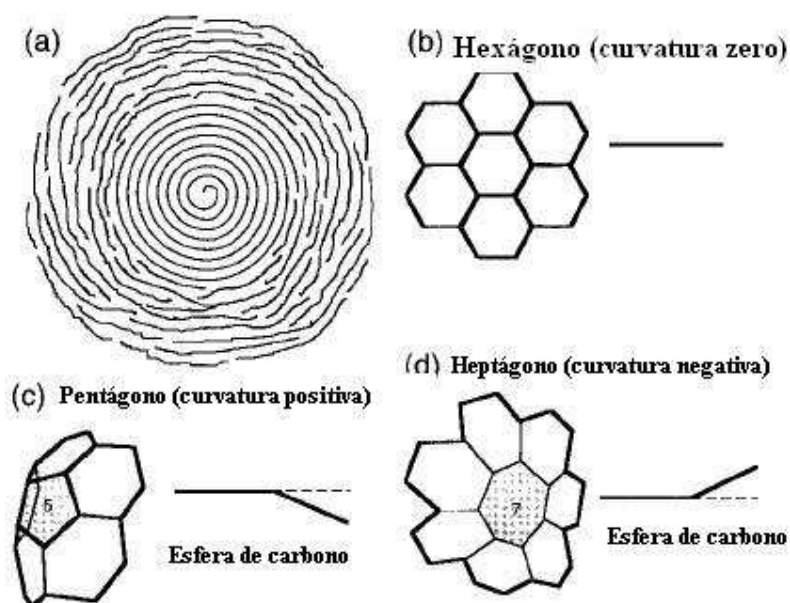


Figura 2.4: Modelo esquemático da esfera de carbono composta por flocos grafíticos.

Quando a esfera cresce cada vez mais, flocos grafíticos de espessura atômica são nucleados na superfície graças à chegada de pares de anéis pentagonais e heptagonais. Os anéis pentagonais (responsáveis pela curvatura positiva no floco grafítico figura 2.4-c), hexagonais (que formam um floco grafítico plano figura 2.4-b) e os heptagonais (responsáveis pela curvatura negativa dos flocos grafíticos figura 2.4-d) são necessários para que esses flocos se acomodem a curvatura da esfera.

Então a esfera de carbono é formada por esses flocos que vão se acomodando aleatoriamente na superfície, deixando pequenas vacâncias, fazendo com que a esfera não seja fechada. Essas vacâncias fazem com que a esfera seja quimicamente ativa. Mas este modelo não explica a ausência dos picos Raman para hibridização sp² e ele não é citado na literatura para a cinética de formação das esferas.

Os autores da referência (SUN; LI, 2004) apresentaram uma proposta de mecanismo de formação das esferas de carbono em um esquema reproduzido na figura 2.5. O crescimento das esferas de carbono, que se dá a partir de um germen, parece estar de acordo com o modelo de crescimento. Em um primeiro estágio acontece a formação de compostos aromáticos e oligossacarídeos, o que os autores chamam de polimerização da glicose. Quando a síntese foi parada nesse estágio observou-se uma solução amarelo-alaranjada, mais viscosa e com forte aroma de “açúcar caramelizado“. No estágio seguinte ocorre a carbonização, através de um cross-link induzido pela desidratação dos oligossacarídeos ou de outras macromoléculas formadas anteriormente. Assim é formado um núcleo que cresce uniformemente e isotropicamente por difusão dos solutos através da superfície da partícula até atingir o tamanho final.

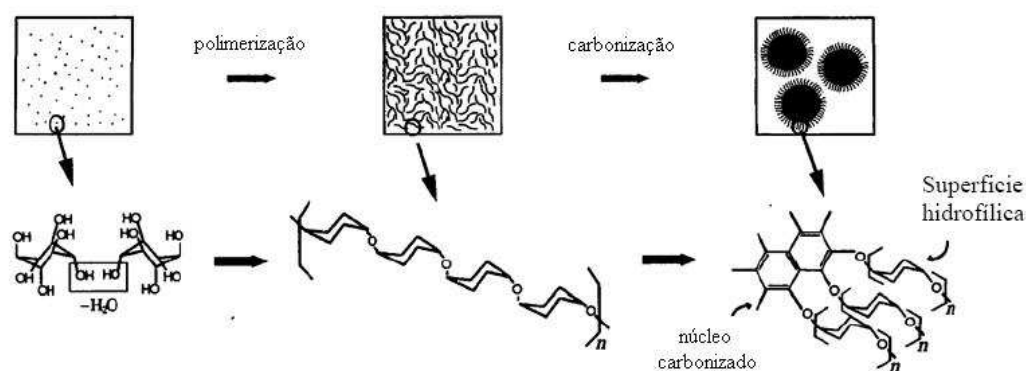


Figura 2.5: Modelo de crescimento para as esferas de carbono (no terceiro passo, o núcleo carbonizado e a superfície hidrofílica formados pela desidratação, estão esquematicamente representados por anéis aromáticos e polissacarídeos respectivamente) proposto por (SUN; LI, 2004).

3 *MATERIAIS E MÉTODOS*

Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada para a preparação das esferas de carbono e os materiais híbridos, bem como os equipamentos utilizados na síntese.

3.1 FORNO

Para o aquecimento da autoclave foi utilizado um forno de formato cilíndrico de dimensões pouco maiores que as da autoclave. O aquecimento provém das paredes do cilindro, aquecendo a autoclave uniformemente. O forno foi construído para se ajustar a autoclave, pois o aquecimento uniforme ajuda no aumento da monodispersividade das esferas. Este forno foi fabricado no próprio laboratório, devido à dificuldade de encontrar um forno que se adequasse ao formato da autoclave.

O forno consiste em um cilindro de alumínio recoberto com resina epóxi pela superfície externa do cilindro de alumínio, onde foi então uniformemente enrolado um fio de níquel-cromo, com resistência linear de aproximadamente 32 ohms por metro. O cilindro de alumínio foi colocado dentro de um vaso de argila e o espaço vazio entre o cilindro e o vaso foi preenchido com gesso. Foi usado resina epóxi para recobrir a parte externa do cilindro, para que não houvesse um curto circuito entre o fio de níquel-cromo e o cilindro, criando uma boa uniformidade térmica no interior deste. Como tampa para o forno, foi usada uma tampa também de argila, com um pequeno orifício para inserir o termopar, o qual é ancorado na tampa da autoclave. Vale salientar que a temperatura medida é a da superfície externa da autoclave. Assim, aplica-se uma d.d.p. através de um varivolt e a temperatura de trabalho é obtida por equilíbrio térmico com o exterior.

Deste modo, fabricamos um forno no nosso laboratório que atendia às especificações necessárias para a nossa síntese. Sendo que o custo do forno é baixo e o controle da temperatura é bom, com estabilidade térmica melhor que três graus Celsius durante várias horas. O empenho para que não houvesse perda de calor foi por causa do tempo de reação usado nas sínteses, uma hora por exemplo.

O cilindro metálico atua como espelho de radiação infravermelho que se ajusta a geometria da autoclave. Esta geometria cilíndrica forno/autoclave, com pouca convecção permitiu a redu-

ção do tempo de subida para atingir a temperatura de síntese. Este ponto será importante para termos menor dispersão de diâmetro das esferas formadas.

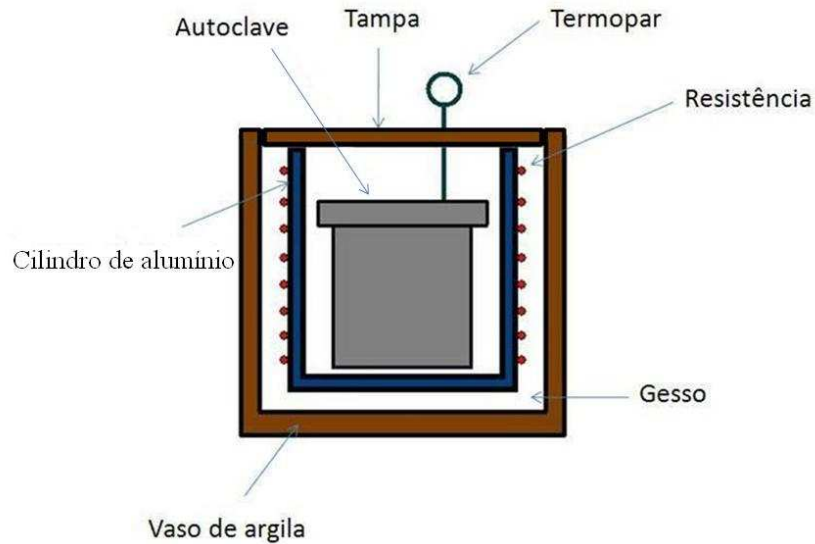


Figura 3.1: Esquema demonstrativo do forno utilizado para a síntese das amostras.

3.2 AUTOCLAVE

Para a síntese das amostras foi usada uma autoclave de aço inox 316 com paredes de 8 mm de espessura e com uma rosca fina e longa, pois garante segurança para as altas pressões durante as sínteses. Dentro da autoclave foi usado um copo de teflon com paredes de 3 mm de espessura que ajusta-se ao ser inserido na autoclave, bem como uma tampa também de teflon que irá proporcionar a vedação hermética. A fabricação tanto da autoclave como do copo e da tampa de teflon são de fabricação local, fig. 3.2. O volume interno da autoclave é de 40 ml.

Nossa autoclave é um sistema fechado que não permite a medida da pressão interna. Poderíamos acoplar um manômetro na autoclave para medir a pressão, nesse caso teríamos que mudar a geometria do forno, já que ele se ajusta ao tamanho da autoclave, e também teríamos que mante-lo frio, essa alteração no sistema forno-autoclave poderia modificar a morfologia do material resultante. Apesar de não podermos medir a pressão interna na autoclave, na literatura (WANG; LI; HUANG, 2001) encontramos situações semelhantes as nossas, com cerca de 90 % do volume ocupado e temperatura de 190°C, em que se mediram pressões internas da ordem de 20 atm.



Figura 3.2: Autoclave, o copo e a tampa de teflon, com volume de 40 ml.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O método usado para a preparação das esferas de carbono e alguns híbridos, foi o método hidrotérmico. Foram preparadas esferas de carbono primeiramente, utilizando D-Glicose anidra ($C_6H_{12}O_6$ Vetec) como fonte de carbono. A concentração de glicose foi variada de 0,200 a 1,000 molar, a temperatura de reação entre 170 e 190°C e o tempo entre 1 e 10 horas. Os materiais híbridos foram preparados usando sulfato de níquel hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$ Merck), os agentes redutores usados foram o hipofosfito de sódio anidro (NaH_2PO_2 Vetec) e a hidrazina hidrato ($N_2H_4 \cdot H_2O$ Aldrich). Para fins de modificar o pH, hidróxido de sódio (NaOH Nuclear) e hidróxido de amônio (NH_4OH Nuclear) foram utilizados. Quatro conjuntos de materiais híbridos foram preparados:

- H1-** Nesta síntese uma solução aquosa de glicose foi adicionada a uma solução aquosa de sal de níquel e em seguida levada à autoclave.
- H2-** Aqui foram preparadas nanopartículas de níquel metálico de acordo com a referência (LIMA, 2003), então as nanopartículas de níquel foram adicionadas à glicose em solução aquosa e levada à autoclave.
- H3-** Esta rota propõe fazer a dispersão dos íons de níquel, utilizando um banho de ultrassom, em esferas de carbono preparadas previamente, com a posterior redução do níquel, usando

um redutor químico.

H4- Esta rota também propõe a adsorção do sal de níquel, utilizando o método “incipient wetness” (BAATZ; DECKER; PRÜSSE, 2008), nas esferas de carbono preparadas previamente, com a posterior redução do níquel por tratamento térmico em forno tubular sob fluxo de uma atmosfera controlada.

As amostras em que foi usada a autoclave foram feitas com soluções de 36 ml de volume, que corresponde a 90 % do volume total da autoclave, 40 ml. A temperatura de reação para todas as amostras foi de 190°C.

3.3.1 DETALHES DO CICLO DE LAVAGEM DAS AMOSTRAS

Todas as amostras foram lavadas e separadas da seguinte maneira:

1. A amostra foi centrifugada até 4000 rpm em tubos de ensaio para decantar todo o material sólido da suspensão aquosa.
2. Foi acrescentada água destilada e disperso em banho de ultrassom por 3 min, para que a água lavasse as partículas de uma maneira mais eficaz e também de um modo mais homogêneo, assim evitando que restasse algum resíduo dos reagentes no fundo do tubo e em seguida a amostra foi centrifugada para retirar a água. Processo repetido três vezes.
3. Foi acrescentado etanol e sonicado por 3 minutos, o qual é descartado após a centrifugação. Nesta etapa o etanol permite extrair a água da superfície das esferas e proporcionando a otimização na secagem. Processo repetido três vezes.
4. A amostra foi seca em uma estufa para evaporar o álcool a 60°C por 4 horas.

3.3.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE CARBONO (EC)

As esferas de carbono escolhidas como base para a síntese dos materiais híbridos foram feitas com as condições de temperatura, concentração e tempo descritas abaixo. Pois estas condições produziram esferas mais individuais e com diâmetros abaixo de 500 nm, condição favorável para aplicação em catálise e em sistemas óticos. Uma amostra típica foi:

1. 3,243 g de glicose foram dissolvidas em água destilada pré-aquecida a 50°C. Obteve-se então uma solução 0,5 M de glicose com 36 ml de volume.
2. A solução foi transferida para a autoclave, de 40 ml de volume, que foi então selada.

3. A autoclave foi posta em banho maria com água termalizada a 60°C. Permaneceu lá por 5 minutos.
4. Antes de colocar a autoclave no forno, este foi pré-aquecido a 300°C de modo a minimizar o tempo de subida até a temperatura de reação. Desta forma, atingindo rapidamente a temperatura de reação, auxiliará a monodispersividade das esferas de carbono.
5. Então a autoclave foi para o forno e lá permaneceu por 3 horas na temperatura de síntese, por exemplo, 190°.
6. A autoclave foi então retirada do forno e posta para resfriar sob ventilação forçada até a temperatura ambiente, tempo de aproximadamente 30 minutos.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem 3.3.

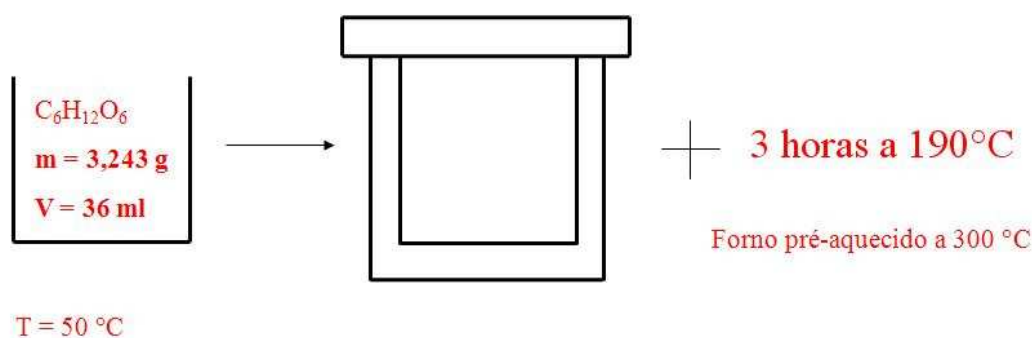


Figura 3.3: Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra EC.

Ao abrir a autoclave observou-se um líquido túrbido, aromático, de cor caramelo e viscoso, típico de uma suspensão. Nenhum material depositado nas paredes do copo de teflon foi encontrado. O pH final ficou rotineiramente 2,5.

A separação das esferas coloidais foi feita por centrifugação em 4000 rpm. A amostra foi então lavada com vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão, com água e etanol respectivamente, até que o líquido de lavagem ficasse transparente. A amostra foi então seca ao ar a 60°C por 4 horas. Após seco, o material foi pesado para se obter o rendimento da reação. Foi obtido aproximadamente 150 a 200 mg em média de um pó marrom. A alta variação no rendimento das amostras se dá devido à dificuldade do manuseio da amostra durante principalmente a lavagem, em que se pode perder material. Também se perde material que fica agregado aos tubos de ensaio e aos béqueres.

3.3.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H1

Nesta rota propomos a síntese de esferas híbridas em apenas uma etapa: o sal de níquel é dissolvido juntamente com a glicose e em seguida selado na autoclave. Um procedimento típico foi:

1. 3,243 g de glicose foi dissolvida em 15 ml de água destilada a 50°C.
2. Outra solução com 0,473 g de sulfato de níquel dissolvido em 15 ml de água destilada a 50°C foi preparada.
3. Na sequência, as duas soluções foram postas no mesmo frasco completando o volume com água até 36 ml, também a 50°C.
4. A seguir foram adicionadas gotas de NH_4OH até pH 7.
5. A solução foi colocada em uma autoclave de 40 ml e então selada.
6. A autoclave foi pré-aquecida na placa de aquecimento a 190°C para que a solução atingisse a temperatura de reação mais rapidamente.
7. Em seguida a autoclave foi para o forno. Permaneceu lá por 3 horas a 190°C e depois foi resfriada à temperatura ambiente.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem 3.4.

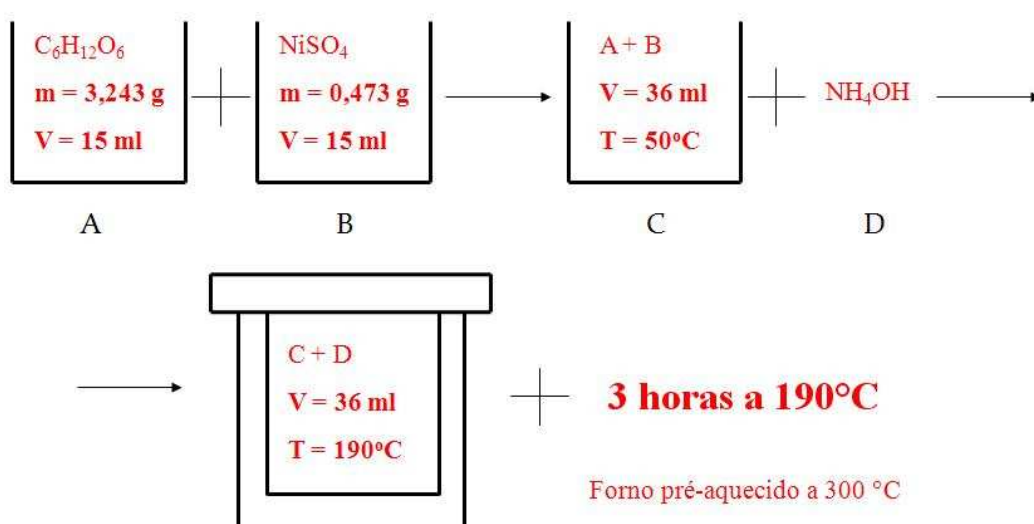


Figura 3.4: Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H1.

Após a abertura da autoclave, foi encontrado um líquido laranja semitransparente e no fundo um material preto, duro e quebradiço. Do líquido laranja não foi obtido nenhum material após a centrifugação e foi então descartado. O pH desse líquido era de 2,5. A amostra foi então lavada com vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão, com água e etanol respectivamente até que o líquido de lavagem ficasse transparente. A amostra foi então seca ao ar a 60°C por 2 horas. Foi obtido aproximadamente 600 mg em média de um pó preto. Deve notar-se que o rendimento é de 3 a 4 vezes maior que o obtido nas esferas de carbono puras (EC).

3.3.4 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H2

Nesta rota propõe-se a formação das esferas híbridas, pela possível incorporação de nanopartículas de níquel metálico produzidas previamente por precipitação química. Um procedimento típico foi:

Produção das nanopartículas de níquel

1. Foram dissolvidos 8,626 g de sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 5 ml de água destilada.
2. Esta solução foi termalizada a 80°C sob agitação magnética.
3. Uma segunda solução, contendo 2,5 ml de hidrazina misturados a 5 ml de hidróxido de sódio (20 %) foi preparada.
4. Adicionamos a solução que continha a hidrazina e o hidróxido de sódio na solução termalizada que continha o sal de níquel, sempre mantendo a agitação magnética. Logo após, tem início uma evolução de gases provenientes da solução e se forma um material preto (nanopartículas). As nanopartículas foram lavadas com água destilada e etanol e foram filtradas com o auxílio de um ímã.

Síntese do material híbrido

1. 3,243 g de glicose juntamente com 116 mg de nanopartículas foram dissolvidos em água destilada, completando 36 ml de volume.
2. A solução foi submetida à forte agitação durante 1 hora.
3. A solução foi colocada em uma autoclave de 40 ml e então selada.
4. A autoclave foi pré-aquecida no agitador magnético a 190°C para que a solução atingisse a temperatura de reação mais rapidamente.

5. Em seguida a autoclave foi para o forno. Permaneceu lá por 3 horas a 190°C e depois foi resfriada à temperatura ambiente.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem 3.5.

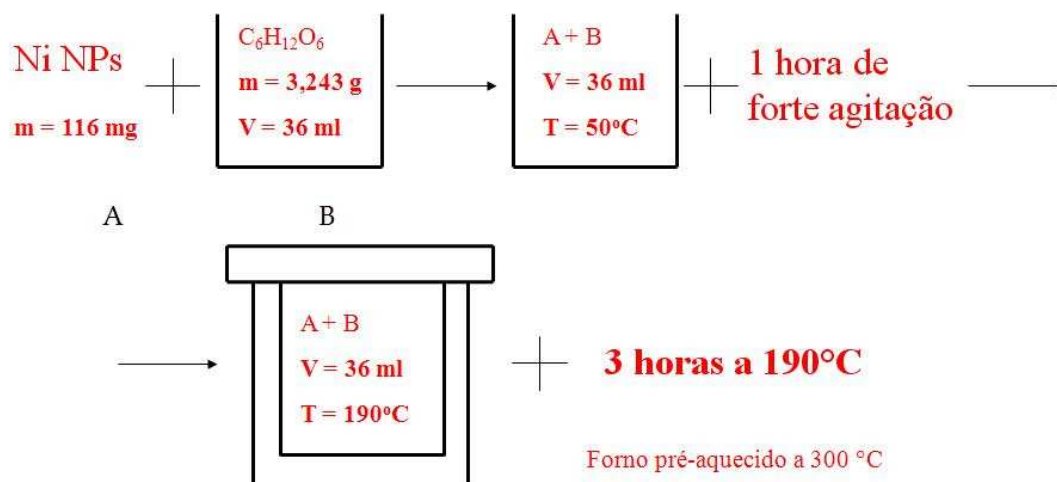


Figura 3.5: Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H2.

Após a abertura da autoclave, foi encontrado um líquido laranja semitransparente e no fundo um material preto e laranja. Do líquido laranja não foi obtido nenhum material após a centrifugação e foi então descartado. O pH desse líquido era 4. A amostra foi então lavada com vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão, com água e etanol respectivamente até que o líquido de lavagem ficasse transparente. A amostra foi então seca a vácuo a 150°C por 2 horas. Foi obtido aproximadamente 600 mg em média de um pó preto. Deve notar-se que o rendimento é de 3 a 4 vezes maior que o obtido nas esferas de carbono puras (EC).

3.3.5 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H3

Nesta rota propomos a adsorção de sulfato de níquel, em esferas de carbono previamente formadas, com o auxílio de um banho de ultrassom. Numa segunda etapa o sulfato de níquel adsorvido foi transformado em hidróxido de níquel nanométrico, o qual é finalmente reduzido pela adição de hipofosfito de sódio.

Um procedimento típico foi:

Solução I: 188 mg de sulfato de níquel hexahidratado foram dissolvidos em 5 ml de água destilada a 80°C e então adicionado 50 mg das esferas de carbono (EC) previamente preparadas; esta solução foi sonicada por 10 minutos.

Solução II: Foi preparada dissolvendo 8 mg de NaOH em 2,5 ml de água destilada também a 80°C (pH = 8).

Solução III: Foi preparada dissolvendo-se 53 mg de NaH_2PO_2 em 2,5 ml de água destilada a 80°C.

Solução final: Em seguida a solução (II) foi misturada gota a gota na solução (I) sob forte agitação a qual é mantida por 10 minutos. Por fim a solução (III) foi adicionada sob forte agitação e mantida por 40 min. Nas três etapas a temperatura das soluções é mantida em 80°C.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem 3.6.

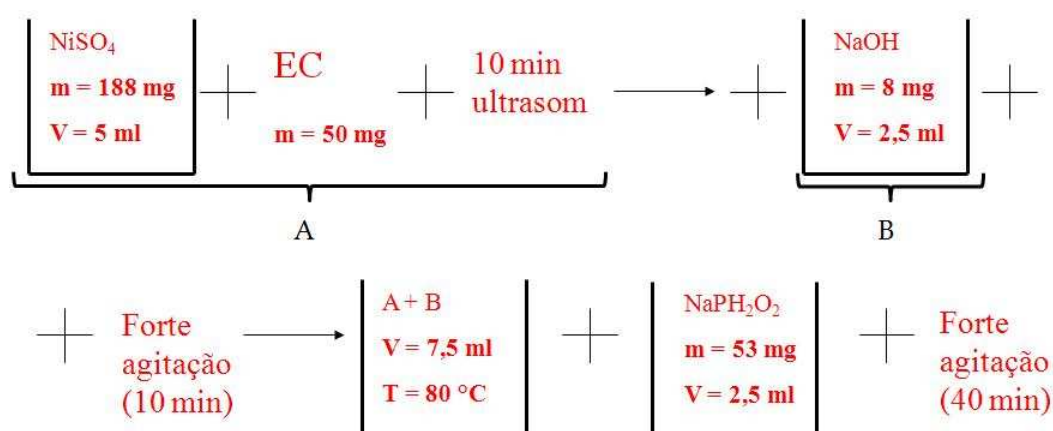


Figura 3.6: Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H3.

Quando o sal de níquel é dissolvido na água, se obtêm um líquido verde transparente. Com a adição das esferas de carbono o líquido fica um marrom muito turvo. Com a adição da solução (II) e (III) durante a agitação, não se notou alteração na aparência na cor da solução. A amostra foi então lavada com vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão, com água e etanol respectivamente, até que o líquido sobrenadante ficasse transparente. Foi observado durante a lavagem que houve uma pequena sobra do sal de níquel, pois o líquido mãe apresentava uma cor verde transparente, cor característica de cátions Ni^{2+} solvatados. A amostra foi então seca ao ar a 60°C por 2 horas. Foi obtido aproximadamente 50 mg em média de um pó preto, o que era esperado, já que foram usadas 50 mg de esferas de carbono (EC).

3.3.6 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA H4

Nesta rota promoveremos a adsorção de íons de níquel, proveniente de uma solução de cloreto de níquel em etanol, em esferas de carbono previamente formadas, utilizando o método “incipient wetness” (BAATZ; DECKER; PRÜSSE, 2008). Com uma redução posterior das

nanopartículas de níquel. Um procedimento típico foi:

Primeiramente foi preparada uma solução de cloreto de níquel hexahidratado em etanol com uma proporção de 2 mmol do sal para cada grama de esfera de carbono utilizada. No passo seguinte, a amostra EC foi acondicionada em um vidro de relógio de modo que ficasse espalhada na superfície do vidro. A solução foi pingada gota a gota sobre as esferas de carbono, com o auxílio de uma seringa, observando-se a absorção da solução pelas esferas. É importante observar nessa etapa que não se pode deixar que as esferas fiquem encharcadas, pois assim, haverá uma segregação com a precipitação de sal de níquel fora das esferas, após a evaporação de etanol.

Então a amostra foi levada a um forno com uma temperatura de 80°C para que ocorra a evaporação do etanol durante 30 minutos. Pode ser que haja a necessidade de se repetir várias vezes esse processo, até que toda a solução de etanol e sal de níquel seja utilizada. Caso a amostra fique encharcada ocorrendo uma saturação, quando o etanol evaporar haverá pontos em que cristais do sal se formam. O mesmo ocorrerá caso o etanol seja evaporado rapidamente.

Um fluxograma simplificado da síntese é mostrado na imagem 3.7.

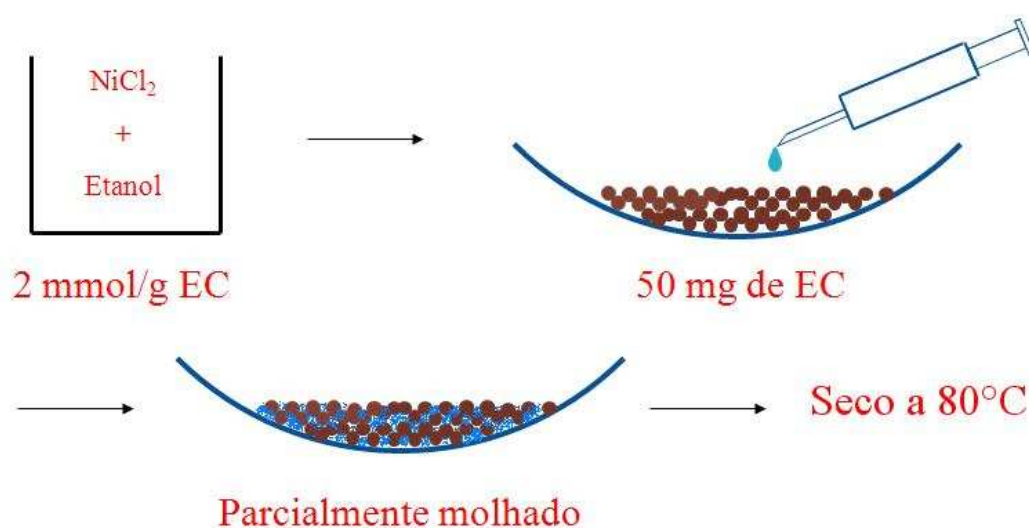


Figura 3.7: Fluxograma simplificado mostrando a síntese da amostra H4.

Quando o sal de níquel é dissolvido em etanol, se obtêm um líquido verde transparente. As esferas de carbono apresentam uma cor marrom, esta cor ficou esverdeada após as gotas da solução de sal ser pingadas sobre o pó e este ter sido seco. Foram usadas 50 mg de pó para essa síntese, esta massa aumentou para 61 mg após a incorporação. Esta amostra foi submetida a tratamento em forno tubular sob fluxo de dois tipos de atmosfera:

- a) Apenas argônio ultra puro.
- b) 50 % argônio e 50 % hidrogênio.

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras passaram por um tratamento térmico para se verificar a grafitação das esferas de carbono e analisar o comportamento das nanopartículas de níquel. Para fazer o tratamento térmico foram utilizados dois gases, argônio e hidrogênio. O tratamento térmico nas amostras foi feito de dois modos diferentes, cada uma com dois estágios (em cada etapa foram usadas porções diferentes de cada amostra):

Tratamento 1

1. Utilizando uma atmosfera de 50 % argônio e 50 % hidrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, atingiu-se a temperatura de 370°C. As amostras permaneceram durante duas horas nessa temperatura.
2. Utilizando uma atmosfera de 50 % argônio e 50 % hidrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Ao atingir a temperatura de 370°C, foi retirado o hidrogênio e a atmosfera passou a ser 100 % de argônio. Então, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, atingiu-se 730°C. As amostras permaneceram por duas horas nessa temperatura.

Tratamento 2

Apenas as amostras EC e H4 passaram por esse tratamento térmico.

1. Utilizando uma atmosfera de 100 % argônio e uma taxa de aquecimento de 3°C por minuto, atingiu-se a temperatura de 370°C. As amostras permaneceram durante duas horas nessa temperatura.
2. Utilizando uma atmosfera de 100 % argônio e uma taxa de aquecimento de 3°C por minuto, atingiu-se 730°C. As amostras permaneceram por duas horas nessa temperatura.

3.5 REAGENTES QUÍMICOS

Os reagentes químicos foram adquiridos de diferentes indústrias químicas. A tabela 3.1 traz as indústrias de onde foram adquiridos os reagentes.

Tabela 3.1: Tabela de reagentes químicos.

Reagentes	Indústrias	Pureza
D-glicose anidra (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Vetec	P.A.
Sulfato de níquel hexahidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	Merck	P.A.
Cloreto de níquel hexahidratado (NiCl ₂ .6H ₂ O)	Merck	P.A.
Hipofosfito de sódio anidro (NaH ₂ PO ₂)	Vetec	P.A.
Hidrazina hidrato (N ₂ H ₄ .H ₂ O)	Aldrich	P.A.
Hidróxido de sódio (NaOH)	Nuclear	P.A.
Hidróxido de amônio anidro (NH ₄ OH)	Nuclear	P.A.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de difração de raios X foi feita em um difratômetro marca PANalytical modelo X PERT MPD-PRO, na geometria teta - 2 teta, utilizando radiação de cobre com $\lambda = 1,5418$ angstroms e com três varreduras entre 10° e 90°. A caracterização dos picos foi feita através do programa X PERT HIGHSCORE PLUS.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas com os equipamentos da marca PHILIPS modelo XL 30 de 30kV e da marca JEOL modelo JSM-6390LV Scanning Electron Microscope de 30kV.

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas com o equipamento da marca JEOL modelo JEM-1011 ELECTRON MICROSCOPE de 100kV.

3.9 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EED)

A análise de EDS foi feita com a sonda EDS-EDAX.

3.10 TRATAMENTO TÉRMICO COM ATMOSFERA DE ARGÔNIO E HIDROGÊNIO

Para o tratamento térmico das amostras foi utilizado um forno tubular LINDBERG/BLUE M com potência de 8kW e temperatura de operação máxima de 1100°C.

Os gases utilizados nos tratamentos térmicos, tanto argônio (99,999 % de pureza) como hidrogênio (99.995 % de pureza) são da empresa WHITE MARTINS.

3.11 CENTRIFUGAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a centrifugação das amostras foi utilizada uma centrífuga CENTRIBIO de 4000 RPM.

3.12 SECAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras foram secas em uma estufa a vácuo marca Marconi modelo MA 030/12.

3.13 BANHO DE ULTRASOM

O banho de ultrasom utilizado nas sínteses foi feito utilizando o ultrasom marca UNIQUE modelo Ultra Cleaner 800A com aquecimento.

3.14 PLACA DE AQUECIMENTO COM AGITADOR MAGNÉTICO

A placa de aquecimento utilizada nas sínteses foi da marca Micro Química modelo MQAMA 301.

3.15 PESAGEM DAS AMOSTRAS

A balança utilizada para medir a massa das amostras e reagentes foi da marca Gehaka modelo BG200.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados aqui os resultados que se referem às amostras: EC, que são as esferas de carbono sem a inclusão de metal ou sal, que serviu como referência; H1, onde glicose foi adicionada ao sal de níquel em solução aquosa; H2, onde primeiro foram preparadas nanopartículas de níquel metálico de acordo com a referência (LIMA, 2003), então as nanopartículas de níquel foram adicionadas à glicose em solução aquosa; H3, onde foi feita a redução do hidróxido de níquel nas esferas de carbono previamente preparadas; e por último a amostra H4 onde foram incorporados os íons de níquel nas esferas previamente preparadas com a utilização do método incipient wetness (BAATZ; DECKER; PRÜSSE, 2008).

4.1 RESULTADOS DAS ESFERAS DE CARBONO (EC)

Na figura 4.1 apresentamos a micrografia de MEV das esferas de carbono puras obtidas pela polimerização da glicose a 190°C durante 3 horas com concentração de 0,5 molar. Observamos que as esferas possuem uma morfologia perfeitamente esférica, com baixa dispersão de tamanho, lisa e bem individualizada. Com o auxílio dos softwares UTHSCSA Image Tool 3.00, para análise de imagem e o ORIGIN 7.5, para análise de dados, foi montado um histograma de distribuição do diâmetro das esferas; o ajuste do histograma por uma curva gaussiana forneceu um valor médio de 344,74 nm para o diâmetro das esferas com um desvio padrão de 53,28 nm, figura 4.2.

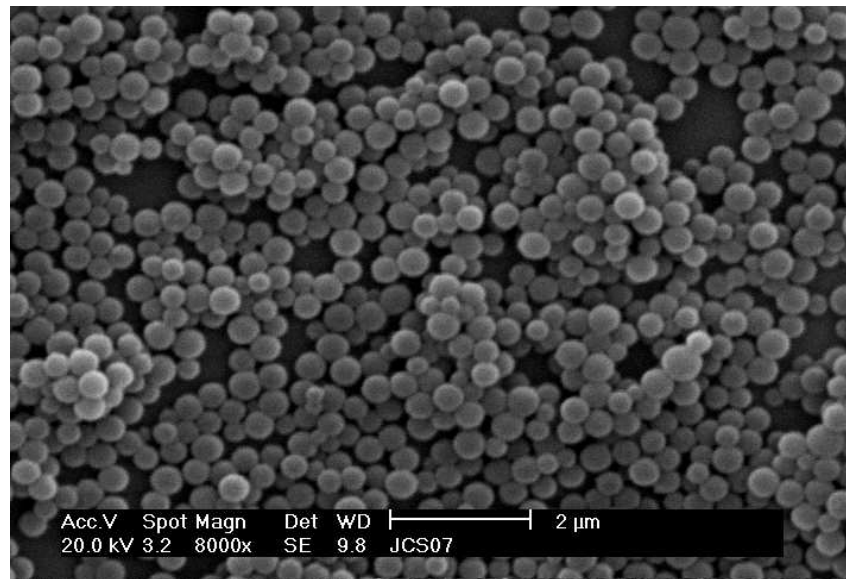


Figura 4.1: Imagem de MEV mostrando esferas de carbono puras, lisas, individuais com morfologia perfeitamente esférica e com baixa dispersão de diâmetro.

Diâmetro médio = 344,74 nm
Desvio padrão = 53,28 nm
Diâmetro máximo = 496,89 nm
Diâmetro mínimo = 191,11 nm

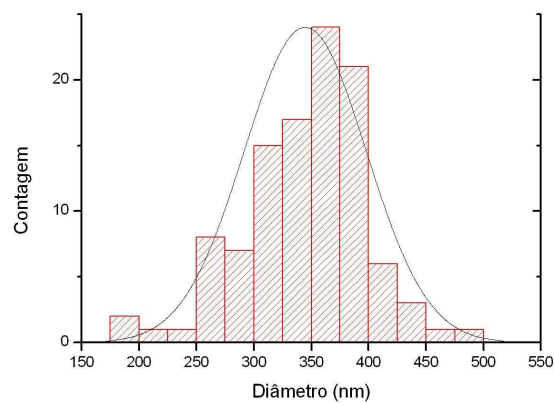


Figura 4.2: Histograma das esferas de carbono (EC) com diâmetro médio de 344,74 nm e dispersão de 53,28 nm.

As esferas de carbono foram tratadas em um forno tubular com atmosfera de argônio a 730°C. A figura 4.3 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de

campo. Na imagem pode-se ver detalhes da superfície da esfera, esta com cerca 1 micrometro propositalmente para uma melhor visualização, apresenta uma estrutura de rachaduras em sua superfície, onde acreditamos ter havido a evaporação de carbono, e alguns defeitos onde deveria ter uma esfera ligada anteriormente.

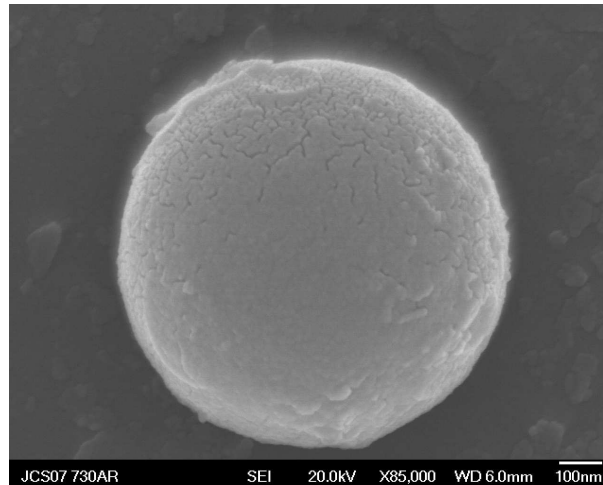


Figura 4.3: Imagem de MEVEC de uma esfera de carbono tratada termicamente a 730°C/2h.

Conclusão dos resultados da amostra EC:

1. Após várias sínteses, chegamos às esferas de carbono lisas, com morfologia perfeitamente esférica, diâmetro de aproximadamente 345 nm e dispersão 53 nm. Com concentração de glicose de 0,5 molar, com temperatura de 190°C e tempo de três horas.
2. O diâmetro das esferas de carbono aumenta com o aumento da temperatura, com a concentração de glicose e com o tempo de reação.
3. Foi obtido cerca de 6 % de rendimento desse material após a síntese. Utilizamos uma autoclave de volume maior e mantendo fixos os parâmetros de síntese, concentração dos reagentes, temperatura de síntese e tempo de síntese obtivemos um rendimento de também 6 %.

4.2 RESULTADOS DA AMOSTRA H1

Nesta amostra foi feita a síntese em uma etapa com o sal de níquel adicionado a solução de glicose e então feita a reação. Houve mudança significativa na morfologia das esferas comparadas com a amostra base EC que apresentam diâmetro médio de 344,74 nm. Aqui observamos

esferas com diâmetros muito maiores com alta dispersão de tamanho e um pouco agregadas. Foram encontradas esferas de diâmetros entre 7 e 20 micrometros, figuras 4.4 e 4.5.

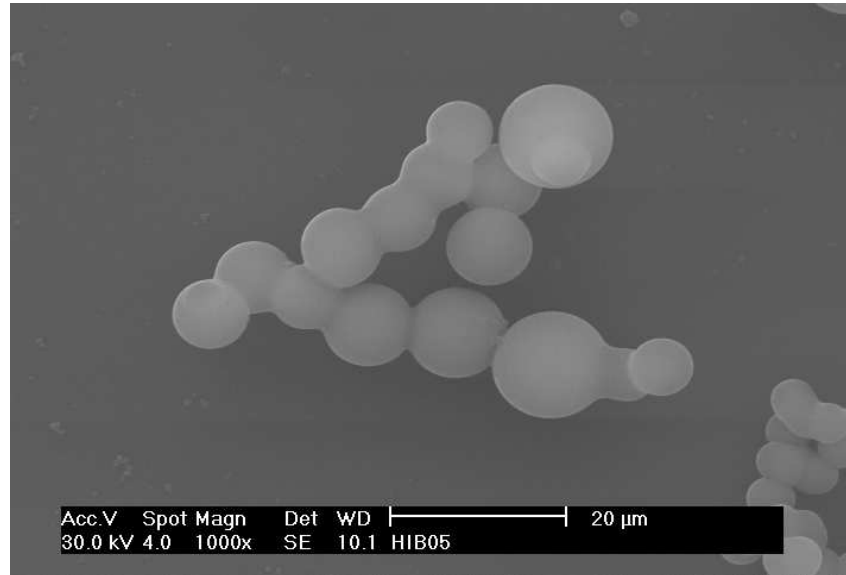


Figura 4.4: Imagem de MEV da amostra H1 mostrando algumas esferas agregadas e tamanhos maiores que 7 micrometros.

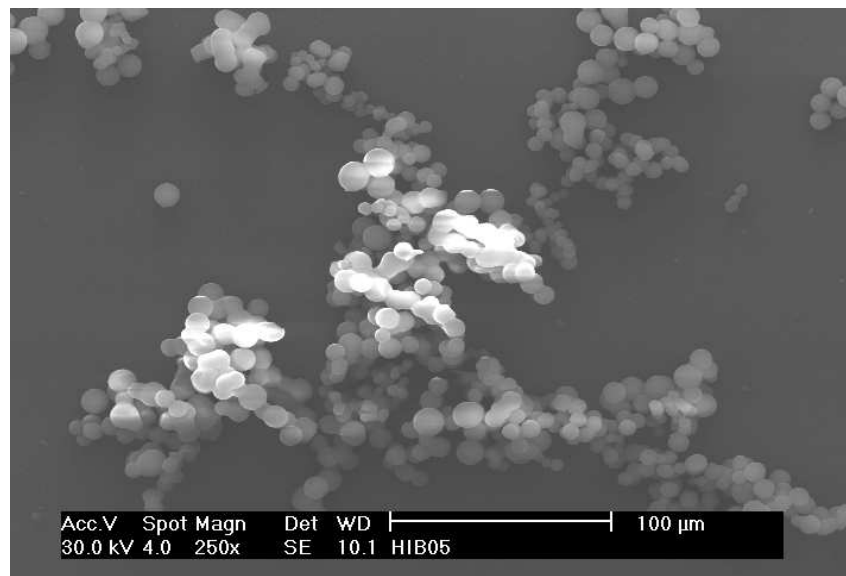


Figura 4.5: Imagem de MEV da amostra H1 mostrando um aglomerado de várias esferas.

A análise de EED, figura 4.6, feita nas esferas, acusou a presença tanto de carbono como de níquel, indicando a formação do material híbrido. Entretanto a quantificação de cada elemento

se torna imprecisa, pois o erro de quantificação de carbono é de cerca de 20 %. Os elementos mostrados no espectro como silício (Si) e cálcio (Ca) são devido ao suporte de vidro usado na análise, o ouro (Au) é devido ao recobrimento feito nas amostras para a análise.

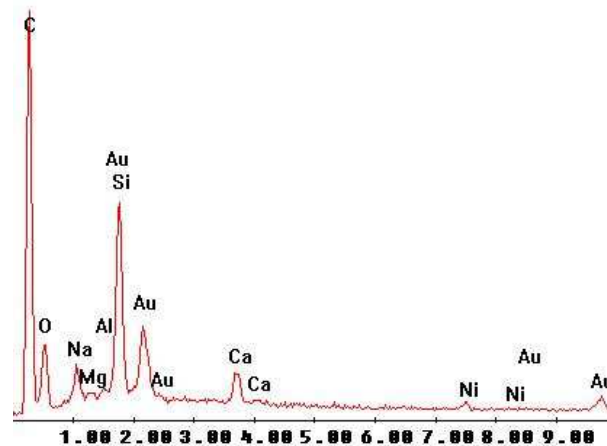


Figura 4.6: Espectro de EED da amostra H1 mostrando os picos de carbono, níquel, bem como os picos do substrato e o pico de ouro (devido ao recobrimento da amostra).

No espectro de DRX, figura 4.7, da amostra H1 tratada termicamente a 370°C/2h observamos um perfil típico de material carbonáceo muito amorfizado. A presença do pico (111) de níquel em 44,4 graus é esperada (SOLIS, 2009).

No espectro de DRX, figura 4.8, da amostra H1 tratada termicamente a 730° o pico (111) de níquel já está bem aparente. Notamos também o estreitamento significativo no perfil de difração de carbono que agora já define um pico alargado em torno de 22 graus e um pequeno pico em 27 graus que possivelmente é o pico (100) de grafite, indicando que o processo de grafitação já começou mesmo a temperatura de 730°C. Como este processo é só esperado a temperaturas mais altas, concluímos que o níquel deve estar catalisando o fenômeno também observado na referência (SEVILLA, 2008).

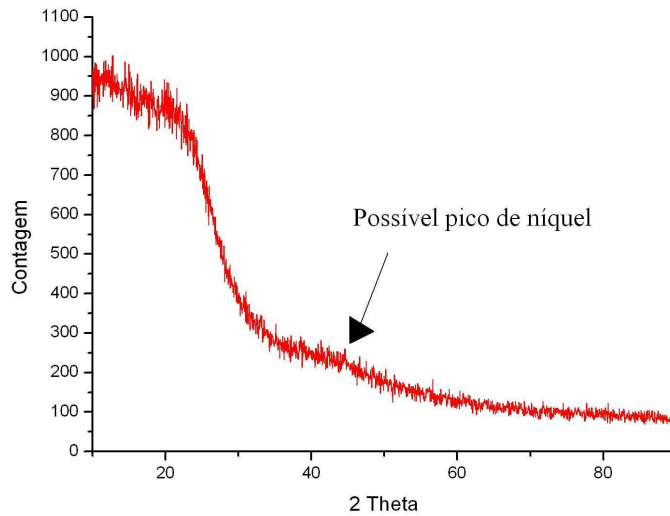


Figura 4.7: Espectro de DRX da amostra H1 tratada termicamente a 370°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e o incipiente pico (111) de níquel.

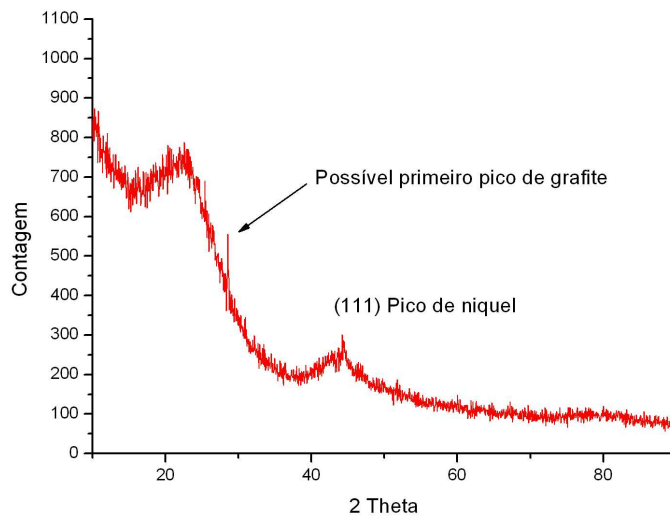


Figura 4.8: Espectro de DRX da amostra H1 tratada termicamente a 730°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e o pico (111) de níquel.

Conclusão dos resultados a amostra H1:

1. A introdução do sal (sulfato de níquel) à glicose provocou um aumento muito grande no diâmetro das esferas formadas; de aproximadamente 345 nm para a mostra de referência

- (EC), para valores médios maiores que 10 micrometros.
2. O rendimento da amostra H1 foi cerca de 3 a 4 vezes maior do que a amostra EC, apontando no sentido de que os íons de níquel estejam catalisando o processo de polimerização e ou carbonização/crescimento das esferas.
 3. A julgar pelos espectros de DRX houve efetivamente a incorporação de níquel, o qual após o tratamento térmico em atmosfera de argônio e hidrogênio foi reduzido a níquel metálico, perfil 00-004-0850 JCPDS. Esta conclusão é apoiada pelas imagens de MEV, que não mostram a segregação de níquel. Concluimos então que o níquel metálico se encontra dentro da estrutura das esferas.
 4. Até o momento não foi possível fazer análise de MET, porque o equipamento para seccionar as esferas não está acessível. Para ter observação direta no MET, as esferas devem ter diâmetros menores que 1 micrometro, o que não é o caso.
 5. Aparentemente o níquel metálico está catalisando a grafitização do carbono a 730°C, pois sem o catalisador, este processo só ocorre para temperaturas próximas de 1800°C.

4.3 RESULTADOS DA AMOSTRA H2

Na rota usada aqui, nanopartículas de níquel previamente fabricadas por precipitação química foram adicionadas à solução de glicose e então processadas em autoclave. Nesse material encontramos esferas de carbono perfeitamente esféricas, mas com dispersão de tamanho muito grande, chamadas aqui de fase (1), figura 4.9. Há também aglomerados de outra fase constituente de esferas muito pequenas e agregadas, fase (2), figura 4.10.

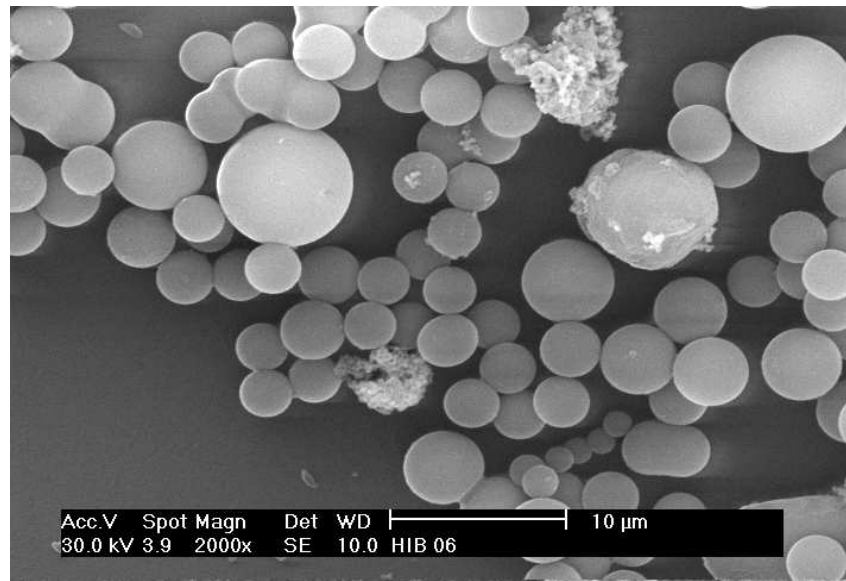


Figura 4.9: Imagem de MEV das esferas e alguns aglomerados.

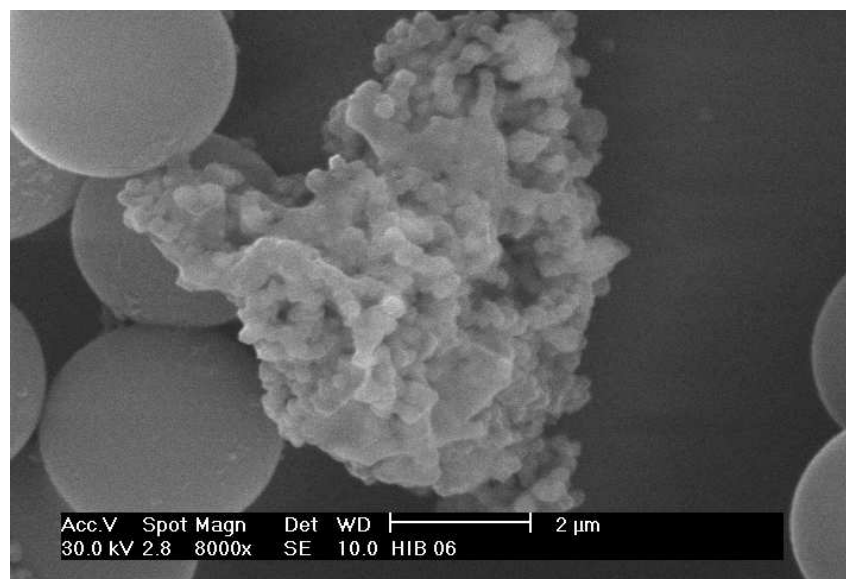


Figura 4.10: Imagem de MEV de um aglomerado de esferas pequenas.

A análise feita com EED, figuras 4.11 e 4.12, mostram que tanto nas esferas grandes, como nos aglomerados há a presença de carbono e níquel. Entretanto a quantificação de cada elemento se torna imprecisa, pois o erro de quantificação de carbono é de cerca de 20 %. Nas esferas a porcentagem atômica de níquel é cerca de 1,5 % enquanto que nos aglomerados é cerca de 14 %.

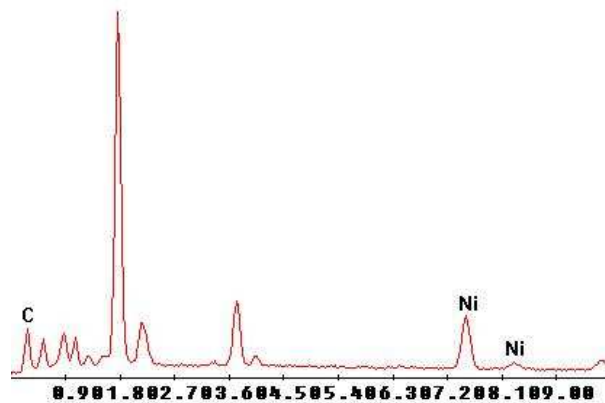


Figura 4.11: Espectro de EED do aglomerado de esferas pequenas mostrando o pico de carbono e um grande pico de níquel.

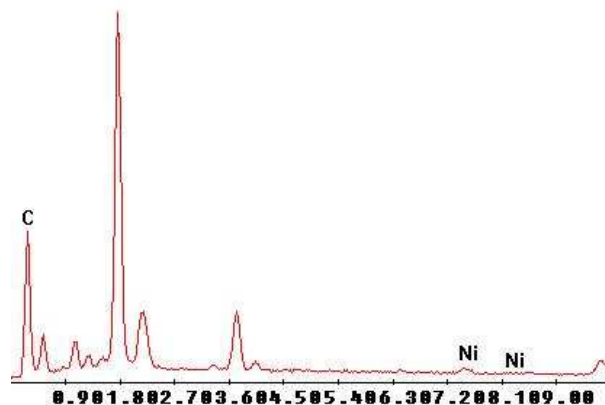


Figura 4.12: Espectro de EED de uma esfera de carbono mostrando o pico de carbono e um pico muito pequeno de níquel.

No espectro de DRX, figura 4.13, da amostra H2 tratada termicamente a 370°C/2h pode-se ver claramente os picos de níquel metálico (111), (200) e (220) e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

O tamanho de partículas de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel, obteve-se um tamanho de 33 nm.

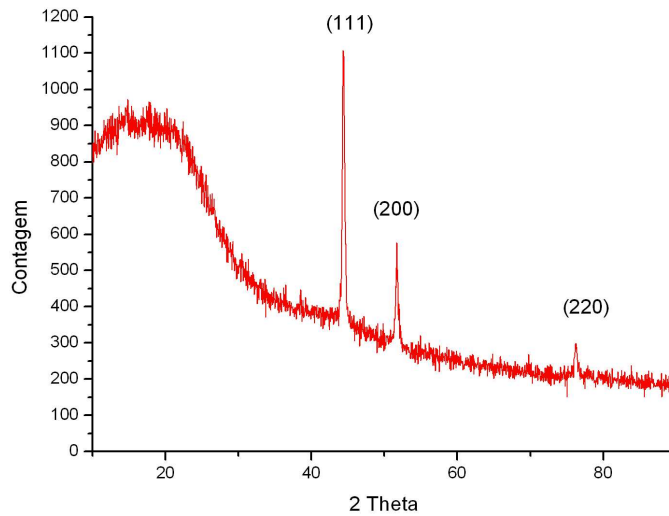


Figura 4.13: Espectro de DRX da amostra H2 tratada termicamente a 370°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel.

No espectro de DRX, figura 4.14 da amostra H2 tratada termicamente a 730°C pode-se ver claramente os picos de níquel metálico (111), (200) e (220) e também nota-se a definição de um pico largo ao redor de 22° devido ao carbono em início de grafitação.

O tamanho de partículas de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel, obteve-se um tamanho de 44 nm.

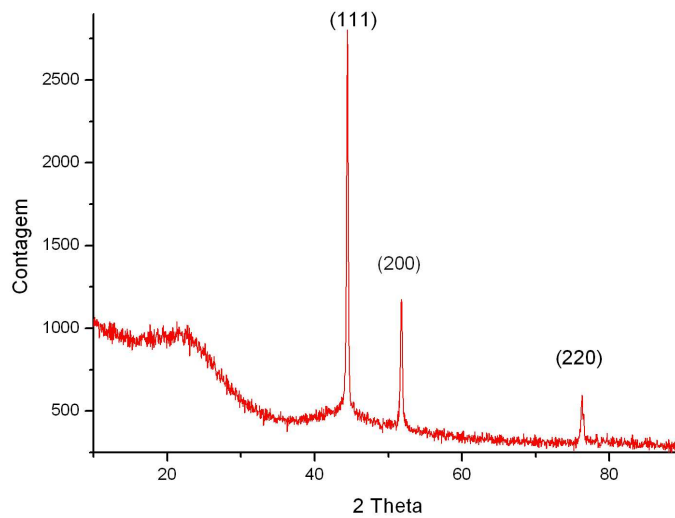


Figura 4.14: Espectro de DRX da amostra H2 tratada termicamente a 730°C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel.

Conclusão dos resultados da amostra H2:

1. Houve segregação em duas fases. (a) A primeira formada de esferas híbridas (cerca de 1,5 % atômico de níquel) lisas e bem individuais com diâmetros maiores que 3 micrometros; (b) A segunda fase formada por agregados de partículas híbridas, com diâmetros menores que 500 nanometros, ricas em níquel (cerca de 14 % atômico de níquel).
2. O níquel metálico na forma de nanopartículas também alterou profundamente a cinética de formação das esferas de carbono, mostrando um efeito catalisador evidenciado pelo crescimento no rendimento por um fator de 3 a 4 vezes comparado com a amostra EC.
3. A análise de DRX mostra que todo o níquel está na forma metálica (perfil 00-004-0850 JCPDS), cujo tamanho de cristalito aumenta com o tratamento térmico de 33 nanometros (após 370°C/2h) para 44 nanometros (após 730°C/2h); isto mostra que os cristalitos de níquel dentro do compósito têm mobilidade para difundir e crescer, mesmo nas modestas temperaturas usadas no tratamento térmico.
4. Neste caso também as análises de DRX e EED indicam a presença de níquel e a análise de MEV não mostra níquel segregado, concluímos também que o níquel foi incorporado dentro da estrutura das esferas.

5. Esta rota merece maiores estudos, principalmente explorando concentrações menores de nanopartículas de níquel.

4.4 RESULTADOS DA AMOSTRA H3

Esta é a amostra em que foi feita a adsorção do sal (sulfato de níquel), que foi transformado em hidróxido de níquel e logo reduzido na presença das esferas de carbono previamente preparadas. A morfologia dessa amostra é a mesma encontrada nas esferas de carbono, que foram usadas como base para esse material híbrido, morfologia perfeitamente esférica, com baixa dispersão de tamanho (média de diâmetro de 345 nm e desvio padrão de 53 nm) e, ao contrário da morfologia das esferas de carbono puras, se encontram um pouco aglomeradas como se vê na imagem de MEV, figura 4.15.

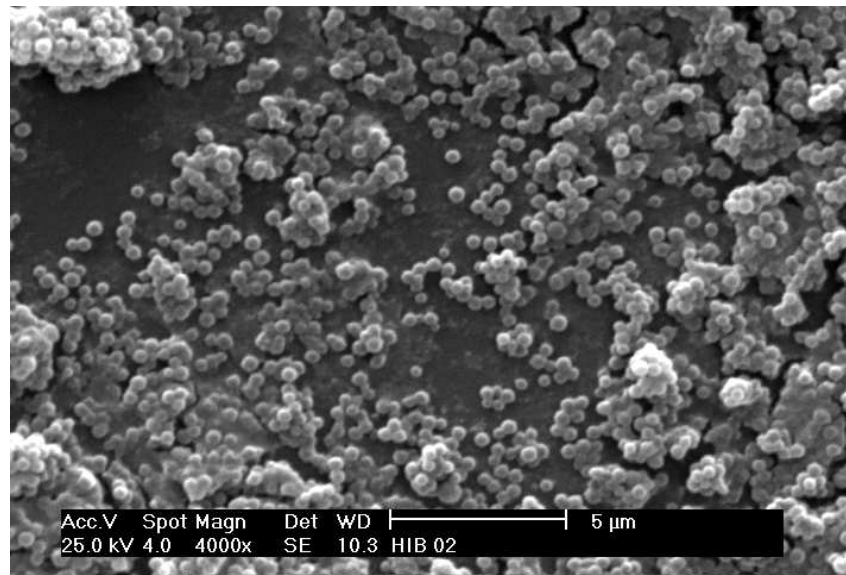


Figura 4.15: Imagem de MEV da amostra H3 mostrando a semelhança dessa amostra com as esferas precursoras.

Com a análise do espectro de EED, figura 4.16, comprovou-se a presença de níquel nesse material, cerca de 5 % atômico. Entretanto a quantificação de cada elemento se torna imprecisa, pois o erro de quantificação de carbono é de cerca de 20 %.

No espectro de DRX, figura 4.17, da amostra H3 tratada termicamente a 370°C/2h podemos ver claramente os picos de níquel metálico (111), (200) e (220) e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel, obteve-se um tamanho de 16 nm.

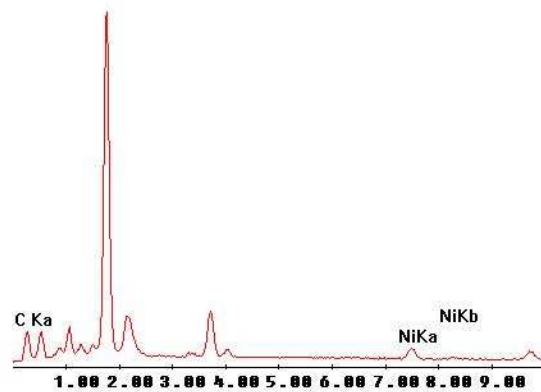


Figura 4.16: Espectro de EED da amostra H3 mostrando os picos de carbono e níquel.

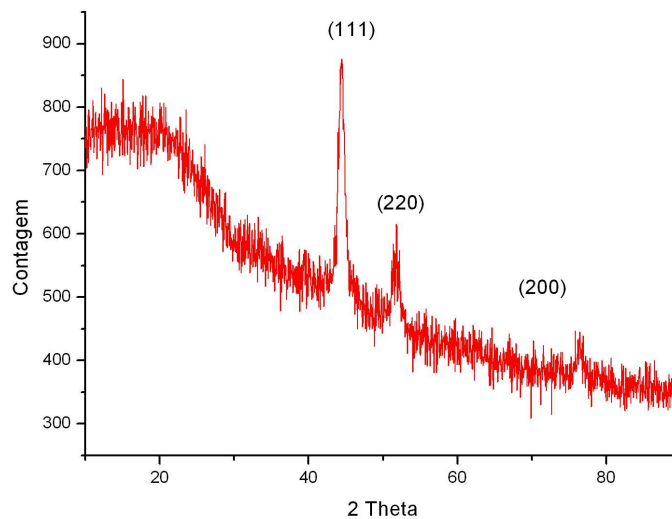


Figura 4.17: Espectro de DRX da amostra H3 tratada termicamente a 370°C/2h.

Na micrografia de MET da amostra H3, figuras 4.18, podemos observar esferas pouco aglomeradas com distribuição de diâmetro 354 nm, que concorda com a análise de MEV da figura 4.1. Entretanto é bastante visível a presença de aglomerados de nanopartículas de níquel dispostas ao redor e entre as esferas, figura 4.19. Por difração de elétrons feita na câmara do MET (resultado não mostrado por não haver a possibilidade da coleta da imagem de difração) comprova-se que estes aglomerados são efetivamente de níquel nanocristalino, o que concorda com a análise de DRX. As esferas de carbono são sólidas (caso fossem ocas, o centro das esferas na imagem seria mais clara, sendo que o feixe de elétrons atravessaria menos matéria). É

possível que as esferas incorporado uma fração pequena de níquel no seu interior, embora não seja possível afirmar, pois o níquel pode estar embaixo ou em cima das esferas. Sem dúvida a maior fração de níquel ficou segregada, não formando o híbrido esperado. Com interferência nos parâmetros da rota de síntese podemos ainda perseguir a formação desse híbrido.

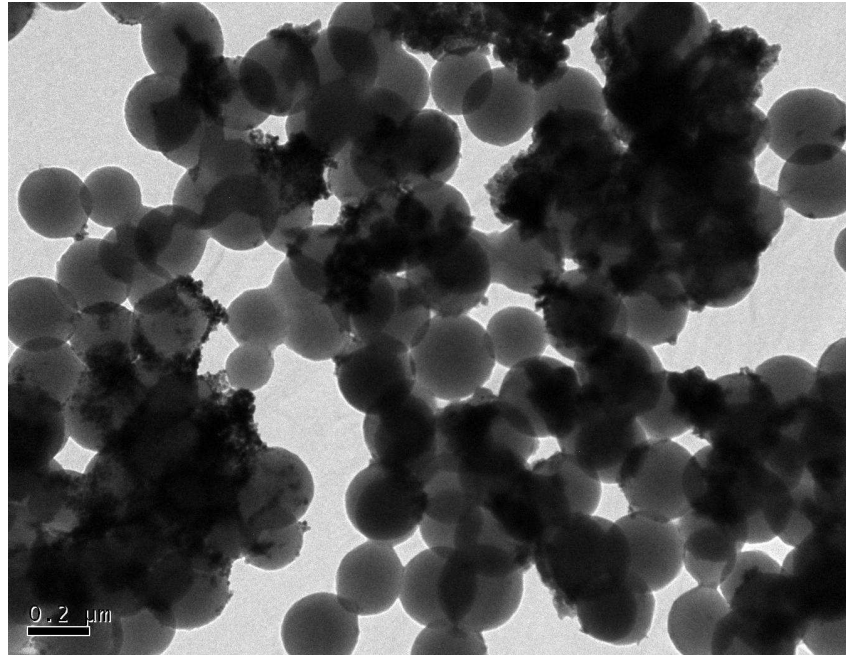


Figura 4.18: Imagem de MET da amostra H3 mostrando um material híbrido formado por submicroesferas sólidas de carbono e agregadas a elas, nanopartículas de níquel metálico.

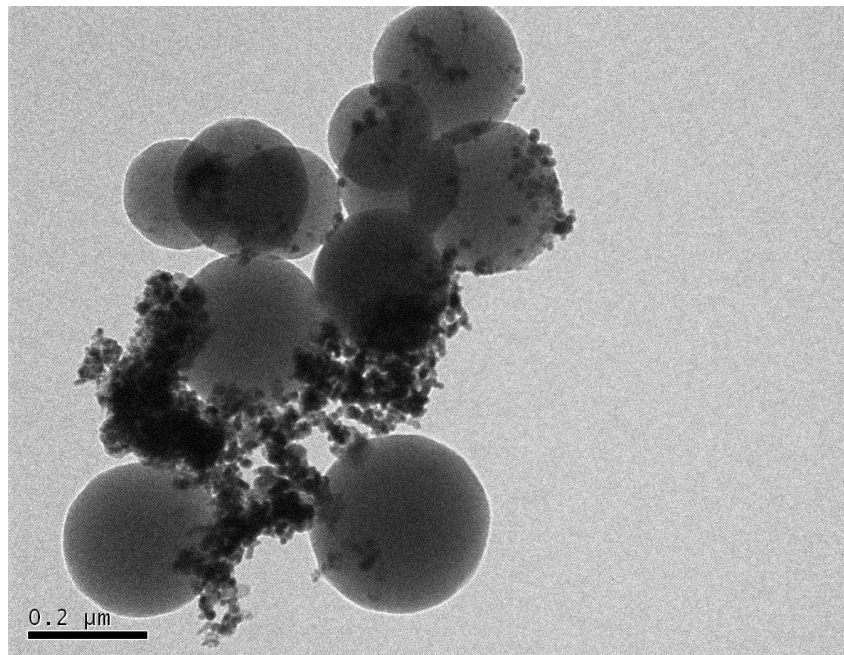


Figura 4.19: Imagem de MET mostrando as esferas com um aglomerado de nanopartículas.

Conclusão dos resultados da amostra H3:

1. A imagem de MEV mostra um material aparentemente homogêneo formado de esferas de dimensões da amostra de referência (EC), às vezes individuais, aglomeradas e às vezes agregadas (FANG; WANG, 2008) (onde as esferas parecem quase fundidas).
2. As análises química e de DRX mostram a presença de níquel metálico (perfil 00-004-0850 JCPDS), indicando a formação de um material híbrido.
3. A análise MET foi fundamental para mostrar que a estrutura deste híbrido é formada de esferas sólidas de um material carbonáceo (de diâmetro médio de 350 nanômetros) apresentando nanopartículas de níquel metálico incrustadas em sua superfície. As nanopartículas de níquel também formam aglomerados e ou agregados nos espaços entre as esferas de carbono.
4. Esta rota também merece ser estudada com mais detalhes em especial para concentrações menores de níquel.

4.5 RESULTADOS DA AMOSTRA H4

Esta amostra foi feita pela adsorção de uma solução do cloreto de níquel em etanol nas esferas de carbono (EC) previamente preparadas, utilizando o método “incipient wetness” (BAATZ;

DECKER; PRÜSSE, 2008). Esta amostra sofreu tratamentos térmicos a 370°C por 2 horas e a 730°C por 2 horas em dois tipos de atmosfera: a) argônio puro e b) 50 % argônio e 50 % hidrogênio, formando portanto quatro aliquotas cujos resultados são mostrados abaixo.

Resultados para o tratamento em argônio puro:

A figura 4.20 mostra a micrografia de MEVEC da amostra H4 após tratada a 370°C por 2 horas; a figura 4.21 mostra a micrografia de MEVEC para a mesma amostra após 730°C por 2 horas. Nos dois casos vemos esferas com diâmetros muito próximos ao valor das esferas precursoras (aproximadamente 345 nanômetros). Portanto o diâmetro não variou com o aumento da temperatura de tratamento de 370°C para 730°C. Nos dois casos as esferas não são mais lisas como as esferas precursoras. A análise MEVEC permitiu mostrar (o que não era visível na análise MEV) que as esferas de carbono estão recobertas com muitas nanopartículas de níquel dispersas sobre a sua superfície. Estas nanopartículas de níquel, que se apresentam aglomeradas, as vezes agregadas e as vezes isoladas, apresentam diâmetros de aproximadamente 30 nanômetros. As análises de EED e DRX apresentadas abaixo irão confirmar que se trata de níquel metálico.

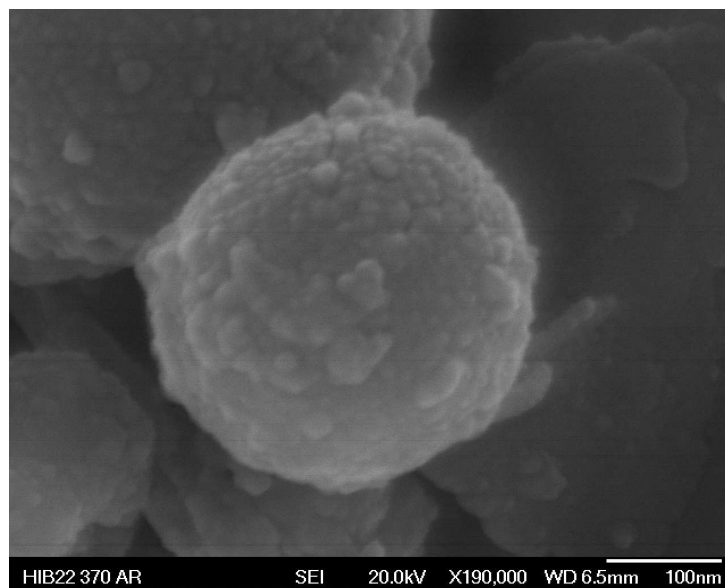


Figura 4.20: Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel sobre a sua superfície.

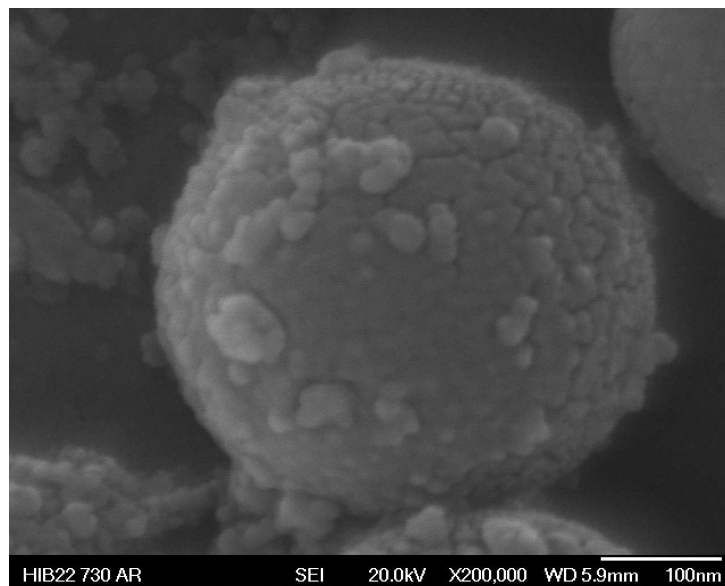


Figura 4.21: Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a $730^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel dispersas sobre a sua superfície.

Nas figuras abaixo, 4.22 e 4.23, estão representados os espectros de EED da amostra H4 tratada termicamente a 370°C e 730°C respectivamente. Nos espectros vemos claramente os picos de carbono e níquel que com a quantificação foi obtido o valor de cerca de 8 % atômico de níquel nos dois casos.

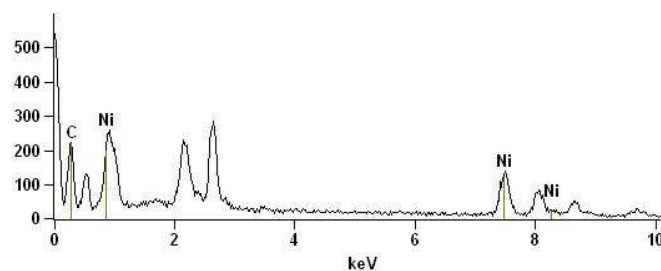


Figura 4.22: Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 370°C em argônio, mostrando os picos de carbono e níquel.

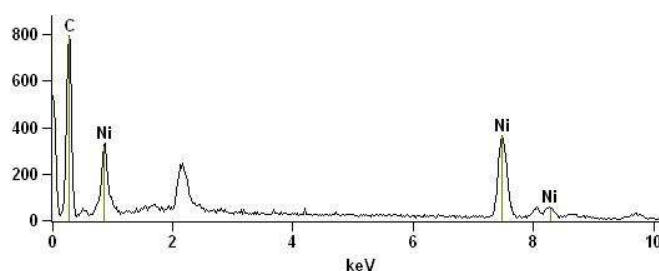


Figura 4.23: Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 730°C em argônio, mostrando os picos de carbono e níquel.

No espectro de DRX, figura 4.24, da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h na presença de argônio puro, podemos ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 41,50°, (200) em 51,82° e (220) em 76,43°. Podemos também observar que o clorteto de níquel, usado na preparação da amostra H4, ainda está presente tendo sido identificado pelos seus picos (003) em 15,29°, (101) em 30,18°, (006) em 35,98°, (100) em 52,80° e (113) em 55,33°; estes picos estão todos alargados indicando que o processo de decomposição/redução ainda não se completou. Por fim se identificou também uma pequena fração de óxido de níquel, NiO, em 43,29°, pico (111), cuja presença atribuímos a alguma contaminação na linha de gás por oxigênio, ou deficiência na calcinação da baqueta de alumina que servia como suporte para a amostra.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 29 nanômetros.

No espectro de DRX, figura 4.25, da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h na presença de argônio puro, identificamos claramente os picos do níquel metálico (111) em 44,41°, (200) em 51,75° e (220) em 76,28°, aqui também identificamos uma pequena fração de óxido de níquel, (111) 37,13°, (200) em 43,19° e (220) em 62,84°, gerado pela contaminação da linha de gás por oxigênio. Nesse espectro quase não se nota o padrão de DRX do carbono amorfo ao mesmo tempo em que não detectamos a presença de picos de grafite. Em outras palavras, ainda não começou o processo de grafitização do carbono amorfo. Este processo no carbono amorfo puro só ocorre em temperaturas próximas a 1800°C, mas ele pode ser catalisado por níquel nanométrico, como argumentado recentemente na literatura, onde os autores dizem observar o início de uma grafitização na temperatura de 730°C (em nitrogênio) para um híbrido de carbono-níquel (SEVILLA, 2008).

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 33 nanômetros.

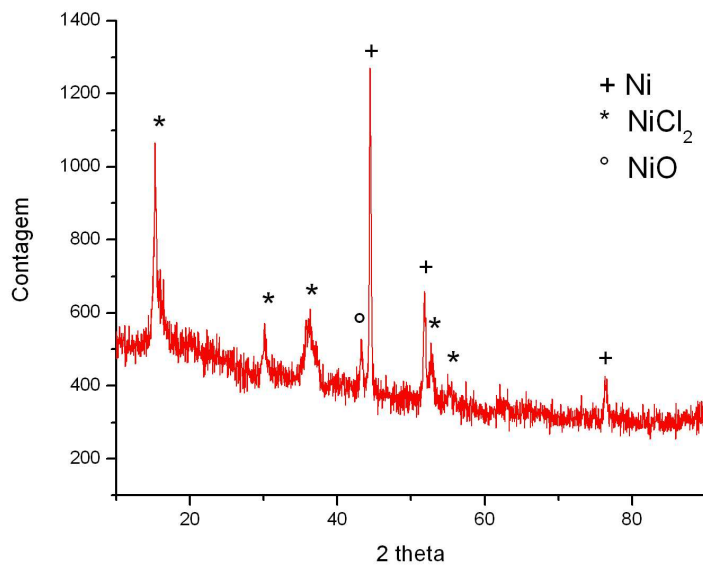


Figura 4.24: Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h na presença de argônio puro, mostrando a predominância dos picos do níquel metálico, ainda há a presença de cloreto de níquel e uma pequena fração de óxido de níquel advindo de contaminação na linha.

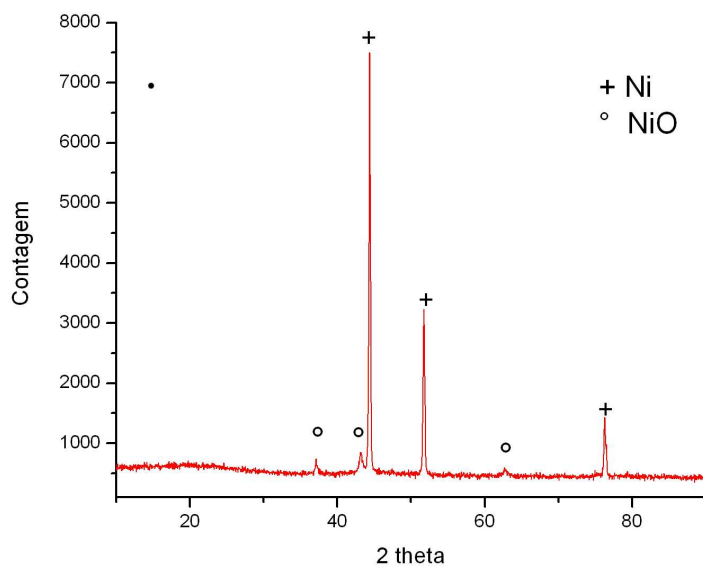


Figura 4.25: Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h na presença de argônio puro, mostrando os picos de níquel metálico e óxido de níquel.

Resultados para o tratamento em argônio e hidrogênio:

Na micrografia de MEVEC, figura 4.26, vemos a amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h em atmosfera de argônio e hidrogênio. Nessa amostra encontramos nanopartículas distribuídas sobre a superfície das esferas, comparada com a mesma amostra com o tratamento com argônio puro.

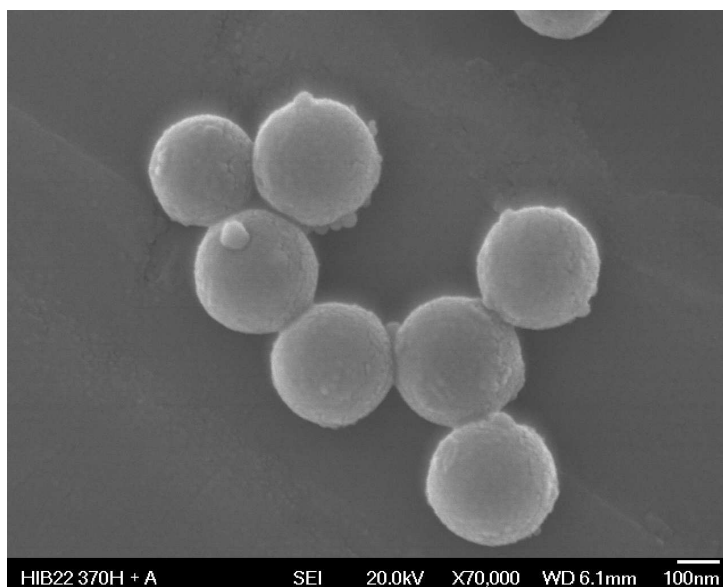


Figura 4.26: Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio, mostrando algumas esferas e as nanopartículas sobre a superfície da esfera.

Na figura 4.27 vemos uma imagem de MEVEC da amostra H4 após tratada termicamente a 730°C/2h com atmosfera de hidrogênio e argônio. Pode se observar esferas semelhantes as da amostra da figura 4.26, entretanto algumas esferas apresentam defeitos, parecendo que foram “cavadas” e algumas parecem formar uma casca. As nanopartículas na amostra não podem ser identificadas pelo MEVEC.

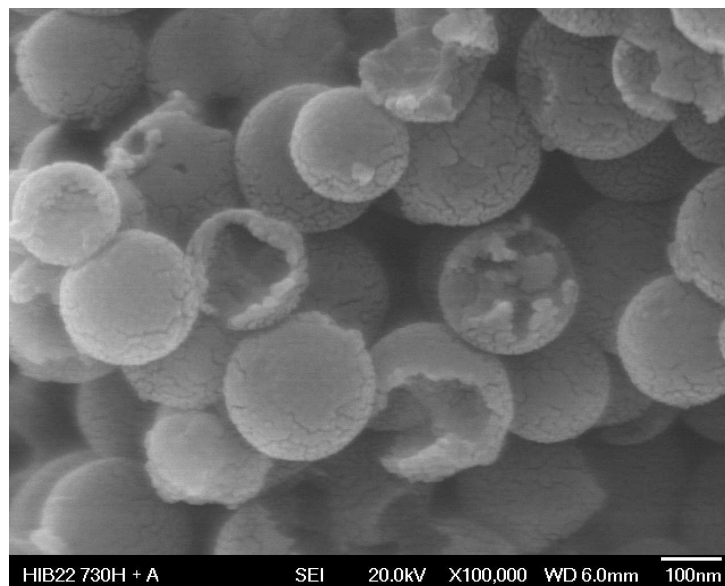


Figura 4.27: Imagem de MEVEC da amostra H4 tratada termicamente a $730^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de hidrogênio e argônio, mostrando as esferas com buracos.

Nas figuras abaixo, 4.28 e 4.29, estão representados os espectros de EED da amostra H4 tratada termicamente a 370°C e 730°C respectivamente. Nos dois espectros vemos claramente os picos de carbono e níquel que com a quantificação foi obtido o valor de cerca de 8 % atômico de níquel nos dois casos.

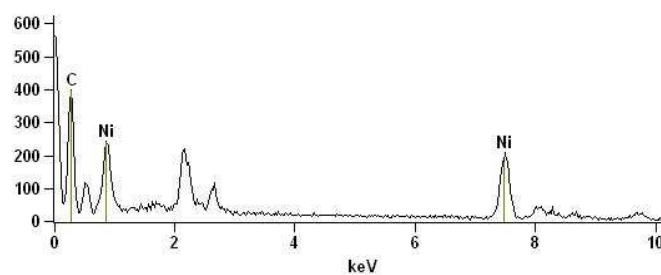


Figura 4.28: Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a $370^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ em argônio e hidrogênio, mostrando os picos de carbono e níquel.

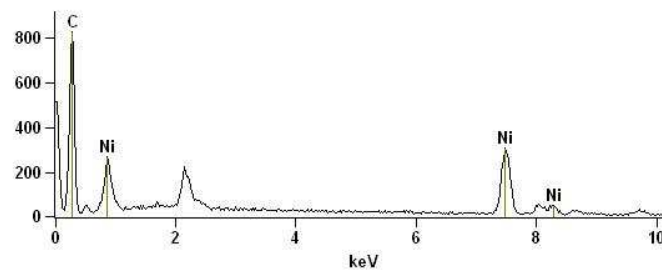


Figura 4.29: Espectro de EED da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h em argônio e hidrogênio, mostrando os picos de carbono e níquel.

No espectro de DRX, figura 4.30, da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, podemos ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 44,39°, (200) em 51,78° e (220) em 76,43° e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 33 nanômetros.

No espectro de DRX, figura 4.31, da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, podemos ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 44,37°, (200) em 51,71° e (220) em 76,21°, também identificamos uma pequena fração de óxido de níquel, devido a contaminação na linha de gás, (111) em 37,17°, (200) em 43,17° e (220) em 62,74° e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 44 nanômetros.

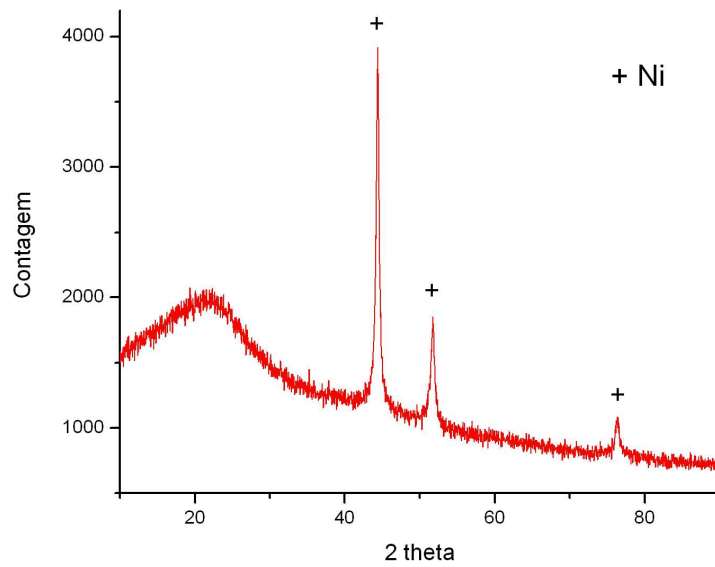


Figura 4.30: Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 370°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, mostrando o padrão amorfo de carbono e os picos de níquel metálico.

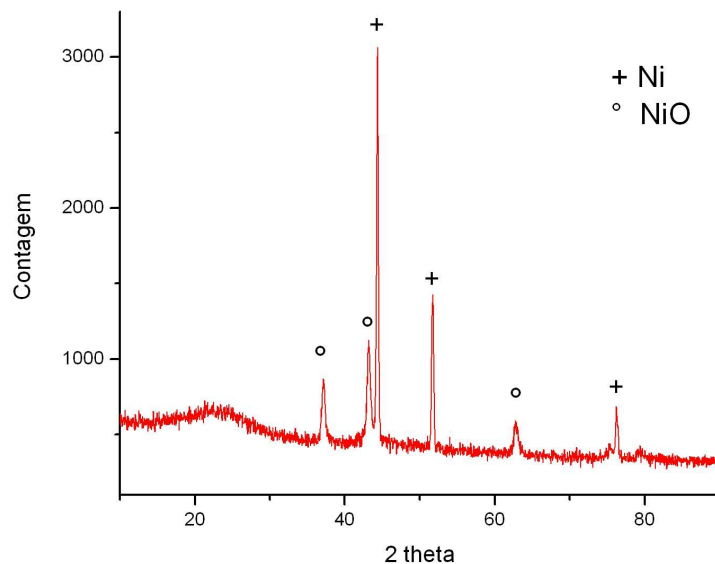


Figura 4.31: Espectro de DRX da amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, mostrando o padrão amorfo de carbono, os picos de níquel metálico e os picos de óxido de níquel.

A figura 4.32 mostra a micrografia de MET da amostra H4 após o tratamento a 370°C/2h em argônio e hidrogênio. A figura mostra com nitidez que houve a formação de um material híbrido de carbono-níquel, onde as nanopartículas de níquel aparecem bastante individualizadas e se distribuem uniformemente ao longo da superfície esférica do material carbonáceo.

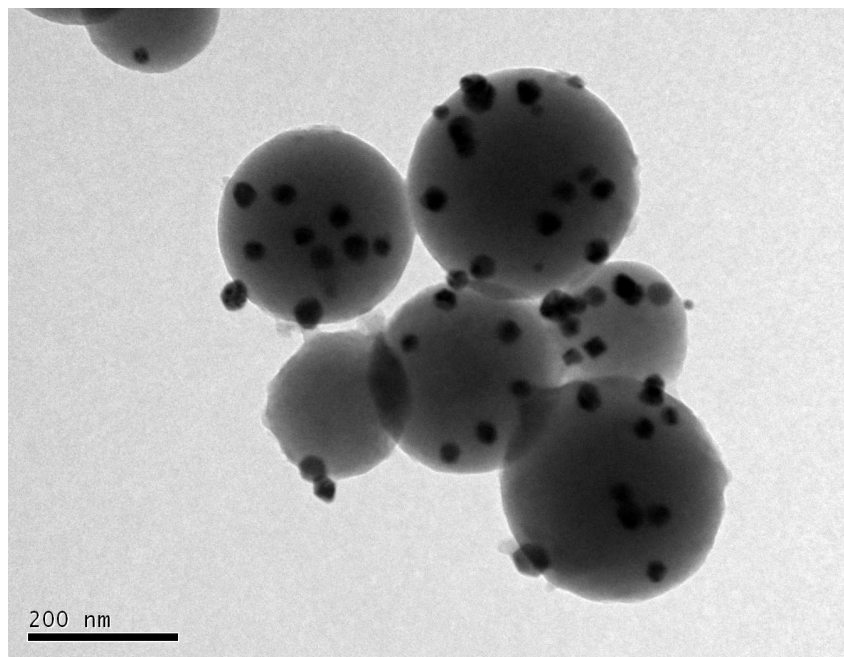
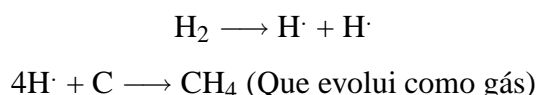


Figura 4.32: Imagem de MET mostrando o material híbrido de carbono-níquel (H4) tratado termicamente a 370°C/2h na presença de argônio e hidrogênio, mostrando que os nanocristais ficaram sobre a superfície das esferas.

A imagem de MET, figura 4.33, da amostra tratada a 730°C/2h em argônio e hidrogênio, mostra que a esta temperatura ocorreu um significativo processo químico de erosão das esferas de carbono, seguido de uma forte agregação das nanopartículas de níquel (partícula escura na parte central superior da figura). Acreditamos que as nanopartículas de níquel metálico estejam dissociando as moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, o qual reage com o carbono da esfera, formando gás metano que é carregado pelo fluxo gasoso, segundo o esquema:



É de se notar a seletividade do processo, pois esta erosão química por hidrogênio deixa marcada a forma da nanopartícula de níquel na esfera de carbono, aumentando muito a sua mobilidade permitindo a formação de agregados de níquel bem maiores que as nanopartículas iniciais.

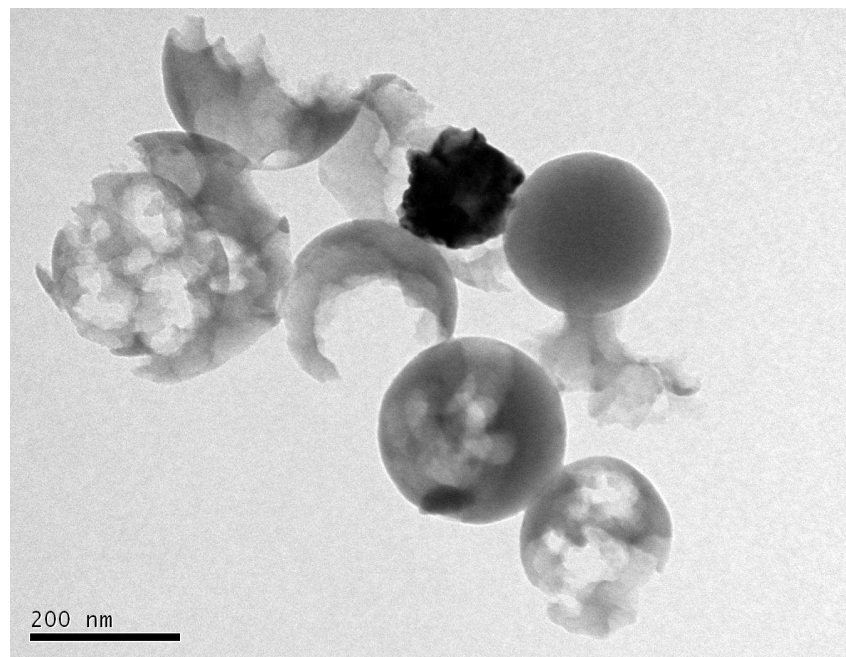


Figura 4.33: Imagem de MET mostrando a amostra H4 tratada termicamente a 730°C/2h, as esferas possuem buracos na sua estrutura e um agregado de níquel.

Conclusão dos resultados da amostra H4:

1. As imagens de MEVEC mostram que as esferas de carbono estão recobertas com nanopartículas para os tratamentos térmicos em atmosfera de argônio puro, a 370°C e 730°C e em atmosfera de argônio e hidrogênio a 370°C.
2. A análise MET foi fundamental para mostrar a natureza do híbrido (em argônio e hidrogênio a 370°C), formado de esferas sólidas de um material carbonáceo apresentando nanopartículas de níquel metálico incrustadas em sua superfície que em atmosfera de argônio puro se mantiveram isoladas e individuais.
3. O tratamento térmico feito a 730°C na presença de argônio e hidrogênio acabou modificando a morfologia de algumas esferas, fazendo buracos na sua estrutura, os planos das nanopartículas de níquel dissociaram as moléculas de hidrogênio e estas em contato com o carbono formaram CH_4 , desta maneira, houve uma erosão química nas esferas de carbono possibilitando o níquel a difundir pela esfera. O MET mostrou também a erosão química ocorrida na amostra tratada a 730°C em argônio e hidrogênio, podendo ver que as nanopartículas de níquel difundiram sobre as esferas e se aglomeraram.
4. Nas análises de DRX mostram a presença de níquel para todos os tratamentos térmico, indicando a formação de um material híbrido.

5 CONCLUSÃO

Amostra EC: Esferas de carbono lisas, individuais, de diâmetro médio de aproximadamente 345 nm com 53 nm de dispersão foram sintetizadas através do método hidrotérmico.

Amostra H1: A introdução do sal de níquel à glicose provocou um aumento muito grande no diâmetro das esferas formadas para valores médios maiores que 10 micrometros, apontando no sentido de que os íons de níquel estejam catalisando o processo de polimerização e/ou carbonização/crescimento das esferas. O rendimento teve um aumento de cerca de 3,5 vezes maior que a amostra EC. Análises químicas e de difração de raios X mostram a presença de níquel nanométrico metálico enquanto que as micrografias MEV não apresentaram sinais de segregação, donde concluímos que o níquel tenha sido incorporado às esferas de carbono com a formação de uma estrutura híbrida.

Amostra H2: A introdução de nanopartículas de níquel à glicose provocou uma segregação em duas fases. (a) A primeira formada por esferas lisas e bem individuais com diâmetros maiores que 3 micrometros constituídas de carbono com pequenas percentagem de níquel; (b) A segunda fase é formada por agregados de partículas com diâmetros menores que 500 nanometros, agora ricas em níquel. A introdução do níquel metálico na forma de nanopartículas alterou profundamente a cinética de formação das esferas de carbono e teve um efeito catalítico no rendimento que cresceu cerca de 3,5 vezes em relação à amostra EC. Com base nas análises atuais acreditamos que em ambas as fases houve a formação de híbridos onde nanopartículas de níquel foram incorporado às esferas de carbono.

Amostra H3: As micrografias MEV mostraram um material aparentemente homogêneo formado de esferas com as mesmas dimensões da amostra de referência (EC), mas que se apresentam as vezes individuais, as vezes aglomeradas e asvezes agregadas. Entretanto a análise MET mostrou a presença de um híbrido formado por esferas sólidas individuais de carbono amorfo com nanopartículas de níquel metálico incrustadas em sua superfície. Também mostrou que nos aglomerados e nos agregados, os espaços entre as esferas de carbono agora são ocupados por aglomerados de nanopartículas de níquel.

Amostra H4: Formou-se um material híbrido homogêneo constituído de nanopartículas de níquel incrustadas na superfície das esferas de carbono todas individuais e com as mesmas

dimensões da amostra de referência (EC). As nanopartículas de níquel se encontram individualizadas e homogeneamente distribuídas com diâmetros da ordem de 27 nm, tanto quando observadas por MET quanto por MEVEC. O tratamento térmico sob argônio puro por duas horas a 370°C reduz apenas parcialmente o cloreto de níquel à níquel nanométrico; este processo é total quando se acrescenta hidrogênio na atmosfera. O tamanho de cristalito obtido pela análise de Scherrer foi de 29 nm e concorda com o obtido pela análise MET.

O tratamento térmico sob argônio puro por duas horas a 730°C produz a redução completa do cloreto mas também promove o crescimento dos cristalitos de níquel para 33 nm conforme Scherrer.

A introdução de hidrogênio no tratamento a 730°C, causou uma erosão química nas esferas de carbono porque o níquel catalisa em sua superfície, a dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico que reage com o carbono amorfo formando metano que é carregado pela corrente de gás. Este processo permite um aumento acentuado na difusão superficial dos cristalitos de níquel com formação de agregados de níquel com diâmetros da ordem de 100 nm e a destruição do híbrido.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com o término dessa dissertação de mestrado haverá a continuação do trabalho com materiais carbonáceos, híbridos, nanopartículas e o método hidrotérmico, tanto na produção de trabalhos científicos, como tese de doutorado e testes para possíveis aplicações.

Todas as amostras serão ainda caracterizadas com outras técnicas como, espectroscopia raman, espectroscopia de infravermelho e ainda microscopia eletrônica de transmissão para as amostras das quais essa análise não foi feita.

Dentre os materiais produzidos nesse trabalho a amostra H4 é a que tem maior potencial de aplicação em catálise, por apresentar os cristalitos de níquel em escala nanométrica distribuídos homogeneamente sobre a superfície das microesferas de carbono. Para esse material então, serão realizados testes de catálise para complementar o estudo sobre esse híbrido.

Como trabalho acadêmico, a princípio visando uma tese de doutorado, as esferas de carbono serão utilizadas como suporte para outros metais e óxidos, produzindo novos materiais híbridos e materiais com morfologia diferenciada, como por exemplo os nanoouriços (PIAO; AN; HYEON, 2006).

REFERÊNCIAS

- BAATZ, C.; DECKER, N.; PRÜSSE, U. New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method. *Journal of Catalysis*, Elsevier, 2008.
- CAI, P.; FENG, L. Synthesis of hollow carbon spheres by one convenient method. *Materials Chemistry & Physics*, Elsevier, 2007.
- CARUSO, F. Hollow inorganic capsules via colloid-templated layer-by-layer electrostatic assembly. *Topics in current chemistry*, Springer, v. 227, p. 145–168, 2003.
- CARUSO, F.; CARUSO, R.; MÖHWALD, H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. *Science*, AAAS, v. 282, n. 5391, p. 1111, 1998.
- DOWLING, A. et al. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report*, 2004.
- FANG, Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. *International Materials Reviews*, Maney Publishing, v. 53, n. 6, p. 326–352, 2008.
- HAN, S.; YUN, Y.; HYEON, T. Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag Weinheim, v. 15, n. 22, p. 1922–1925, 2003.
- HE, N.; WANG, Z.; LIU, H. Carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by hydrothermal reaction. *Chinese Chemical Letters*, Elsevier, v. 18, n. 4, p. 487–490, 2007.
- HYEON, T.; HAN, S.; KIM, Y. High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 42, n. 36, p. 4352–4356, 2003.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, (London), v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- JONG, K. D.; GEUS, J. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, New York, M. Dekker, 1974-, v. 42, n. 4, p. 481–510, 2000.
- KANG, Z. C.; WANG, Z. L. On accretion of nanosize carbon spheres. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 100, n. 13, p. 5163–5165, 1996.
- KROTO, H.; HEATH, J. O, Brien SC, et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162, 1985.
- LIMA, J. E. *Estudos de Propriedades Estruturais e Magnéticas de Ligas FeNi_{1-x} Nanocristalinas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- MEIER, W. Polymer nanocapsules. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 29, n. 5, p. 295–303, 2000.

- MI, Y.; HU, W.; LIU, Y. Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 8-9, p. 1194–1196, 2008.
- MOTOJIMA, S.; CHEN, X.; HASEGAWA, M. Properties and potential applications of carbon microcoils/nanocoils. *Diamond & Related Materials*, Elsevier, v. 13, n. 11-12, p. 1989–1992, 2004.
- PIAO, Y.; AN, K.; HYEON, T. Sea urchin shaped carbon nanostructured materials: carbon nanotubes immobilized on hollow carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 29, p. 2984–2989, 2006.
- SCHARTL, W. Crosslinked spherical nanoparticles with core-shell topology. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, v. 12, n. 24, 2000.
- SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A, General*, Elsevier, v. 253, n. 2, p. 337–358, 2003.
- SEVILLA, M. *Nuevos materiales de carbono para El almacenamiento y La producción de energia*. Tese (Doutorado) — University of Oviedo, 2008.
- SEVILLA, M.; VALDÉS-SOLÍS, T.; FUERTES, A. Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports. *Carbon*, Elsevier, v. 46, n. 6, p. 931–939, 2008.
- SOLIS, S. Easy synthesis of graphitic carbon nanocoils from saccharides. Elsevier Science BV, 2009.
- SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 23, n. 6, p. 453–460, 2000.
- SUN, X.; LI, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *ANGEWANDTE CHEMIE*, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, v. 116, n. 5, p. 607–611, 2004.
- SUN, X.; LI, Y. Hollow carbonaceous capsules from glucose solution. *Journal of Colloid And Interface Science*, Elsevier, v. 291, n. 1, p. 7–12, 2005.
- THOSTENSON, E.; REN, Z.; CHOU, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.
- TITIRICI, M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemical Materials*, American Chemical Society, v. 18, n. 1, p. 3808–3812, 2006.
- VENKATESAN, N.; YOSHIMITSU, J.; TAKADA, K. Liquid filled nanoparticles as a drug delivery tool for protein therapeutics. *Biomaterials*, Elsevier, v. 26, n. 34, p. 7154–7163, 2005.
- WANG, Q. et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 152, p. 43–50, 2002.
- WANG, Q.; LI, H.; HUANG, X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, Elsevier, v. 39, n. 14, p. 2211–2214, 2001.

- WANG, Z.; XIAO, P.; HE, N. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction. *Carbon*, Elsevier, v. 44, n. 1, p. 3277–3284, 2006.
- WEN, Z.; WANG, Q.; LI, J. Hollow carbon spheres with wide size distribution as anode catalyst support for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 9, n. 8, p. 1867–1872, 2007.
- XIA, Y.; GATES, B.; LU, Y. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, v. 12, n. 10, 2000.
- YANG, S.; CHEN, X.; MOTOJIMA, S. Controllable synthesis of carbon microcoils/nanocoils by catalysts supported on ceramics using catalyzed chemical vapor deposition process. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 465–473, 2007.
- YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.
- YUAN, C. et al. NiO loaded on hydrothermally treated mesocarbon microbeads (h-MCMB) and their supercapacitive behaviors. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 178, n. 35-36, p. 1859–1866, 2008.