

GUILHERME DALLA LANA SEMIONE

PRODUÇÃO E ESTUDO DE SULFETOS DE NÍQUEL
NANOMÉTRICOS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE PALÁDIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física,
como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Física.

Orientador: Valderes Drago

FLORIANÓPOLIS
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Semione, Guilherme Dalla Lana

Produção e estudo de sulfetos de níquel nanométricos com
substituição parcial de paládio / Guilherme Dalla Lana
Semione ; orientador, Valderes Drago - Florianópolis, SC,
2015.

117 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Nanopartículas. 3. Sulfetos de níquel. 4.
Substituição Parcial. 5. Nucleação heterogênea. I. Drago,
Valderes. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

PRODUÇÃO E ESTUDO DE SULFETOS DE NÍQUEL
NANOMÉTRICOS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE PALÁDIO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre em Física” e aprovada em sua forma final pelo Programa de
Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 07 de Agosto de 2014.

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Valderes Drago
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Da Cas
Viegas
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof. Dr. André Avelino Pasa
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Lúcio Sartori Farenzena
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Valderes Drago, pela dedicação e o tempo dedicados a mim desde o início de minha graduação.

Aos meus pais, Valdecir José Semione e Leila Maria Dalla Lana Semione, pelos ensinamentos e exemplos de vida, honestidade, amor, trabalho e superação que me movem diariamente em busca de meus objetivos.

Ao meu irmão Matheus Dalla Lana Semione, modelo de dedicação e excelência, pelo companheirismo que sobrevive à distância que nos separa.

À minha namorada Kaline Pagnan Furlan, por estar sempre ao meu lado.

Aos amigos e colegas/ex-colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, vulgo MRT, Dr. Junior Antunes “Ninja” Koch, Dr. Cristian “Alemão e Mid Boss” Bernardi, Ms. André Messias “Chico” Teixeira, Ms. Victor Alexandre “Vitão” Schmachtenberg, Ms. Gustavo “Scary” Tontini, Ms. Milena Vellanga, Ms. Moisés “Moisa” Teixeira e Bl. Rafael “Moreno” Heleno Campos, pelas inúmeras discussões, o companheirismo, as risadas e a ajuda prestada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física – PGFSC, ao Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego - coordenador do programa, e aos professores que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos Guilherme Braghirolli, Gustavo Perondi e Fernando Dreyer, amizades que perduram por longa data.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC), Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-UFSC) e Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LMCMM-UFSC) pela disponibilidade das análises de TEM, FEG, DRX e VSM.

A todos os meus familiares que sempre torceram incondicionalmente por mim.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.

“Men are born with two eyes, but only one tongue, in order that
they should see twice as much as they say.”
- Charles Caleb Colton

RESUMO

O sulfeto de níquel, em sua estequiometria [Ni]:[S] – 1:1, exibe duas fases distintas, h-NiS e r-NiS. Na primeira, cuja estrutura é hexagonal, ocorre uma interessante transição metal-semicondutor e paramagnética-antiferromagnética (TMS-TPA), ambas na mesma temperatura, de aproximadamente 265K (quando em seu estado *bulk*). Neste trabalho são produzidos sulfetos de níquel nanométricos, de fase h-NiS, tanto puros quanto com substituições parciais de 1%, 3% e 6% de paládio, por uma rota de síntese original, via método de nucleação heterogênea por sementeação. O objetivo destas substituições é o estudo da evolução do sistema em função do substituinte paládio, principalmente quanto a mudança da temperatura onde a transição ocorre (T_1). As amostras foram divididas em dois grupos, P e N, onde no grupo P estão contidas aquelas com adição de paládio, sintetizadas com auxílio de sementes de PdS, e no grupo N está contida uma amostra de h-NiS puro, sintetizada com auxílio de sementes do próprio NiS. A caracterização das amostras, bem como o mapeamento da mudança na temperatura de transição com a adição de paládio foi realizada com as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectrofotometria de infra vermelho (FTIR), magnetização de amostra vibrante (VSM), análises termogravimétricas (TGA), análise diferencial de temperatura (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Palavras-chave: Nanopartículas. Sulfeto de níquel. h-NiS. Paládio. Substituição parcial. Nucleação heterogênea.

ABSTRACT

Nickel sulfide shows two distinct phases within its [Ni]:[S] – 1:1 stoichiometric range, h-NiS and r-NiS. In the first one, which has a hexagonal structure, an interesting metal-to-semiconductor, paramagnetic-to-antiferromagnetic transition (TMS-TPA) in its bulk form appears around 265K. In this work, pure and palladium doped nanometric h-NiS nickel sulfides are synthesized by a novel seeding method, with doping concentrations of 1%, 3% and 6%. The main goal of this research is to study the system evolution with respect to palladium doping, specially the variation in the TMS-TPA temperature (T_t). The samples were divided in two groups, P and N, where within group P there are samples with palladium addition, synthesized with PdS seeds, and in group N, there is one sample, constituted by pure h-NiS, which was synthesized with NiS seeds. The samples characterization, as well as the T_t change mapping was made by X-ray diffraction (DRX), field emission electron microscopy (FEG), energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetization (VSM), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Key-words: Nanoparticles. Nickel sulfide. h-NiS. Palladium. Partial substitution. Heterogeneous nucleation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Ni-S. Destacada encontra-se a fase h-NiS, principal produto obtido neste trabalho.	28
Figura 2. Célula unitária do h-NiS. Os átomos azuis e roxos representam respectivamente, níquel e enxofre.....	29
Figura 3. Célula unitária do h-NiS. Círculos abertos representam a posição dos átomos de enxofre quando a simetria é $P6_3/mmc$ e os círculos traçados representam a simetria $P6_3mc$	31
Figura 4. Organização dos spins na fase h-NiS abaixo da T_t	32
Figura 5. a) Perfil amorfizado à DRX de cobre de uma amostra de sulfeto de níquel; b) mesma amostra após ser tratada solvotermicamente em etanol a 160°C durante 48 horas em autoclave evidenciando a fase cristalina h-NiS (* JCPDS 01-075-0613).....	33
Figura 6. Morfologias do sistema NiS vistas por TEM. Em (a) notam-se nanoprismas e em (b) <i>nanorods</i>	34
Figura 7. Imagem de FEG de nanopartículas e ZnO produzidas pelo método polioliol modificado com diferentes polióis. Em (a) fora utilizado DEG e em (b) TTEG.	37
Figura 8. Primeiras partículas de NiS obtidas pelo método polioliol. Em (a) a análise de DRX consistente com o cartão JCPDS 75-0613 para o h-NiS e em (b) a imagem de MET 37	37
Figura 9. Diagrama de energia livre da formação dos núcleos.....	40
Figura 10. Nucleação heterogênea em uma partícula esférica. θ é o ângulo de contato, r o raio do <i>cluster</i> e R o raio da semente.	40
Figura 11. Diagrama de LaMer para a formação de um sistema por nucleação e crescimento homogêneo.	43
Figura 12. Ilustração da combinação orientada de partículas.	45
Figura 13. Casos com insuficiência de agente dispersante (a), com concentração otimizada (b) e com excesso (c).....	47
Figura 14. Estrutura molecular do PVP, onde n é o número de vezes que a cadeia polimérica pode repetir-se.....	48
Figura 15. (a) Ilustração do vaso reacional sob uma chapa de aquecimento conforme utilizado neste trabalho, (b) graal de ágata utilizado para macerar o NiAc.	50
Figura 16. Diagrama de blocos da síntese N1.....	52
Figura 17. Diagrama das amostras. O percentual é dado em relação a concentração de sal metálico da amostra P0.	59
Figura 18. Perfil de DRX de R1. Todos os picos são pertencentes ao composto K_2PdCl_4 , em conformidade com o cartão JCPDS 01-081-2075.	60

Figura 19. Perfil de DRX das amostras do grupo P. O uso das sementes levou a cristalização da fase h-NiS, conforme visto nas amostras P1 e P3, em conformidade com o cartão JCPDS 01-075-0613.	61
Figura 20. Comparação entre os perfis de DRX das amostras P0 e P6. Nota-se uma semelhança no perfil amorfizado, o que indica uma segregação entre compostos na amostra P6.	62
Figura 21. Perfil de DRX da amostra P6-2. Além da fase h-NiS (* - JCPDS 01-075-0613) tem-se um aumento na intensidade dos picos das impurezas presentes na amostra.	62
Figura 22. Em (a) o a comparação do pico (102) das amostras P1, P3 e P6-2. Em (b) a evolução dos parâmetros de rede conforme a concentração de sementes.	65
Figura 23. Gráficos de Scherrer das amostras do grupo P. Pode-se notar que para as amostras P1 e P3 o ajuste da melhor reta não corresponde à realidade.	67
Figura 24. Gráficos de Williamson-Hall para a obtenção dos tamanhos de cristalito.	68
Figura 25. Imagens FEG da amostra P0. No histograma em (d) foi obtido utilizando a imagem (a). Dmax e Dmin são os maiores e menores tamanhos obtidos.	69
Figura 26. Imagens FEG da amostra P1. O material encontra-se mais agregado, porém a morfologia é semelhante à P0. O histograma em (d) corresponde a imagem (a).	70
Figura 27. Micrografias da amostra P3. O histograma em (d) foi obtido analisando a imagem em (a).	71
Figura 28. Micrografia da amostra P6-2. Nota-se o formato de placas da amostra, diferente das anteriores.	72
Figura 29. Imagens TEM da amostra P0. A morfologia irregular corrobora com os resultados obtidos nas análises por FEG.	73
Figura 30. Imagem TEM da amostra P1. Nota-se em (c) que os conjuntos micrométricos e sub-micrométricos são compostos de partículas agregadas.	74
Figura 31. Micrografias obtidas por TEM da amostra P3. Nota-se com os diferentes aumentos que os conjuntos particulados são menores que em P1 e por sua vez são formados por partículas menores que apresentam-se menos agregadas. Novamente não é percebida a presença de partículas com sistemas <i>core-shell</i>	75
Figura 32. Imagem obtida por TEM da amostra P6-2. Em (a) é possível notar que esta encontra-se mais dispersa em relação às outras amostras e em (b) é possível observar um cristalito hexagonal. Em (d) o padrão de ED foi de encontro ao resultado obtido por DRX.	76

Figura 33. Esquema da formação das nanopartículas de h-NiS substituído parcialmente com paládio.....	76
Figura 34. Espectros de FTIR das reagentes TEG e PVP (a) e das amostras do grupo P (b).	77
Figura 35. Em detalhe as bandas de 2959 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} . A intensidade das mesmas diminui nas amostras (b, c) em comparação com o espectro do PVP (a).	79
Figura 36. Análises obtidas a temperatura ambiente no VSM. Todas as amostras demonstram um comportamento paramagnético com uma histerese muito pequena.	81
Figura 37. Medidas de magnetização em função da temperatura. Os quadrados são relativos a medida com temperatura decrescente e esferas, crescente.	82
Figura 38. Análises de DSC das amostras do grupo P obtidas de -50°C a 65°C (máximo).	83
Figura 39. Perda de massa das amostras do grupo P.	85
Figura 40. Análises DTA das amostras do grupo P.	86
Figura 41. Diagrama representado o preparo da amostra N1.	88
Figura 42. Padrão de DRX da amostra N1. Marcados com * estão os picos da fase h-NiS.	89
Figura 43. Gráficos de Scherrer (a) e Williamson-Hall (b) para a amostra N1. Nota-se o mesmo comportamento encontrado nas amostras do Grupo P (Figura 23).	90
Figura 44. Imagens FEG da amostra N1.	91
Figura 45. Imagens TEM da amostra N1, confirmando a morfologia hexagonal.	92
Figura 46. Espectro de IR da amostra N1 em comparação com o PVP. A banda de 2959 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} foi realçada para uma melhor visualização.	93
Figura 47. Curva de magnetização da amostra N1.	94
Figura 48. Medida de magnetização em função da temperatura. Os quadrados são relativos a medida com temperatura decrescente e esferas, crescente.	95
Figura 49. Análise DSC da amostra N1 obtida em baixas temperaturas.	96
Figura 50. Análise TGA e DTA da amostra N1.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes químicos presentes neste trabalho.	49
Tabela 2. Amostras produzidas.	49
Tabela 3. Tamanhos de cristalito das amostras P1, P3 e P6-2 obtidos pelo método de Scherrer (ϕ_S) e Williamson-Hall (ϕ_W); também é apresentada a microdeformação (ϵ) dada pela Eq. 19.	64
Tabela 4. Parâmetros de rede e volume das amostras do grupo P.	64
Tabela 5. Raios iônicos dos elementos metálicos utilizados nas sínteses	65
Tabela 6. Coercividade e magnetização das amostras do grupo P. O valor M_m corresponde a magnetização atingida quando o campo aplicado é 10000 Oe.	80
Tabela 7. Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld e sua comparação com os dados do cartão h-NiS, JCPDS 01-075-0613.	89
Tabela 8. Comparação entre os valores de tamanho de cristalito e microdeformação das amostras N1 e P1.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Angstrom
Dmax	Diâmetro máximo de partícula obtido por FEG
Dmin	Diâmetro mínimo de partícula obtido por FEG
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
ED	Difração de elétrons
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
FTIR	Espectrofotometria de Infra Vermelho
H	Entalpia
h-NiS	Sulfeto de níquel com estequiometria Ni:S - [1]:[1] e estrutura hexagonal
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K	Kelvin
kV	Quilo Volts
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
Ni	Níquel
nm	Nanometro
Oe	Oersted
P.M	Peso Molecular
Pd	Paládio
PVP	Polivinilpirrolidona
S	Entropia
SQUID	<i>Superconductive Quantum Interference Device</i>
T	Temperatura
TEG	Trietilenoglicol
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
TMS	Transição metal-semicondutor
TPA	Transição paramagnética-antiferromagnética
T _t	Temperatura da transição metal-semicondutor e paramagnética-antiferromagnética do h-NiS
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VSM	Magnetometria de amostra vibrante

LISTA DE SÍMBOLOS

\sim	Aproximadamente
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
B	Coefficiente angular
d_{hkl}	Distância entre planos cristalográficos adjacentes de índice de Miller (hkl)
H_c	Coercividade; Campo coercivo
k	Fator de forma
k_B	Constante de Boltzmann
M_m	Magnetização total quando o campo aplicado é igual a 10000 Oe
r_c	Raio crítico
S_0	Supersaturação de solução
SD	Desvio padrão
β_D	Largura a meia altura corrigida
$\beta_{\text{instrumento}}$	Largura a meia altura oriunda do difratômetro
β_M	Largura a meia altura oriunda da microdeformação
β_{medido}	Largura a meia altura do pico de difração
β_s	Largura a meia altura oriunda do tamanho reduzido das partículas
ΔG	Energia livre total
ε	Microdeformação
θ	Ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico
λ	Comprimento de onda
v	Volume molar
φ	Fator geométrico da nucleação heterogênea
φ_s	Tamanho de partícula obtido pelo método de Scherrer
φ_w	Tamanho de partícula obtido via método de Williamson-Hall
χ	Susceptibilidade magnética

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas e siglas.....	19
Lista de símbolos.....	21
1. Introdução.....	25
2. Objetivos.....	27
2.1. Objetivo geral.....	27
2.2. Objetivos específicos.....	27
3. Revisão Bibliográfica.....	28
3.1. O Sistema Ni-S.....	28
3.2. Nomenclatura.....	29
3.3. A fase h-NiS.....	30
3.4. Fases amorfizadas.....	32
3.5. Produção de sulfetos de níquel na literatura.....	34
3.6. Substituição parcial de cátion metálico na literatura.....	35
3.7. Método Poliol e Método Poliol modificado.....	36
3.8. Nucleação.....	38
3.8.1. Nucleação homogênea.....	38
3.8.2. Nucleação heterogênea.....	41
3.9. Crescimento.....	42
3.9.1.1. Teoria de LaMer.....	43
3.9.1.2. <i>Ostwald Ripening</i> e <i>Digestive Ripening</i>	44
3.9.1.3. Mecanismo de Finke-Watzky.....	44
3.9.1.4. Coalescência e combinação orientada.....	45
3.9.1.5. Crescimento intraparticular.....	45
3.9.2. Crescimento e Cristalização de nanopartículas induzida por sementes.....	46
3.10. O uso de surfactantes/dispersantes.....	47
3.10.1.1. O Polivinilpirrolidona (PVP).....	48
4. Procedimento Experimental.....	49
4.1. Reagentes e sínteses realizadas.....	49
4.1.1. Vaso reacional.....	50
4.2. Preparação das amostras.....	51
4.2.1. Amostra R1 (precursor de K_2PdCl_4).....	51
4.2.2. Grupo P.....	51
4.2.3. Grupo N.....	52
4.3. Protocolo de lavagem e armazenamento.....	53
4.4. Caracterizações.....	53
4.4.1. Difração de raios X (DRX).....	53
4.4.1.1. O método de Scherrer.....	54
4.4.1.2. O método de Williamson-Hall.....	55

4.4.1.3. O método de Rietveld	56
4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG).....	57
4.4.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	57
4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	57
4.4.5. Espectrofotometria de Infra Vermelho (FTIR).....	57
4.4.6. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	57
4.4.7. Análises termogravimétricas (TGA) e Análise diferencial de temperatura (DTA)	58
4.4.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	58
5. Resultados e Discussões.....	59
5.1. Amostras do grupo P e amostra R1	60
5.1.1. Grupo P – DRX.....	60
5.1.2. Grupo P – FEG e EDS	69
5.1.3. Grupo P – TEM.....	73
5.1.4. Grupo P – FTIR.....	77
5.1.5. Grupo P - VSM	80
5.1.6. Grupo P –DSC, TGA e DTA	83
5.2. Amostra do Grupo N	88
5.2.1. Grupo N – DRX	88
5.2.2. Grupo N – FEG e EDS.....	91
5.2.3. Grupo N - TEM.....	92
5.2.4. Grupo N - FTIR.....	93
5.2.5. Grupo N – VSM.....	94
5.2.6. Grupo N – DSC, TGA e DTA	96
6. Conclusões	99
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	100
8. Referências	101

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados têm atraído a atenção nas pesquisas científicas devido às propriedades únicas quando comparadas com materiais a nível macroscópico (TULLER, 2004). Ao se miniaturizar partículas, aumenta-se a área superficial específica do material final e esse aumento leva a mudanças em suas propriedades físico-químicas, pois muitas destas são governadas por interações entre as superfícies das partículas. Grandes esforços tem sido empregados no desenvolvimento de novos métodos de produção de nanomateriais com tamanho e morfologia controláveis que possam apresentar propriedades diferenciadas, visando novas aplicações.

Sulfetos de níquel tem atraído interesse em pesquisas científicas devido às suas propriedades físicas e catalíticas. São utilizados, por exemplo, como catalisadores em hidrogenações (TOPSOE *et al.*, 1996) e também em dispositivos de armazenamento fotoeletroquímicos (LICHT *et al.*, 1987). Em especial, a fase hexagonal (h-NiS), com razão estequiométrica [Ni]:[S] de 1:1 é estudada cientificamente desde a década de 1960 devido a sua transição de primeira ordem metal-semicondutor, paramagnética-antiferromagnética e estrutural que ocorrem à mesma temperatura de aproximadamente 265K (SPARKS e KOMOTO, 1963), (SPARKS e KOMOTO, 1968b).

Diversos métodos de produção destes sulfetos são encontrados na literatura, como o método poliol (SHEN *et al.*, 2003b), precipitação homogênea (GRAU e AKINC, 1996), moagem mecânica (HAN *et al.*, 2003), solvotérmico com a mais variada gama de solventes, como etanol, etilenodiamina, hidrazina, e também pelo método hidrotérmico (LIU, 2005b), (PAN *et al.*, 2008a), (MENG *et al.*, 2002). Por meio destes métodos as morfologias obtidas variam desde cubos (WANG *et al.*, 1997b), pirâmides (GHEZELBASH *et al.*, 2004a), esferas (MENG *et al.*, 2002) até filmes finos (O'BRIEN *et al.*, 2003), (SARTALE e LOKHANDE, 2001) e nanourios (WANG *et al.*, 1997b).

A substituição parcial de cátion metálico no sistema Ni-S, especialmente na fase h-NiS, ainda foi pouco explorada na literatura. Substituições de ferro e cobalto, formando sistemas $Ni_{1-x}M_xS$ (onde M é um elemento metálico) (NAKAMURA *et al.*, 1993) mostraram que o aumento na concentração de ferro levou a um aumento da temperatura de transição metal-semicondutor, quando a substituição por cobalto levou a uma diminuição na mesma. Anteriormente, em substituições parciais de cromo formando um sistema $Ni_{1-x}Cr_xS$ (KOEHLER JR. *et*

al., 1972) foi observada pouca ou nenhuma mudança na temperatura de transição.

Este trabalho encontra-se dividido da seguinte forma: o segundo capítulo consiste nos objetivos, tanto gerais como específicos. No terceiro capítulo são apresentadas as fases do sistema Ni-S, especialmente a obtida neste trabalho. Juntamente, relata-se a substituição de cátions metálicos, bem como a produção de sulfetos de níquel nanométricos encontrados na literatura. Também trata-se da cristalização induzida por sementes além da explicitação de algumas rotas de síntese, com ênfase nos métodos poliol e poliol modificado para a produção de nanocristais. O quarto capítulo trata da descrição dos procedimentos experimentais adotados. Incluem-se a metodologia de produção dos materiais bem como de suas caracterizações, juntamente com as respectivas formulações teóricas. O quinto capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho, comparando-os com a literatura anteriormente apresentada. O sexto capítulo expõe as conclusões tiradas sobre os resultados e o sétimo capítulo traz as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, no oitavo capítulo são apresentadas as referências utilizadas neste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a produção e o estudo da evolução das propriedades de sulfetos metálicos nanométricos com substituição parcial de cátions metálicos. Para isto, escolheu-se o sulfeto de níquel de fase h-NiS como sulfeto a ser produzido e utilizado devido a sua transição metal-semicondutor paramagnético-antiferromagnético a aproximadamente 265K (SPARKS e KOMOTO, 1968a). O cátion metálico escolhido foi o paládio, metal do grupo 10 da tabela periódica, por apresentar em geral um comportamento magnético diferenciado e também por não serem encontrados relatos deste tipo de substituição na literatura.

A pesquisa aqui exposta foca-se na produção de sulfetos de níquel nanométricos de fase h-NiS com substituição parcial de paládio por rotas de síntese inéditas, via métodos de nucleação heterogênea, passíveis de serem utilizadas para a produção não apenas dos compostos aqui apresentados, mas possivelmente de uma variada gama de materiais. Estas rotas de síntese são aqui chamadas de método poliol modificado, devido à algumas semelhanças com o método poliol original.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

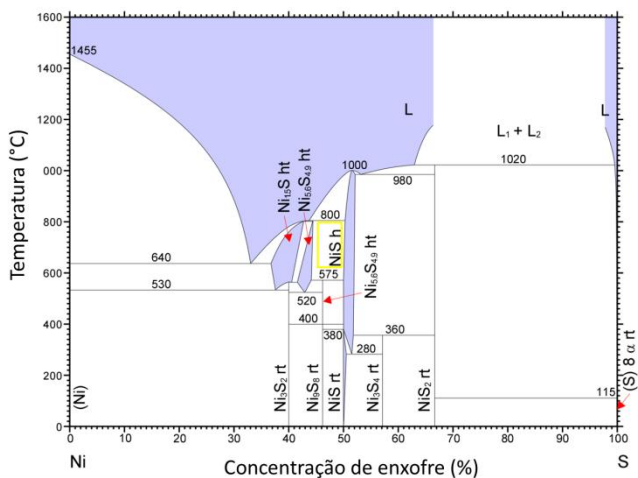
- I. Produção de sulfetos de níquel nanométricos com substituição parcial de paládio.
- II. Estudo das modificações nas propriedades do material em relação à concentração de cátions substituídos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O SISTEMA Ni-S

Diversos estudos tem sido realizados com foco nas fases do sistema Ni-S devido suas propriedades semicondutoras, como o uso em células solares para armazenamento de energia (FERNANDEZ *et al.*, 1993), em baterias recarregáveis de lítio (WANG *et al.*, 2007), em catálise para hidrodesulfurização de produtos de petróleo (KLOPPROGGE *et al.*, 1993), entre outros (COSTA *et al.*, 2001), (ASIF *et al.*, 1992).

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Ni-S. Destacada encontra-se a fase h-NiS, principal produto obtido neste trabalho.



Fonte: Adaptado de (SINGLETON *et al.*, 1991)

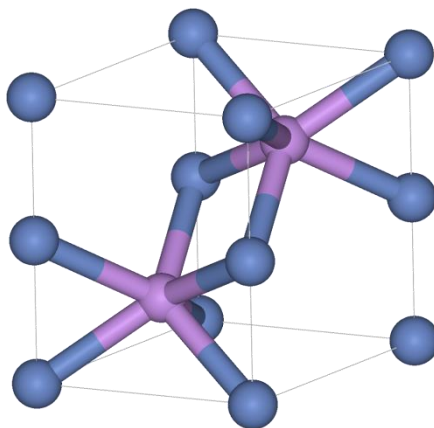
O diagrama de fases do sistema Ni-S apresentado na Figura 1 expõe as diversas fases de sulfetos de níquel, tais como $Ni_{3\pm x}S_2$, Ni_6S_5 , $r-Ni_{7\pm\delta}S_6$, $h-Ni_{7\pm\delta}S_6$, Ni_9S_8 , $h-NiS_{1+x}$, $r-Ni_{1-x}S$, Ni_3S_4 e NiS_2 (KULLERUD e YUND, 1962), (OLIVAS *et al.*, 1998). Algumas destas recebem nomes próprios no meio cristalográfico devido ao fato de serem encontrados espontaneamente na natureza, como a heazlewoodita (Ni_3S_2), a godlevskita (Ni_7S_6), a millerita ($r-NiS$), a polidimita (Ni_3S_4) e

a vaesita (NiS_2) (KULLERUD e YUND, 1962), (KERESTEDJIAN *et al.*, 2007). Enxofre e níquel, elementos formadores deste sistema também podem ser encontrados na natureza, porém este último raramente como metal puro, mas sim em compostos com ferro.

3.2. NOMENCLATURA

Na literatura, encontra-se uma ausência de clareza quanto ao uso de letras gregas (α , β) como prefixos nos nomes dos sulfetos com razão estequiométrica $[\text{Ni}]:[\text{S}]$ de 1:1. É possível encontrar a designação de millerita, por exemplo, tanto como α -NiS (RICKARD e LUTHER, 2006) ou β -NiS (THIEL e GESSNER, 1914). Os termos I-NiS, II-NiS também já foram utilizados (GAMJSJAGER *et al.*; JARAMILLO e SONNENFELD, 1989). Usualmente, encontra-se a denominação “NiS amorfo” para sulfetos de níquel cuja cristalinidade não é suficientemente grande para gerar um padrão de difração de raios X (DRX) discreto (JARAMILLO e SONNENFELD, 1989). Neste trabalho, adotou-se a nomenclatura com o alfabeto latino, sendo h-NiS a fase hexagonal de sulfetos e r-NiS a fase romboédrica.

Figura 2. Célula unitária do h-NiS. Os átomos azuis e roxos representam respectivamente, níquel e enxofre.



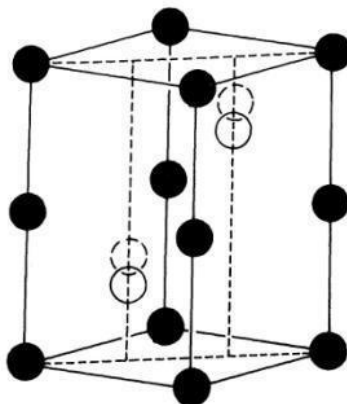
3.3. A FASE h-NiS

Na região próxima a 50% de enxofre no diagrama de fases da Figura 1, com limites estequiométricos ainda não bem definidos (RAU, 1975), encontra-se a fase NiS. Esta, cristaliza-se em uma fase hexagonal (h-NiS) do tipo NiAs, vista na Figura 2, em altas temperaturas e em uma fase romboédrica de estrutura trigonal (r-NiS) em baixas temperaturas. A fase h-NiS muitas vezes também é associada como uma fase de altas pressões (MCWHAN *et al.*, 1972), (SOWA *et al.*, 2004).

A fase h-NiS é considerada metaestável à temperatura ambiente (KULLERUD e YUND, 1962), por isso é raramente encontrada na natureza. A transição entre fases h-NiS e r-NiS já foi reproduzida e também revertida em trabalhos experimentais, sendo que durante a transformação de h-NiS para r-NiS tem-se um aumento de volume da célula unitária de aproximadamente 4% (WANG *et al.*, 2006).

O h-NiS tornou-se foco de estudos devido às suas transições metal-semicondutor (TMS) e paramagnética-antiferromagnética (TPA) que ocorrem simultaneamente em função da temperatura, em aproximadamente 265 K, chamada aqui de temperatura de transição (T_t) (SPARKS e KOMOTO, 1968a). Durante muitos anos, pensou-se que não ocorressem mudanças estruturais ao cruzar a T_t , porém, em 1970 Trahan e colaboradores notaram que a fase h-NiS passava de simetria $P6_3/mmc$ na fase metálica para simetria $P6_3mc$ na fase semicondutora, sendo esta uma transição de primeira ordem (TRAHAN *et al.*, 1970), conforme visto na Figura 3.

Figura 3. Célula unitária do h-NiS. Círculos abertos representam a posição dos átomos de enxofre quando a simetria é $P6_3/mmc$ e os círculos traçados representam a simetria $P6_3mc$.



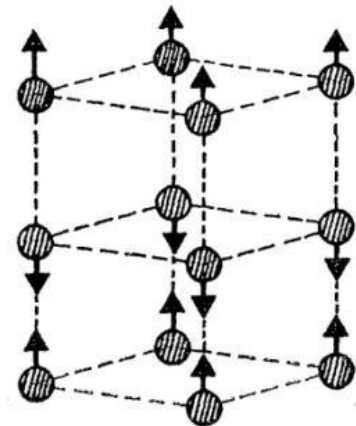
Fonte: (TRAHAN *et al.*, 1970)

Segundo Adler, o h-NiS é um exemplo de transição antiferromagnética dentre as transições metal-semicondutor que podem estar presentes em óxidos e sulfetos metálicos (ADLER, 1968). A organização estrutural dos spins desta fase modifica-se ao cruzar a T_i . Abaixo dela, tem-se uma estrutura lamelar, onde planos de spin ferromagneticamente acoplados são seguidos por planos antiferromagnéticos, conforme visto na Figura 4. A ordem antiferromagnética deste material colapsa na T_i (quando cede-se energia térmica e este encontrava-se abaixo de T_i) o que leva a um decaimento na susceptibilidade magnética (χ), acompanhado por uma diminuição na resistividade elétrica (ρ) (SPARKS e KOMOTO, 1968b), (FUTAMI e ANZAI, 1984b). Cálculos de bandas de energia relatam que a condutividade é fruto tanto da contribuição de elétrons quanto buracos das bandas s e d (TYLER e FRY, 1970). Os resultados encontrados experimentalmente não são satisfeitos somente com a teoria de banda de um elétron, devendo então ser levada em consideração as interações elétron-fônon (COEY e BRUSETTI, 1975), (BRUSETTI *et al.*, 1980), (NAKAMURA *et al.*, 1994).

Existem divergências quanto a transição metal-semicondutor do h-NiS. Segundo Sparks e Komoto, esta é pouco afetada por substituições tanto de cátion ou ânion, mas a temperatura diminui rapidamente com um aumento nas vacâncias de níquel, sendo extinta em compostos NiS com deficiências de níquel maiores que 6% (SPARKS e

KOMOTO, 1968b). Chen e colaboradores, por sua vez, induziram a transição por meio de aplicação de campos magnéticos (CHEN e DU, 2001), (CHEN e DU, 2002).

Figura 4. Organização dos spins na fase h-NiS abaixo da T_c .



Fonte: (SPARKS e KOMOTO, 1968b)

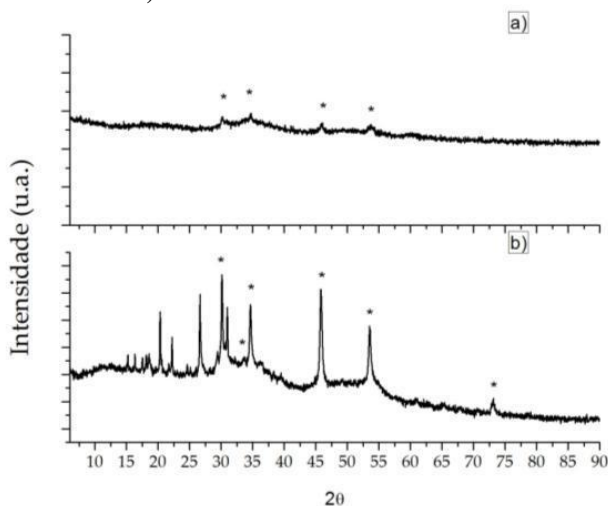
3.4. FASES AMORFIZADAS

As fases amorfizadas de NiS são mais raras do que as fases cristalinas devido a forte ligação química covalente entre o níquel e o enxofre. A literatura recente apresenta exemplos de sulfetos de níquel nanoestruturados amorfizados, como em 2009, quando Huang *et al.* produziram sulfeto de níquel com diâmetros de poucos nanômetros, com fórmula química aproximada de $\text{NiS} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, onde as moléculas de água se arranjam como uma capa, formando uma estrutura do tipo *core-shell* (HUANG *et al.*, 2009). Para explorar a estrutura destes compostos, técnicas para promover a cristalização do material amorfizado são empregadas. Diferentes condições de envelhecimento podem levar a cristalizações em distintas fases de sulfetos de níquel (HUANG *et al.*, 2010), (WANG *et al.*, 1997b). Mais especificamente, em 2014, Nagaveena *et al* mostraram que em sínteses utilizando um composto diol como meio reacional e tiouréia como agente sulfetante inicialmente produzem sulfetos de níquel, NiS, amorfo à DRX de cobre. Porém, ao serem calcinados em diferentes temperaturas os sulfetos anteriormente amorfos tornam-se cristalinos, originando diversas fases a depender da

temperatura, como $\text{NiS}_{1.03}$, r-NiS e h-NiS (NAGAVEENA e MAHADEVAN, 2014).

Anteriormente, o grupo do LabMoss produziu uma amostra de sulfeto de níquel de perfil amorfizado à DRX de cobre (SCHMACHTENBERG, 2011). A fim de se evidenciar qual a fase de sulfeto de níquel estava envolvida, a amostra foi submetida a um tratamento solvotérmico em etanol a 160°C durante 48h em autoclave. Foi observada a presença da fase cristalina h-NiS junto de uma impureza de sulfato de níquel, conforme visto na figura 5.

Figura 5. a) Perfil amorfizado à DRX de cobre de uma amostra de sulfeto de níquel; b) mesma amostra após ser tratada solvotermicamente em etanol a 160°C durante 48 horas em autoclave evidenciando a fase cristalina h-NiS (* JCPDS 01-075-0613).

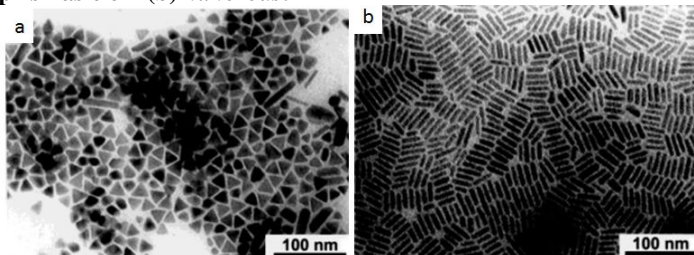


Fonte: (SCHMACHTENBERG, 2011)

3.5. PRODUÇÃO DE SULFETOS DE NÍQUEL NA LITERATURA

A que se tem notícia, inicialmente os sulfetos de níquel foram estudados através de amostras encontradas em depósitos minerais na natureza, como as fases anteriormente citadas (heazlewoodita - Ni_3S_2 ; godlevskita - Ni_7S_6 ; millerita - r-NiS ; polidimita - Ni_3S_4 ; vaesita - NiS_2). Escassez na natureza, demanda por amostras mais puras, novas fases, entre outros motivos levaram a criação de diversas rotas sintéticas de produção de sulfetos de níquel reportadas na literatura. Notavelmente, muita atenção tem sido dada aos métodos de preparação de novos materiais desde a introdução de nanoestruturas por Gleiter em 1989, tendo em vista que o controle de crescimento e morfologia destes materiais é crucial para a obtenção de novas propriedades tanto físicas como químicas (GLEITER, 1989). Especificamente no caso dos sulfetos de níquel, diversos métodos de preparação vem sendo empregados para sua produção, entre eles o método poliol (SHEN *et al.*, 2003a), precipitação homogênea (GRAU e AKINC, 1996), moagem mecânica (HAN *et al.*, 2003), solvotérmico com os mais diversos solventes, como etanol, etilenodiamina, hidrazina e piridina, método hidrotérmico, rotas sem solvente (SCHMACHTENBERG, 2011), entre outros (PAN *et al.*, 2008a), (LIU, 2005a), (MENG *et al.*, 2002). Estas diferentes técnicas aliadas a variações de seus parâmetros tem gerado sulfetos de níquel na escala nanométrica com variadas morfologias, como cubos (WANG *et al.*, 1997b), esferas (MENG *et al.*, 2002), esferas ocas (HU *et al.*, 2003), flores (PAN *et al.*, 2008b), prismas (Figura 6) (GHEZELBASH *et al.*, 2004a) entre outros (GHEZELBASH e KORGEL, 2005).

Figura 6. Morfologias do sistema NiS vistas por TEM. Em (a) notam-se nanoprismas e em (b) nanorods.



Fonte: Adaptado de (GHEZELBASH *et al.*, 2004b)

3.6. SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CÁTION METÁLICO NA LITERATURA

Estudos de substituições parciais de cátions metálicos ocorrem na literatura desde os anos 1970, porém em sua maioria não tratam de materiais nanoestruturados, mas sim de materiais *bulk*, incluindo o próprio NiS (KOEHLER *et al.*, 1972), (ANZAI *et al.*, 1981).

Especialmente na fase h-NiS, substituições parciais são relatadas majoritariamente em sistemas macroscópicos. Nakamura e colaboradores (1993) estudaram substituições de ferro e cobalto na formação de um sistema $Ni_{1-x}M_xS$. Os testes de substituição por ferro mostraram mudanças majoritariamente eletrônicas nas propriedades do material, sem mudanças estruturais. O ligeiro aumento na distância Ni-S provocado pela substituição por ferro explica os aumentos na largura das bandas eletrônicas; o aumento nos parâmetros de rede para as substituições por cobalto não são suficientes para explicar as mudanças observadas nas bandas eletrônicas, levando a crer em possíveis mudanças estruturais. O aumento na concentração de ferro levou a um aumento da T_t , já o aumento do teor de cobalto levou a um comportamento contrário, ou seja, uma diminuição na T_t (NAKAMURA *et al.*, 1993). Anteriormente, Koehler e colaboradores (1972) observaram pouca ou nenhuma mudança na temperatura de transição para substituições parciais de cromo no sistema $Ni_{1-x}Cr_xS$ (KOEHLER *et al.*, 1972). Dados de espectroscopia Mössbauer mostram que em amostras com 2% de substituição de ferro, mesmo submetidas a um *annealing* de 850°C por 10 - 20 dias, variações locais na concentração de vacâncias de níquel ocorrem, o que resulta em uma superposição das fases paramagnéticas e antiferromagnéticas mesmo abaixo da temperatura de transição (TOWNSEND *et al.*, 1971). Futami e colaboradores (1984) determinaram o limite de solubilidade de dopantes na fase h-NiS (compostos $Ni_{1-x}M_xS$) e suas respectivas mudanças na T_t com M sendo titânio, vanádio, cromo, manganês, cobalto ou cromo. Em concentrações baixas ($x \leq 0,08$) apenas os átomos de manganês não são capazes de atuarem como dopantes, sendo apontado como causa deste efeito o fato deste possuir uma alta ionicidade. Os valores da T_t diminuem conforme a concentração de átomos substituídos aumenta, e a transição desaparece quando investigadas até temperaturas de hélio líquido em compostos $Ni_{0,94}Cr_{0,06}S$ (FUTAMI e ANZAI, 1984a).

Além de mudanças na temperatura de transição após as substituições, características físicas também podem sofrer alterações, como o aumento ou diminuição do volume da célula unitária. Na

substituição de níquel por ródio em estruturas NiS, por exemplo, devido a diferença entre os raios iônicos efetivos entre os dois íons (sendo o do ródio maior que o do níquel), tem – se um aumento no volume da célula unitária (ANZAI *et al.*, 1981). Outras propriedades podem também sofrer alterações frente a substituições, como as de cunho magnético e ótico (WEI *et al.*, 2013).

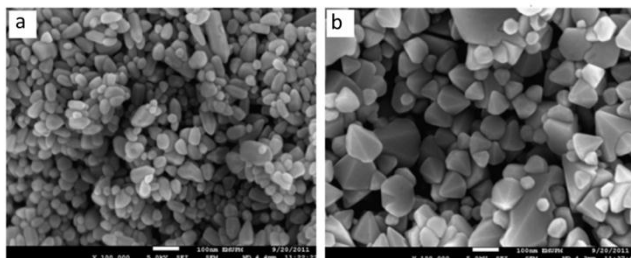
Para a produção de materiais com substituição parcial em escala nanométrica, são empregados os diversos métodos de síntese citados na seção 3.5, como por exemplo o método de precipitação homogênea reportado por Murugadoss (2013), onde partículas esféricas e dispersas de ZnS com diferentes teores de cobre substituídos foram produzidas com sucesso (MURUGADOSS, 2013), são reportadas também dopagens de *nanowires* de ZnS com manganês pelo método hidrotérmico (KIM e HWANG, 2010), produção de pontos quânticos de CdS dopados com manganês via método de sementeação (SUN *et al.*, 2014a), entre outros (RUBI *et al.*, 2007), (GACOIN *et al.*, 1994), (PARK *et al.*, 2014), (KHAIRY e ZAKARIA, 2014).

3.7. MÉTODO POLIOL E MÉTODO POLIOL MODIFICADO

Originalmente, no método polioliol, um composto metálico é dissolvido em um (ou mistura de) polioliol (ois) líquido (s) sob agitação e aquecimento visando a produção de cristais de metais puros. O próprio polioliol age como solvente e redutor do composto em questão, além de posterior meio de crescimento dos cristais (FIEVET *et al.*, 1989). Nos últimos anos o método vem sendo empregado para preparação de diversos compostos na escala micro e submicrométrica, não mais somente compostos metálicos puros. Em comparação com métodos de redução em água, cuja velocidade de reação é alta, em um polioliol a redução ocorre de forma mais lenta e muitas vezes o próprio solvente age como uma proteção superficial das partículas formadas, prevenindo aglomerações (YU *et al.*, 2003).

Algumas alterações do método original tem sido reportadas na literatura, como a utilização de agentes capeantes poliméricos (MAO *et al.*, 2012), uso de hot-injection para introduzir o sal metálico no vaso reacional (BERGER *et al.*, 2010), utilização de microondas como fonte de aquecimento (TSUJI *et al.*, 2004), uso de sementes para posterior cristalização (TSUJI *et al.*, 2004), (SUN *et al.*, 2014b), entre outros (ROSELINA *et al.*, 2012), (ZHAO *et al.*, 2010). Um exemplo de nanopartículas de obtidas pelo método polioliol modificado é apresentado na Figura 7.

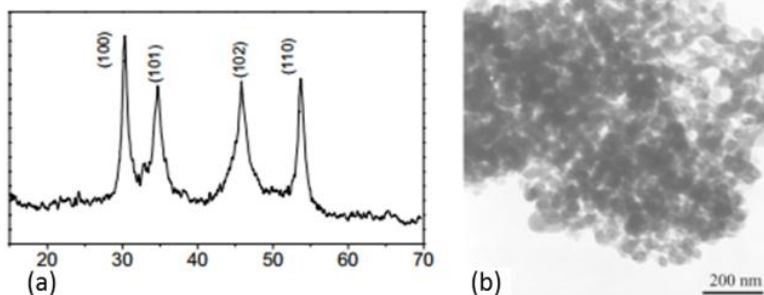
Figura 7. Imagem de FEG de nanopartículas e ZnO produzidas pelo método polioli modificado com diferentes polióis. Em (a) fora utilizado DEG e em (b) TTEG.



Fonte: Adaptado de (CHIENG e LOO, 2012)

Especificamente para o caso de sulfetos de níquel, o primeiro relato conhecido por nosso grupo de produção do NiS pelo método polioli ou suas modificações ocorreu em 2003, por Shen e colaboradores (SHEN *et al.*, 2003b), conforme visto na Figura 8. Atualmente, aplicações de sulfetos de níquel obtidos pelo método polioli são encontradas em sulfetações de nanochains de níquel metálico (ZHOU *et al.*, 2010) e em eletroquímica (WANG *et al.*, 2007).

Figura 8. Primeiras partículas de NiS obtidas pelo método polioli. Em (a) a análise de DRX consistente com o cartão JCPDS 75-0613 para o h-NiS e em (b) a imagem de MET



Fonte: Adaptado de (SHEN *et al.*, 2003b).

3.8. NUCLEAÇÃO

A formação de materiais em escala submicrométrica a partir de uma solução é determinada por dois processos distintos: a nucleação, que consiste na formação dos centros iniciais de cristalização, e o posterior crescimento da partícula.

Nucleação é um processo onde núcleos agem como sítios para o crescimento de cristais, e pode ser dividida em duas classes: Primária e secundária. A nucleação primária pode subdividir-se em nucleação homogênea e heterogênea, sendo este termo aqui reservado para a nucleação de sistemas onde inicialmente não existam materiais cristalinos. O termo secundário será utilizado em nucleações que ocorrem nas proximidades de cristais presentes em soluções supersaturadas. As teorias aqui apresentadas são comumente denominadas de Teoria de Nucleação Clássica ou CNT (*Classical Nucleation Theory*) (HIENOLA, 2008).

3.8.1. Nucleação homogênea

A nucleação homogênea ocorre quando os núcleos são formados espontaneamente pelo próprio material, por exemplo, no método poliol original, onde os núcleos são formados pelo sal metálico reduzido pelo poliol no interior do vaso reacional. Em sistemas com pressão e temperaturas constantes, o processo é controlado pela energia livre de Gibbs, $G = H - TS$ onde T é a temperatura e H a entalpia e S a entropia. A energia livre total (ΔG) é definida como a soma da energia livre de superfície e energia livre volumétrica (THANH *et al.*, 2014).

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{Equação 1})$$

onde γ e ϵ é a energia de superfície por unidade de área, r o raio do *cluster* que será formado e ΔG_v , a variação da energia livre por unidade de volume.

Por sua vez, a energia livre volumétrica é dependente da temperatura (T), da constante de Boltzmann (k_B), da supersaturação da solução (S_0) e do volume molar v , sendo:

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S_0)}{v} \quad (\text{Equação 2})$$

No caso de uma solução, um núcleo estável é formado a partir da reação química de redução dos íons metálicos, aumentando a concentração de metal na solução até um ponto de supersaturação. Enquanto neste ponto, as espécies químicas ali presentes buscam uma configuração de menor energia, que é atingida através da coalescência das mesmas, originando pequenos agregados, chamados de *clusters*.

É possível então encontrar a energia livre total máxima que um *cluster* deve atingir para tornar-se um núcleo estável (ΔG_{crit}) e, conseqüentemente um raio crítico (r_c) que o mesmo deve possuir para manter-se na solução em forma de núcleo e não se dissociar, fazendo:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo então

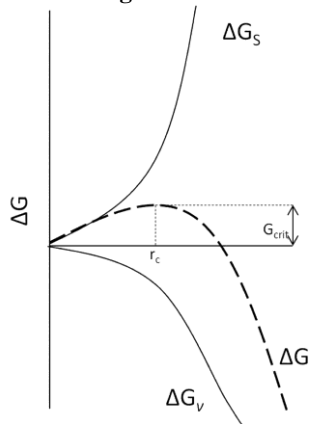
$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (\text{Equação 4})$$

e

$$\Delta G_{crit} = \Delta G_{crit-hom} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_c^2 \quad (\text{Equação 5})$$

O diagrama de energia livre, apresentado na Figura 9, expõe qualitativamente a existência do raio crítico para a formação dos núcleos.

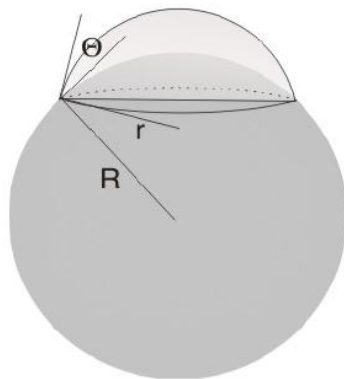
Figura 9. Diagrama de energia livre da formação dos núcleos.



Fonte: Adaptado de (THANH *et al.*, 2014)

Após a formação dos núcleos, ocorre o crescimento das partículas, que pode acontecer pela incorporação de outros átomos a estes núcleos ou por coalescência das mesmas, dando origem a partículas maiores.

Figura 10. Nucleação heterogênea em uma partícula esférica. θ é o ângulo de contato, r o raio do *cluster* e R o raio da semente.



Fonte: Adaptado de (HIENOLA, 2008)

3.8.2. Nucleação heterogênea

A nucleação heterogênea ocorre em superfícies pré-existentes, que podem acelerar o processo de nucleação (THANH *et al.*, 2014).

Esta classe pode ser melhor entendida com auxílio de argumentação geométrica. Na Figura 10 é exibido o processo de nucleação em uma partícula com um ângulo de contato θ entre a semente e núcleo. Segundo Mersmann e colaboradores (2001), o raio crítico (r_c) é o mesmo do caso homogêneo (seção 3.8.1) mas ΔG_{crit} é diminuído por um fator

$$\Delta G_{crit-het} = \Delta G_{crit-hom} \varphi \quad (\text{Equação 6})$$

O fator φ pode ser expresso como (MERSMANN *et al.*, 2001)

$$\varphi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (\text{Equação 7})$$

Portanto, quando $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$, $\varphi = 1$ e a Equação 6 torna-se:

$$\Delta G_{crit-het} = \Delta G_{crit-hom} \quad (\text{Equação 8})$$

Quando $0 \leq \theta < 180$ tem-se $\varphi < 1$; portanto

$$\Delta G_{crit-het} < \Delta G_{crit-hom} \quad (\text{Equação 9})$$

Quando $\theta = 0$, $\varphi = 0$, e

$$\Delta G_{crit-het} = 0 \quad (\text{Equação 10})$$

Os três casos representados pelas Equações 8 a 10 podem ser interpretados da seguinte forma. Para um caso com nenhuma afinidade entre o sólido cristalino e a superfície da semente tem-se $\theta = 180^\circ$, o que implica que a energia livre de Gibbs para a nucleação possui mesmo valor do caso homogêneo. Ou seja, as sementes não interferem no processo de nucleação e posterior crescimento, como mostra a Equação 8. Para o caso com afinidade parcial entre os dois corpos, tem-se $0 < \theta < 180^\circ$ e aplica-se a Equação 9, que indica uma facilidade na ocorrência da nucleação quando comparada ao caso homogêneo. Por fim, em caso de afinidade completa entre os dois corpos tem-se $\theta = 0$, que implica em uma energia de nucleação nula. Este caso corresponde a semente de uma solução supersaturada com cristais, chamada de nucleação secundária, onde núcleos não precisam ser formados, sendo apenas necessário um crescimento no entorno dos cristais pré-existentes.

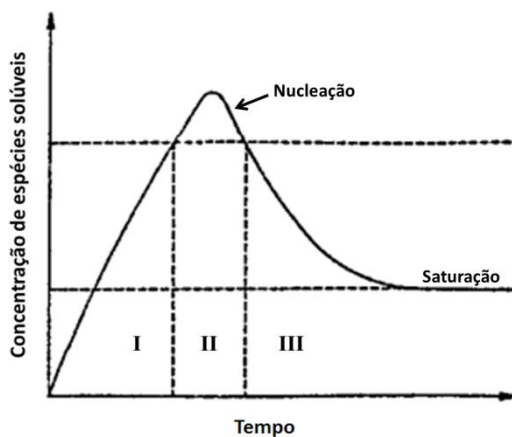
3.9. CRESCIMENTO

Após a formação do núcleo, ocorre o crescimento da partícula. Este, envolve o transporte de átomos através e ao longo das regiões fronteiriças, sendo um processo controlado pela difusão a partir do núcleo original, ocorrendo tanto pela incorporação de outros átomos a este núcleo ou por coalescência de partículas primárias formando partículas maiores. Dentre as teorias de crescimento de nanopartículas em solução estão as teorias de LaMer (LAMER e DINEGAR, 1950), de *Ostwald Ripening* e *Digestive Ripening* (VOORHEES, 1985), (LEE *et al.*, 2007), Finke-Watzy (WATZKY e FINKE, 1997), coalescência e combinação orientada (*Orientated attachment*) (ZHENG *et al.*, 2009) e crescimento intraparticular (PENG *et al.*, 2000).

3.9.1.1. Teoria de LaMer

A teoria de LaMer baseia-se na separação entre nucleação e crescimento como dois processos completamente distintos. O diagrama da Figura 11 pode ser usado para explicar qualitativamente a formação e crescimento de partículas a partir de uma solução supersaturada de espécies solúveis. Na porção I, chamada de pré-nucleação, ocorre um aumento rápido na concentração de espécies livres na solução, até atingir um nível crítico de saturação, demonstrado em II, onde ocorre então a nucleação espontânea e uma diminuição da concentração da solução. Na etapa III inicia-se o crescimento das partículas por difusão a partir do núcleo original. Um exemplo característico deste processo foi reportado por Sugimoto e colaboradores em 2000, na produção de partículas de cloreto de prata (SUGIMOTO *et al.*, 2000).

Figura 11. Diagrama de LaMer para a formação de um sistema por nucleação e crescimento homogêneo.



Fonte: Adaptado de (VIAU *et al.*, 1996)

3.9.1.2. *Ostwald Ripening e Digestive Ripening*

Descrito pela primeira vez em 1896, *Ostwald Ripening* é um mecanismo de crescimento causado pelas diferenças de solubilidade entre partículas grandes e pequenas em solução (VOORHEES, 1985). Quando os primeiros núcleos são formados, o raio crítico aumenta devido a queda na supersaturação da solução. Como outros núcleos já formados não atingem este novo tamanho crítico, estes cristais de dimensões menores podem sofrer um processo de dissolução espontânea. Os átomos destes núcleos dissociados podem então ser agregados por núcleos maiores, influenciando tanto na velocidade da nucleação como no tamanho das partículas formadas.

O chamado *Digestive Ripening* envolve o aquecimento de uma suspensão coloidal na ou próximo da temperatura de ebulição do solvente na presença de excesso de agentes surfactantes.(PRASAD *et al.*, 2002). Neste processo partículas menores crescem utilizando-se de partículas maiores, podendo ser considerado o inverso do processo de *Ostwald Ripening*. Lee e colaboradores propuseram um modelo teórico para este evento, levando em consideração a energia eletrostática das partículas carregadas juntamente com efeitos de curvatura (LEE *et al.*, 2007).

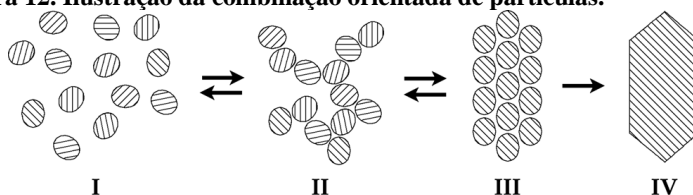
3.9.1.3. Mecanismo de Finke-Watzky

Neste processo, nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente (WATZKY e FINKE, 1997). Baseia-se em uma nucleação vagarosa contínua juntamente com um crescimento autocatalítico. Apesar de ser um método diferente da nucleação clássica, a etapa de nucleação segue a descrição formulada anteriormente, com a presença de um raio crítico para a formação de núcleos estáveis. Na literatura são encontrados processos como este em sistemas contendo irídio (WATZKY e FINKE, 1997), platina (BESSON *et al.*, 2005) e ródio (YAO *et al.*, 2012).

3.9.1.4. Coalescência e combinação orientada

Coalescência e combinação orientada são processos similares, sendo a junção de partículas devido a energia livre de superfície das mesmas. Entretanto, eles diferem na orientação da rede cristalina nas regiões fronteiriças da partícula. Para a coalescência, não existe uma preferência particular para a combinação, o que não acontece no outro caso (ZHENG *et al.*, 2009), (LEE PENN e SOLTIS, 2014). Em combinações orientadas é comum que as partículas juntem-se em planos semelhantes (SUN *et al.*). Por exemplo, uma partícula A tiver os planos na região fronteira é mais provável que ela combine-se com uma partícula B que também possui esta família de planos na sua região de fronteira. Mais recentemente, Li e colaboradores observaram via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) que as partículas primeiramente entram em contato umas com as outras sem direção definida e após isto, são capazes de rotacionar até atingirem a orientação cristalina favorável (LI *et al.*, 2012). A Figura 12 ilustra este processo, onde em I tem-se as partículas primárias com orientação aleatória, que podem formar aglomerados reversíveis representados em II. Após isto, as partículas arranjam-se até suas posições de alinhamento (III) para formar então um cristal contínuo, representado em IV. Este último processo é irreversível.

Figura 12. Ilustração da combinação orientada de partículas.



Fonte:(LEE PENN e SOLTIS, 2014)

3.9.1.5. Crescimento intraparticular

Reportado inicialmente por Peng e colaboradores em 2001, trata-se de dois processos em sequência. Primeiramente, os monômeros difundem da solução para as proximidades dos cristais, após isto estes reagem com a superfície dos mesmos. O crescimento é então controlado pela difusão dos monômeros e pode alterar a morfologia das partículas, dentre as quais pode-se obter desde pontos quânticos até *nanorods* ao variar apenas o monômero da solução (PENG e PENG, 2001).

3.9.2. Crescimento e Cristalização de nanopartículas induzida por sementes

O uso de sementes é um método tradicional em se tratando de crescimento de cristais e vem sendo usado desde os anos 1990 em sínteses de nanopartículas monodispersas, sendo considerado um exemplo clássico de nucleação heterogênea (BROWN *et al.*, 2000), (YU *et al.*, 2001). Um processo típico é dividido em duas etapas: primeiramente as nanopartículas sementes são sintetizadas e posteriormente as mesmas crescem dentro de soluções contendo metais precursores, agentes redutores e surfactantes (MURPHY *et al.*, 2005). A energia de ativação necessária para a redução metálica é significativamente reduzida na superfície das sementes, levando a um crescimento preferencial ao redor das mesmas. As sementes não precisam ter necessariamente a mesma composição do material que deseja-se obter, haja visto que o processo pode ser dividido em sementeação homogênea e heterogênea. No caso homogêneo as sementes constituem-se do mesmo material que deseja-se obter enquanto no caso heterogêneo ocorre o contrário.

Além de servirem como catalisadores do crescimento e cristalização de nanopartículas, as sementes são capazes de controlar a morfologia e composição química do material resultante. Por exemplo, o controle da cristalinidade mostra-se importante na síntese de nanopartículas de metais nobres, onde pode-se obter morfologias que variam desde monocristais cúbicos (NIU *et al.*, 2008) até nanoprismas (TIAN *et al.*, 2008). Também as composições químicas dos materiais resultantes são afetadas, pois no caso de sementeação heterogênea o composto utilizado como semente pode difundir e atuar como um elemento dopante (CARBONE e COZZOLI, 2010).

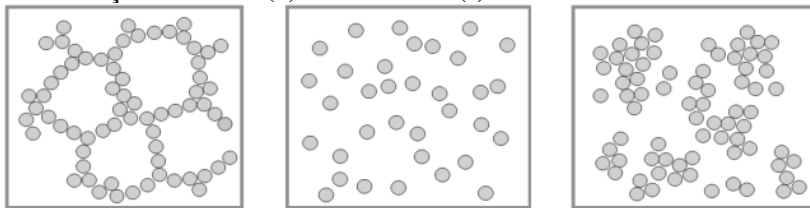
A produção de partículas bimetalicas e de sistemas *core-shell* utilizando-se de sementes de metais puros correspondem a maioria dos estudos encontrados na literatura (SCHMID *et al.*, 1996), (CHIU *et al.*, 2010), (VIAU *et al.*, 2001), (YANG *et al.*, 2006), juntamente com relatos de crescimento e cristalização de filmes finos de sílcio, tanto amorfo quanto policristalino (PENG *et al.*, 2012), (HEATH *et al.*, 1994), (ZOU *et al.*, 2006) e crescimento de nanopartículas metálicas na superfície de materiais poliméricos (TANG *et al.*, 2010). Alternativamente, rotas onde as sementes são compostos químicos como sulfetos, são pouco exploradas.

3.10. O USO DE SURFACTANTES/DISPERSANTES

Ao diminuir-se o tamanho das partículas em uma solução ocorre juntamente um aumento da energia superficial das mesmas. Este aumento pode levar a uma aglomeração das espécies químicas presentes, formando grandes agregados. Para diminuir este efeito utiliza-se a adição de agentes capeantes, visando modificar a superfície das partículas aumentando sua estabilidade e dispersividade (HOSOKAWA *et al.*, 2007). Estes, por sua vez, formam uma espécie de “capa” ao redor das nanopartículas que também é capaz de determinar a solubilidade dos materiais em diferentes solventes (ONWUDIWE *et al.*, 2014).

O uso de surfactantes poliméricos é reconhecido por levar a produção de materiais satisfatoriamente dispersos. Porém, existe uma concentração otimizada em cada tipo de sistema para que isto ocorra, onde as partículas são envoltas perfeitamente pelo dispersante. Adições insuficientes levam a colisões entre as próprias partículas no meio e *bridging* do polímero. Em uso excessivo, eventos de *bridging* são os causadores de aglomerados (HOSOKAWA *et al.*, 2007). A Figura 13 ilustra estes eventos.

Figura 13. Casos com insuficiência de agente dispersante (a), com concentração otimizada (b) e com excesso (c).



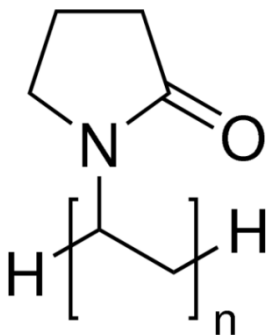
Fonte: (HOSOKAWA *et al.*, 2007)

3.10.1.1. O Polivinilpirrolidona (PVP)

Sintetizado pela primeira vez em 1939 por Walter Reppe (BASF, 2009), o PVP (Figura 14) é um polímero solúvel em água que vem sendo utilizado enormemente na literatura como agente dispersante de nanomateriais (COUTO *et al.*, 2007), (YIN *et al.*, 2002), (NEIVA *et al.*, 2014), (MIGUEL-GARCÍA *et al.*, 2012). Tipicamente, o polímero forma ligações π com íons metálicos criando uma esfera de coordenação (ONWUDIWE *et al.*, 2014). Os átomos de nitrogênio e oxigênio de sua estrutura possuem apenas um par de elétrons, que pode ser usado na formação das ligações (KHAN *et al.*, 2004).

O controle do crescimento de nanopartículas em solução acontece pois o PVP é capaz de formar camadas passivadas ao redor das mesmas, prevenindo aglomeração via efeitos estéricos oriundos das forças repulsivas entre os grupos polivinílicos (GHOSH *et al.*, 2006b).

Figura 14. Estrutura molecular do PVP, onde n é o número de vezes que a cadeia polimérica pode repetir-se.



Fonte: (Sigma-Aldrich)

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SÍNTESES REALIZADAS

Para a síntese dos compósitos deste trabalho utilizaram-se os reagentes descritos na Tabela 1

Tabela 1. Reagentes químicos presentes neste trabalho.

Nome	Abreviatura	Fórmula Condensada	P.M	Fabricante
Acetato de níquel	NiAc	$C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$	248,85	Vetec
Tiouréia	TU	$CS(NH_2)_2$	76,12	Vetec
Sulfeto de sódio	Na_2S	$Na_2S \cdot 9H_2O$	240,18	Sigma-Aldrich
Cloreto de paládio	$PdCl_2$	$PdCl_2$	177,31	Vetec
Hidróxido de potássio	KOH	KOH	56,11	Dinâmica
Ácido clorídrico – 36,5% a 40%	HCl	HCl	36,46	Nuclear
Polivinilpirrolidona	PVP	$(C_6H_9NO)_n$	40000	Vetec
Trietilenoglicol	TEG	$C_6H_{14}O_4$	150,17	Dinâmica
Etanol	EtOH	C_2H_6O	46,07	Vetec

Fonte: Próprio autor.

A relação das amostras produzidas encontra-se na Tabela 2, sendo divididas em dois grupos, intitulados P e N, ambas produzidas pelo método poli-ol modificado descrito na seção 4.2. Apenas o precursor R1 não foi obtido por este método e posteriormente foi utilizado como fonte de paládio nas sínteses subsequentes do grupo P.

Tabela 2. Amostras produzidas.

Amostra	[Pd]:[Ni] (at. %)
R1	-
P0	0 ^a
P1	1 ^a
P3	3 ^a
P6	6 ^a
P6-2	6 ^a
N1	- ^b

a – amostras obtidas com sementes de PdS

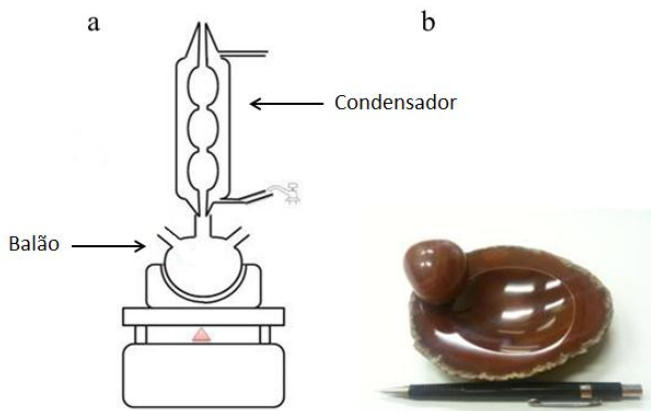
b – amostras obtidas com sementes de NiS

Fonte: Próprio autor.

4.1.1. Vaso reacional

Em todas sínteses, com excessão de R1, o balão de três bocas acoplado a um condensador foi escolhido como vaso reacional (Figura 15a), devido ao método empregado para a produção dos materiais e também pela possibilidade de criar uma atmosfera de trabalho com pouco oxigênio. Parte pela atmosfera criada pela vaporização e condensação do glicol, parte pela facilidade de injeção de gás inerte. Buscou-se uma redução no teor de oxigênio durante a síntese tendo como base resultados de Wang em 1997, onde a presença de oxigênio em sínteses de NiS pode levar a oxidação dos grupos S^{2-} deixando os íons de níquel (Ni^{+2}) livres na solução e evitando assim a produção das nanopartículas de NiS (WANG *et al.*, 1997a).

Figura 15. (a) Ilustração do vaso reacional sob uma chapa de aquecimento conforme utilizado neste trabalho, (b) graal de ágata utilizado para macerar o NiAc.



Fonte: Adaptado de (SCHMACHTENBERG, 2011)

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1. Amostra R1 (precursor de K_2PdCl_4)

Devido ao sal de paládio utilizado, o $PdCl_2$, não ser solúvel no solvente desejado para a produção das amostras deste trabalho (TEG), optou-se por produzir o sal K_2PdCl_4 no laboratório e empregá-lo como fonte de paládio quando necessário, pois o mesmo dissolve-se facilmente em uma vasta gama de polióis. Esta amostra foi chamada de R1 e sua produção segue:

- Solubilizar 0,2 mmol (35,46 mg) de $PdCl_2$ em 0,6 mmol de HCl (18,55 mL).
- Adicionar 0,4 mmol (22,44 mg) de KOH na solução do item anterior.
- Secar a $75^\circ C$ até a evaporação total do líquido.

4.2.2. Grupo P

As amostras do grupo P foram obtidas pelo método poliol modificado, e podem ser divididas em duas etapas: primeiramente ocorre a produção das sementes e posteriormente o crescimento das nanopartículas desejadas ao redor das mesmas. O agente sulfetante primário, ou seja, o utilizado para sulfetar os íons de paládio e originar as sementes foi a sulfeto de sódio (Na_2S). O agente sulfetante secundário, para sulfetação de íons de níquel ao redor destas sementes, foi a tiouréia (TU). A produção das amostras segue o protocolo abaixo, onde x assume valores de 0, 1, 3 e 6% at. (correspondente a 0, 0,025, 0,075 e 0,15 mmol);

Etapa I

- a) Solução A - Solubilizar x mmol da amostra R1 em 15 mL de TEG;
- b) Solução B – Solubilizar x mmol de Na_2S em 25 mL de TEG;

Juntar as soluções A e B no balão de três bocas acoplado ao condensador e aquecer a mistura sob agitação magnética até a temperatura de patamar ($190^\circ C$), formando as sementes de PdS.

Etapa II

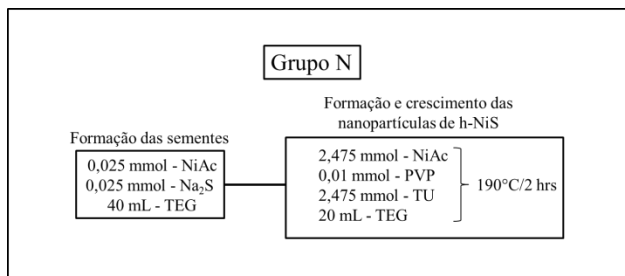
- Solução C – Solubilizar $2,5 - x$ mmol de NiAc e TU em 10 mL de TEG. Para facilitar a dissolução o NiAc é macerado em um graal de ágata (Figura 15b)
- Solução D – Solubilizar 0,01 mmol de PVP em 10 mL de TEG;
- Juntar as misturas C e D em um recipiente sob agitação magnética e purga de N_2 gasoso.

Assim que mistura A + B atinge a temperatura de patamar, adiciona-se gota-a-gota a solução C + D no vaso reacional sob constante agitação. Mantém-se então o sistema a 190°C por duas horas, originando uma mistura negra coloidal que posteriormente passa pelo protocolo de lavagem (4.3). Em todas as sínteses o produto final foi um pó nanométrico negro e não aglutinado.

4.2.3. Grupo N

A amostra N1 segue o protocolo das sínteses do grupo P, entretanto, substituiu-se a amostra R1 pelo próprio NiAc como fonte metálica das sementes. As quantidades de reagentes utilizadas são idênticas as da amostra P1. O diagrama de blocos da Figura 16 mostra o procedimento adotado. Novamente, o produto final obtido foi um pó nanométrico negro e não aglutinado.

Figura 16. Diagrama de blocos da síntese N1.



Fonte: Próprio autor.

4.3. PROTOCOLO DE LAVAGEM E ARMAZENAMENTO

O método de lavagem das amostras foi mantido inalterado para todas as amostras dos grupos P e N (a amostra R1 não passou por nenhum processo de lavagem). O mesmo consiste em centrifugar o colóide recém obtido a 6000 RPM três vezes em água destilada e outras três vezes em etanol. Os recipientes utilizados foram tubos de ensaio de capacidade para 15 mL, onde após cada uma das etapas de centrifugação estes foram sujeitos a banhos de ultrassom por 5 minutos. Foi utilizada um centrífuga marca Cientec modelo CT-5000R e um banho de ultrassom Unique modelo UltraCleaner 800A.

As amostras foram secas em uma estufa marca Marconi, modelo MA 030/12 a 60°C por doze horas e posteriormente foram armazenadas em dessecador de sílica-gel. Foi utilizada uma balança eletrônica Bioprecisa modelo FA-2104N para medir a massa das amostras e dos reagentes.

4.4. CARACTERIZAÇÕES

4.4.1. Difração de raios X (DRX)

Um difratômetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD (LDRX – UFSC) na geometria $\theta - \theta$, utilizando radiação de cobre com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) foi utilizado para a obtenção dos difratogramas presentes neste trabalho. Esta técnica permite a identificação e quantificação das fases cristalinas pela análise dos perfis de difração de raios X incididos sobre a amostra, realizada aqui através do programa X'Pert Highscore Plus, bem como o cálculo do tamanho médio de cristalitos ϕ e microdeformação ε dos cristais, obtidos aqui por meio de curvas de Scherrer e Williamson-Hall, respectivamente.

Um pico de difração aparece quando a Lei de Bragg é satisfeita:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = m\lambda \quad (\text{Equação 11})$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos cristalográficos adjacentes de índice de Miller (hkl), θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico, o comprimento de onda incidente é representado por λ e m é um número inteiro (CULLITY, 1978).

Além da possibilidade extrair informações a partir da posição e intensidade dos picos de difração, o alargamento destes em uma análise

de DRX de materias nanométricos também exibe características da amostra, como tamanho de cristal e deformações na rede cristalina (microdeformação). Entretanto, o alargamento observado em um difratograma corresponde a uma combinação de efeitos do próprio instrumento e da amostra. Para diferenciá-los, faz-se o uso de padrões de difração de materiais conhecidos. A contribuição unicamente devido a efeitos da amostra pode ser expressa por:

$$\beta_D^2 = [\beta_{\text{medido}}^2 - \beta_{\text{instrumento}}^2] \quad (\text{Equação 12})$$

Onde β_{medido} é o valor da largura a meia altura (*FWHM – Full Width at Half Maximum*) do pico em questão, $\beta_{\text{instrumento}}$ é a largura a meia altura oriunda do difratômetro e β_D é a largura a meia altura corrigida. Neste trabalho, foi utilizado o pico (111) do padrão de silício do equipamento X'Pert PRO MPD como $\beta_{\text{instrumento}}$ e considerou-se que o alargamento deste é devido somente a contribuições instrumentais.

4.4.1.1. O método de Scherrer

Neste método, o alargamento dos picos de difração é considerado como sendo oriundo apenas do tamanho reduzido das partículas. Usualmente, o diâmetro médio de cristalitos das fases cristalinas é estimado levando em conta apenas o pico principal da respectiva fase (LANGFORD e WILDON, 1978), (MONSHI *et al.*, 2012) por meio da equação de Scherrer, dada por:

$$\varphi_s = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo k a constante de Scherrer; λ o comprimento de onda da radiação incidida (cobre $\text{CuK}_{\alpha 1}$) e β_D é o alargamento do pico de difração corrigido, medido em sua largura a meia altura. Entretanto, pode-se optar por fazer uso do método para todos os picos de Bragg dos difratogramas, rearranjando a Eq. 13 em:

$$\cos(\theta) = \frac{k\lambda}{\varphi_s} \left(\frac{1}{\beta_D} \right) \quad (\text{Equação 14})$$

e posteriormente apresentando gráficos cujo eixo das abscissas é representado por $\frac{1}{\beta_D}$ e o eixo das ordenadas por $\cos(\theta)$. O valor do

diâmetro médio das partículas pode ser extraído do coeficiente angular da melhor reta obtida nestes gráficos (PRABHU *et al.*, 2013) , (PEREIRA *et al.*, 2015). O valor de k varia entre 0,7 e 1,0 para as mais diversas formas, entre elas esferas, cubos e octaedros. O valor escolhido neste trabalho foi igual a 1,0, válido para cristalitos com geometria esferoidal.

4.4.1.2. O método de Williamson-Hall

Em materiais nanoestruturados policristalinos, o alargamento de picos de difração ocorre tanto pelo fato das partículas terem tamanho reduzido como pelo fato de possuírem deformações em suas redes cristalinas (microdeformações), muitas vezes, em casos de substituições parciais, originado por diferenças entre raios iônicos do dopantes em relação ao composto precursor. Para separar estas duas contribuições, o método de Williamson-Hall é usualmente empregado (YOGAMALAR *et al.*, 2009), (ZAK *et al.*, 2011), (KURLOV e GUSEV, 2007). Neste, em sua versão de deformação uniforme em todas as direções cristalográficas, assume-se que a deformação da rede cristalina é representada pela fórmula de Wilson e a simples soma desta com a equação de Scherrer (Equação 12) representa o alargamento dos picos de difração, de forma:

$$\beta_D = \beta_S + \beta_M \quad (\text{Equação 15})$$

Onde β_S representa o alargamento devido ao tamanho reduzido das partículas (Equação de Scherrer) e β_M representa o alargamento devido à microdeformações. Também é expressa de forma:

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{\varphi_w \cos(\theta_{hkl})} + 4\varepsilon \tan(\theta) \quad (\text{Equação 16})$$

Onde φ_w é o tamanho médio dos cristalitos e ε o valor da microdeformação.

Rearranjando a Eq 16 tem-se:

$$\frac{\beta_D \cos(\theta_{hkl})}{\lambda} = \frac{k}{\varphi_w} + \frac{4\varepsilon \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \quad (\text{Equação 17})$$

Em sua forma reduzida torna-se:

$$\beta^* = \frac{k}{\varphi_w} + d^* \quad (\text{Equação 18})$$

Assim, pode-se obter os valores de tamanho médio dos cristalitos e o valor de microdeformação obtendo a melhor reta de um gráfico com β^* representando o eixo das ordenadas e d^* o eixo das abscissas (KURLOV e GUSEV, 2007).

A microdeformação, por sua vez, é obtida seguindo:

$$\varepsilon = \frac{B}{2} \times 100\% \quad (\text{Equação 19})$$

Onde B é o coeficiente angular da melhor reta. Fisicamente, o valor da microdeformação de um composto policristalino é uma medida da distribuição de valores de parâmetros de rede encontrados na área irradiada pelos raios X durante a análise.

4.4.1.3. O método de Rietveld

Outros métodos se utilizam de difratogramas de raios X para obter informações sobre amostras, como o método de Rietveld, criado por Hugo Rietveld em 1964. Este, foi inicialmente utilizado em difrações de nêutrons para refinar estruturas cristalinas. Posteriormente, seu uso foi ampliado e englobou análises de raios X de amostras em pó (YOUNG, 1993).

No método de Rietveld, o difratograma completo é simulado e comparado com o obtido experimentalmente pelo método dos mínimos quadrados. Este processo permite refinar diversas variáveis (parâmetros) que alteram os perfis de difração de amostras, que por sua vez são utilizados na obtenção de informações do material, como o valor dos parâmetros de rede e percentual de fases cristalinas presentes. Neste trabalho, as análises pelo método de Rietveld foram realizadas utilizando o programa X'Pert Highscore Plus, visando obter os parâmetros de rede das amostras.

4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG)

O equipamento JEOL modelo JSM-6701F Scanning Electron Microscope de 30 kV (LCME – UFSC) foi utilizado para obter as imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo presentes neste trabalho. Com o auxílio desta técnica é possível a observação da morfologia das nanopartículas, bem como a quantificação de seus tamanhos e dispersividade. A distribuição de tamanhos das partículas observadas foi feita através do programa Pocket ImAT 1.0.

4.4.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para esta técnica de caracterização foi utilizada uma sonda de marca EDAX, com detector do modelo Sapphire Si (Li) e com tensão de aceleração de 5 kV. A detecção de paládio nas amostras apresentou dificuldades, pois a concentração do mesmo nas amostras é pequena.

4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão registrados neste trabalho foram obtidas por um equipamento marca JEOL modelo JEM-1011 Electron Microscope de 100 kV (LCME – UFSC). O objetivo desta análise foi a observar ou não a presença de sistemas *core-shell* nas amostras, bem como confirmar a morfologia observada nas análises FEG.

4.4.5. Espectrofotometria de Infra Vermelho (FTIR)

Para verificar a presença do polímero PVP como surfactante nas nanopartículas, foram realizadas análises de espectrofotometria de Infra Vermelho em um equipamento marca ABB modelo FTLA 2000 (Central de Análises - UFSC), operando em uma faixa de frequência de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

4.4.6. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

Um equipamento marca Microsense modelo EV9 foi utilizado para obter as curvas de magnetização presentes neste trabalho, tanto à temperatura constantes e campos magnéticos aplicados variados como com campos constantes e temperaturas variadas. As medidas de

magnetização da amostra em função do campo aplicado foram obtidas entre -10000 Oe e 10000 Oe. Já as medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas com campo constante de 10000 Oe entre temperatura ambiente e -35°C.

A preparação das amostras seguiu o protocolo reportado em 2015 por Tontini e colaboradores, onde pinga-se uma gota de etanol a aproximadamente 40°C sobre o material após acomodá-lo no porta amostras, causando uma conformação do pó no fundo do recipiente enquanto o etanol evapora, minimizando efeitos de deslocamento (TONTINI *et al.*, 2015).

4.4.7. Análises termogravimétricas (TGA) e Análise diferencial de temperatura (DTA).

Para verificar a evolução das amostras conforme o aumento da temperatura foram realizadas análises termogravimétricas em um equipamento marca Netzsch modelo STA449 F3 (LabMat – UFSC), operando desde 75°C até 1000°C, sob fluxo constante de argônio.

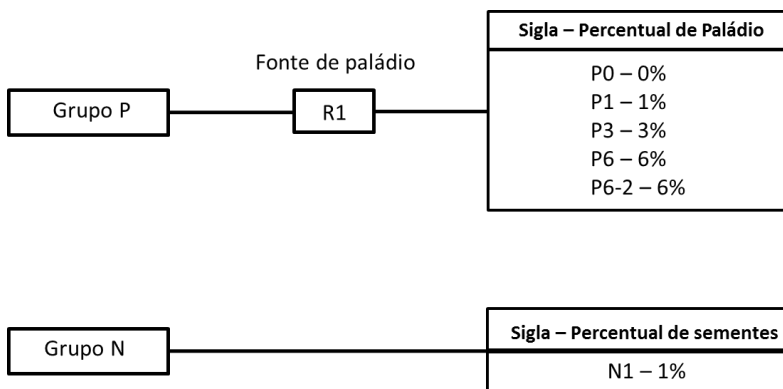
4.4.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Visando identificar a temperatura de transição das amostras, um equipamento marca Shimadzu modelo DSC – 50 (Central de Análises – UFSC) foi utilizado para obter as curvas que representam a diferença de temperatura entre as energias fornecidas para a amostra e para um material de referência em função da temperatura. As análises foram obtidas numa faixa de temperatura entre -50°C e 65°C (máximo), sob fluxo constante de argônio. Esta faixa de temperatura escolhida devido a capacidade do equipamento de obter uma boa linha de base antes das medidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das amostras. O diagrama da Figura 17 apresenta as amostras obtidas neste trabalho.

Figura 17. Diagrama das amostras. O percentual é dado em relação a concentração de sal metálico da amostra P0.



Fonte: Próprio autor.

Na seção 5.1 serão discutidos os resultados do grupo P, amostras com 0%, 1%, 3% e 6% de paládio adicionados, onde a fase h-NiS foi o principal produto. O tempo de reação, bem como a temperatura, seguem os resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa, sendo mantidos constante em 120 minutos e 190°C. Aqui também são relatadas as caracterizações da amostra R1, que foi utilizada como fonte de paládio, originando as sementes de PdS (em sua reação com o Na₂S), nas amostras do grupo P.

Na seção 5.2 serão discutidos os resultados do grupo N, onde são utilizadas sementes de NiS, agora oriundas da reação entre o NiAc e o Na₂S, originando também a fase h-NiS como produto principal.

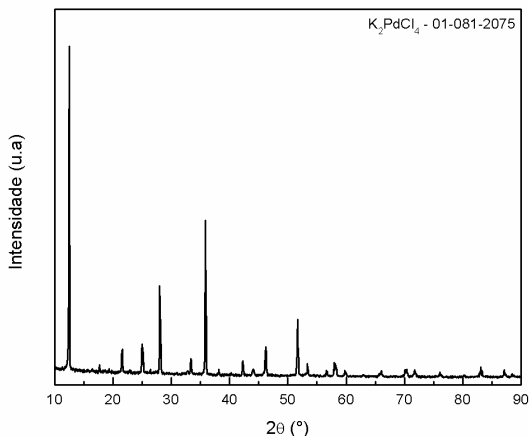
5.1. AMOSTRAS DO GRUPO P E AMOSTRA R1

Aqui são apresentados os resultados e discussões das amostras do grupo P – Sulfeto de níquel com substituição parcial de paládio, juntamente com a amostra R1. O protocolo de preparação foi descrito na seção 4.2.

5.1.1. Grupo P – DRX

O perfil de DRX da amostra precursora R1, utilizada como fonte de paládio das amostras do grupo P pode ser visto na Figura 18. Todos os picos encontrados são pertencentes ao composto K_2PdCl_4 (JCPDS 01-081-2075), confirmando a produção do mesmo como descrito na Seção 4.2.1.

Figura 18. Perfil de DRX de R1. Todos os picos são pertencentes ao composto K_2PdCl_4 , em conformidade com o cartão JCPDS 01-081-2075.

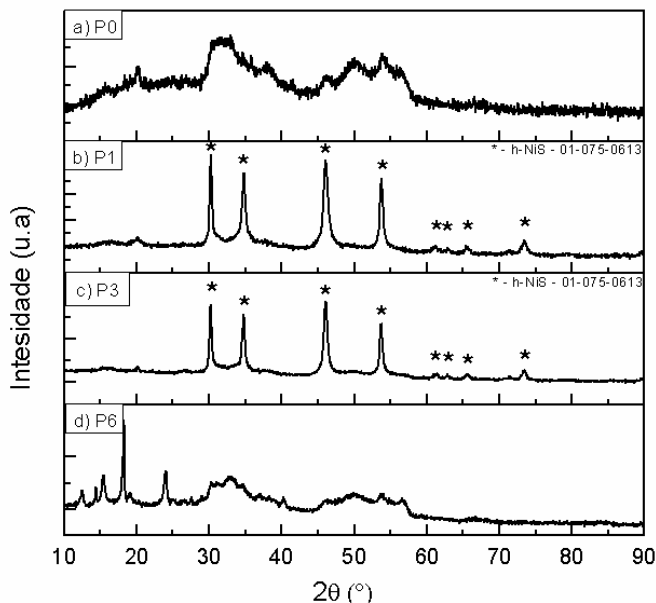


Fonte: Próprio autor.

Os perfis de DRX do conjunto de amostras do grupo P pode ser visto na Figura 19. A amostra P0 (Figura 19a), produzida sem a utilização de sementes mostrou-se amorfa à DRX, não sendo possível definir qual a fase do composto. Entretanto, as amostras produzidas utilizando 1% e 3% de paládio, na forma de sementes de PdS (P1 e P3 -

Figura 19b,c) deram origem majoritariamente à fase h-NiS, cujas linhas estão identificadas com o símbolo *. Nota-se a presença de uma ou mais fases minoritárias, porém não é possível determiná-las.

Figura 19. Perfil de DRX das amostras do grupo P. O uso das sementes levou a cristalização da fase h-NiS, conforme visto nas amostras P1 e P3, em conformidade com o cartão JCPDS 01-075-0613.

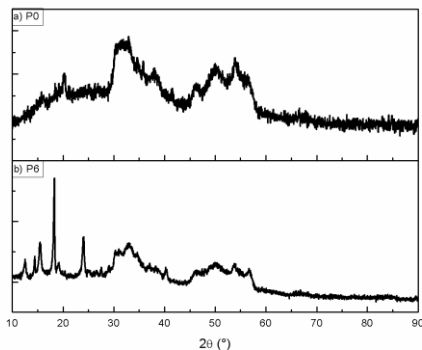


Fonte: Próprio autor.

A amostra P6 apresentou uma segregação de fases, e sua comparação direta com a amostra P0, conforme visto na Figura 20, leva a crer em duas formações distintas de compostos: uma de fases constituídas de impurezas provenientes dos reagentes empregados na síntese, principalmente potássio, paládio e cloro e outra semelhante à amostra P0. Tendo em vista este resultado, decidiu-se modificar levemente o protocolo de síntese para o percentual de paládio igual a 6%. O processo continua essencialmente o mesmo, porém uma alíquota do polímero PVP é agora adicionado também durante a etapa de síntese das sementes, sendo utilizados 24,9 mg do mesmo, o que corresponde a 6% da quantidade empregada na síntese de P6. Junto a isto, aumentou-se em 20% o volume de TEG nesta mesma etapa,

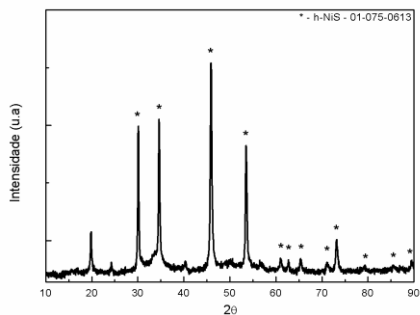
visando evitar o crescimento demasiado das sementes e então mantê-las como sítios de crescimento favoráveis. Apesar destas mudanças, as concentrações totais dos reagentes permaneceram inalteradas. Esta amostra foi denominada P6-2 e seu perfil de DRX pode ser visto na Figura 21, consistindo majoritariamente da fase h-NiS (cartão JCPDS 01-075-0613). Entretanto, as intensidades dos picos de Bragg relativos às impurezas aumentaram quando comparados às amostras P1 e P3.

Figura 20. Comparação entre os perfis de DRX das amostras P0 e P6. Nota-se uma semelhança no perfil amorfizado, o que indica uma segregação entre compostos na amostra P6.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21. Perfil de DRX da amostra P6-2. Além da fase h-NiS (* - JCPDS 01-075-0613) tem-se um aumento na intensidade dos picos das impurezas presentes na amostra.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que nos difratogramas de P1 e P3, que ao utilizar sementes de paládio durante a síntese, tem-se um processo de nucleação heterogênea, onde as sementes formadas pela reação de R1 com Na_2S agem como sítios de crescimento. Estes sítios atuam como catalisadores, diminuindo a energia livre de Gibbs necessária para a nucleação, crescimento e cristalização da fase h-NiS nos compostos. É então possível inferir, observando o perfil de DRX da amostra P0, que o tempo e a temperatura empregados nesta síntese não são suficientes para obter uma cristalinidade comparável com as das amostras utilizando sementes.

Na amostra P6, a concentração de sementes, bem como o tamanho das mesmas, pode ter favorecido a segregação encontrada no perfil de DRX (Figura 20b). O fato da concentração de paládio ter sido aumentada para 6% pode ter levado a ocorrência de duas etapas de nucleação e crescimento homogêneas durante a síntese. A primeira, quando da sintetização das sementes, onde estas passam por esta etapa antes da adição da fonte de níquel e do segundo agente sulfetante, atingindo tamanhos suficientemente grandes, diminuindo sua energia superficial e tornando-se não mais energeticamente favoráveis para agirem como sítios de crescimento. Quando o NiAc e a TU são adicionados no vaso reacional ocorre uma segunda nucleação e crescimento homogêneos, evento este independente da presença das outras espécies químicas precipitadas na solução. O resultado destes dois processos é uma segregação de fases que pode ser vista no perfil de DRX.

Na síntese da amostra P6-2, apesar da concentração de sal de paládio ainda ser igual a 6%, aumentou-se a alíquota de solvente na etapa de formação das sementes e também adicionou-se o polímero PVP. Este último, atuou como surfactante, prevenindo aglomerações e portanto, mantendo o tamanho e energia superficial das sementes favoráveis para agirem como sítios de crescimento das nanopartículas de h-NiS. O aumento das impurezas nesta amostra em relação às outras deve-se pelo fato de que as sementes também atuam como sítios catalizadores de crescimento destas, não somente da fase h-NiS.

Tabela 3. Tamanhos de cristalito das amostras P1, P3 e P6-2 obtidos pelo método de Scherrer (φ_s) e Williamson-Hall (φ_w); também é apresentada a microdeformação (ε) dada pela Eq. 19.

Amostra	φ_s (nm)	φ_w (nm)	Microdeformação - ε (%)
P1	25	40	0,304
P3	27	44	0,231
P6-2	38	38	0,049

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos com os gráficos de Scherrer e Williamson-Hall. Nota-se uma diminuição nos valores de microdeformação conforme a concentração das sementes aumenta. Possivelmente, ao aumentar os sítios de crescimento disponíveis, diminui-se o livre caminho médio das espécies químicas oriundas da fonte de níquel e do agente sulfetante secundário, levando a um crescimento mais homogêneo do material e assim minimizando a possibilidade de ocorrerem discrepâncias nos valores dos parâmetros de rede das nanopartículas de h-NiS formadas nas sementes. Os tamanhos de cristalito obtidos pelos dois métodos utilizados apresentaram grandes diferenças em seus resultados nas amostras P1 e P3, entretanto, na amostra P6-2 o valor calculado foi o mesmo. Isto demonstra que o método de Scherrer, amplamente utilizado na literatura para o cálculo de tamanhos de cristalito em nanomateriais, não deve ser utilizado em compostos que apresentem microdeformação considerável. Conforme visto na Figura 23, o ajuste linear realizado em seus gráficos não corresponde à realidade. Já os gráficos de Williamson-Hall (Figura 24) apresentam um comportamento linear, sendo possível então realizar um ajuste da melhor reta e assim obter um valor confiável para os tamanhos de cristalito. Na amostra P6-2, cuja microdeformação é pequena, os dois métodos apresentam-se de maneira equivalente.

Tabela 4. Parâmetros de rede e volume das amostras do grupo P.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume
P1	3,40958	3,40958	5,28525	53,21062
P3	3,41184	3,41184	5,28309	53,25953
P6-2	3,41750	3,41750	5,29390	53,54556

Fonte: Próprio autor.

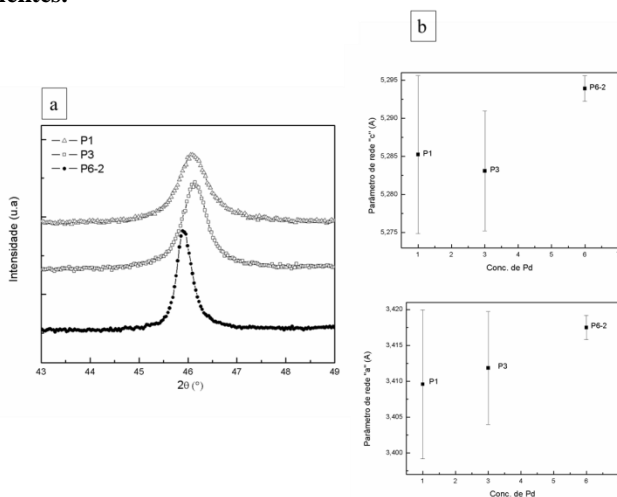
Uma comparação visual entre os picos (102) das amostras P1, P3 e P6-2 é apresentada na Figura 22a. Devido a diferença entre os raios iônicos dos átomos de paládio e dos átomos de níquel (Tabela 5) é esperada uma expansão da célula unitária se a substituição parcial do cátion metálico for bem sucedida, o que refletirá no perfil de DRX como um deslocamento dos picos de difração em direção a ângulos menores. Entretanto, isto parece ocorrer visualmente apenas no perfil da amostra P6-2. Porém, apenas este tipo de comparação pode levar a interpretações errôneas, devido as aberrações geométricas oriundas do equipamento que podem estar presentes no perfil obtido (KLUG e ALEXANDER, 1974). Portanto, os perfis de DRX foram analisados pelo método de Rietveld, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 5. Raios iônicos dos elementos metálicos utilizados nas sínteses

Átomo	Carga	Coordenação	Raio iônico (Å)
Níquel	2	VI	0,69
Paládio	2	VI	0,86

Fonte: Valores retirados de (SHANNON, 1976)

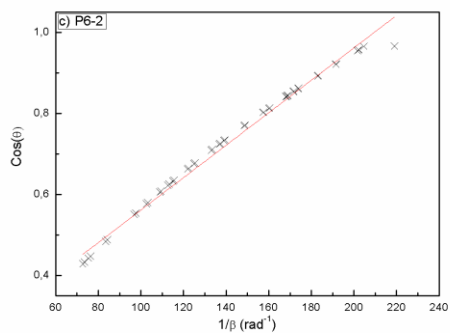
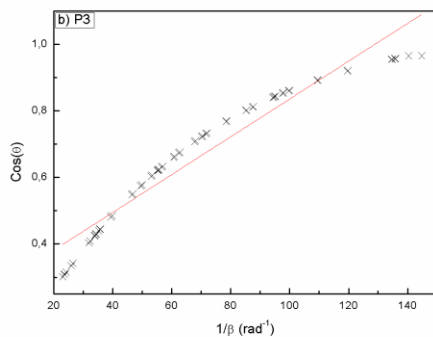
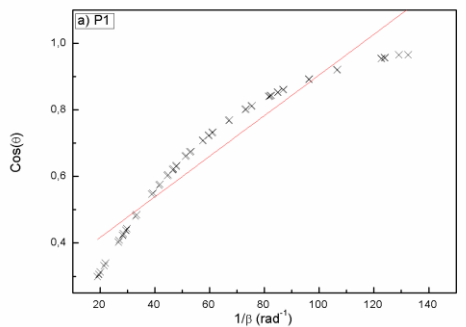
Figura 22. Em (a) a comparação do pico (102) das amostras P1, P3 e P6-2. Em (b) a evolução dos parâmetros de rede conforme a concentração de sementes.



Fonte: Próprio autor.

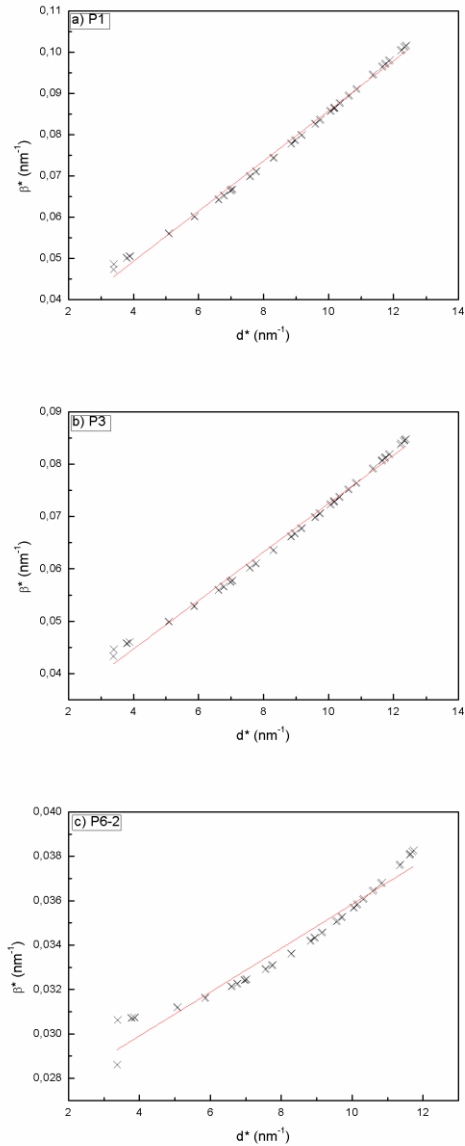
O tamanho médio dos parâmetros de rede da fase h-NiS, tanto no eixo c quanto no eixo a, variam conforme a adição de paládio. Enquanto os valores para o eixo a crescem linearmente, para o eixo c tem-se uma inesperada diminuição entre as amostras P1 e P3. Entretanto, o volume da célula unitária média cresce linearmente conforme a adição de paládio. Este resultado é um forte indício de que ocorre uma troca catiônica entre o paládio presente nas sementes e o níquel no h-NiS nanométrico, originando um sistema $Ni_{1-x}Pd_xS$ hexagonal. Na Figura 22b são apresentados graficamente os valores dos parâmetros de rede, onde a microdeformação associada a cada amostra é apresentada como uma barra de erro, representando os valores máximos e mínimos possíveis dos parâmetros de rede.

Figura 23. Gráficos de Scherrer das amostras do grupo P. Pode-se notar que para as amostras P1 e P3 o ajuste da melhor reta não corresponde à realidade.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24. Gráficos de Williamson-Hall para a obtenção dos tamanhos de cristalito.

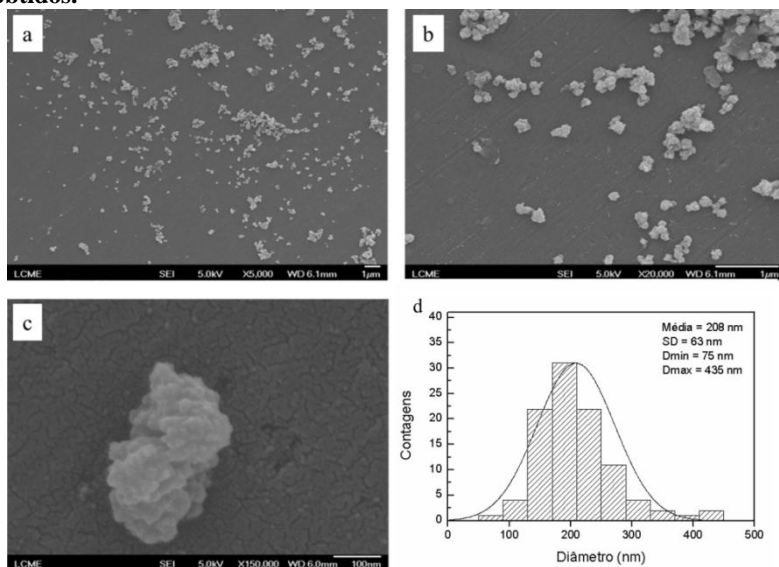


Fonte: Próprio autor.

5.1.2. Grupo P – FEG e EDS

As imagens da amostra P0 obtidas por FEG são apresentadas na Figura 25. Pode-se ver conjuntos sub-micrométricos de tamanho e forma irregulares, mas que são formados por aglomerações de partículas esféricas menores. Como a aglomeração não foi significativa, foi possível levantar pelas imagens o histograma da Figura 25d, o qual foi ajustado com uma curva normal e forneceu um diâmetro médio de 208 nm, com um desvio padrão (SD) igual a 63 nm, ou seja uma variação de diâmetro de 30%.

Figura 25. Imagens FEG da amostra P0. No histograma em (d) foi obtido utilizando a imagem (a). Dmax e Dmin são os maiores e menores tamanhos obtidos.

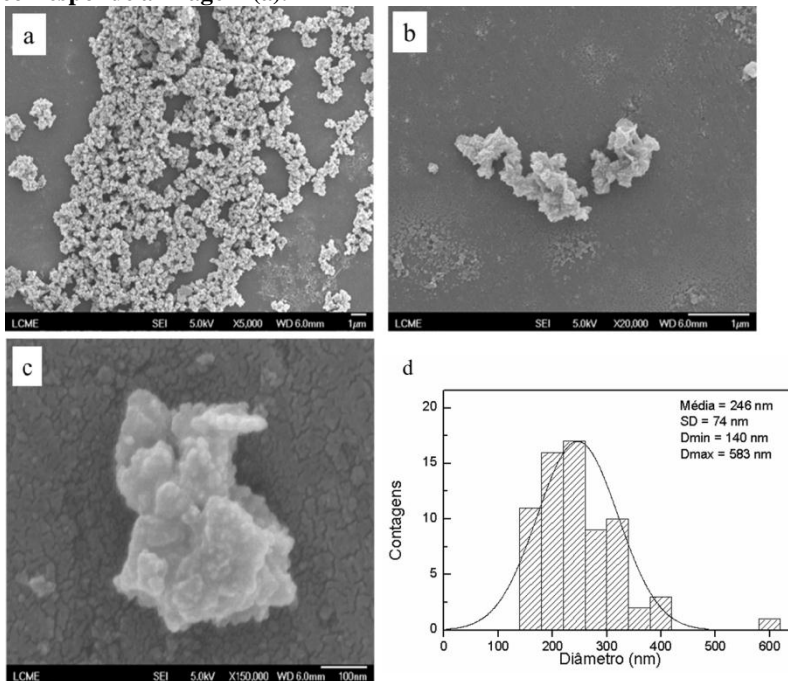


Fonte: Próprio autor

As análises de EDS (não apresentadas) apontam a presença de níquel, enxofre, oxigênio e carbono. Entretanto, devido ao método utilizado na preparação da amostra, onde as nanopartículas são dispersas em etanol e depositadas sobre um porta amostras de alumínio, vêm à tona problemas na quantificação dos elementos químicos, fato que se repetiu para todas as amostras. A presença de oxigênio e carbono nas análises é oriunda do uso do PVP como agente surfactante.

A morfologia da amostra P1, vista na Figura 26, é semelhante à da amostra P0, porém esta encontra-se mais aglomerada. Foram detectadas por EDS a presença dos elementos químicos níquel, enxofre, oxigênio, carbono e paládio. Novamente foi obtido um histograma (Figura 25d) que forneceu um diâmetro médio de 246 nm, com SD de 74 nm e variação também de 30%. Em comparação com o tamanho de cristalito de 40 nm obtido pelo método de Williamson-Hall, é possível inferir que estas partículas são formadas por vários cristalitos.

Figura 26. Imagens FEG da amostra P1. O material encontra-se mais agregado, porém a morfologia é semelhante à P0. O histograma em (d) corresponde a imagem (a).

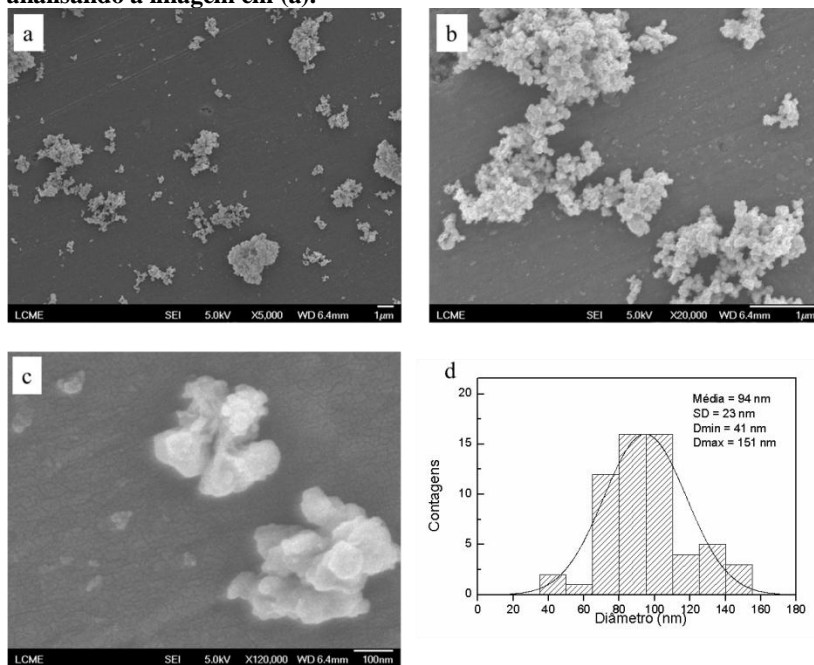


Fonte: Próprio autor

A amostra P3 (Figura 27), como as anteriores, também apresenta uma morfologia irregular, entretanto, os conjuntos micrométricos encontrados parecem ser formados por partículas menores homogêneas parcialmente aglomeradas. O histograma obtido para esta amostra (Figura 27d) forneceu um diâmetro médio de 94 nm, com SD igual 23

nm e variação de 24%. A pequena diferença entre os valores de diâmetro médio de partícula obtido através do histograma em comparação com o tamanho de cristalito de 44 nm obtido via método de Williamson-Hall leva a crer que as partículas são formadas por poucos cristalitos. A análise de EDS (não apresentada) novamente apontou a presença de níquel, enxofre, oxigênio, carbono e paládio.

Figura 27. Micrografias da amostra P3. O histograma em (d) foi obtido analisando a imagem em (a).

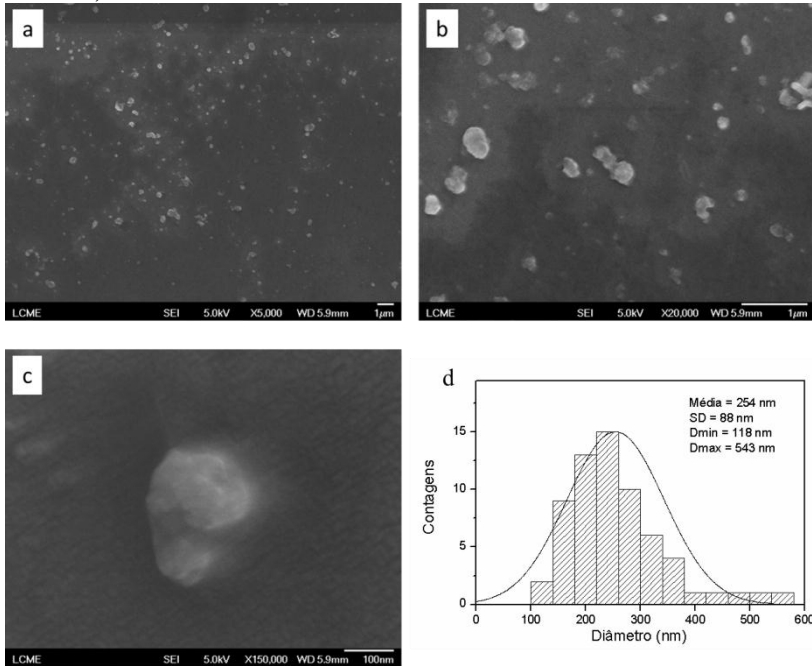


Fonte: Próprio autor

As micrografias da amostra P6-2, presentes na Figura 28, apresentaram um material bem disperso e distribuído em forma de placas nanométricas. Também é possível notar a presença de um halo ao redor das partículas, provavelmente proveniente do polímero PVP, que nesta síntese esteve presente tanto na etapa de formação das sementes quanto na formação da fase h-NiS. A análise de EDS (não apresentada) confirmou novamente a presença dos elementos constituintes das amostras anteriores. O histograma, mostrado na Figura 28d, forneceu um diâmetro maior quando comparado às outras amostras deste grupo,

sendo sua média igual a 254 nm, com SD de 88 nm e uma variação de 35%. A comparação do tamanho médio de partícula obtido pelo histograma com diâmetro médio de cristalito obtido via método de Williamson-Hall sugere um comportamento similar à amostra P1, onde as partículas são formadas por vários cristalitos.

Figura 28. Micrografia da amostra P6-2. Nota-se o formato de placas da amostra, diferente das anteriores.

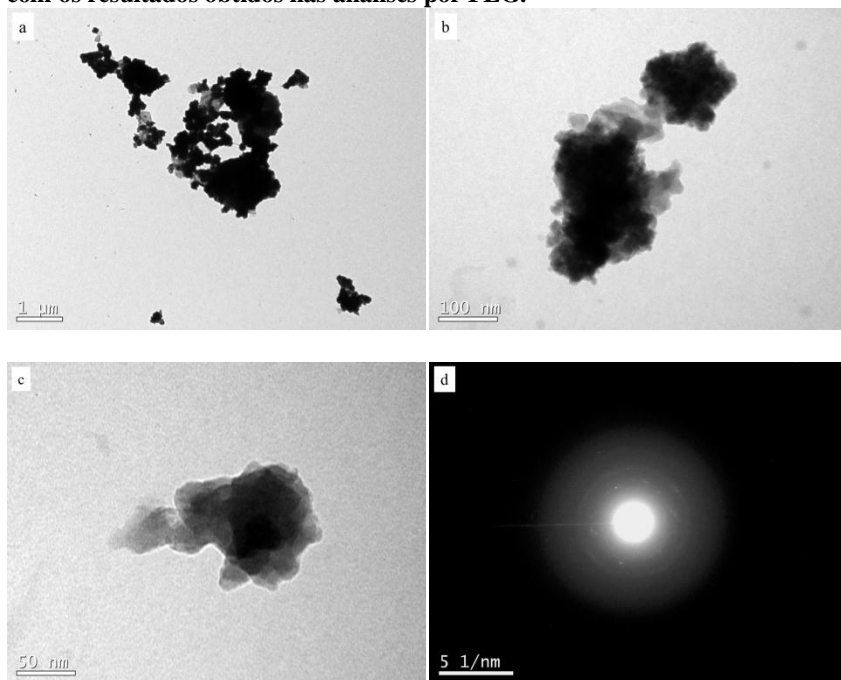


Fonte: Próprio autor.

5.1.3. Grupo P – TEM

As imagens da amostra P0 obtidas por TEM são apresentadas na Figura 29. Notam-se conjuntos micro e sub-micrométricos, similares aos encontrados na análise FEG, os quais são formados pela agregação de partículas menores. Na Figura 29d é apresentado o padrão de difração por elétrons (ED) da amostra, demonstrando uma baixa cristalinidade, que vai de encontro aos resultados obtidos por DRX.

Figura 29. Imagens TEM da amostra P0. A morfologia irregular corrobora com os resultados obtidos nas análises por FEG.

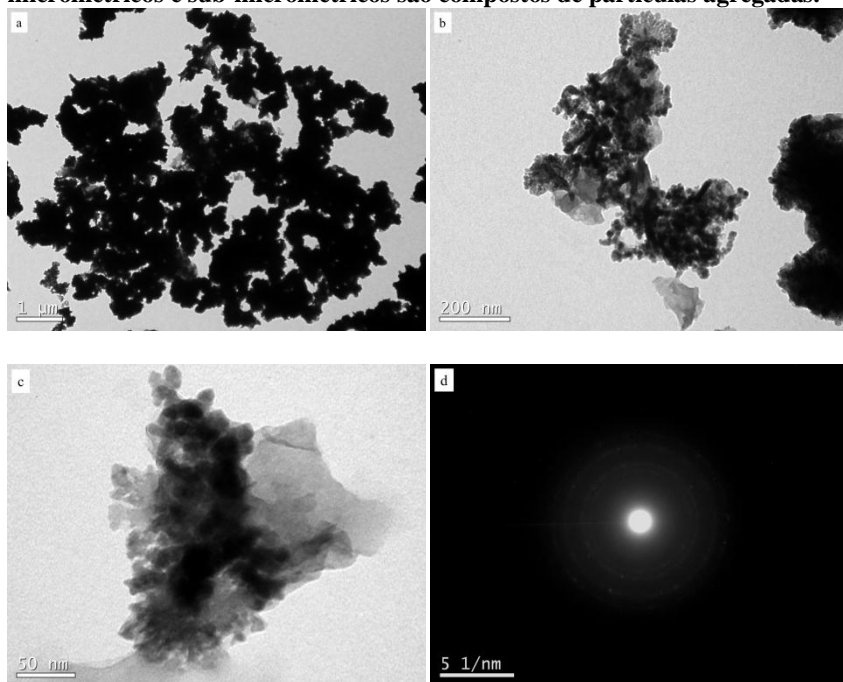


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 30 são apresentadas as imagens de TEM da amostra P1. Novamente nota-se que as partículas estão menos agregadas do que na amostra P0, concordando com as imagens obtidas por FEG. Não é possível identificar a presença de partículas exibindo um sistema do tipo *core-shell* (*core* de PdS e *shell* de h-NiS), realçando a possibilidade da substituição parcial de paládio na rede cristalina do h-NiS ter ocorrido. Além disso, no perfil de difração de elétrons (Figura 30d) constata-se

um aumento na cristalinidade em relação à amostra P0, corroborando com a análise de DRX.

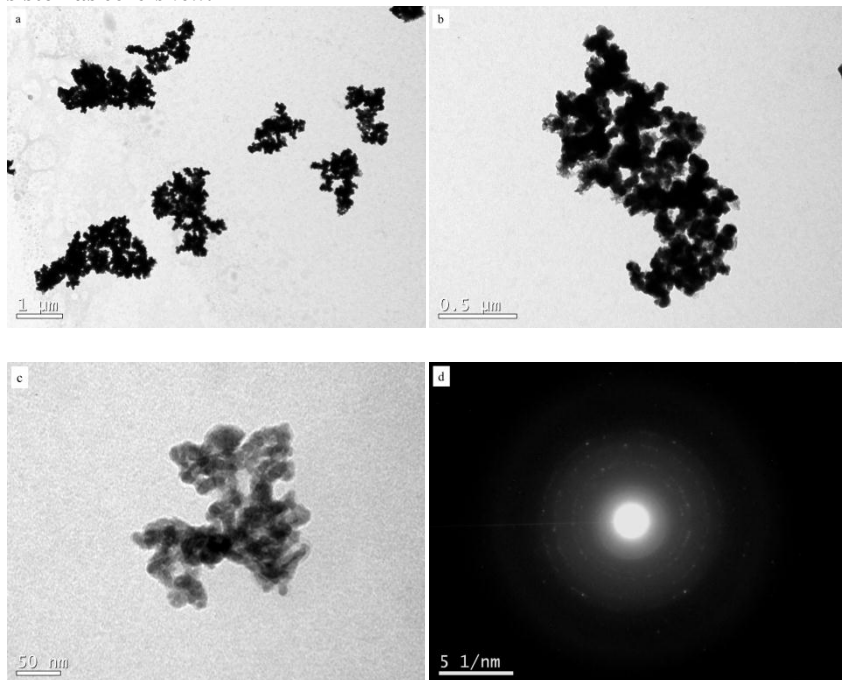
Figura 30. Imagem TEM da amostra P1. Nota-se em (c) que os conjuntos micrométricos e sub-micrométricos são compostos de partículas agregadas.



Fonte: Próprio autor.

As imagens obtidas por TEM para a amostra P3 são apresentadas na Figura 31, onde novamente os conjuntos micrométricos encontrados são formados de partículas menores, que agora tal como na análise FEG, estão menos agregadas. Nenhum indício de possíveis sistemas *core-shell* nas partículas foram detectados, mesmo que a concentração das sementes na síntese tenha aumentado em comparação com as amostras anteriores. Um novo aumento na cristalinidade em relação a P0 e P1 é mostrado pela análise de ED (Figura 31d), corroborando com os resultados obtidos por DRX.

Figura 31. Micrografias obtidas por TEM da amostra P3. Nota-se com os diferentes aumentos que os conjuntos particulados são menores que em P1 e por sua vez são formados por partículas menores que apresentam-se menos agregadas. Novamente não é percebida a presença de partículas com sistemas *core-shell*.



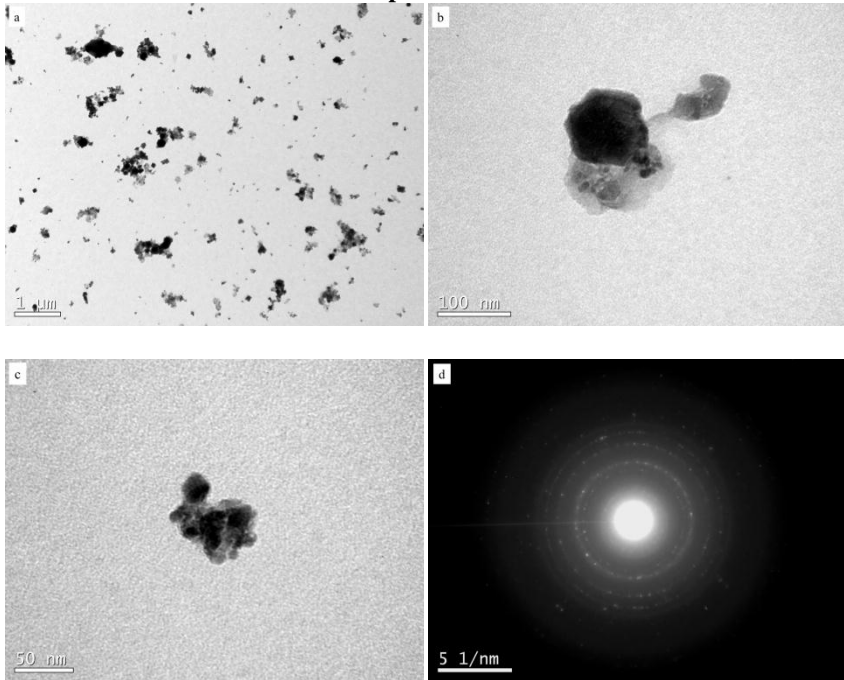
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 32 são apresentadas as imagens TEM oriundas da amostra P6-2. Similarmente às imagens obtidas por FEG, as partículas mostram-se bastante desagregadas sendo que na Figura 32b pode-se observar um nanocristalito individual de hábito hexagonal. Assim como nas amostras anteriores, não foram encontrados indícios de sistemas *core-shell*. O padrão de ED comprovou a cristalinidade do sistema, respaldando o resultado da análise de DRX.

O fato das sementes de PdS não terem sido detectadas seja por DRX, FEG e TEM leva a conclusão de que não houve tanto sua segregação nem a formação de estruturas *core-shell*. Ou seja, estes dados apontam no sentido de que houve efetivamente uma difusão mútua de paládio e níquel através da rede do h-NiS, com a formação de um sulfeto de níquel, de fase hexagonal, com paládio agindo como

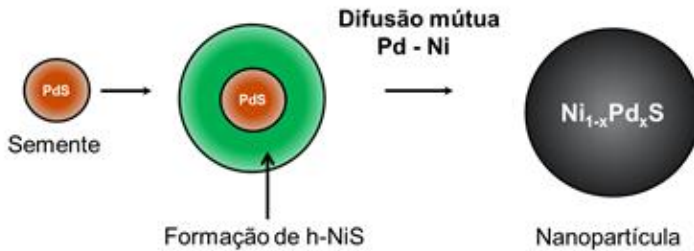
substituinte parcial, originando um composto $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{S}$, conforme apresentado na Figura 33.

Figura 32. Imagem obtida por TEM da amostra P6-2. Em (a) é possível notar que esta encontra-se mais dispersa em relação às outras amostras e em (b) é possível observar um cristalito hexagonal. Em (d) o padrão de ED foi de encontro ao resultado obtido por DRX.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33. Esquema da formação das nanopartículas de h-NiS substituído parcialmente com paládio.

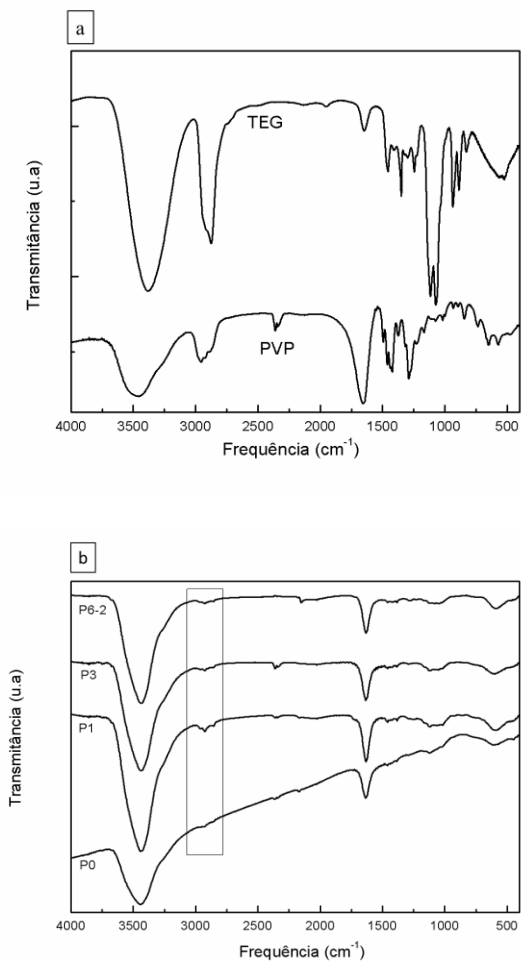


Fonte: Próprio autor.

5.1.4. Grupo P – FTIR

Os espectros de FTIR do solvente TEG puro e do polímero PVP puro, ambos utilizados nas sínteses, são apresentados na Figura 34a.

Figura 34. Espectros de FTIR das reagentes TEG e PVP (a) e das amostras do grupo P (b).



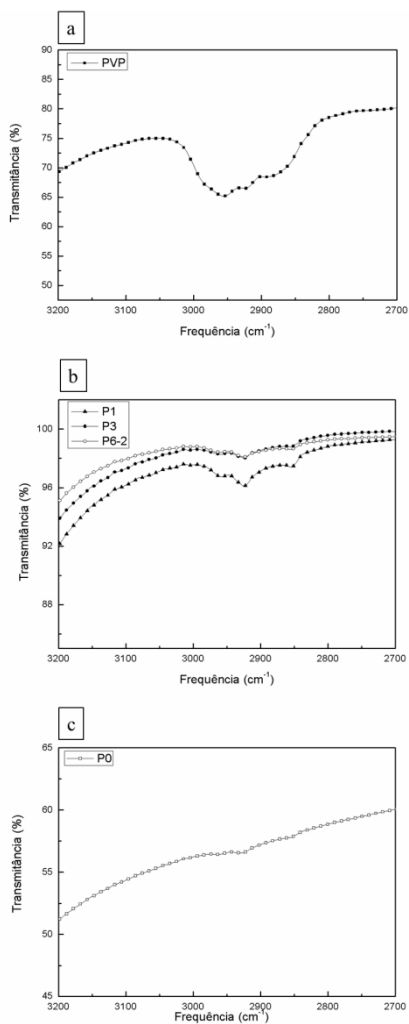
Fonte: Próprio autor.

A Figura 34b apresenta os espectros de FTIR para as amostras do grupo P. Bandas típicas do PVP, como 1462 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} e 1372 cm^{-1} , são encontradas em todas as amostras, confirmando a presença do polímero no material final. As bandas centradas em 2860 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} , presentes em todas as amostras, podem ser atribuídas ao TEG, que apesar das exaustivas lavagens ao final da síntese pode ter mantido-se preso (“trapped”) entre nanopartículas. A presença de glicóis em nanopartículas, mesmo depois de passarem por protocolos de lavagem já reportado na literatura (COUTO *et al.*, 2007). A confirmação do material final como sendo NiS não é possível via FTIR, pois seus modos vibracionais não são encontrados em faixas de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} (JANA *et al.*, 2014).

Para nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS), conforme reportado por Ghosh e colaboradores (2005), o PVP liga-se por meio de seus átomos de nitrogênio com os cátions Zn^{+2} das nanopartículas, ocasionando uma diminuição na intensidade seguida de um aumento na largura das bandas nas regiões correspondentes as ligações C-H ($2959\text{ cm}^{-1} - 2924\text{ cm}^{-1}$, $1495\text{ cm}^{-1} - 1462\text{ cm}^{-1}$ e $1387\text{ cm}^{-1} - 1372\text{ cm}^{-1}$) (GHOSH *et al.*, 2006a). Por associação, vamos assumir que o aumento das larguras e diminuição das intensidades das ligações C-H é devida à ligação do PVP via átomos de nitrogênio com os cátions Ni^{+2} do NiS.

A Figura 34 faz um comparativo geral das bandas C-H na região de 2959 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} nos espectros de FTIR, onde é nítida a diminuição da intensidade junto a um alargamento das bandas. Conclui-se então que o PVP deve estar adsorvido na superfície das nanopartículas dos sulfetos de níquel em todas as amostras do grupo P.

Figura 35. Em detalhe as bandas de 2959 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} . A intensidade das mesmas diminui nas amostras (b, c) em comparação com o espectro do PVP (a).



Fonte: Próprio autor.

5.1.5. Grupo P - VSM

As curvas de magnetização obtidas para as amostras do grupo P são apresentadas na Figura 36. Todas as amostras apresentaram valores de magnetização muito baixos, sendo que a magnetização aumenta linearmente em função do campo aplicado, comportamento típico de um material paramagnético, e nas amostras P3 e P6-2 encontra-se juntamente uma pequena histerese, oriunda de um ferromagnetismo fraco. Na literatura também são encontrados relatos deste tipo de comportamento em nanopartículas de h-NiS (NAGAVEENA e MAHADEVAN, 2014), (LINGANISO et al., 2015).

Os valores de coercividade (H_c) (mostrados na Tabela 6) aumentam conforme a adição de paládio nas sínteses. A origem do ferromagnetismo em nanopartículas, segundo Rao e Sundaresan (2009), analisando CdS nanométrico, é devido à vacâncias nas superfícies dos cristalitos. Possivelmente, ao aumentar-se o teor de paládio nas sínteses a presença de vacâncias cresce, levando a um aumento da coercividade (SUNDARESAN e RAO, 2009).

Tabela 6. Coercividade e magnetização das amostras do grupo P. O valor M_m corresponde a magnetização atingida quando o campo aplicado é 1000 Oe.

Amostra	H_c (Oe)	M_m (emu/g)
P0	2	0,022
P1	3	0,042
P3	15	0,078
P6-2	24	0,023

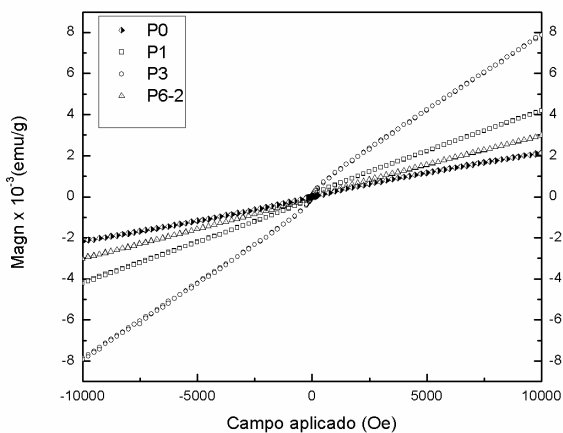
Fonte: Próprio autor.

Partindo da amostra P0, sem adição de paládio, tem-se o menor valor de magnetização total, de 0,022 emu/g (Tabela 6). Este valor aumenta conforme a concentração de paládio cresce nas sínteses, atingindo seu valor máximo em P3. Entretanto, era esperado que a amostra P6-2 obtivesse a maior magnetização entre todas deste grupo, porém, isto não foi observado. O fato causador disto pode ser a presença maior de impurezas (observadas por DRX), que caso sua natureza seja diamagnética, levaria a um decréscimo na magnetização total obtida via VSM.

São reportadas na literatura medidas de susceptibilidade magnética (χ) em função de T no h-NiS bulk, onde na transição o valor

de χ aumenta apenas 15% e a ocorrência ou não desta transição é altamente correlacionada com a estequiometria da fase. Para o composto Ni_xS , é reportado que com x igual a 1 a transição ocorre em aproximadamente -8°C ($\sim 265\text{K}$) com um alargamento de 3K. Variando x de 0,99 a 0,97 a transição encontra-se alargada, ocorrendo em temperaturas mais baixas e desaparecendo (em medidas até a temperatura de nitrogênio líquido) quando x é igual ou menor que 0,94 (SPARKS e KOMOTO, 1968b).

Figura 36. Análises obtidas a temperatura ambiente no VSM. Todas as amostras demonstram um comportamento paramagnético com uma histerese muito pequena.



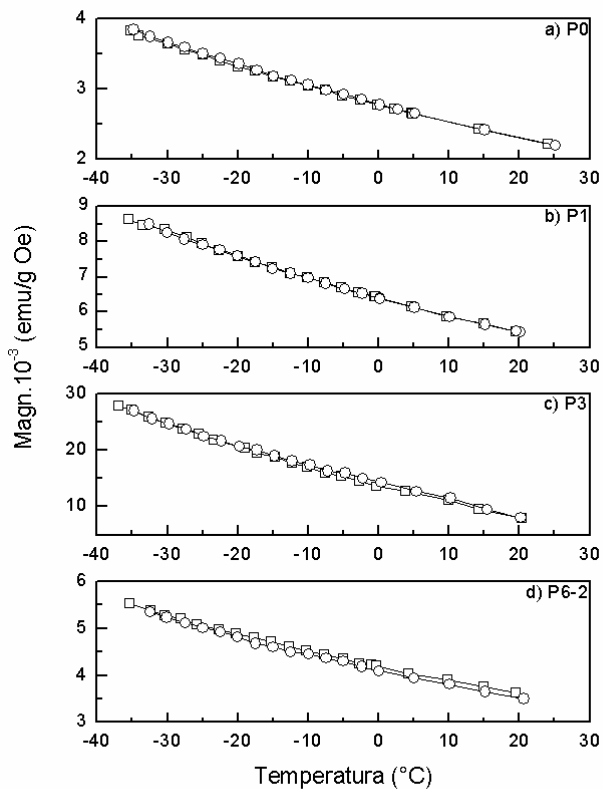
Fonte: Próprio autor.

Futami e colaboradores (1984), também trabalhando com o NiS bulk, efetuaram substituições parciais de vários cátions metálicos. Conforme reportado, a variação súbita esperada no valor de χ não aconteceu em sistemas com substituição parcial igual ou maior que 6% e 7% de titânio e 4% de cromo, porém a transição foi detectada em análises complementares de DSC e resistividade elétrica (FUTAMI e ANZAI, 1984a).

Visando observar a temperatura de transição (T_1) paramagnética-antiferromagnética da fase h- NiS foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura (T), observadas na Figura 37, entretanto, não foi observada a transição para nenhuma das amostras do

grupo P analisadas. Apesar da transição não ter sido encontrada via medidas magnéticas, este fato não exclui a possibilidade de ela ainda estar ocorrendo, seja em âmbito elétrico ou estrutural.

Figura 37. Medidas de magnetização em função da temperatura. Os quadrados são relativos a medida com temperatura decrescente e esferas, crescente.

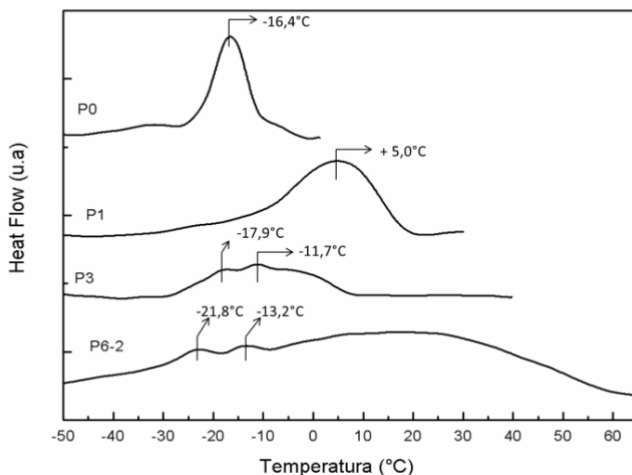


Fonte: Próprio autor.

5.1.6. Grupo P –DSC, TGA e DTA

Na Figura 38 são apresentadas as análises de DSC obtidas nos intervalos de temperatura de -50°C a 65°C (máximo). Na amostra P0, sem adição de paládio, observa-se um pico endotérmico referente a uma transição de primeira ordem centrado em $-16,4^{\circ}\text{C}$, valor abaixo do reportado na literatura para a TMS-TPA da fase h-NiS *bulk* de aproximadamente -8°C (265K) (SPARKS e KOMOTO, 1968b). Para a amostra P1 novamente nota-se a presença de um pico endotérmico, porém agora centrado em 5°C . O pico encontra-se agora mais largo do que o encontrado em P0, englobando uma faixa de aproximadamente 25°C (-10°C a 15°C). Na amostra com 3% de paládio na síntese, P3, tem-se a presença de um processo endotérmico longo, e junto a ele ocorrem dois outros processos, também endotérmicos, com seus picos centralizados em aproximadamente $-17,9^{\circ}\text{C}$ e $-11,7^{\circ}\text{C}$. Por fim, na amostra P6-2 são observados processos semelhantes aos encontrados em P3, entretanto o longo processo endotérmico ocorre em quase toda a faixa de temperatura estudada. Também ocorre a presença de dois picos durante este processo, centrados em $-21,8^{\circ}\text{C}$ e $-13,2^{\circ}\text{C}$.

Figura 38. Análises de DSC das amostras do grupo P obtidas de -50°C a 65°C (máximo).



Fonte: Próprio autor.

Segundo Sawa e colaboradores (1978), as análises DSC do sistema $Ni_{1-x}Rh_xS$ *bulk* mostraram uma diminuição da T_t aliada a uma diminuição na área dos picos conforme o valor de x aumenta. Para um limite de x igual a 0,072 a transição não foi encontrada até temperaturas próximas a -269°C (4,2K) (SAWA e ANZAI, 1978).

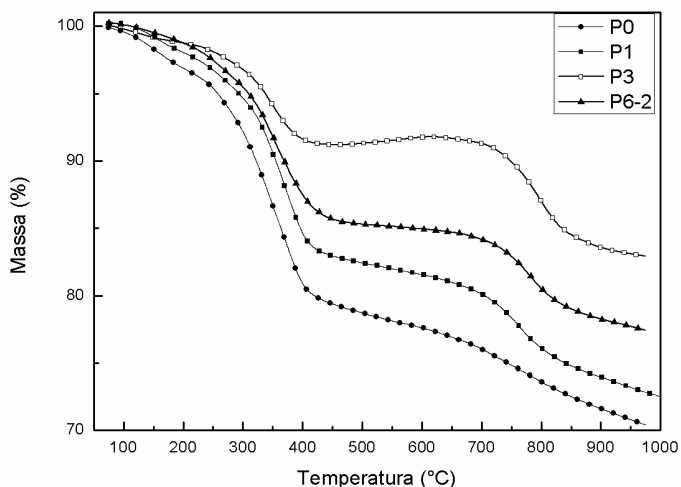
Para amostras policristalinas de h-NiS, conforme o relato de Coey e Brusetti (1975), foram identificadas anomalias em medidas de capacidade calorífica durante a transição. Neste caso, esta é composta por diversos picos estreitos próximos, em faixas relativamente grandes de temperatura, quando a análise é realizada com uma taxa de aquecimento (ou resfriamento) pequena ($0,3^\circ\text{C}$ por minuto). Após esta análise, as amostras foram levadas a um microscópio, onde observou-se que a amostra fraturou em cristais de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$, devido à expansão da célula unitária durante a TMS-TPA, cujo volume aumenta em 1,9% (COEY e BRUSETTI, 1975) (SPARKS e KOMOTO, 1963). A presença de diversos picos discretos foi explicada devido às pequenas variações estequiométricas que os pequenos cristais podem possuir, tendo em vista que a TMS-TPA em compostos h-NiS é altamente relacionada com a estequiometria da fase. Recentemente, Fan *et al.* (2015) relataram a correlação entre vacâncias de níquel e a T_t em sistemas h-NiS policristalinos, onde as vacâncias diminuem a energia necessária para a transição ocorrer, levando a um decréscimo na T_t (FAN *et al.*, 2015).

A Figura 38 mostra que em P0 houve uma diminuição da transição em relação ao valor *bulk*, o que pode ser devido aos defeitos intrínsecos de sua natureza nanométrica (SUNDARESAN e RAO, 2009). Com a adição do substituinte paládio, ocorre o deslocamento e alargamento dos picos da transição. As amostras P3 e P6-2 apresentaram curvas semelhantes onde os picos mais resolvidos se deslocam para temperaturas menores com o aumento do teor de paládio. Já a amostra P1 revela um aumento na temperatura de transição para 5°C . Isto levanta a hipótese de que a substituição de paládio possa ter sido mais coerente em P1 do que no conjunto P3 e P6-2. O alargamento dos picos é interpretado pelo fato da difusão dos íons paládio a partir das sementes de PdS para o NiS causar variações estequiométricas locais nas nanopartículas, sendo que estas devem aumentar conforme a concentração de paládio cresce. Devido à taxa de aquecimento utilizada ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) o processo não é identificado como picos estreitos próximos, mas sim como um pico bem alargado.

O deslocamento dos picos para temperaturas menores nas amostras P3 e P6-2, por sua vez, está de acordo com a Teoria de Nucleação Clássica - CNT (seção 3.8.2), onde a nucleação de transições de fase ocorre mais facilmente ao redor de imperfeições, como defeitos ou contornos de grão (FAN et al., 2015). Aqui, os defeitos podem ser representados pelas vacâncias e distorções na rede causadas pela substituição do paládio, onde os sítios de nucleação induzidos pelos defeitos podem reduzir a energia necessária para a ocorrência da TMS-TPA e então levar a um decréscimo na temperatura inicial da mesma (LOPEZ et al., 2002).

A Figura 39 apresenta as curvas de análise térmogravimétrica (TGA) das amostras do grupo P, onde as quatro amostras apresentam um comportamento similar. O primeiro estágio de perda de massa, do início da curva até 250°C pode ser atribuído a um processo de desidratação das nanopartículas juntamente com a perda de resíduos de TEG, correspondendo a menos de 5% da massa total em todas as amostras (GÜNAY et al., 2013).

Figura 39. Perda de massa das amostras do grupo P.

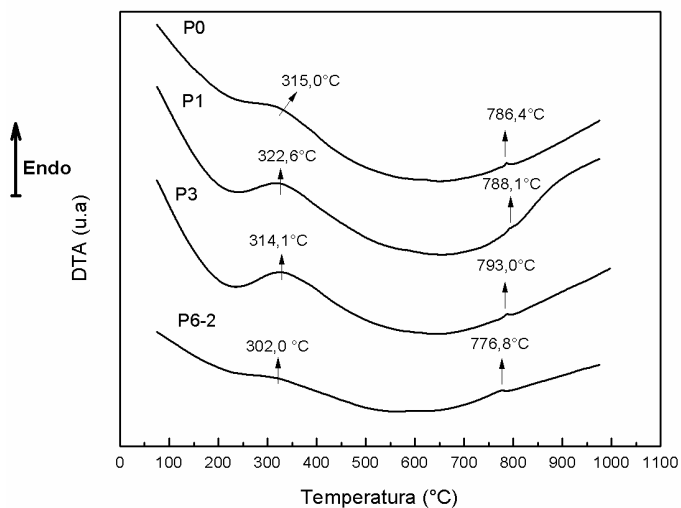


Fonte: Próprio autor.

O segundo estágio de perda de massa, entre 250°C e 425°C corresponde à perda do PVP, presente na superfície do material, conforme observado nas análises de FTIR apresentadas anteriormente (seção 5.1.4) (DU *et al.*, 2006). Correspondente a isto, na análise DTA (Figura 40), tem-se a presença de um pico endotérmico nas regiões próximas a 300°C, o que é coerente com a perda de PVP. É interessante notar que na amostra P0, amorfizada à DRX, constatou-se a maior perda neste período, correspondendo a aproximadamente 15% da massa inicial. Enquanto que o menor percentual de massa perdido neste estágio entre todas as amostras foi de 7%, observado em P3.

Após 425°C, tem início o terceiro regime de perda de massa nas amostras, continuando até 700°C. Este processo pode ser entendido como a evolução de espécies de enxofre (SO, SO₂ ou S₂) das amostras, correspondendo a uma perda de massa muito pequena (em torno de 2%). Nas curvas de DTA (Figura 40) este regime é representado por um largo processo exotérmico (HUANG *et al.*, 2010). A medida que a fase h-NiS vai perdendo enxofre ela transforma-se em Ni₃S₂.

Figura 40. Análises DTA das amostras do grupo P.



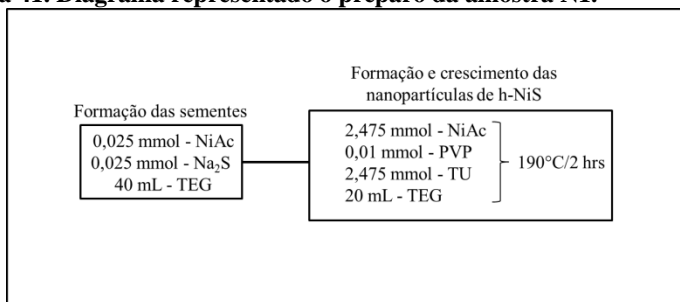
Fonte: Próprio autor.

O quarto regime de perda de massa inicia-se ao redor de 700°C e segue até o final da análise, perto de 1000°C. Aliado a esta perda, é possível notar nas análises DTA que existe um pico endotérmico bem definido, centrado em 786,4°C, 788,1°C, 793,0°C e 776,8°C para P0, P1, P3 e P6-2, respectivamente. Este evento pode ser atribuído à fusão do Ni_3S_2 , que no material *bulk* ocorre em 790°C (PERRY, 2011). Devido à complexidade das possíveis reações ocorridas nesta faixa de temperatura (KULLERUD e YUND, 1962), as perdas de massa nesta região devem ser alvo de estudos mais profundos, que fogem do objetivo deste trabalho.

5.2. AMOSTRA DO GRUPO N

Nesta seção são apresentadas as caracterizações da amostra N1, sulfeto de níquel h-NiS puro, obtido por meio da utilização de sementes de NiS, com concentração de 1%. O protocolo de preparação foi descrito na seção 4.2 e é exemplificado na Figura 41.

Figura 41. Diagrama representado o preparo da amostra N1.



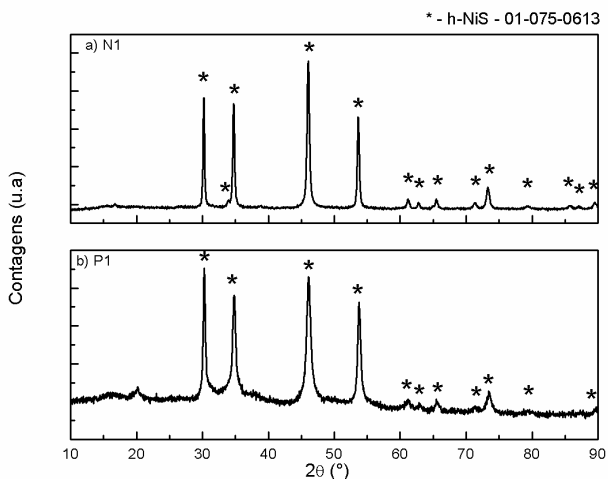
Fonte: Próprio autor.

5.2.1. Grupo N – DRX

Conforme observado na Figura 42a, semelhante às amostras do grupo P, o padrão de DRX da amostra N1 originou a fase h-NiS pura, em confirmação com o cartão JCPDS 01-075-0613. Os picos apresentam-se estreitos e com boa definição, indícios de uma boa cristalinidade.

Novamente, tem-se um processo de nucleação heterogênea durante a síntese, onde a reação entre o NiAc e o Na₂S deu origem às sementes que serviram como sítios de crescimento das nanopartículas. É importante verificar que a natureza química da semente interfere na sua capacidade catalítica, por exemplo, ao comparar-se as amostras P1 (sintetizada com sementes de PdS) e N1 (Figura 42), ambas com concentração de sementes igual a 1%, onde é possível notar a diminuição da largura dos picos de difração da fase h-NiS na amostra N1. A análise pelo método de Rietveld forneceu os tamanhos dos parâmetros de rede, sumarizados na Tabela 7.

Figura 42. Padrão de DRX da amostra N1. Marcados com * estão os picos da fase h-NiS.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7. Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld e sua comparação com os dados do cartão h-NiS, JCPDS 01-075-0613.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume
N1	3,41707	3,41707	5,28656	53,45789

Fonte: Próprio autor.

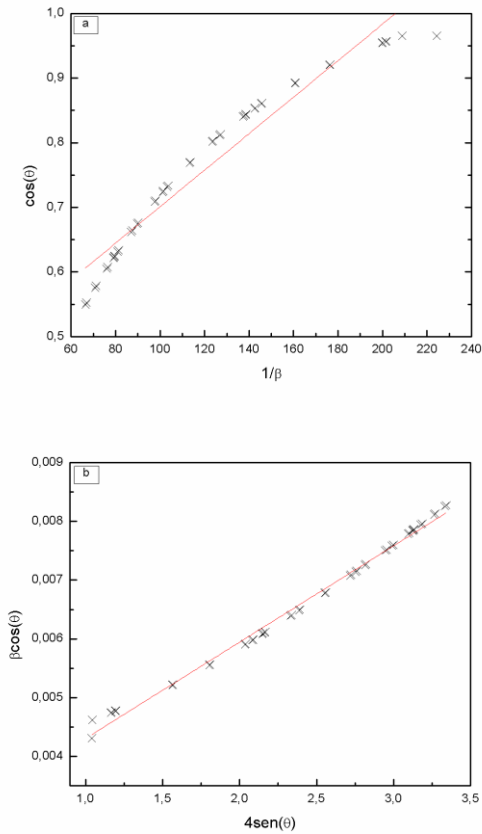
Os valores de microdeformação e tamanho de cristalito obtidos pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall são apresentados na Tabela 8. Quando a natureza química, tanto das sementes, quanto dos nanocristais formados é a mesma, tem-se um crescimento mais homogêneo do material, observado pela diminuição no valor da microdeformação. Como nas amostras do grupo P, são vistas discrepâncias nos tamanhos de cristalito obtidos pelos dois métodos, cujos gráficos são apresentados na Figura 43.

Tabela 8. Comparação entre os valores de tamanho de cristalito e microdeformação das amostras N1 e P1.

Amostra	φ_s (nm)	φ_w (nm)	Microdeformação (%)
N1	54	83	0,164
P1	25	40	0,304

Fonte: Próprio autor.

Figura 43. Gráficos de Scherrer (a) e Williamson-Hall (b) para a amostra N1. Nota-se o mesmo comportamento encontrado nas amostras do Grupo P (Figura 23).

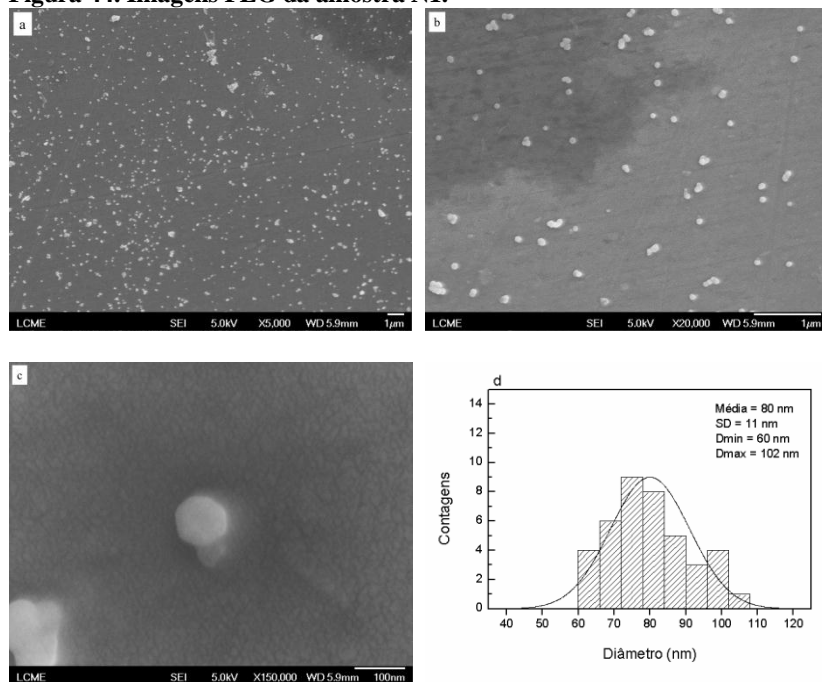


Fonte: Próprio autor.

5.2.2. Grupo N – FEG e EDS

As imagens obtidas por FEG para a amostra N1 são apresentadas na Figura 44. Nota-se um material bem disperso composto por nanopartículas hexagonais. O histograma da Figura 44d forneceu um tamanho médio de partícula de 80 nm, com SD = 11 nm e variação de 14%, ligeiramente acima do limite de 10% utilizado como conceito de monodispersividade (SCHMACHTENBERG, 2011). O valor médio do tamanho de partícula obtido está muito próximo do valor de tamanho de cristalito fornecido pelo gráfico de Williamson-Hall (83 nm), isto é um indício que as nanopartículas hexagonais são monocristalinas. As análises de EDS (não apresentadas), por sua vez, detectaram a presença de níquel, enxofre, oxigênio e carbono, similarmente a amostra P0 do grupo P.

Figura 44. Imagens FEG da amostra N1.



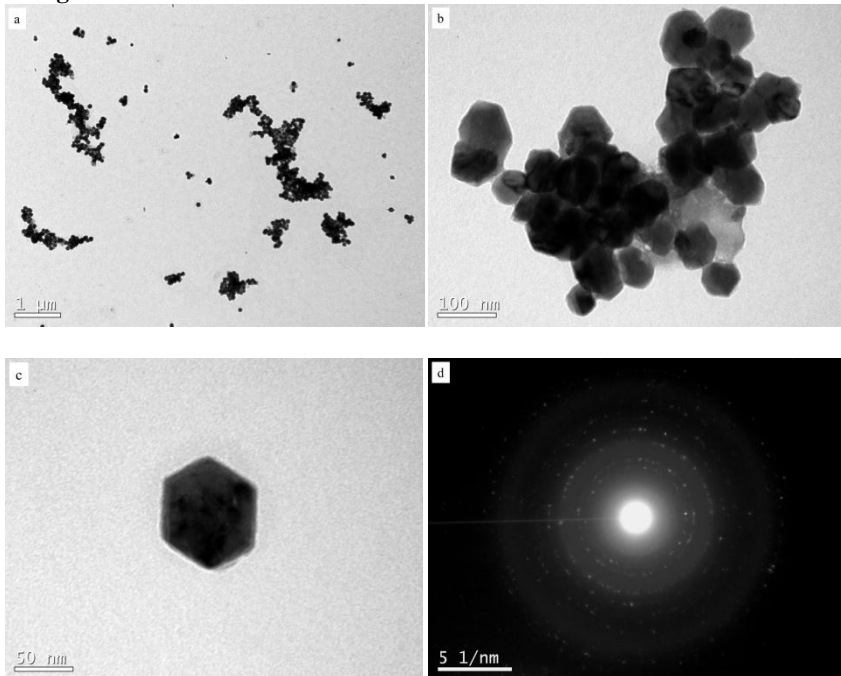
Fonte: Próprio autor.

Placas sub-micrométricas com hábito hexagonal foram obtidas anteriormente pelo grupo de pesquisa, porém sintetizadas por uma rota diferente da utilizada neste trabalho (SCHMACHTENBERG, 2011).

5.2.3. Grupo N - TEM

A Figura 45 apresenta as imagens obtidas por TEM para a amostra N1 e corroborando com as análises FEG, a morfologia hexagonal foi observada. O padrão de ED observado na Figura 45d, sendo este típico de um material policristalino, aparentemente divergindo dos indícios de monocristalinidade. Entretanto, devido a limitações do equipamento o padrão de ED foi retirado de um aglomerado de nanopartículas, resultando em uma superposição de sinais, dificultando a visualização do padrão hexagonal.

Figura 45. Imagens TEM da amostra N1, confirmando a morfologia hexagonal.

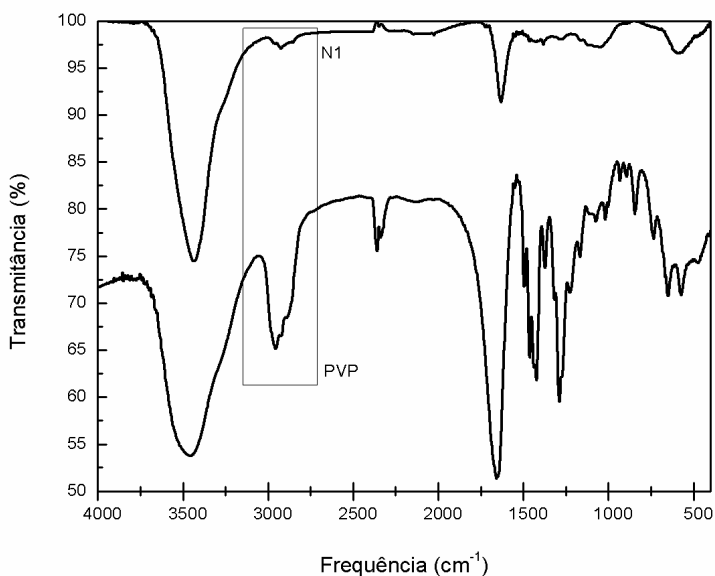


Fonte: Próprio autor.

5.2.4. Grupo N - FTIR

As análises de FTIR obtidas da amostra N1 são expostas na Figura 46. Como apresentado anteriormente para o grupo P, a presença do polímero PVP é confirmada na amostra devido a diminuição da intensidade concomitante com o alargamento das bandas relativas as ligações C-H, encontradas nas faixas de 2959 cm^{-1} – 2924 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} – 1462 cm^{-1} e 1387 cm^{-1} – 1372 cm^{-1} . Possivelmente, o PVP encontra-se adsorvido na superfície dos nanocristalitos via átomos de níquel, impedindo sua aglomeração por efeito estérico.

Figura 46. Espectro de IR da amostra N1 em comparação com o PVP. A banda de 2959 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} foi realçada para uma melhor visualização.

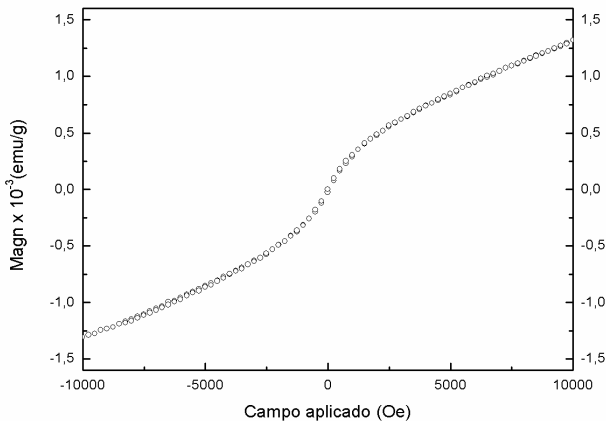


Fonte: Próprio autor.

5.2.5. Grupo N – VSM

As medidas de magnetização em função do campo aplicado são apresentadas na Figura 47. Novamente a magnetização apresenta valores muito pequenos (ainda menores do que no grupo P) e um aumento linear em função do campo aplicado, comportamento que é típico de um material paramagnético. Tal como as amostras P3 e P6-2, a amostra N1 também apresentou uma pequena histerese, com um campo coercivo de 32 Oe. Este comportamento de ferromagnetismo fraco, é similar ao relatado por Kumar et al. (2013) e Tang et al. (2011) para nanopartículas de h-NiS. No primeiro, nanopartículas com diâmetros de 60 nm tiveram um H_c medido de 40 Oe, já no último, onde o produto final possui morfologia de nanoflores formadas por pequenos “flocos” de aproximadamente 20 nm, o ferromagnetismo fraco surge somente em temperaturas menores que -173°C ($\sim 100\text{K}$). Entretanto, em ambos os casos a origem dessa coercividade pode ser explicada com base na presença de spins descompensados na superfície das nanopartículas. (KUMAR et al., 2013), (TANG et al., 2011). Possivelmente, este mesmo fato é o responsável pelo aparecimento do ferromagnetismo fraco na amostra N1.

Figura 47. Curva de magnetização da amostra N1.

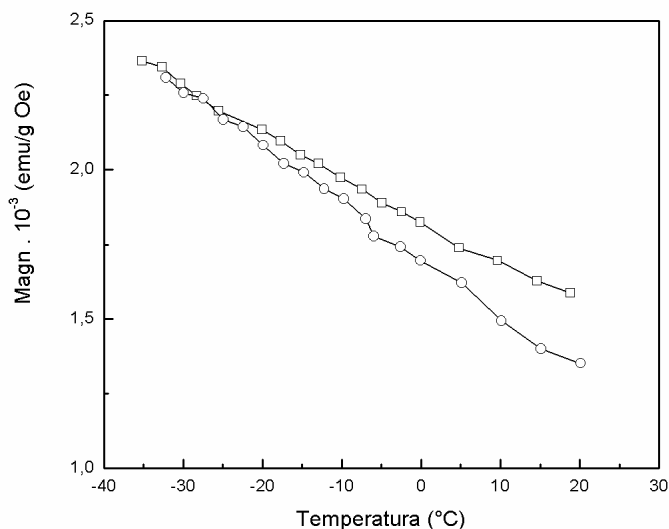


Fonte: Próprio autor.

Os baixos valores de magnetização desta amostra vão de encontro com fatos reportado por Rao e Sundersan (2009) para nanopartículas de CdS, que ao aumentar-se o tamanho de partícula por um método de sinterização, tem-se uma diminuição na magnetização do material nanométrico (SUNDARESAN e RAO, 2009). Tendo em vista que o diâmetro médio de partícula referente à amostra N1 foi de 80 nm, sendo este o maior valor encontrado dentre todas as amostras de ambos os grupos P e N, o valor de M_m foi o menor encontrado, aproximadamente 0,013 emu/g.

A Figura 48 apresenta medidas de magnetização em função de T para a amostra N1 e tal como para as amostras do grupo P, não é possível identificar a T_f .

Figura 48. Medida de magnetização em função da temperatura. Os quadrados são relativos a medida com temperatura decrescente e esferas, crescente.

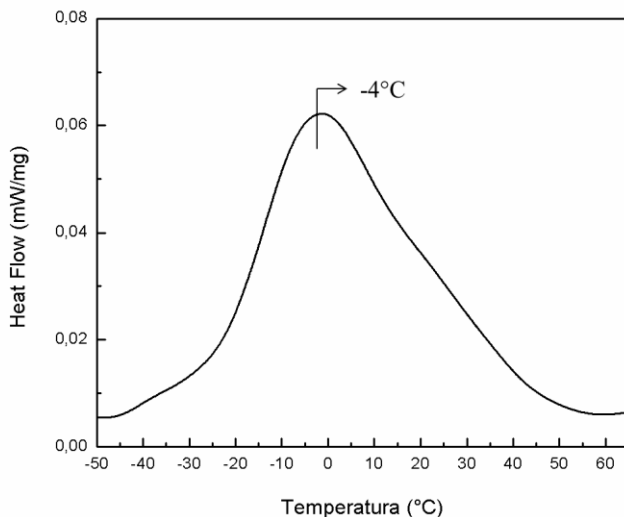


Fonte: Próprio autor.

5.2.6. Grupo N – DSC, TGA e DTA

A análise de DSC obtida no intervalo de temperatura de -50°C a 65°C para a amostra N1, h-NiS pura nanocristalina, é mostrada na Figura 49. Similarmente à P0, encontra-se um pico endotérmico, agora centrado em -4°C , próximo ao valor de aproximadamente -8°C referente à TMS-TPA do h-NiS *bulk* (SPARKS e KOMOTO, 1968b). O pico referente à TMS-TPA encontra-se bem alargado, o que pode ter sido causado devido a pequenas variações locais na estequiometria dos nanocristais, tal como observado por Fan *et al* (2015) (FAN *et al.*, 2015). Novamente devido à taxa de aquecimento utilizada na análise (de 5°C por minuto) os picos estreitos observados por Coey e Brusetti (1975) podem ter sido mascarados, tomando forma apresentada na Figura 49 (COEY e BRUSETTI, 1975). O aumento da T_t com a diminuição do tamanho de cristalito também foi observado por Lopez e colaboradores, sendo considerado pelos autores como um efeito exclusivamente devido às dimensões dos cristalitos (LOPEZ *et al.*, 2002).

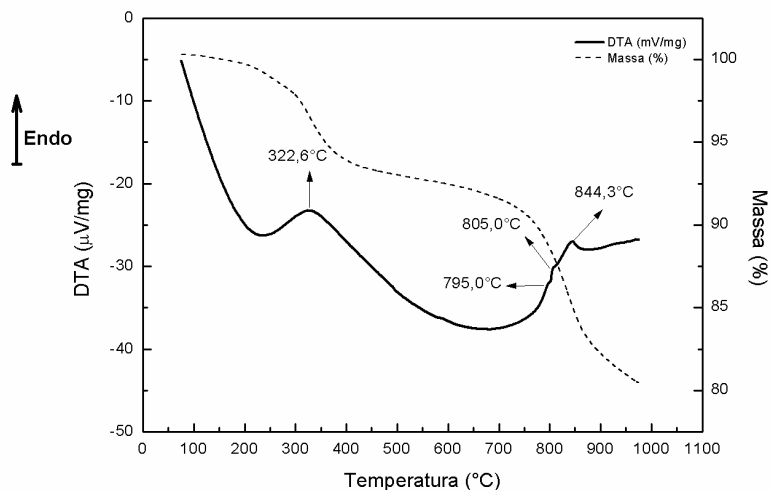
Figura 49. Análise DSC da amostra N1 obtida em baixas temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 50 são apresentadas as curvas de TGA e DTA para a amostra N1. Similar ao comportamento relatado no grupo P, são identificados quatro estágios de perda de massa. O primeiro, compreendendo o início da análise até aproximadamente 275°C, pode ser atribuído a desidratação dos nanocristais bem como a perda de possíveis resíduos de TEG presentes mesmo após as sucessivas lavagens ao final da síntese (GÜNAY *et al.*, 2013). Após isto, tem início o segundo regime de perda de massa, proporcional a 5% da massa inicial, devido a evolução do PVP (DU *et al.*, 2006). Este regime continua até 475°C e na análise de DTA é representado por um pico endotérmico, centrado em 322,6°C.

Figura 50. Análise TGA e DTA da amostra N1.



Fonte: Próprio autor.

Na análise DTA (Figura 50) é observada um largo evento exotérmico, ocorrendo de 475°C até 725°C, correspondente a liberação de espécies de enxofre, possivelmente em forma de SO, SO₂ ou S₂ (HUANG *et al.*, 2010). Esta liberação é responsável por uma perda de aproximadamente 2% em relação a massa inicial. Provavelmente, após esta perda de enxofre, devem ocorrer mudanças de fase no material.

O último processo da curva TGA, de $\sim 700^{\circ}\text{C}$ até o final da análise, correspondente a 11% da perda total de massa e ocorre simultaneamente à três picos endotérmicos na análise DTA, centrados em $795,0^{\circ}\text{C}$, $805,0^{\circ}\text{C}$ e $844,3^{\circ}\text{C}$. Segundo Kullerud e Yung (1962), diversas fases podem coexistir quando precursores de Ni e S são aquecidos juntos a temperaturas acima de 700°C , como por exemplo as fases Ni_3S_2 , $\alpha\text{-Ni}_7\text{S}_6$ e NiSO_4 (KULLERUD e YUND, 1962). Entretanto, são necessárias investigações mais profundas sobre estes fatos para uma eventual certificação das fases e sua correlação com as perdas de massa presentes após o aquecimento da amostra N1, que por sua vez fogem ao objetivo deste trabalho.

6. CONCLUSÕES

Foram produzidos, de forma bem sucedida, sulfetos de níquel nanométricos de fase h-NiS por um método original de nucleação heterogênea por sementeação, sendo divididos em dois grupos.

Grupo P: As sementes de PdS serviram como sítios de nucleação, crescimento e cristalização das nanopartículas e acredita-se que ocorreu uma troca catiônica entre níquel e paládio, formando sulfetos substituídos $Ni_{1-x}Pd_xS$ na fase hexagonal. Ao aumentar a concentração de paládio nas sínteses obteve-se uma diminuição no valor de microdeformação, levando a crer que a concentração de sementes possuem papel crucial na homogeneidade do material. Apesar de não ter sido encontrada em medidas magnéticas em função da temperatura, a TMS-TPA foi observada nas análises DSC. A amostra com $x=0$, que é amorfa à DRX de cobre, apresentou a T_i em $-16,4^\circ\text{C}$ (8°C abaixo do valor de *bulk*), indicando que a amorfização desestabilizou a fase antiferromagnética. A introdução de 1% de paládio ($x=0,01$) produz uma cristalização da amostra e o aumento da T_i para $+5^\circ\text{C}$, ou seja, uma maior estabilização da fase antiferromagnética. O aumento da concentração de paládio para $x=0,03$ e $x=0,06$ também produz cristalinidade e mudanças na T_i , mas com comportamento mais complexo. Conclui-se que para $x=0,01$ o paládio entra substitucionalmente no sítio de níquel de forma homogênea, mas para $x=0,03$ e $x=0,06$ devem estar ocorrendo variações locais na substituição, indicando que a difusão de paládio não foi tão coerente e/ou que se está atingindo uma saturação de solubilidade. As análises de VSM indicaram a presença de um ferromagnetismo muito fraco, com um aumento nos valores de coercividade conforme a concentração de paládio cresce nas amostras. Este crescimento em H_c está ligado ao aumento das vacâncias na superfície das nanopartículas.

Grupo N: Utilizando sementes de NiS como sítios de nucleação, ocorreu o crescimento da fase h-NiS pura e nanocristalina, com morfologia consistindo de nanocristais hexagonais individualizados com tamanho de aproximadamente 80 nm. Novamente, a TMS-TPA não foi encontrada via medidas magnéticas, entretanto ela foi detectada nas análises de DSC em -4°C . Acredita-se que o aumento na T_i em relação ao estado *bulk* esteja ligado a um efeito dimensional.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar e estudar as sementes de PdS, bem como a possível troca catiônica entre paládio e níquel na formação do composto $Ni_{1-x}Pd_xS$ utilizando métodos de caracterização mais finos, como HRTEM.
- Investigar o comportamento magnético induzido pelo substituinte paládio, com auxílio de técnicas mais sofisticadas como magnetometria SQUID.
- Moldar o pó oriundo das sínteses, gerando uma amostra compactada, para realizar medidas de resistividade elétrica para mapear a transição com a substituição parcial de paládio.

8. REFERÊNCIAS

ADLER, D. Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides. **Reviews of Modern Physics**. v.40, p.714-736 1968.

ANZAI, S., FUTAMI, T. e SAWA, T. Vanadium-substitution effect on the first-order magnetic and electrical transition in NiS. **Journal of Applied Physics**. v.52, p.6270 1981.

ASIF, M., PARRY, S. J. e MALIK, H. Instrumental Neutron Activation Analysis of a Nickel Sulfide Fire Assay Button to Determine the Platinum Group Elements and Gold. **Analyst**. v.117, p.1351-1353 1992.

BASF. Polyvinylpyrrolidone (PVP) - A “multi-talent” turns seventy. 2009.

BERGER, D., TRAISTARU, G., VASILE, B., JITARU, I. e MATEI, C. Palladium nanoparticles synthesized with controlled morphology obtained by the polyol method. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**. v.72, n.1, p.113-120 2010.

BESSON, C., FINNEY, E. e FINKE, R. A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly. **Journal of the American Chemical Society**. v.127, p.8179-8184 2005.

BROWN, K., WALTER, D. e NATAN, M. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape. **Chemistry of Materials**. v.12, p.306-313 2000.

BRUSETTI, R., COEY, J. M. D., CZJZEK, G., FINK, J., GOMPF, F. e SCHMIDT, H. The role of the lattice at the metal-semimetal transition in nickel sulphide. **Journal of Physics F: Metal Physics**. v.10, p.33-51 1980.

CARBONE, L. e COZZOLI, P. D. Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms. **Nano Today**. v.5, p.449-493 2010.

CHEN, P. e DU, Y. W. Field-induced nonmetal-metal transition in NiS. **Europhysics Letters**. v.53, p.360-363 2001.

_____. Large magnetoresistance and field-induced transitions in Ni_{1-x}S. **Applied Physics A**. v.74, p.105-107 2002.

CHIENG, B. e LOO, Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. **Materials Letters**. v.73, p.78-82 2012.

CHIU, W., KHIEW, P., CLOKE, M., ISA, D., LIM, H., TAN, T., HUANG, N., RADIMAN, S., ABD-SHUKOR, R., HAMID, M. e CHIA, C. Heterogeneous Seeded Growth: Synthesis and Characterization of Bifunctional Fe₃O₄/ZnO Core/Shell Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**. v.114, p.8212-8218 2010.

COEY, J. M. D. e BRUSETTI, R. Heat capacity of nickel sulfide and its semimetal-metal transition. **Physical Review B**. v.11, p.671-677 1975.

COSTA, M., SUTHERLAND, J. E., PENG, W., SALNIKOW, K., BRODAY, L. e KLUZ, T. Molecular biology of nickel carcinogenesis. **Molecular and Cellular Biochemistry**. v.222, p.205-2011 2001.

COUTO, G., KLEIN, J., SCHREINER, W., MOSCA, D., OLIVEIRA, A. e ZARBIN, A. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.311, p.461-468 2007.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1978

DU, Y. K., YANG, P., MOU, Z. G., HUA, N. P. e JIANG, L. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**. v.99, n.1, p.23-26 2006.

FAN, S., ZHANG, J., XIAO, C., LI, Z., LI, Q., XIE, Y. e YE, B. Defect evolution during the phase transition of hexagonal nickel sulfide studied by positron annihilation spectroscopy. **Solid State Communications**. v.202, n.0, p.64-68 2015.

FERNANDEZ, A. M., NAIR, M. T. S. e NAIR, P. K. Chemically deposited ZnS-NiS-CuS optical filters with wide range solar control characteristics. **Mater. Manuf. Processes**. v.8, p.535-548 1993.

FIEVET, F., LAGIER, J. P. e FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Poliol Process. **MRS Bulletin**. 1989.

FUTAMI, T. e ANZAI, S. Impurity effect of the 3d transition metal atoms on the first-order magnetic and electrical transition in NiS. **Journal of Applied Physics**. v.52, n.2, p.440-447 1984a.

_____. Impurity effects on the 3d transition metal atoms on the first-order magnetic and electrical transition in NiS. **Journal of Applied Physics**. v.56, p.440 1984b.

GACOIN, T., CHAPUT, F. e BOILOT, J. P. Metal, semiconductor and magnetic nanoparticle inclusions in gels. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.2, p.679-683 1994.

GAMSJAGER, H., BUGAJSKI, J., GAJDA, T., LEMIRE, R. J. e PREIS, W. **Chemical Thermodynamics Series**. v.6

GHEZELBASH, A. e KORGEL, B. A. Nickel Sulfide and Copper Sulfide Nanocrystal Synthesis and Polymorphism. **Langmuir**. v.21, p.9451-9456 2005.

GHEZELBASH, A., SIGMAN JR., M. B. e KORGEL, B. A. Solventless Synthesis of Nickel Sulfide Nanorods and Triangular Nanoprisms. **Nano Letters**. v.4, p.537-542 2004a.

GHEZELBASH, A., SIGMAN, M. B. e KORGEL, B. A. Solventless Synthesis of Nickel Sulfide Nanorods and Triangular Nanoprisms. **Nano Letters**. v.4, p.537 2004b.

GHOSH, G., KANTI NASKAR, M., PATRA, A. e CHATTERJEE, M. Synthesis and characterization of PVP-encapsulated ZnS nanoparticles. **Optical Materials**. v.28, n.8-9, p.1047-1053 2006a.

GHOSH, G., NASKAR, M. K., PATRA, A. e CHATTERJEE, M. Synthesis and characterization of PVP-encapsulated ZnS nanoparticles. **Optical Materials**. v.28, n.8-9, p.1047-1053 2006b.

GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**. v.33, p.223-315 1989.

GRAU, J. e AKINC, M. Synthesis of Nickel Sulfide by Homogeneous Precipitation from Acidic Solutions of Thioacetamide. **Journal of the American Ceramic Society**. v.79, p.1073 1996.

GÜNAY, M., ERDEMI, H., BAYKAL, A., SÖZERI, H. e TOPRAK, M. S. Triethylene glycol stabilized MnFe₂O₄ nanoparticle: Synthesis, magnetic and electrical characterization. **Materials Research Bulletin**. v.48, n.3, p.1057-1064 2013.

HAN, S.-C., KIM, H.-S., SONG, M.-S., LEE, P. S., LEE, J.-Y. e AHN, H.-J. Electrochemical properties of NiS as a cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**. v.349, p.290'296 2003.

HEATH, J. R., GATES, S. M. e CHESS, C. A. Nanocrystal seeding: A low temperature route to polycrystalline Si films. **Applied Physics Letters**. v.64, p.3569 1994.

HIENOLA, A. I. **On the homogeneous and heterogeneous nucleation of some organic compounds**. 2008.

HOSOKAWA, M., NOGI, K., NAITO, M. e YOKOYAMA, T. **Nanoparticle Technology Handbook**. 2007

HU, Y., CHEN, J., CHEN, W., LIN, X. e LI, X. Synthesis of novel nickel sulfide submicrometer hollow spheres. **Advanced Materials**. v.15, p.726-729 2003.

HUANG, S., HARRIS, K. D. M., LOPEZ-CAPEL, E., MANNING, D. A. C. e RICKARD, D. "Amorphous Nickel Sulfide" Is Hydrated Nanocrystalline NiS with a Core-Shell Structure. **Inorganic Chemistry**. v.48, p.11486-11488 2009.

HUANG, S., LOPEZ-CAPEL, E., MANNING, D. A. C. e RICKARD, D. The composition of nanoparticulate nickel sulfide. **Chemical Geology**. v.277, p.207-213 2010.

JANA, S., MUKHERJEE, N., CHAKRABORTY, B., MITRA, B. C. e MONDAL, A. Electrodeposited polymer encapsulated nickel sulphide thin films: frequency switching material. **Applied Surface Science**. v.300, n.0, p.154-158 2014.

JARAMILLO, A. e SONNENFELD, G. Effects of amorphous and crystalline nickel sulfide on induction of interferon-alpha/beta and -v and interleukin-2. **Enviromental Research**. v.48, p.275-286 1989.

KERESTEDJIAN, T., GERVILLA, F., GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, J. M. e PROENZA, J. A. Godlevskite Ni₉S₈ from Dobromirtsi, Central Rhodopes,

Bulgaria: First report for the country and genetic implications. **Geochemistry, Mineralogy and Petrology**. v.45, p.19-28 2007.

KHAIRY, M. e ZAKARIA, W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. **Egyptian Journal of Petroleum**. v.23, p.419-426 2014.

KHAN, M. S., GUL, K. e REHMAN, N. U. Interaction of polyvinylpyrrolidone with metal chloride aqueous solutions. **Chinese Journal of Polymer Science**. v.22, n.6, p.581-584. 2004.

KIM, S.-Y. e HWANG, C.-S. Syntheses and Optical Characterizations of ZnS:Mn Nanocrystals Capped by Polyethylene Oxide Molecules of Varying Molecular Weights. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. p.3834 2010.

KLOPROGGE, J. T., WELTERS, W. J. J., BOOY, E., DE BEER, V. H. J., VAN SANTEN, R. A., GEUS, J. W. e JANSEN, J. B. H. Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization. **Applied Catalysis A: General**. v.97, p.77-85 1993.

KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. Wiley, 1974

KOEHLER JR., R. F., FEIGELSON, R. S., SWARTS, H. W. e WHITE, R. L. Effects of Stoichiometry an Impurities on the Metal-to-Semimetal Transition in NiS. **Journal of Applied Physics**. v.43, p.3127-3131 1972.

KOEHLER, R. F., FEIGELSON, R. S., SWARTS, H. W. e WHITE, R. L. Effects of Stoichiometry an Impurities on the Metal-to-Semimetal Transition in NiS. **Journal of Applied Physics**. v.43, p.3127 1972.

KULLERUD, G. e YUND, R. A. The Ni-S sytem and related minerals. **Journal of Petrology**. v.3, p.126-175 1962.

KUMAR, N., RAMAN, N. e SUNDARESAN, A. Temperature evolution of nickel sulphide phases from thiourea complex and their exchange bias effect. **Journal of Solid State Chemistry**. v.208, n.0, p.103-108 2013.

KURLOV, A. S. e GUSEV, A. I. Determination of the Particle Sizes, Microstrains, and Degree of Inhomogeneity in Nanostructured Materials from X-ray Diffraction Data. **Glass Physics and Chemistry**. v.33, n.3, p.276 2007.

LAMER, V. K. e DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**. v.72, p.4847-4854 1950.

LANGFORD, J. I. e WILDON, J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. **Journal of Applied Crystallography**. v.11, p.102-113 1978.

LEE, D., PARK, S., LEE, J. e HWANG, N. A theoretical model for digestive ripening. **Acta Materialia**. v.55, p.5281-5288 2007.

LEE PENN, R. e SOLTIS, J. Characterizing crystal growth by oriented aggregation. **CrystEngComm**. v.16, p.1409 2014.

LI, D., NIELSEN, M., LEE, J., FRANDSEN, C., BANFIELD, J. e DE YOREO, J. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. **Science**. v.336, p.1014-1018 2012.

LICHT, S., HODES, G., TENNE, R. e MANASSEN, J. A light-variation insensitive high. **Nature**. v.326, p.863-864 1987.

LINGANISO, E. C., MWAKIKUNGA, B. W., COVILLE, N. J. e MHLANGA, S. D. Observation of the structural, optical and magnetic properties during the transformation from hexagonal NiS nano-compounds

to cubic NiO nanostructures due to thermal oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**. v.629, n.0, p.131-139 2015.

LIU, X. Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines. **Materials Science and Engineering: B**. v.119, p.19 2005b.

LOPEZ, R., HAYNES, T. E., BOATNER, L. A., FELDMAN, L. C. e HAGLUND, R. F. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles. **Physical Review B**. v.65, n.22, p.224113 2002.

MAO, H., FENG, J., MA, X., WU, C. e ZHAO, X. One-dimensional silver nanowires synthesized by self-seeding polyol process. **Journal of Nanoparticle Research**. v.14, p.887 2012.

MCWHAN, D. B., MARESIO, M., REMEIKA, J. P. e DERNIER, P. D. Pressure-Temperature phase diagram and crystal structure of NiS. **Physical Review B**. v.5, p.2552-2555 1972.

MENG, Z., PENG, Y., YU, W. e QIAN, Y. Solvothermal synthesis and phase control of nickel sulfides with different morphologies. **Materials Chemistry and Physics**. v.74, p.230-233 2002.

MERSMANN, A., HEYER, C. e EBLE, A. **Crystallization Technology Handbook**. Marcel Dekker Inc., 2001

MIGUEL-GARCÍA, I., BERENGUER-MURICA, Á., GARCÍA, T. e CAZORLA-AMORÓS, D. Effect of the aging time of PVP coated palladium nanoparticles colloidal suspensions on their catalytic activity in the preferential oxidation of CO. **cATALYSIS tODAY**. v.187, p.2-9 2012.

MONSHI, A., FOROUGHI, M. R. e MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD **World Journal of Nano Science and Engineering**. v.2, p.154-160 2012.

MURPHY, C., SAU, T., GOLE, A., ORENDORFF, C., GAO, J., GOU, L., HUNYADI, S. e LI, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.109, n.29, p.13857-13870 2005.

MURUGADOSS, G. Synthesis and photoluminescence properties of zinc sulfide nanoparticles doped with copper using effective surfactants. **Particuology**. p.566 2013.

NAGAVEENA, S. e MAHADEVAN, C. K. Preparation by a facile method and characterization of amorphous and crystalline nickel sulfide nanophases. **Journal of Alloys and Compounds**. v.582, p.447 2014.

NAKAMURA, M., FIJIMORI, A., SACCHI, M., FUGGLE, J. C., MISU, A., MAMORI, T., TAMURA, H., MATOBA, M. e ANZAI, S. Metal-nonmetal transition in NiS induced by Fe and Co substitution: X-ray-absorption spectroscopic study. **Physical Review B**. v.48, p.16942 1993.

NAKAMURA, M., SEKIYAMA, A., NAMATAME, H., KINO, H. e FUJIMORI, A. Opening a correlation-induced band gap in NiS. **Physical Review Letters**. v.73, p.2891-2894 1994.

NEIVA, E., BERGAMINI, M., OLIVEIRA, M., MARCOLINO, L. e ZARBIN, A. PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v.196, p.574-581 2014.

NIU, W., LI, Z., SHI, L., LIU, X., LI, H., HAN, S., CHEN, J. e XU, G. Seed-Mediated Growth of Nearly Monodisperse Palladium Nanocubes with Controllable Sizes. **Crystal Growth & Design**. v.8, n.12, p.4440-4444 2008.

O'BRIEN, P., PARK, J. H. e WATERS, J. A single source approach to deposition of nickel sulfide thin films by LP-MOCVD. **Thin Solid Films**. v.431-432, p.502-505 2003.

OLIVAS, A., CRUZ-REYES, J., PETRANOVSKII, V., AVALOS, M. e FUENTES, S. Synthesis and characterization of nickel sulfide catalysts. **Journal of Vacuum Science & Technology A**. v.16, p.3515-3520 1998.

ONWUDIWE, D. C., KRUGER, T., JORDAAN, A. e STRYDOM, C. Laser-assisted synthesis, and structural and thermal properties of ZnS nanoparticles stabilised in polyvinylpyrrolidone. **Applied Surface Science**. v.321, p.197-204 2014.

PAN, Q., HUANG, K., NI, S., YANG, F. e HE, D. Synthesis of flower- and rod-like nickel sulfide nanostructures by an organic-free hydrothermal process. **Materials Research Bulletin**. v.43, p.1440-1447 2008a.

PARK, S., SONG, B., YOUNG KONG, H., BYUN, J. e HWANG, C. Biological toxicities and aggregation effects of L-glycine and L-alanine capped ZnS:Mn nanocrystals in aqueous solution. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v.35, n.4, p.1169-1176 2014.

PENG, S., FENG, N., HU, D., HE, D., BYUN, C., WOO LEE, Y. e JOO, S. Polycrystalline silicon thin films prepared by Ni silicide induced crystallization and the dopant effects on the crystallization. **Current Applied Physics**. p.1470-1475 2012.

PENG, X., MANNA, L., YANG, W., WICKHAM, J., SCHER, E., KADAVANICH, A. e ALIVISATOS, A. P. Shape control of CdSe nanocrystals. **Nature**. v.404, p.59-61 2000.

PENG, Z. e PENG, X. Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**. v.123, p.1389-1395 2001.

PEREIRA, F. J., DÍEZ, M. T. e ALLER, A. J. Effect of temperature on the crystallinity, size and fluorescent properties of zirconia-based nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**. v.152, p.135-146 2015.

PERRY, D. L. **Handbook of Inorganic Compounds**. CRC Press, 2011. i-xxvii p.

PRABHU, Y. T., RAO, K. V., KUMAR, V. S. e KUMARI, B. S. X-ray Analysis of Fe doped ZnO Nanoparticles by Williamson-Hall and Size-Strain Plot. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**. v.2, n.4, p.268-274 2013.

PRASAD, B., STOEVA, S., SORENSEN, C. e KLABUNDE, K. Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length. **Langmuir**. v.18, p.7515-7520 2002.

RAU, H. Range of homogeneity and defect interaction in high temperature nickel sulfide $Ni_{1-x}S$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.36, p.1199-1204 1975.

RICKARD, D. e LUTHER, G. Metal sulfide complexes and clusters. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. v.61, p.421-504 2006.

ROSELINA, N. R. N., AZIZAN, A. e LOCKMAN, Z. Synthesis of Nickel Nanoparticles Via Non-Aqueous Polyol Method: Effect of Reaction Time. **Sains Malaysiana**. v.41, n.8, p.1037-1042 2012.

RUBI, D., CALLEJA, A., ARBIOL, J., CAPDEVILA, X. G., SEGARRA, M., ARAGONÈS, L. e FONTCUBERTA, J. Structural and magnetic properties of ZnO:TM (TM:Co, Mn) nanopowders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.316, p.e211-e214 2007.

SARTALE, S. D. e LOKHANDE, C. D. Preparation and characterization of nickel sulphide thin films using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Materials Chemistry and Physics**. v.72, p.101-104 2001.

SAWA, T. e ANZAI, S. Nonvolume effect of Rh substitution on the metal-nonmetal transition in NiS. **Journal of Applied Physics**. v.49, n.11, p.5612-5616 1978.

SCHMACHTENBERG, V. A. V. **Sulfetos de níquel nanométricos: síntese e caracterização por uma rota sem solvente**. (Dissertação de mestrado). Florianópolis, 2011.

SCHMID, G., WEST, H., MALM, J., BOVIN, J. e GRENTHE, C. Catalytic Properties of Layered Gold- Palladium Colloids. **Chemistry - A European Journal**. v.2, n.9, p.1099-1103 1996.

SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**. v.32, n.5, p.751-767 1976.

SHEN, G., CHEN, D., TANG, K., LIU, X., HUANG, L. e QIAN, Y. General synthesis of metal sulfides nanocrystallines via a simple polyol route. **Journal of Solid State Chemistry**. v.173, p.232-235 2003b.

Sigma-Aldrich. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pvp40?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 01/06/2015.

SINGLETON, M., NASH, P. e LEE, K. J. Ni-S (NickelSulfur). Em: **Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys**. Ed.: ASM International, 1991. p.277-283.

SOWA, H., AHSBAHS, H. e SCHMITZ, W. X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient condition. **Physics and Chemistry of Minerals**. v.31, p.321-327 2004.

SPARKS, J. T. e KOMOTO, T. Neutron diffraction study of NiS. **Journal of Applied Physics**. v.34, p.1191-1192 1963.

_____. First-Order-Paramagnetic-Antiferromagnetic, Metallic-Semiconducting Transition in Nickel Sulfide. **Journal of Applied Physics**. v.39, p.715 1968a.

_____. Metal-to-semiconductor transition in hexagonal NiS. **Reviews of Modern Physics**. v.40, p.752-754 1968b.

SUGIMOTO, T., SHIBA, F., SEKIGUCHI, T. e ITOH, H. Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride. **Colloids and Surfaces A**. v.164, p.183-203 2000.

SUN, D., ZHONG, H., YAO, X., CHANG, Y., ZHAO, Y. e JIANG, Y. A bright blue-shifted emission from Mn²⁺-doped CdS quantum dots. **Materials Letters**. v.125, p.132-135 2014a.

SUN, Z., PU, Y., DONG, Z., HU, Y., LIU, X. e WANG, P. Effects of La³⁺ addition on the phase transition, microstructure, dielectric and piezoelectric properties of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ ceramics prepared by hydrothermal method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. p.1828 2014b.

SUNDARESAN, A. e RAO, C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles. **Nano Today**. v.4, n.1, p.96-106 2009.

TANG, C., ZANG, C., SU, J., ZHANG, D., LI, G., ZHANG, Y. e YU, K. Structure and magnetic properties of flower-like α -NiS nanostructures. **Applied Surface Science**. v.257, n.8, p.3388-3391 2011.

TANG, S., CHEN, L., VONGEHR, S. e MENG, X. Heterogeneous nucleation and growth of silver nanoparticles on unmodified polystyrene spheres by in situ reduction. **Applied Surface Science**. v.256, p.2654-2660 2010.

THANH, N., MACLEAN, N. e MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**. v.114, p.7610-7630 2014.

THIEL, A. e GESSNER, H. Uber nickelsulfid und kobaltsulfid. **Zeitschrift fur Anorganische Chemie**. v.86, p.1-57 1914.

TIAN, N., ZHOU, Z. e SUN, S. Platinum Metal Catalysts of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes to Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**. v.112, p.19801-19817 2008.

TONTINI, G., KOCH, J. A., SCHMACHTENBERG, V. A., BINDER, C., KLEIN, A. N. e DRAGO, V. Synthesis and magnetic properties of nickel micro urchins. **Materials Research Bulletin**. v.61, p.177-182 2015.

TOPSOE, H., CLAUSEN, B. e MASSOTH, F. **Hydrotreating Catalysis**. Springer, 1996

TOWNSEND, M. G., TREMBLAY, R., HORWOOD, J. L. e RIPLAY, L. J. Metal-semiconductor transition in single crystal hexagonal nickel sulphide. **Journal of Physics C: Solid State Physics**. v.4, p.598-606 1971.

TRAHAN, J., GOODRICH, R. G. e WATKINS, S. F. X-Ray Diffraction Measurements on Metallic and Semiconducting Hexagonal NiS. **Physical Review B**. v.2, p.2859-2863 1970.

TSUJI, M., NISHIZAWA, Y., HASHIMOTO, M. e TSUJI, T. Syntheses of Silver Nanofilms, Nanorods, and Nanowires by a Microwave-polyol Method in the Presence of Pt Seeds and Polyvinylpyrrolidone. **Chemistry Letters**. v.33, n.4, p.370-371 2004.

TULLER, H. L. **Nanostructured Materials - Selected Synthesis Methods, Properties and Applications**. Kluwer Academic Publishers, 2004

TYLER, J. M. e FRY, J. L. Energy bands of hexagonal NiS. **Physical Review B**. v.1, p.4604-4616 1970.

VIAU, G., FIÉVET-VINCENT, F. e FIÉVET, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**. v.84, p.259-270 1996.

VIAU, G., TONEGUZZO, P., PIERRARD, A., ACHER, O., FIÉVET-VINCENT, F. e FIÉVET, F. Heterogeneous Nucleation and Growth of Metal Nanoparticles in Polyols. **Scripta Materialia**. v.44, p.2263-2267 2001.

VOORHEES, P. W. The theory of Ostwald Ripening. **Journal of Statistical Physics**. v.38, n.1/2, p.231 1985.

WANG, H., PRING, A., NGOTHAI, Y. e O'NEILL, B. The kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ transition in synthetic nickel monosulfide. **American Mineralogist**. v.91, p.171-181 2006.

WANG, J., CHEW, S. Y., WEXLER, D., WANG, G. X., NG, S. H. e LIU, H. K. Nanostructured nickel sulfide synthesized via a polyol route as a cathode material for the rechargeable lithium battery. **Electrochemistry Communications**. v.9, p.1877-1880 2007.

WANG, L., SCHULTZ, M. e MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniform amorphous and crystalline colloidal nickel sulfide. **Colloid and Polymer Science**. p.593 1997a.

WANG, L., SCHULTZ, M. e MATIJEVIĆ, E. Preparation and properties of uniform amorphous and crystalline colloidal nickel sulfide. **Colloid and Polymer Science**. v.275, p.593-598 1997b.

WATZKY, M. e FINKE, R. Nanoclusters size-control and "magic number" investigations. Experimental tests of the "living-metal polymer" concept

and of mechanism-based size-control predictions leading to the syntheses of iridium(0) nanoclusters centering about four sequential num. **Chemistry of Materials**. v.9, p.3083-3095 1997.

WEI, M., YANG, J., YAN, Y., YANG, L., J.CAO, H.FU, WANG, B. e FAN, L. Influence of Mn ions concentration on optical and magnetic properties of Mn-doped ZnS nanowires. **Physica E**. v.52, p.44 2013.

YANG, H., OGAWA, T., HASEGAWA, D., CHINNASAMY, C. N. e TAKAHASHI, M. Heterogeneous-nucleation synthesis of monodisperse e-cobalt nanoparticles using palladium seeds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.304, p.e10-e12 2006.

YAO, S., YUAN, Y., XIAO, C., LI, W., DYSON, P., YAN, N., ASAKURA, H., TERAMURA, K. e TANAKA, T. Insights into the Formation Mechanism of Rhodium Nanocubes. **The Journal of Physical Chemistry C**. v.116, p.15076-15086 2012.

YIN, Y., SUN, Y., MAYERS, B., HERRICKS, T. e XIA, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**. v.14, p.4736-4745 2002.

YOGAMALAR, R., SRINIVASAN, R., VINU, A., ARIGA, K. e BOSE, A. C. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. **Solid State Communications**. v.149, p.1919-1923 2009.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1993

YU, H., GIBBONS, P., KELTON, K. F. e BUHRO, W. Heterogeneous seeded growth: A potentially general synthesis of monodisperse metallic nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**. v.123, p.9198-9199 2001.

YU, K., KIM, D., CHUNG, H. e LIANG, H. Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process. **Materials Letters**. v.57, n.24-25 2003.

ZAK, A. K., MAJID, W. A., ABRISHAMI, M. E. e YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**. v.13, p.251-256 2011.

ZHAO, T., SUN, R., YU, S., ZHANG, Z., ZHOU, L., HUANG, H. e DU, R. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.366, p.197-202 2010.

ZHENG, H., SMITH, R., JUN, Y., KISIELOWSKI, C., DAHMEN, U. e ALIVISATOS, A. P. Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories. **Science**. v.324, p.1309-1312 2009.

ZHOU, W., CHEN, W., NAI, J., YIN, P., CHEN, C. e GUO, L. Selective Synthesis of Peapodlike Ni/Ni₃S₂ Nanochains and Nickel Sulfide Hollow Chains and Their Magnetic Properties. **Advanced Functional Materials**. v.20, p.3678-3683 2010.

ZOU, M., CAI, L., WANG, H. e BROWN, W. Nano-aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. **Materials Letters**. v.60, p.1379-1382 2006.