



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - CFM  
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



# **DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO PARA A SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL**

**Marco Antônio Silveira**

Florianópolis

Julho/2016

**Marco Antônio Silveira**

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO PARA A  
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
Da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos**

Florianópolis

Julho/2016

**Marco Antônio Silveira**

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO PARA A  
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL**

---

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize  
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosely Aparecida Peralta

---

Dr. Celso Rodrigo Nicoleti

Florianópolis  
Julho/2016

Dedicado a Antônio Souza,  
meu avô (*in memoriam*).

Não me envergonho de mudar de opinião,  
porque não me envergonho de pensar.  
(B. Pascal)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>15</b>
2.1 Nanopartículas Metálicas.....	15
2.2 Síntese de nanopartículas metálicas .....	17
2.3 Estabilização de nanopartículas metálicas .....	20
2.4 Nanopartículas de níquel .....	21
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
4.1 Reagentes e materiais .....	25
4.2 Equipamentos e instrumentação .....	25
4.3 Síntese de nanopartículas de níquel .....	27
4.3.1 Síntese do bis(dimetilgloximato) de níquel (II) .....	28
4.3.2 Variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> na síntese de Ni-NPs .....	28
4.3.3 Variação da quantidade NaBH <sub>4</sub> na presença de um excesso de DMG .....	29
4.3.4 Variação da quantidade de Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O em uma concentração fixa de NaBH <sub>4</sub> .....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>31</b>
5.1 Síntese de nanopartículas de níquel .....	31
5.2 Variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> na síntese de Ni-NPs .....	34
5.2.1 Caracterização por TEM, DLS e FAAS .....	35
5.3 Variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> na presença de um excesso de DMG .....	39
5.3.1 Caracterizações por TEM, DLS e FAAS .....	39
5.4 Variação da quantidade de Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O na síntese de Ni-NPs com uma concentração fixa de NaBH <sub>4</sub> e caracterização por TEM .....	42
5.5 Caracterização por UV-Vis .....	43
5.6 Caracterização por Infravermelho .....	44
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXO A – VOLTAMOGRAMAS .....</b>	<b>49</b>
Bis (dimetilgloximato) de níquel (II).....	49
Acetato tetrahidratado de níquel (II) .....	49
<b>ANEXO B – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS, DETERMINADAS POR TEM.....</b>	<b>50</b>

.....	50
<b>ANEXO C – GRÁFICOS DE DLS DAS NANOPARTÍCULAS .....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO D – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....</b>	<b>55</b>
Dimetilglioxima .....	55
Bis(dimetilglioximato) de níquel (II) .....	55
NiNPA-100 .....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Na imagem à esquerda (1a), o vitral da Catedral de Chartes, 1300 d. C. (França). Na imagem à direita (1b), o Sabre feito em Damasco 1000-1300 d. C. (Síria), (Adaptado referência 10).....	16
Figura 2. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos da partícula, considerando nanopartículas cubooctaédricas. ....	17
Figura 3. Ilustração esquemática do método químico de síntese de nanopartículas metálicas.....	18
Figura 4. Ilustração esquemática do método físico de síntese de nanopartículas metálicas. ....	18
Figura 5. Mecanismo de formação de nanopartículas metálicas em solução...	19
Figura 6. Tipos de estabilização: eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c). ....	20
Figura 7. Micrografias de TEM para as sínteses de Ni-NPs com 10 equivalentes de AO, e a) 0,1 TOP (25 nm), b) 0,3 TOP (13 nm) e c) 0,5 TOP (9 nm), (adaptada da referência 27).....	21
Figura 8. Micrografias de TEM para as sínteses de Ni-NPs, com 0,8 equivalentes de TOP e a) 8 OA (23 nm), b) 6 OA (26 nm), c) 4 OA (28 nm) e d) 2 OA (32 nm), (adaptada da referência 27). ....	22
Figura 9. Fluxograma da síntese de Ni-NPs. (1) variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> . (2) Variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> na presença de um excesso de DMG. (3) Variação da quantidade de Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O com uma quantidade fixa de NaBH <sub>4</sub> . ....	27
Figura 10. Ilustração da mudança de cor da solução, na formação do Ni(DMG) <sub>2</sub> .....	28
Figura 11. Micrografia de TEM. [Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O] = 0,005 mol L <sup>-1</sup> e [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,125 mol L <sup>-1</sup> . Em etanol, com tempo reacional de 24 horas a temperatura ambiente.....	31
Figura 12. Esquema ilustrativo da síntese de Ni-NPs com Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, NaBH <sub>4</sub> e DMG. ....	32
Figura 13. Micrografia de TEM para a síntese de Ni-NPs com [Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O] = 0,005 mol L <sup>-1</sup> , [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,125 mol L <sup>-1</sup> e [DMG] = 0,01 mol L <sup>-1</sup> . Em etanol, com tempo reacional de 24 horas a temperatura ambiente. ....	32
Figura 14. Ilustração da formação do complexo Bis(dimetilgloximato) de níquel (II). ....	33
Figura 15. Micrografias de TEM. Ni-NPA-100, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Ni-NPA-50, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,25 mol L <sup>-1</sup> . Ni-NPA-25, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,125 mol L <sup>-1</sup> . Ni-NPA-01, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,05 mol L <sup>-1</sup> . ....	35
Figura 16. (a) Gráfico da energia (v <sub>t</sub> ) vs distância interparticular (h). (b) influência da força iônica, (adaptado da referência 34).....	36
Figura 17. Micrografias de TEM para as Ni-NPA-100 e Ni-NPAR-100 (NPs isoladas).....	37
Figura 18. Micrografias de TEM. Ni-NPAC-100, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Ni-NPAC-50, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,25 mol L <sup>-1</sup> . Ni-NPAC-25, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,125 mol L <sup>-1</sup> . Ni-NPAC-01, [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,05 mol L <sup>-1</sup> . ....	39



Figura 19. Micrografias de TEM. Ni-NPAD-0,5  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ni-NPAD-0,005 ,  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ambas em um concentração fixa de  $\text{NaBH}_4$  de  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 42

Figura 20. Espectros de UV-Vis da solução das soluções do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  em etanol,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em água e das Ni-NPA-100 em etanol.  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{Ni-NPA-100}] = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$  ..... 43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> na síntese de Ni-NPs. Valores expressos em mol L <sup>-1</sup> .....	29
Tabela 2. Variação da quantidade de NaBH <sub>4</sub> na presença de um excesso de DMG. Valores expressos em mol L <sup>-1</sup> .....	29
Tabela 3. Variação da quantidade de Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O com uma quantidade fixa de NaBH <sub>4</sub> e sem o excesso de DMG. Valores do complexo e redutor expressos em mol L <sup>-1</sup> e o valor do Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O expresso em mmol L <sup>-1</sup> .....	30
Tabela 4. Resultados de TEM e DLS para as sínteses com variação da quantidade de redutor. ....	38
Tabela 5. Valores obtidos por FAAS e os respectivos rendimentos. ....	38
Tabela 6. Resultados de TEM e DLS obtidos para as sínteses em que foi variada a concentração de redutor na presença de um excesso de DMG. ....	40
Tabela 7. Resultado da percentagem de níquel nas Ni-NPAC-100 e Ni-NPAC-10 e os seus respectivos rendimentos. ....	41
Tabela 8. Resultados de diâmetro médio obtido pela técnica de TEM. ....	42
Tabela 9. Valores das bandas de deformação no Infravermelho da DMG, Ni(DMG) <sub>2</sub> e Ni-NPA-100. Todos os valores apresentados na tabela estão em cm <sup>-1</sup> . ....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

**Au-NPs** – Nanopartículas de ouro

**CV** - Voltametria Cíclica (do inglês, *Cyclic Voltammetry*)

**DPV** - Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*)

**DLS** – Espalhamento de Luz Dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering*)

**D<sub>H</sub>** – Diâmetro Hidrodinâmico

**FAAS** – Espectroscopia de Absorção Atômica com otimização por chama (do inglês, *Atomic Absorption Spectroscopy with flame atomization*)

**FTIR** – Espectroscopia de Infravermelho (do inglês, *Fourier Transform infrared spectroscopy*)

**M-NPs** – Nanopartículas metálicas

**NPs** – Nanopartículas

**Ni-NPs** – Nanopartículas de níquel

**Ni-NPA** – Nanopartículas de níquel (preparadas pela rota sintética 1)

**Ni-NPAC** – Nanopartículas de níquel (preparadas pela rota sintética 2)

**Ni-NPAD** – Nanopartículas de níquel (preparadas pela rota sintética 3)

**SPR** – Ressonância Plasmônica Superficial (do inglês *Surface Plasmon Resonance*)

**TEM** – Microscopia de Transmissão Eletrônica (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)

**UV-Vis** –Ultravioleta- Visível

## RESUMO

Nanopartículas metálicas têm recebido muito destaque nos últimos anos devido às novas propriedades físico-químicas que surgem em virtude do regime de tamanho em que essas partículas se encontram. A síntese de nanopartículas de metais mais acessíveis economicamente como níquel, tem despertado cada vez mais o interesse do meio acadêmico e industrial, pois torna o valor correspondente ao preparo de nanopartículas mais econômico. Neste sentido, este trabalho envolve o desenvolvimento de um novo método para o preparo de nanopartículas de níquel à temperatura ambiente e sua completa caracterização. Três rotas sintéticas foram elaboradas a fim de verificar a influência da variação da concentração do agente redutor, estabilizante e do sal de níquel indutor (acetato de níquel tetra hidratado) utilizado na síntese das nanopartículas, que tem como precursor metálico o complexo bis(dimetilgloximato) de níquel (II). Os resultados dessas sínteses, aliados a estudos morfológicos por microscopia eletrônica de transmissão, indicam que em concentrações elevadas de redutor as nanopartículas coalescem no meio, porém quando isoladas apresentam tamanho de aproximadamente de 2,4 nm. Em concentrações intermediárias de redutor e estabilizante o tamanho final das nanopartículas não sofre grandes alterações, sendo de aproximadamente 5 nm. Já as variações na concentração do acetato de níquel tetra hidratado, demonstraram ter uma relação direta com o tamanho das nanopartículas, nas menores concentrações do sal de níquel as nanopartículas apresentam tamanho de até 1,7 nm. O novo método de preparo de nanopartículas de níquel proposto neste trabalho é altamente reprodutível.

**Palavras-chave:** Nanopartículas, Níquel, Bis(dimetilgloximato) de níquel (II).

## 1. INTRODUÇÃO

A comunidade científica da era moderna, se expressa na intelectualidade abrigada em universidades e instituições de pesquisa, nas quais executam seus projetos, criando, replicando e multiplicando conhecimentos que podem ou não ser aplicados no contexto social.

A ciência em muito transforma a sociedade, que se modifica na medida em que o desenvolvimento de novos materiais, fruto da atividade racional, se incorpora no âmbito social. É nesse contexto que surge a nanociência, que consiste no estudo de fenômenos que ocorrem na escala bilionésima do metro.

A partir do momento que se muda o foco da ciência básica para as aplicações, o termo nanotecnologia é comumente utilizado. A nanotecnologia envolve a criação, o controle e manipulação de materiais na escala nanométrica, com o objetivo de produzir nanosistemas específicos e que possam ser controláveis.

Em virtude do tamanho reduzido, novas propriedades são associadas a estas nanoestruturas, como eletrônicas, ópticas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas, sem haver alteração na composição química do material. Por exemplo, materiais semicondutores podem se tornar isolantes quando apresentados em tamanhos suficientemente pequenos.<sup>1</sup>

Devido a essas novas propriedades, esses sistemas se tornam atrativos, uma vez que existem inúmeras áreas do conhecimento em que a nanotecnologia pode ser aplicada, como na química, física, medicina, biotecnologia, engenharia e entre outras. Mostrando também que a nanotecnologia interfere crucialmente nas políticas públicas, permitindo o surgimento de uma série de novas soluções para diferentes e importantes problemas ligados a saúde, meio ambiente, saneamento básico e entre outros. Com isso a nanotecnologia e a nanociência, constituem áreas crescentes no ramo científico.

O grupo de pesquisa em que esse trabalho foi realizado, LacBio, vem contribuindo muito com o desenvolvimento e aplicação de nanopartículas metálicas como catalisadores em reações orgânicas, tanto de interesse acadêmico como industrial.<sup>2,3,4,5,6</sup>

Os metais mais utilizados na catálise por nanopartículas metálicas (M-NPs) são metais nobres, como paládio, prata, ouro e platina, o que eleva o valor da síntese de nanopartículas. Metais de baixo custo como zinco, estanho, ferro e níquel vem sendo cada vez mais estudados a fim de promover uma melhor relação custo/benefício no processo de síntese de nanopartículas (NPs).

Neste trabalho o autor se limita ao estudo de nanopartículas de níquel (Ni-NPs), assim como os seus métodos de preparação e caracterização, o que consiste uma pequena parcela do grande universo da nanociência. O grande desafio deste trabalho é propor uma nova forma de preparo de nanopartículas de níquel.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

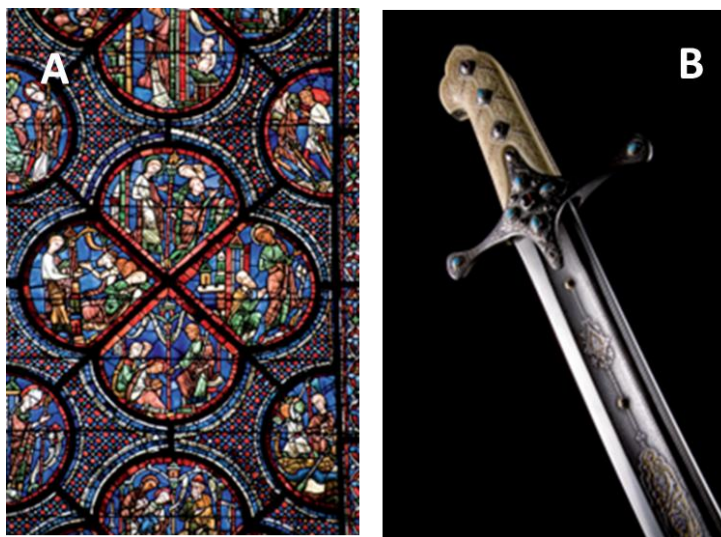
### 2.1 Nanopartículas Metálicas

De acordo com o *Gold Book* da IUPAC, nanopartículas metálicas são partículas em que pelo menos um de seus domínios de fase apresenta-se em uma escala nanométrica.<sup>7</sup> Os nanomateriais comportam-se como um estado intermediário da matéria, entre o atômico e o estendido (*Bulk*), além de adquirirem propriedades únicas, como por exemplo, ópticas, magnéticas e catalíticas. Essas novas propriedades associadas aos nanomateriais, não são encontradas no aglomerado metálico, e são dependentes exclusivamente do tamanho e forma da nanomaterial.<sup>8</sup>

Um exemplo que ilustra bem o surgimento dessas novas propriedades dos nanomateriais é quando se compara um bloco de ouro maciço, que tem como característica uma cor amarelo brilhante, com nanopartículas de ouro, ou seja, o ouro em uma escala nanométrica. Mudanças nas propriedades físico-químicas do ouro são observadas, mesmo se tratando do mesmo material, tanto que nanopartículas de ouro podem apresentar diversas cores que são dependentes do seu tamanho como, laranja, roxo, vermelho ou verde.<sup>9</sup>

Todavia, as mudanças nas propriedades físico-químicas das nanopartículas quando comparadas com os sólidos estendidos, não fascina apenas o universo científico. Os vitrais das igrejas europeias da época medieval bem como alguns vasos desse período, são exemplos da presença de nanopartículas metálicas, sobretudo de ouro em sua composição (Figura 1a).

Os efeitos das nanoestruturas também foram evidenciados na metalurgia antiga. Os sabres de Damasco, durante a idade média ganharam destaque por serem afiados, flexíveis e muito leves, hoje se sabe que na composição desses sabres continham nanotubos de carbono. Ou seja, ao aperfeiçoarem empiricamente os procedimentos de confecção da lâmina os artesões sírios acabaram fabricando nanotubos de carbono a mais de 400 anos atrás (Figura 1b).<sup>10</sup>



**Figura 1.** Na imagem à esquerda (1a), o vitral da Catedral de Chartes, 1300 d. C. (França). Na imagem à direita (1b), o Sabre feito em Damasco 1000-1300 d. C. (Síria), (Adaptado referência 10).

Em solução, nanopartículas metálicas compõem um sistema de dispersão coloidal, esse sistema é composto de uma fase dispersa (M-NPs) e o meio dispersante (solvente). Na dispersão coloidal as NPs estão submetidas a interações com o solvente, devido a grande instabilidade termodinâmica, que é proveniente da alta energia dos átomos que compõem a sua superfície. Os átomos da superfície da NPs são expostos a um ambiente químico diferente dos átomos do interior da nanopartícula e possuem um número menor de coordenação do que os átomos mais internos da nanopartícula, conferindo assim uma alta energia associada aos átomos da superfície. Essa alta energia superficial pode ser controlada com o uso devido de um agente estabilizante. <sup>11</sup>

As M-NPs apresentam uma grande porcentagem dos átomos que compõem a sua estrutura na superfície, sendo que para nanopartículas esféricas, a razão átomos na superfície/volume aumenta de maneira inversa ao raio. Em consequência disso, quanto menor o diâmetro das NPs, maior é a parcela de átomos na superfície (Figura 2). <sup>12,13</sup>



Número de Camadas	Número Total de Átomos	Átomos na Superfície (%)
1	13	92
2	55	76
3	147	63
4	309	52
5	561	45

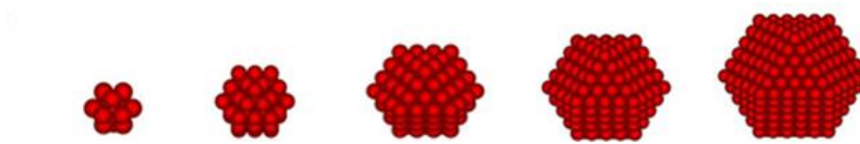


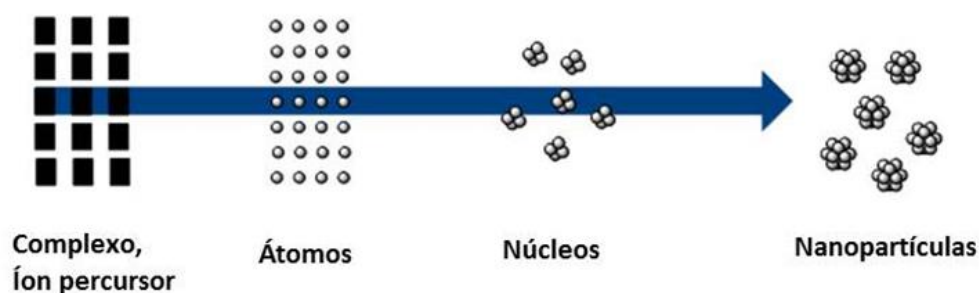
Figura 2. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos da partícula, considerando nanopartículas cubooctaédricas.

Outra característica interessante das nanopartículas metálicas, além das já descritas, é que elas apresentam um espectro de absorção na região do visível, o que os respectivos átomos individuais e os aglomerados metálicos não apresentam. Esta banda é conhecida como banda de ressonância plasmônica superficial (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*), e se origina da oscilação coletiva dos elétrons de condução do metal, quando são perturbados de sua posição de equilíbrio. Nem todos os metais apresentam uma banda SPR, porque é necessária a presença de elétrons de condução livres, como acontece no ouro, cobre e prata, por exemplo.<sup>14,15</sup>

## 2.2 Síntese de nanopartículas metálicas

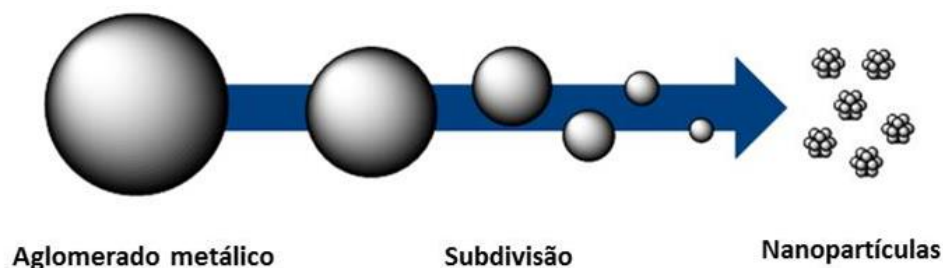
Os métodos de síntese de M-NPs podem ser generalizados de duas formas, por métodos químicos e físicos. Os métodos químicos são baseados na redução de sais ou complexos metálicos, para a formação de átomos, seguida da agregação desses átomos de forma controlada (Figura 3).<sup>16,17,18</sup> As NPs obtidas dessa forma, geralmente apresentam uma distribuição estreita, tanto de tamanho como de forma, que podem ser controlados de acordo com a aplicação desejada, o que torna esse método mais atrativo do ponto de vista

químico quando comparadas com o método físico, em que o controle da dispersão de tamanho e forma é relativamente baixo.



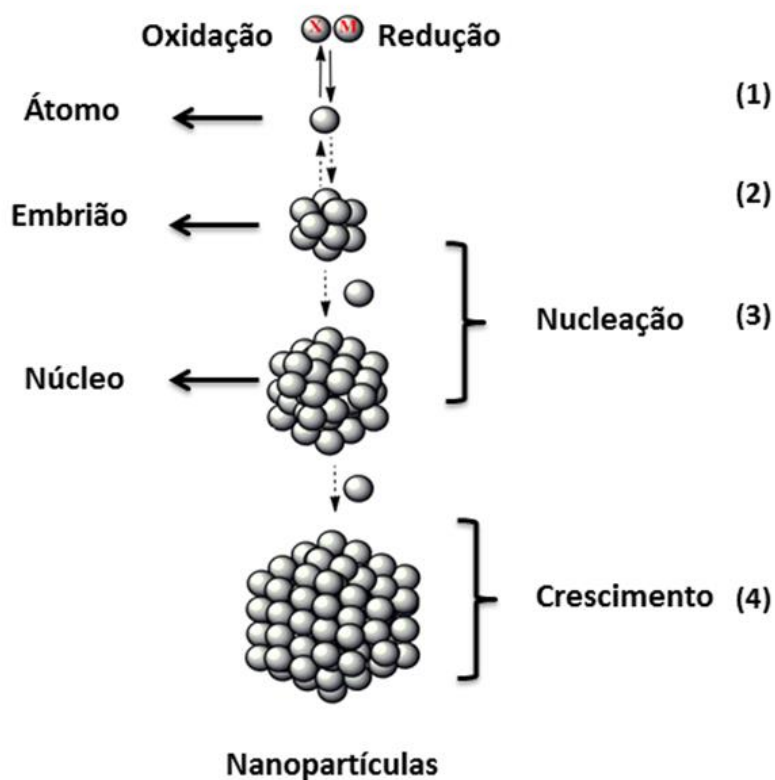
**Figura 3. Ilustração esquemática do método químico de síntese de nanopartículas metálicas.**

A síntese de M-NPs pelo método físico (Figura 4) é conduzida por meio da subdivisão de aglomerados metálicos, aplicando uma alta fonte de energia, com o intuito de separar as partículas até o tamanho nanométrico. As formas de energia mais empregadas são micro-ondas, ultrassom, evaporação do metal em alto vácuo e separação a laser.<sup>19,20,21</sup>



**Figura 4. Ilustração esquemática do método físico de síntese de nanopartículas metálicas.**

Faraday foi o pioneiro na preparação de nanopartículas em solução, através da redução do ácido cloroáurico com citrato de sódio, obtendo uma solução de cor vermelho-rubi, correspondente a nanopartículas de ouro (Au-NPs) de aproximadamente 20 nm.<sup>22</sup> A figura 5 ilustra o mecanismo de formação de NPs pelo método químico, assim como as etapas que as constituem.



**Figura 5. Mecanismo de formação de nanopartículas metálicas em solução.**

O mecanismo de formação de M-NPs em solução ocorre através da redução de sais ou complexos metálicos, e consiste em quatro etapas. Na primeira etapa, tem-se a formação de espécies metálicas com valência zero (1), essas se se condensam formando embriões (2). Os embriões são espécies dinâmicas, envolvidas em um processo de dissociação-condensação, ou seja, podem se dissociar para as espécies anteriores ou combinar-se com mais átomos de valência zero gerados no meio, em um processo chamado de nucleação (3). O tamanho dessas espécies (denominadas núcleos) depende de alguns fatores como temperatura, viscosidade do solvente, natureza e concentração do agente estabilizante e redutor. Em seguida mais átomos vão se agregando ao núcleo, em um processo chamado de crescimento (4).<sup>23</sup>

Pequenas partículas e átomos possuem uma alta energia superficial e em virtude desse fator, elas buscam uma diminuição dessa energia que pode se dar através da sua agregação em partículas maiores ou eventualmente na forma de metais estendidos, promovido termodinamicamente pela formação de ligação metal-metal.<sup>21</sup>

### 2.3 Estabilização de nanopartículas metálicas

Em solução nanopartículas metálicas são termodinamicamente instáveis e com o objetivo de evitar a agregação é necessário o uso de um agente estabilizante adequado.

O emprego de agentes estabilizantes está diretamente relacionado com o controle da forma, tamanho e distribuição de tamanho na síntese de M-NPs, devido ao fato de formarem uma cobertura, geralmente uma monocamada, auto organizada, sobre a superfície da nanopartícula impedindo o crescimento e a coalescência, além de proporcionarem mudanças no comportamento químico da M-NPs, como por exemplo, sua solubilidade pela variação da natureza da camada estabilizante.<sup>24</sup>

Desta forma a escolha adequada de um agente estabilizante é primordial no controle do crescimento das M-NPs. Se o grupo protetor estiver fracamente ligado a superfície da NP, esta estará submetida a uma estabilização pouco efetiva, resultando assim na continuação da etapa de crescimento. No entanto, se o grupo protetor estiver fortemente ligado à superfície da NPs, ele irá blindar essa superfície, impossibilitando assim o uso dessas nanopartículas em áreas da química em que a interação de um determinado substrato com a superfície da NP é essencial, como por exemplo, a catálise.<sup>24</sup>

A estabilização pode ser de três tipos: eletrostática, estérica e eletroestérica (Figura 6). Na estabilização eletrostática, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica composta de cátions e ânions, que por forças Coulômbicas exercem uma repulsão de cargas, evitando a agregação das nanopartículas.<sup>25</sup> A estabilização estérica, se da pela repulsão causada pelas cadeias alquílicas ou poliméricas do ligante.<sup>13</sup> O último modo de estabilização, eletroestérica, consiste na união dos dois métodos anteriores, como por exemplo, a estabilização por um surfactante ou por líquidos iônicos.<sup>26</sup>

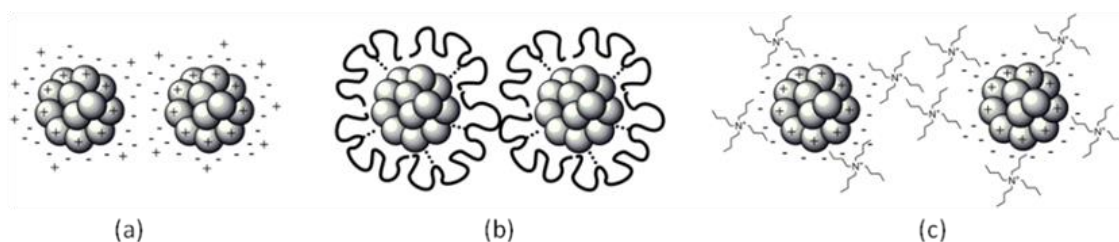
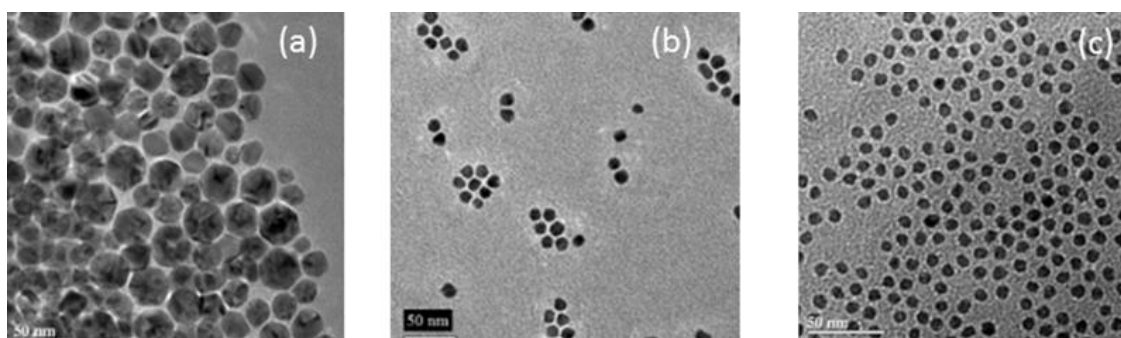


Figura 6. Tipos de estabilização: eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c).

## 2.4 Nanopartículas de níquel

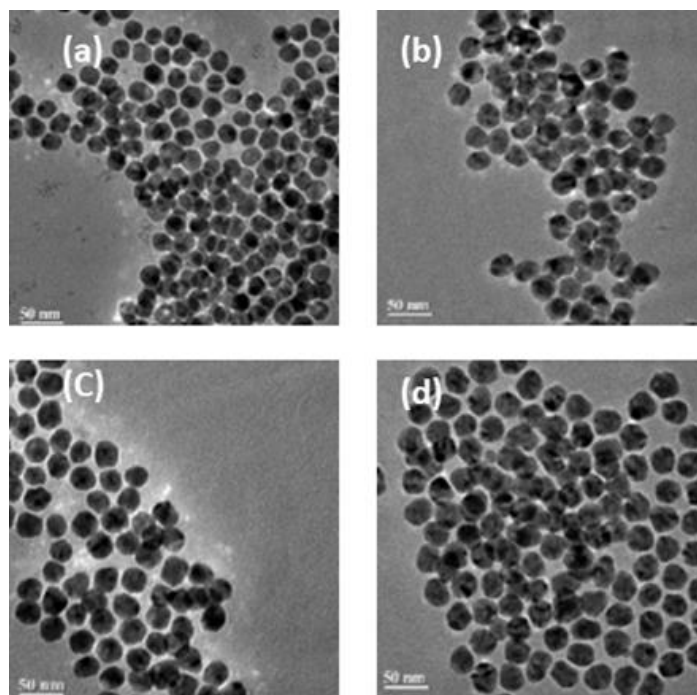
O controle de tamanho e da dispersidade das NPs, são requisitos importantes para a aplicação de nanopartículas metálicas. Esse controle pode ser obtido através do conhecimento e manipulação das etapas que envolvem a síntese de NPs, bem como dos meios de estabilização utilizados, pois estes interferem diretamente no tamanho e forma das M-NPs.

Um estudo bastante completo da dependência do tamanho e da dispersidade em relação às concentrações de agente redutor e estabilizante<sup>27</sup>, reporta a obtenção de nanopartículas de níquel (Ni-NPs) com tamanhos variados, por um ajuste sutil na estequiometria das concentrações do agente estabilizante, trioctilfosfina (TOP), e mantendo constante a concentração do agente redutor, oleilamina (OA), obtendo assim Ni-NPs com tamanhos menores à medida que a concentração de TOP aumenta (Figura 7).



**Figura 7. Micrografias de TEM para as sínteses de Ni-NPs com 10 equivalentes de AO, e a) 0,1 TOP (25 nm), b) 0,3 TOP (13 nm) e c) 0,5 TOP (9 nm), (adaptada da referência 27).**

Foi avaliado também, que o tamanho das Ni-NPs poderia ser ajustado utilizando-se variadas concentrações de redutor e mantendo constante a concentração de estabilizante. As sínteses foram feitas diminuindo a concentração de redutor (OA), com isso obtendo-se tamanhos maiores de Ni-NPs para concentrações menores de redutor (Figura 8).<sup>27</sup>



**Figura 8.** Micrografias de TEM para as sínteses de Ni-NPs, com 0,8 equivalentes de TOP e a) 8 OA (23 nm), b) 6 OA (26 nm), c) 4 OA (28 nm) e d) 2 OA (32 nm), (adaptada da referência 27).

A dispersidade e o controle de tamanho também podem ser alcançados através da síntese de NPs em uma alta temperatura. Um artigo de revisão mostra diferentes metodologias para o controle de tamanho e dispersidade, e apresenta a síntese de NPs a altas temperaturas como uma técnica efetiva para o preparo de nanopartículas de vários metais entre eles o níquel.<sup>28</sup>

Essa metodologia foi utilizada para o preparado de Ni-NPs com tamanhos diferentes, com três tipos de fosfinas como estabilizantes: trioctilfosfina, tributilfosfina e trifenilfosfina, e utilizados como precursor metálico acetilacetato de níquel e como redutor oleilamina. O estudo foi feito com o objetivo de avaliar a influência dos agentes estabilizantes no tamanho das Ni-NPs. Na síntese feita com o estabilizante mais volumoso, trioctilfosfina, foram obtidas nanopartículas menores, com diâmetro médio de 2 nm. Para as síntese feitas com os estabilizantes menos volumosos, tributilfosfina e trifenilfosfina, o diâmetro médio obtido para as NPs foram de 5 e 7 nm, respectivamente.<sup>29</sup>

Outro parâmetro que afeta o tamanho das M-NPs é o tempo de reação. Ni-NPs foram sintetizadas por meio da redução do acetato níquel tetra hidratado por hexadecilamina a 200 °C. Os tempos reacionais variaram de 0 a 45 minutos, sendo que no primeiro tempo, a reação foi interrompida logo após a

mudança de cor da reação, que indica a redução do precursor metálico, e o último tempo foi obtido após 45 minutos do início da redução. Os tamanhos das Ni-NPs aumentaram de 16 a 32 nm para tempos mais longos de reação.<sup>30</sup>

Complexos de níquel também podem ser usados como precursores metálicos na síntese de nanopartículas.<sup>31,32</sup> Neste trabalho foi utilizado o complexo bis(dimetilgloximato) de níquel (II), o uso desse complexo já foi reportado na literatura para a formação de Ni-NPs por um método de decomposição térmica do complexo a 400 °C, resultando na formação de nanopartículas de óxido de níquel com tamanho médio de 12 nm.<sup>32</sup>

O grande desafio deste trabalho foi desenvolver um novo método para a síntese de Ni-NPs em solução, utilizando o complexo bis(dimetilgloximato) de níquel (II), Ni(DMG)<sub>2</sub>, como precursor metálico para a formação de nanopartículas de níquel a temperatura ambiente.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um novo método para a síntese de nanopartículas de níquel a temperatura ambiente, a partir das investigações das influências dos reagentes utilizados durante a síntese de Ni-NPs. Com esse intuito foram estabelecidas as seguintes metas:

- Variação da concentração do agente redutor, borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), na síntese de nanopartículas de níquel.
- Variação da concentração do agente redutor na presença de um excesso de agente estabilizante, dimetilglioxima (DMG).
- Variação da concentração do sal de níquel ( $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), como indutor da síntese das Ni-NPs.
- Caracterização das nanopartículas formadas por diferentes técnicas, complementares entre si, entre elas, espectrofotometria de UV-Vis, Análises de raio hidrodinâmico aparente por DLS, Microscopia de Transmissão de Elétrons – TEM, Espectroscopia de Absorção Atômica com otimização por chama (FAAS) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e materiais

Para a preparação das Ni-NPs, foram utilizados, dimetilglioxima (DMG, Riedel), Acetato de níquel tetra hidratado ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) e boroidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , Aldrich), como solvente foi utilizado etanol (EtOH, Synth), todos de alto grau de pureza ( $\pm 99\%$ ), utilizados sem purificação prévia. Toda a água utilizada nos experimentos foi deionizada em um destilador/deionizador TKA Smart2pure.

Toda vidraria utilizada no trabalho foi previamente lavada com água-régia ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) e neutralizada com uma solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e enxaguadas com água deionizada.

### 4.2 Equipamentos e instrumentação

Algumas análises para as caracterizações das nanopartículas de níquel, do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , do ligante DMG assim como do sal de níquel ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foram realizadas. Para isso, foi necessário o uso de alguns equipamentos, descritos na sequência.

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro SPECTRA max PLUS 384, a uma temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

As análises de TEM, foram realizadas em um microscópio JEOL JEM1011 operado a 100 kV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, (LCME). O preparo das amostras para TEM foi obtido pelo gotejamento de alíquotas de  $8\ \mu\text{L}$  das soluções de M-NPs em grades de cobre recobertos por carbono (200 mesh), aguardando até que ocorresse a evaporação total do solvente. O tamanho das nanopartículas formadas foi determinado pela contagem manual de pelo menos 200 delas utilizando-se de um software apropriado (ImageJ).

Para a obtenção do diâmetro hidrodinâmico aparente ( $D_H$ ) das nanopartículas, foi utilizada a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), em um espectrômetro Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) em temperatura constante de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . O ajuste das curvas de correlação obtidas por

esta técnica foi realizado pelo ajuste de decaimento exponencial de primeira, segunda ou terceira ordem, sendo utilizado a que apresentou melhor correlação.

A porcentagem média de níquel nas Ni-NPs foi obtida pela técnica de FAAS em um espectrofotômetro de marca Hitachi Z-8230 disponível na Central de Análises, localizada no Departamento de Química da UFSC.

Para a caracterização do complexo Ni(DMG)<sub>2</sub> e do agente estabilizante (DMG), bem como a presença de estabilizante nas Ni-NPs, foram feitas análises na região do infravermelho em um espectrofotômetro de marca AAB, modelo FTLA 2000, disponível no Laboratório da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

A determinação do potencial de redução do complexo Ni(DMG)<sub>2</sub> em etanol foi acompanhada pela técnica de voltametria cíclica (CV), usando um potenciostato modelo BAS EPSILON, com uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL, contendo um eletrodo de trabalho (carbono vítreo), um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um eletrodo auxiliar de platina. Como eletrólito suporte foi usado hexafluorofosfato de tetrabutylamônio. A medida de CV foi realizada com velocidades de varredura entre 50 e 150 mV s<sup>-1</sup>.

O potencial de redução da solução aquosa de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O foi determinado por voltametria de pulso diferencial (DPR), em um potenciostato modelo EMStot2 (Palm Instruments BV, Holanda), em uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL, contendo um eletrodo de trabalho (carbono vítreo), um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um eletrodo auxiliar de platina. A medida de DPR foi feita com uma única velocidade de varredura de 150 mV s<sup>-1</sup>.

### 4.3 Síntese de nanopartículas de níquel

A síntese das Ni-NPs proposta neste trabalho foi realizada utilizando o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , como precursor metálico. O complexo foi preparado a partir da mistura entre as soluções de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,5mmol) em meio aquoso com a solução de DMG (1,0mmol) em etanol.

Após o processo de solubilização do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  em etanol, foram realizadas três rotas sintéticas, descritas na figura 9.

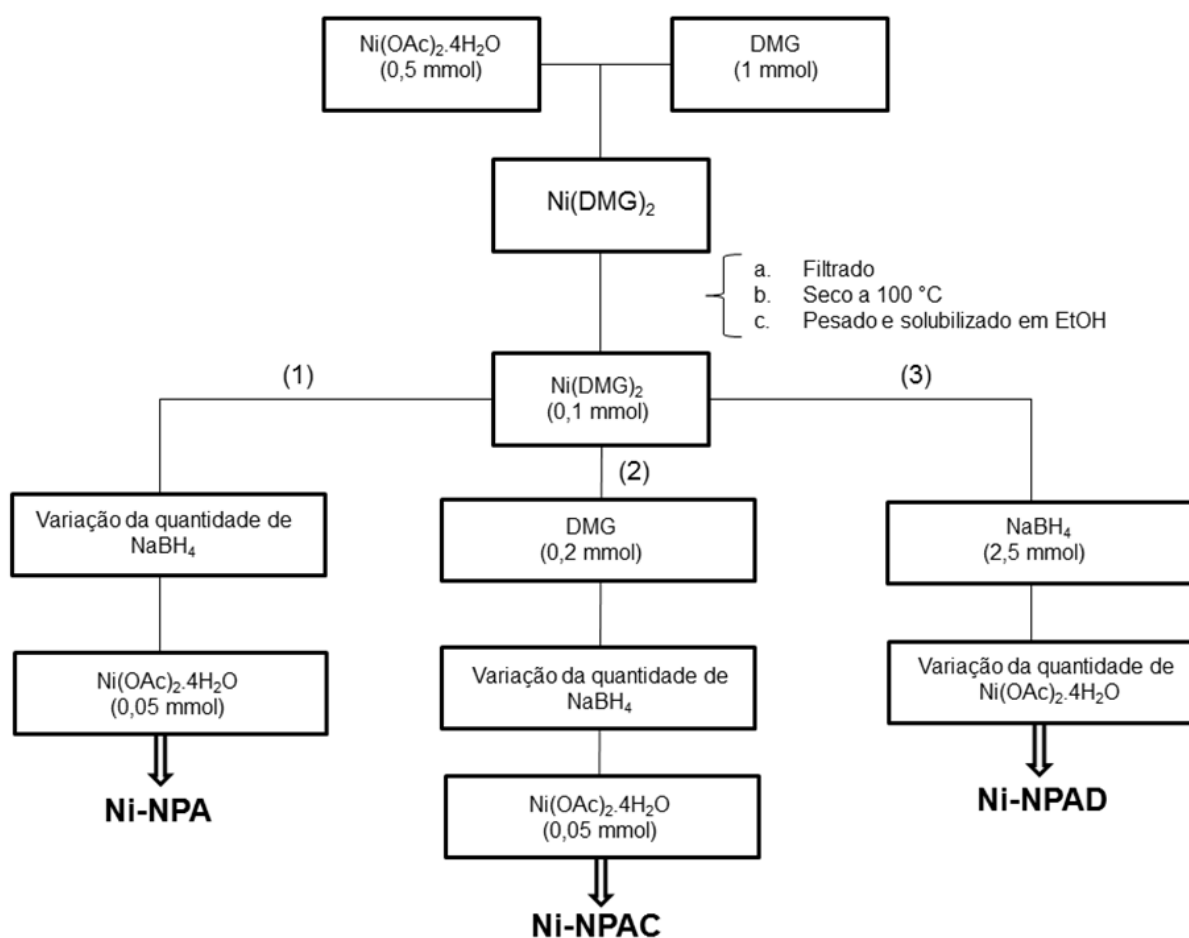


Figura 9. Fluxograma da síntese de Ni-NPs. (1) variação da quantidade de  $\text{NaBH}_4$ . (2) Variação da quantidade de  $\text{NaBH}_4$  na presença de um excesso de DMG. (3) Variação da quantidade de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com uma quantidade fixa de  $\text{NaBH}_4$ .

As etapas que compõem as rotas serão descritas nos próximos tópicos de forma detalhada.

### 4.3.1 Síntese do bis(dimetilglioximato) de níquel (II)

O complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  foi preparado a partir da mistura de uma solução aquosa de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com uma solução de DMG em etanol.

A formação do complexo pode ser acompanhada visualmente pelo aparecimento de uma cor vermelha intensa (Figura 10). Quando formado, o complexo precipita rapidamente, o precipitado é então filtrado e seco a  $100^\circ\text{C}$ .

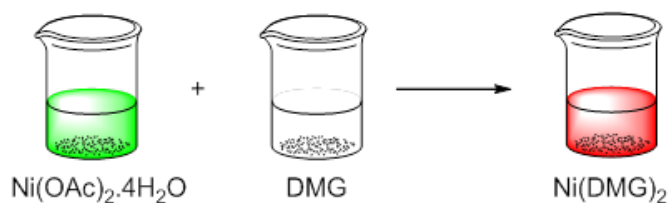


Figura 10. Ilustração da mudança de cor da solução, na formação do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ .

As três rotas sintéticas seguidas para as sínteses de Ni-NPs, após o processo de solubilização do complexo em etanol, são enumeradas na figura 9 como (1, 2 e 3), essas rotas sintéticas são respectivamente a variação da quantidade de  $\text{NaBH}_4$ , a variação da quantidade de  $\text{NaBH}_4$  na presença de um excesso de DMG e a variação da quantidade de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em uma concentração fixa de  $\text{NaBH}_4$ . Essas rotas sintéticas são descritas a seguir.

### 4.3.2 Variação da quantidade de $\text{NaBH}_4$ na síntese de Ni-NPs

A primeira rota (1) consiste em cinco sínteses na qual foi variado a concentração de  $\text{NaBH}_4$  e mantido constante a concentração de  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . As nanopartículas de níquel formadas nesses experimentos são nomeadas como Ni-NPA-X, sendo que X é o valor da razão  $\text{NaBH}_4/\text{Ni}(\text{DMG})_2$  utilizada para cada síntese (Tabela 1).

**Tabela 1. Variação da quantidade de NaBH<sub>4</sub> na síntese de Ni-NPs. Valores expressos em mol L<sup>-1</sup>**

Nome	Ni(DMG) <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Razão (NaBH <sub>4</sub> /Ni(DMG) <sub>2</sub> )	NaBH <sub>4</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (mol L <sup>-1</sup> )	Formação de Ni-NPs
Ni-NPA-100	0,005	100	0,5	0,0025	✓
Ni-NPA-50	0,005	50	0,25	0,0025	✓
Ni-NPA-25	0,005	25	0,125	0,0025	✓
Ni-NPA-10	0,005	10	0,05	0,0025	✓
Ni-NPA-01	0,005	1	0,005	0,0025	✗

#### 4.3.3 Variação da quantidade NaBH<sub>4</sub> na presença de um excesso de DMG

A segunda rota (2) consiste em cinco sínteses nas quais foram variadas as concentrações de redutor nas mesmas razões NaBH<sub>4</sub>/Ni(DMG)<sub>2</sub> da rota (1) e nas mesmas condições, com o diferencial que foi feita com excesso de DMG no meio reacional. As nanopartículas sintetizadas nesses experimentos são nomeadas como Ni-NPAC-X, sendo que X é o valor da razão redutor/complexo utilizado para cada síntese (Tabela 2).

**Tabela 2. Variação da quantidade de NaBH<sub>4</sub> na presença de um excesso de DMG. Valores expressos em mol L<sup>-1</sup>.**

Nome	Ni(DMG) <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	NaBH <sub>4</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	DMG (mol L <sup>-1</sup> )	Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (mol L <sup>-1</sup> )	Formação de Ni-NPs
Ni-NPAC-100	0,005	0,5	0,01	0,0025	✓
Ni-NPAC-50	0,005	0,25	0,01	0,0025	✓
Ni-NPAC-25	0,005	0,125	0,01	0,0025	✓
Ni-NPAC-10	0,005	0,05	0,01	0,0025	✓
Ni-NPAC-01	0,005	0,005	0,01	0,0025	✗

#### 4.3.4 Variação da quantidade de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O em uma concentração fixa de NaBH<sub>4</sub>

A terceira e última rota (3), consiste em três sínteses com quantidades fixas de NaBH<sub>4</sub> e Ni(DMG)<sub>2</sub>, sem a presença de um excesso de DMG e com variações nas concentrações de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. As nanopartículas sintetizadas nesses experimentos são nomeadas como Ni-NPAD-X, sendo que X é o valor da concentração usada de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O em cada síntese (Tabela 3).

**Tabela 3. Variação da quantidade de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O com uma quantidade fixa de NaBH<sub>4</sub> e sem o excesso de DMG. Valores do complexo e redutor expressos em mol L<sup>-1</sup> e o valor do Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O expresso em mmol L<sup>-1</sup>.**

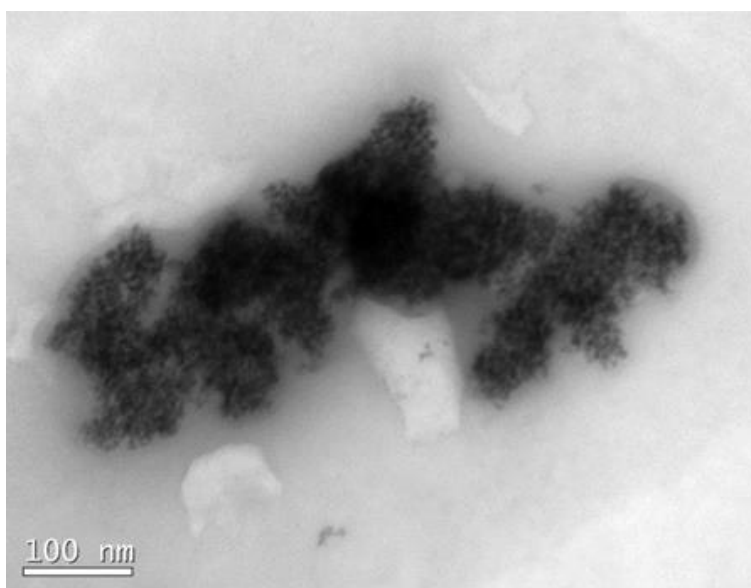
Nome	Ni(DMG) <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	NaBH <sub>4</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	Ni(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (mmol.L <sup>-1</sup> )	Formação de Ni-NPs
Ni-NPAD-0,5	0,005	0,125	0,5	✓
Ni-NPAD-0,05	0,005	0,125	0,05	✓
Ni-NPAD-0,005	0,005	0,125	0,005	✗

Todas as sínteses, foram realizadas a temperatura ambiente, sob agitação magnética e com o tempo de duração de 24 horas e com etanol como solvente. O agente redutor e estabilizante foram adicionados na forma sólida, e o sal indutor adicionado na forma líquida, em todas as sínteses feitas. Após as sínteses das nanopartículas, essas foram lavadas com um excesso de etanol e em seguida isoladas por centrifugação, e secas com um aquecimento brando de aproximadamente 80°C.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese de nanopartículas de níquel

O processo de otimização da síntese de NPs teve início em experimentos preliminares, utilizando o  $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como precursor metálico e  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor, sem a presença de um estabilizante. As NPs obtidas, foram caracterizadas por TEM (Figura 11) e indicam a formação de um grande aglomerado de NPs.

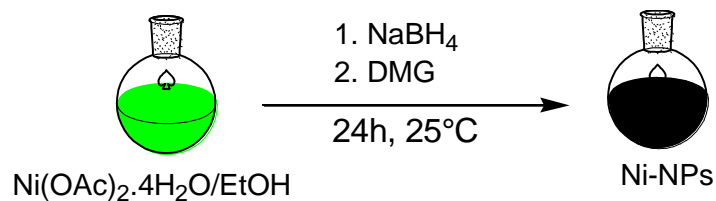


**Figura 11. Micrografia de TEM.  $[\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{NaBH}_4] = 0,125 \text{ mol L}^{-1}$ . Em etanol, com tempo reacional de 24 horas a temperatura ambiente.**

A formação desse aglomerado é justificada pela alta energia superficial característica das nanopartículas, somada à falta de um agente estabilizante efetivo no meio reacional, que evite o processo de aglomeração.

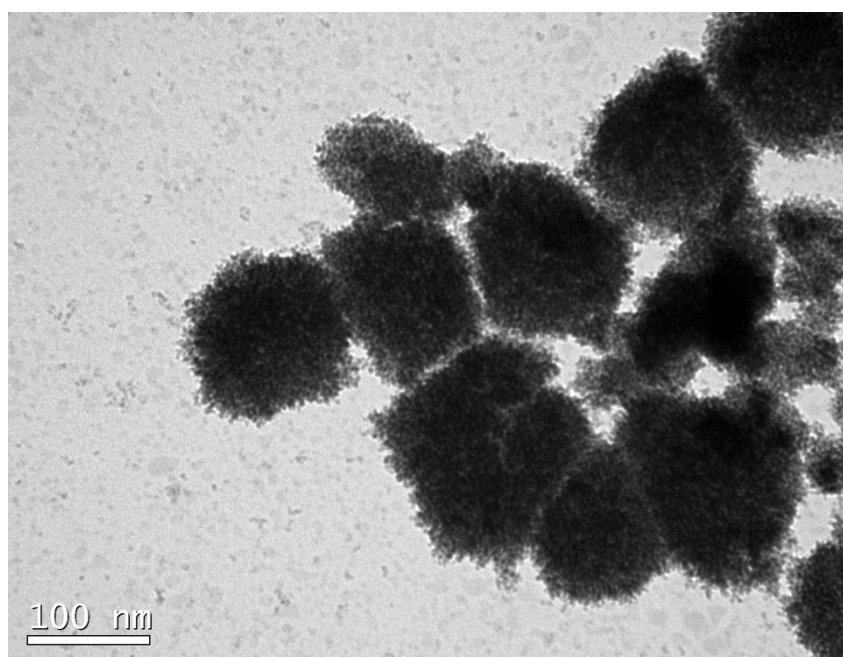
A fim de evitar a formação do aglomerado de Ni-NPs foi utilizado dimetilglioxima (DMG) como agente estabilizante. Por ser uma molécula bidentada, esta apresenta um grande potencial para estabilizar as Ni-NPs.

Ao se estabelecer o uso de DMG como estabilizante, foi realizada uma nova síntese de Ni-NPs, que consiste na redução do  $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{NaBH}_4$ , seguida da adição de DMG (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema ilustrativo da síntese de Ni-NPs com  $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$  e DMG.

A adição de  $\text{NaBH}_4$  na solução de  $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  resulta em uma rápida redução do  $\text{Ni}^{+2}$  em  $\text{Ni}^0$ , observada pelo rápido escurecimento da solução, como observado no primeiro experimento. Com a posterior adição de DMG não é observado a formação de um único aglomerado como no caso anterior, e sim de vários aglomerados menores, como mostra a análise de TEM para essa síntese (Figura 13).

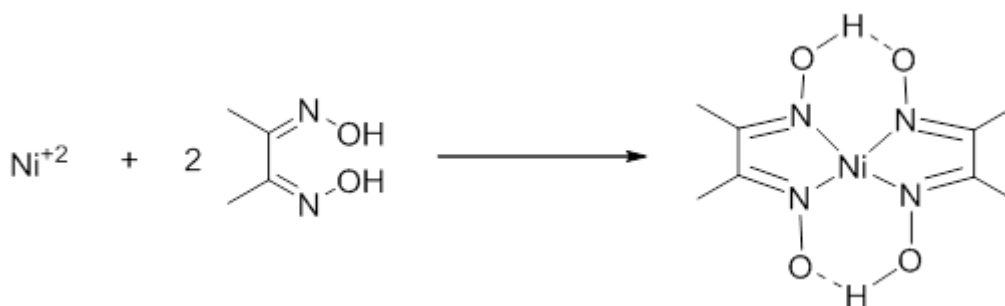


**Figura 13.** Micrografia de TEM para a síntese de Ni-NPs com  $[\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 0,125 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{DMG}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Em etanol, com tempo reacional de 24 horas a temperatura ambiente.

Como a dimetilglioxima foi adicionada depois do agente redutor, esta consegue estabilizar efetivamente apenas os pequenos aglomerados pré-formados. Sendo assim foi pensado em realizar uma nova síntese alterando a ordem de adição entre o redutor e o estabilizante.



Entretanto, quando a DMG é adicionada a uma solução de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ocorre a formação do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , um complexo extremamente estável (Figura 14). A geometria do complexo formado é quadrada planar em consequência da configuração  $d^8$  do níquel, somada com a planaridade dos ligantes DMG, que fazem com que um dos orbitais  $d$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) do níquel, assumam uma energia especialmente elevada, fazendo com que os oito elétrons do níquel ocupem os outros quatro orbitais menos energéticos, deixando livre o orbital  $d_{x^2-y^2}$ .



**Figura 14. Ilustração da formação do complexo Bis(dimetilgloximato) de níquel (II).**

Os complexos planos de  $\text{Ni}^{+2}$  invariavelmente diamagnéticos, são vermelhos no caso do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , ou também podem possuir cores amarelas ou castanhas devido a presença de uma banda de absorção na faixa de 450-600 nm.

Foi realizada uma síntese de NPs com o complexo solubilizado em etanol seguida da adição de  $\text{NaBH}_4$ , nas mesmas condições das outras duas sínteses feitas anteriormente, porém a redução do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  por  $\text{NaBH}_4$  não é observada nessas condições, isso é comprovado visualmente pois a solução do complexo em etanol não muda de cor após a adição do agente redutor.

Para entender porque o  $\text{NaBH}_4$  não reduz o complexo, foi realizada uma análise de CV em etanol (Anexo A1), a fim de se determinar o valor do potencial de redução do níquel no complexo. O voltamograma apresentou somente o sinal referente à redução não reversível do complexo, com um valor de -1,32 V. Este baixo valor de potencial de redução justifica o que foi observado experimentalmente, ou seja, o fato do  $\text{NaBH}_4$  não reduzir a espécie  $\text{Ni}^{+2}$  do complexo à  $\text{Ni}^0$  nessas condições de síntese.

O resultado obtido do potencial de redução do complexo, criou a necessidade de se elaborar um novo perfil de síntese de Ni-NPs, utilizando ainda o complexo Ni(DMG)<sub>2</sub> e NaBH<sub>4</sub>, só que na presença de uma solução aquosa de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, que possui um potencial de redução de -0,3 V, determinado experimentalmente pela técnica de DPV (Anexo A2). A diferença significativa entre os potenciais de redução do sal de níquel em comparação ao complexo é primordial para a formação das nanopartículas.

O Ni<sup>+2</sup> do Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O no meio reacional sofre redução pelo NaBH<sub>4</sub>, gerando a espécie Ni<sup>0</sup> no meio, e essa espécie atua como um indutor na redução do complexo Ni(DMG)<sub>2</sub>, isso é evidenciado pelo escurecimento rápido da solução, após a adição de uma alíquota da solução aquosa de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, formando assim as Ni-NPs. O aumento do potencial de redução de átomos metálicos na presença de pequenos núcleos de átomos de valência zero já foi reportado na literatura.<sup>33</sup>

Assim, um novo formato de síntese das NPs foi estabelecido, e as influências dos reagentes, como o agente redutor (NaBH<sub>4</sub>), o agente estabilizante (DMG) e o sal de níquel (Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O), foram avaliadas.

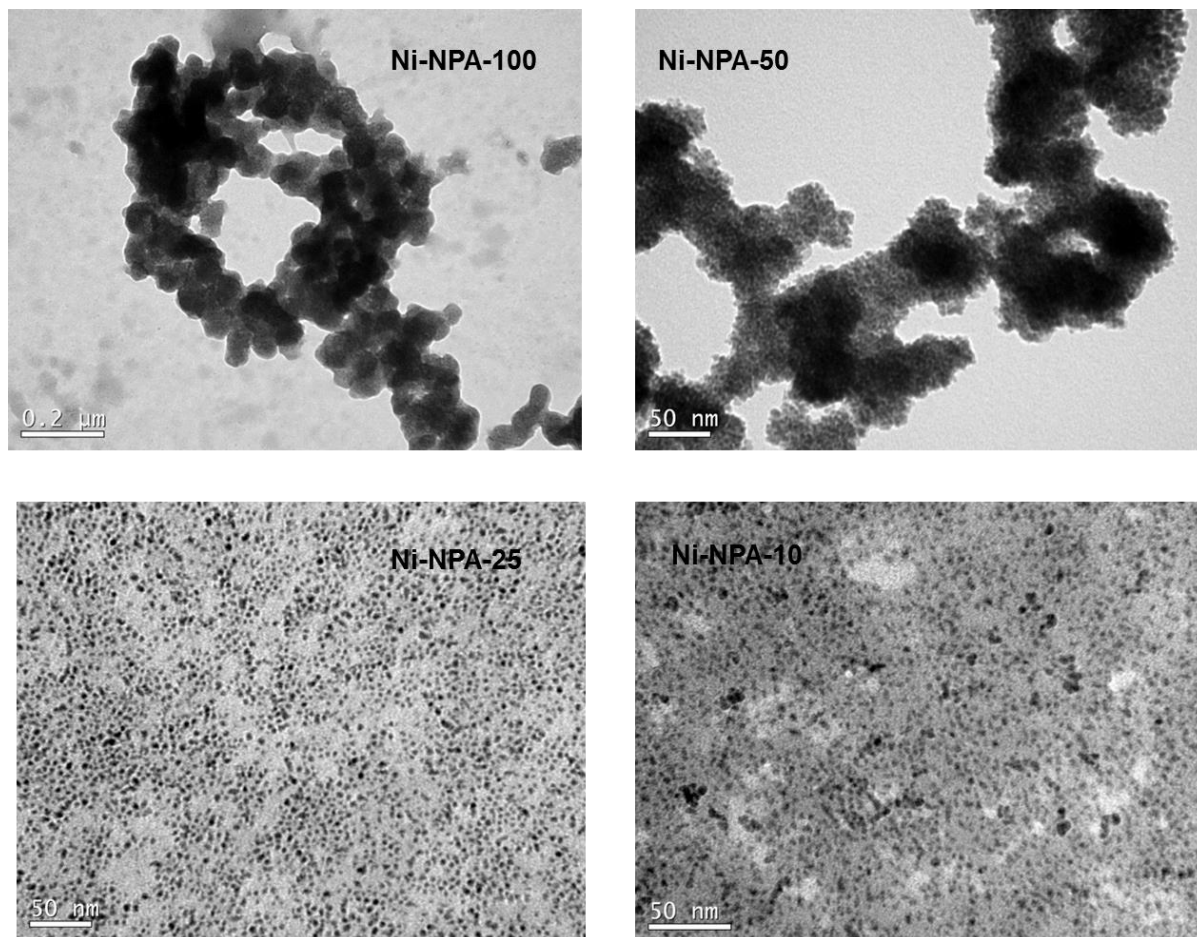
## **5.2 Variação da quantidade de NaBH<sub>4</sub> na síntese de Ni-NPs**

Nesta primeira otimização, variou-se a concentração do agente redutor e manteve-se constante as concentrações do complexo Ni(DMG)<sub>2</sub> e do Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Tabela 1, página 29).

Das cinco variações na concentração de NaBH<sub>4</sub> realizadas, em apenas uma não foi observada a formação das NPs, a de menor concentração (0,005 mol L<sup>-1</sup>). Esse resultado indica que nas condições de sínteses utilizadas é necessária uma quantidade mínima de NaBH<sub>4</sub> para que ocorra a formação de Ni-NPs, e essa quantidade deve ser acima de 0,05 mol L<sup>-1</sup>, o que corresponde a um excesso de 10 vezes de redutor em relação ao precursor metálico.

### 5.2.1 Caracterização por TEM, DLS e FAAS

Foram feitas análises de TEM para as quatro sínteses em que ocorreu a formação das nanopartículas de níquel (Figura 15).



**Figura 15.** Micrografias de TEM. Ni-NPA-100,  $[\text{NaBH}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Ni-NPA-50,  $[\text{NaBH}_4] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Ni-NPA-25,  $[\text{NaBH}_4] = 0,125 \text{ mol L}^{-1}$ . Ni-NPA-01,  $[\text{NaBH}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

As análises de TEM revelam que quando a síntese é feita com concentrações elevadas de redutor (Ni-NPA100 e Ni-NPA-50) ocorre a aglomeração das nanopartículas. A formação desses agregados é devido ao aumento da força iônica do meio,<sup>34</sup> que é influenciada pelo excesso de  $\text{NaBH}_4$ .

Como observado na figura 16b, o aumento da força iônica diminui a barreira de agregação das nanopartículas, aumentando o efeito de atração entre elas, fazendo com que as NPs coalesçam em solução.

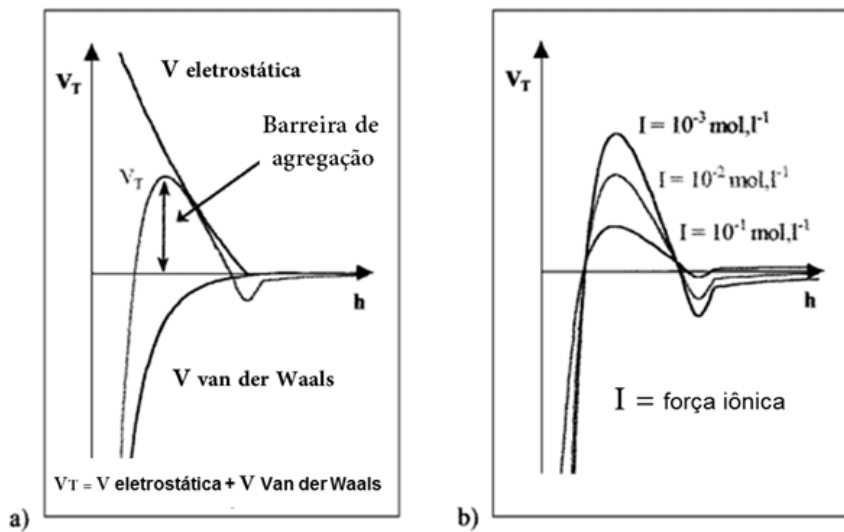
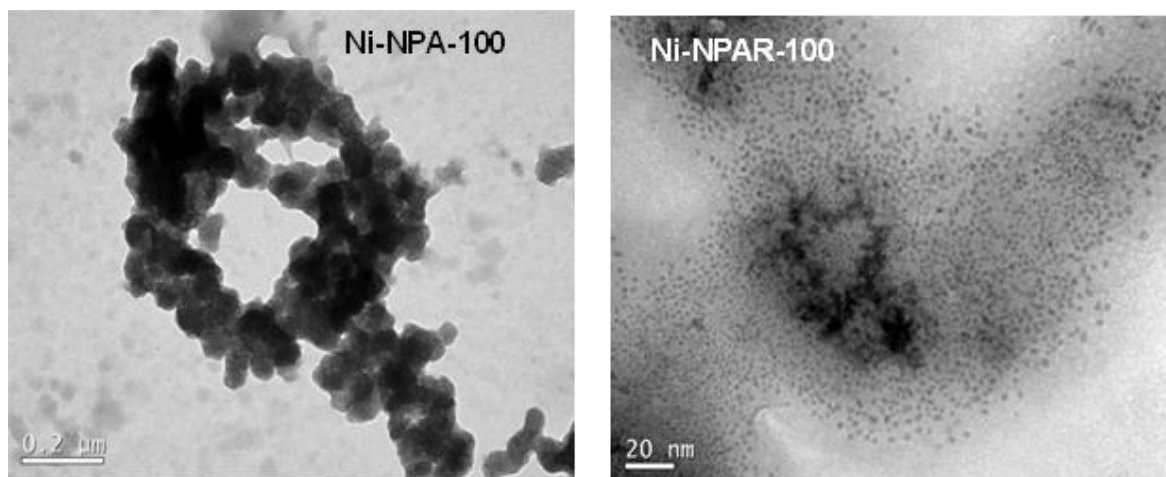


Figura 16. (a) Gráfico da energia ( $V_T$ ) vs distância interparticular ( $h$ ). (b) influência da força iônica, (adaptado da referência 34).

Em concentrações menores de redutor (Ni-NPA-25 e Ni-NPA-10) não há um aumento significativo da força iônica, ou seja, a probabilidade das nanopartículas coalescerem é muito menor que no caso anterior, por conta disso as Ni-NPs sintetizadas em concentrações menores de  $\text{NaBH}_4$  não formam agregados em solução e apresentam em sua maioria o formato esférico (Figura 15).

Um experimento que confirma tal suposição, foi realizado isolando as Ni-NPA-100, ou seja, retirando o excesso de  $\text{NaBH}_4$  do meio e dispersando essas nanopartículas em etanol. As NPs isoladas (Ni-NPAR-100) foram analisadas por TEM (Figura 17).



**Figura 17. Micrografias de TEM para as Ni-NPA-100 e Ni-NPAR-100 (NPs isoladas).**

O resultado obtido por TEM das nanopartículas isoladas (Ni-NPAR-100) confirma o fato de que o excesso de  $\text{NaBH}_4$  é o responsável pela coalescência das nanopartículas, pois quando retirado esse excesso as NPs se encontram dispersas. O tamanho médio determinado por TEM para as Ni-NPAR-100 é de  $2,4 \pm 0,6$  nm, mostrando que os aglomerados observados nas Ni-NPA-100 são formados por NPs extremamente pequenas. O histograma da contagem referente as Ni-NPAR-100 estão no anexo B4.

A determinação do diâmetro médio por TEM foi possível apenas para as nanopartículas que não formaram agregados (Ni-NPA-25 e Ni-NPA-10). Por mais que as concentrações de redutor utilizadas nessas sínteses foram distintas, não se observou mudança significativa nos valores de diâmetro médio obtido pela técnica de TEM, com um valor em torno de 5 nm (Tabela 4). Os histogramas das contagens das Ni-NPA estão no anexo B1.

A determinação do tamanho das NPs também foi realizado em solução. Neste caso utilizou-se a técnica de DLS, que determina o diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ ), esta foi feita para as quatro sínteses em que ocorreu a formação de nanopartículas (Tabela 4).

**Tabela 4. Resultados de TEM e DLS para as sínteses com variação da quantidade de redutor.**

Nome	Diâmetro médio (TEM)	Diâmetro hidrodinâmico (DLS)			
	nm	nm (população 1)	% (população 1)	nm (população 2)	% (população 2)
Ni-NPA-100	×	25,28	40	88,63	60
Ni-NPA-50	×	5,01	26	51,50	74
Ni-NPA-25	4,8±0,9	45,52	42	98,90	58
Ni-NPA-10	5,1±1,3	118,58	35	53,31	65

Os resultados da análise de DLS mostram a presença de duas populações de agregados, que variam de tamanho de forma não sistemática com a concentração de NaBH<sub>4</sub>. Estes agregados normalmente são formados em solução devido a alta energia superficial das NPs. Contudo, como a qualidade dos resultados dessa técnica depende da dispersidade da amostra, não é possível afirmar que tais diâmetros hidrodinâmicos são condizentes com a realidade (Anexos C).

A porcentagem de níquel nas Ni-NPs foi determinada pela técnica de FAAS para as nanopartículas Ni-NPA-100, Ni-NPA-25 e Ni-NPA-10. O cálculo do rendimento foi feito com base nos resultados obtidos por FAAS (Tabela 5).

**Tabela 5. Valores obtidos por FAAS e os respectivos rendimentos.**

Nome	% de níquel nas Ni-NPs (FAAS)	Rendimento (%)
Ni-NPA-100	7	47,56
Ni-NPA-25	5	56,51
Ni-NPA-10	10	46,93

Pode-se observar que os valores de rendimento são muito semelhantes para as três sínteses, indicando que a as diferentes concentrações de NaBH<sub>4</sub>

não influenciam na porcentagem final de Ni-NPs formadas, nessas condições de síntese.

### 5.3 Variação da quantidade de $\text{NaBH}_4$ na presença de um excesso de DMG

Outras cinco sínteses foram feitas variando a concentração de redutor nas mesmas razões de  $\text{NaBH}_4/\text{Ni}(\text{DMG})_2$  das sínteses anteriores, na presença de um excesso de DMG e com concentrações fixas de  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (tabela 2, página 29).

Assim como nas sínteses feitas sem o excesso de DMG, ocorreu a formação de Ni-NPs apenas nas quatro primeiras sínteses, afirmando o fato de a concentração mínima de redutor que deve ser utilizada nessas condições, para a formação de Ni-NPs é de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja, um excesso de 10 vezes de redutor em relação ao precursor metálico.

#### 5.3.1 Caracterizações por TEM, DLS e FAAS

Foram feitas análises de TEM para as quatro sínteses em que foi observado a formação de nanopartículas de níquel (Figura 18).

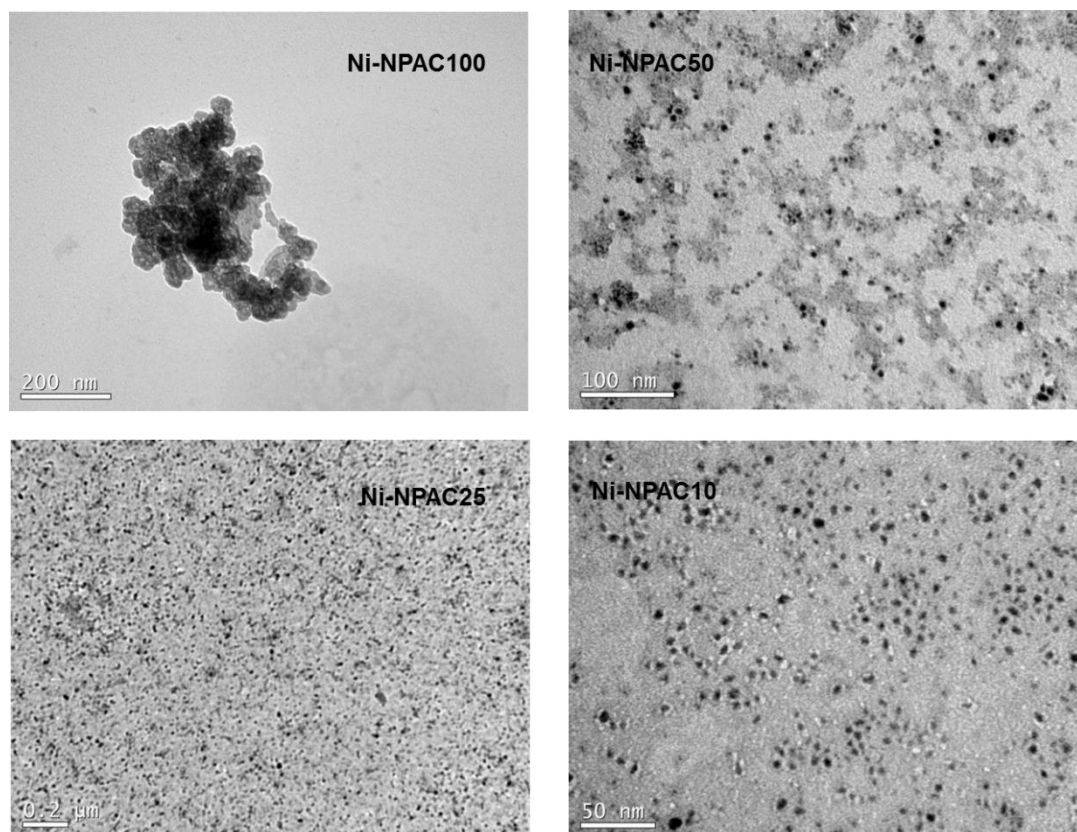


Figura 18. Micrografias de TEM. Ni-NPAC-100,  $[\text{NaBH}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Ni-NPAC-50,  $[\text{NaBH}_4] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Ni-NPAC-25,  $[\text{NaBH}_4] = 0,125 \text{ mol L}^{-1}$ . Ni-NPAC-01,  $[\text{NaBH}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaBH}_4$ , tanto a síntese feita com o excesso de DMG como na feita sem o excesso, é observado que as NPs coalescem no meio, devido ao aumento na força iônica do meio, como já justificado anteriormente.

Já na concentração de  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaBH}_4$ , a síntese feita sem o excesso de DMG apresenta a formação de aglomerados, porém a síntese feita com o excesso de DMG no meio (Ni-NPAC-50, Figura 17) não apresenta a formação de aglomerados, isso porque o excesso de DMG na síntese, nesse caso, exerce uma força de estabilização contrária a de atração entre as partículas, suficientemente forte que evita a coalescência das NPs no meio.

Em concentrações menores de redutor ( $0,125$  e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), o comportamento das NPs formadas nas sínteses com o excesso de DMG e sem o excesso é muito similar, indicando que nessas concentrações de redutor o uso ou não de um excesso de estabilizante não interfere no resultado final das NPs formadas.

Foi determinado o diâmetro médio por TEM das três Ni-NPs que não formaram agregados e feito análises de DLS para as quatro sínteses em que foi observada a formação de NPs (Tabela 6). Os histogramas das contagens das Ni-NPAC se encontram no anexo B2 e B3.

**Tabela 6. Resultados de TEM e DLS obtidos para as sínteses em que foi variada a concentração de redutor na presença de um excesso de DMG.**

Nome	Diâmetro médio (TEM) nm	Diâmetro hidrodinâmico (DLS)			
		nm (população 1)	% (população 1)	nm (população 2)	% (população 2)
Ni-NPAC-100	X	20,59	16	52,92	84
Ni-NPAC-50	$5,4 \pm 1,3$	35,56	34	121,47	65
Ni-NPAC-25	$5,0 \pm 1,1$	164,60	45	76,97	55
Ni-NPAC-10	$5,9 \pm 1,1$	6,49	14	47,33	86



O tamanho médio das NPs sintetizadas com um excesso de DMG é muito semelhante com os obtidos pelas sínteses feitas sem o excesso de DMG, mostrando que o tamanho final das NPs não é influenciado por modificações nas concentrações de redutor e do estabilizante.

Assim como nas sínteses feitas sem o excesso de DMG, os resultados de DLS não tem credibilidade quanto à determinação do  $D_H$  das nanopartículas. Como no caso anterior, pode-se afirmar apenas que em solução as NPs, formam duas populações majoritárias de agregados (Anexos C).

A porcentagem de níquel nas Ni-NPs foi determinada pela técnica de FAAS, apenas para as nanopartículas Ni-NPAC-100 e Ni-NPAC-10, para verificar se existe uma diferença de porcentagem de metal nas nanopartículas sintetizadas com uma maior concentração de redutor ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), comparada com as sintetizadas com menor concentração de redutor ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de DMG (Tabela 7).

**Tabela 7. Resultado da porcentagem de níquel nas Ni-NPAC-100 e Ni-NPAC-10 e os seus respectivos rendimentos.**

<b>Nome</b>	<b>% de níquel nas Ni-NPs (FAAS)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Ni-NPAC-100	4	48,26
Ni-NPAC-10	3	20,95

As porcentagens de níquel nas nanopartículas sintetizadas com diferentes concentrações de redutor foram muito semelhantes, indicando que a variação de redutor na síntese de NPs não influencia na porcentagem de níquel nas Ni-NPs.

#### 5.4 Variação da quantidade de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O na síntese de Ni-NPs com uma concentração fixa de NaBH<sub>4</sub> e caracterização por TEM

Foram realizadas três sínteses com concentrações distintas de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e com concentrações fixas de redutor e Ni(DMG)<sub>2</sub> (Tabela 3, página 30).

Os resultados da tabela 3 indicam que é necessário uma concentração mínima de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O de 0,05 mmol L<sup>-1</sup> na síntese, para que ocorra a formação das Ni-NPs. Análises de TEM foram feitas para as duas sínteses em que ocorreu a formação de nanopartículas (Figura 19).

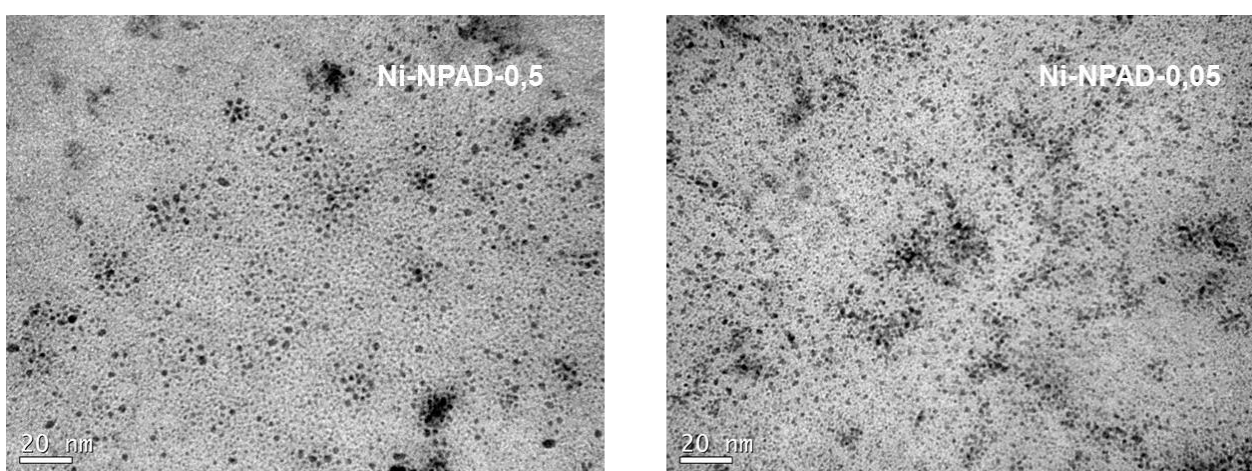


Figura 19. Micrografias de TEM. Ni-NPAD-0,5 [Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] = 0,5 mmol L<sup>-1</sup>. Ni-NPAD-0,005, [Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] = 0,05 mmol L<sup>-1</sup>. Ambas em um concentração fixa de NaBH<sub>4</sub> de 0,125 mol L<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos pela técnica de TEM mostram que as nanopartículas em sua maioria tem um formato esférico e constituem um sistema com uma baixa dispersidade. Os valores de diâmetro médio obtido por TEM estão expressos na tabela 8.

Tabela 8. Resultados de diâmetro médio obtido pela técnica de TEM.

Nome	Diâmetro médio (TEM)
Ni-NPAD-0,5	2,3±0,3
Ni-NPAD-0,05	1,7±0,5

A concentração de Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O interfere diretamente no tamanho das NPs formadas, foi observado que o tamanho das nanopartículas foram de

aproximadamente 2,3 nm (Ni-NPAD-0,5) até 1,7 nm (Ni-NPAD-0,005). Os histogramas das contagens das Ni-NPAD são reportados no anexo B3 e B4.

A relação direta entre a concentração de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com o tamanho das nanopartículas pode ser justificada, muito provavelmente, pela pré- formação de núcleos menores, a medida em que a concentração de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  diminui, resultando assim em NPs menores.

### 5.5 Caracterização por UV-Vis

Como as nanopartículas de níquel não possuem Banda de SPR a caracterização por UV-Vis é feita com o objetivo de comparar as bandas de absorção do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  e do  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com a solução de Ni-NPs (Figura 20).

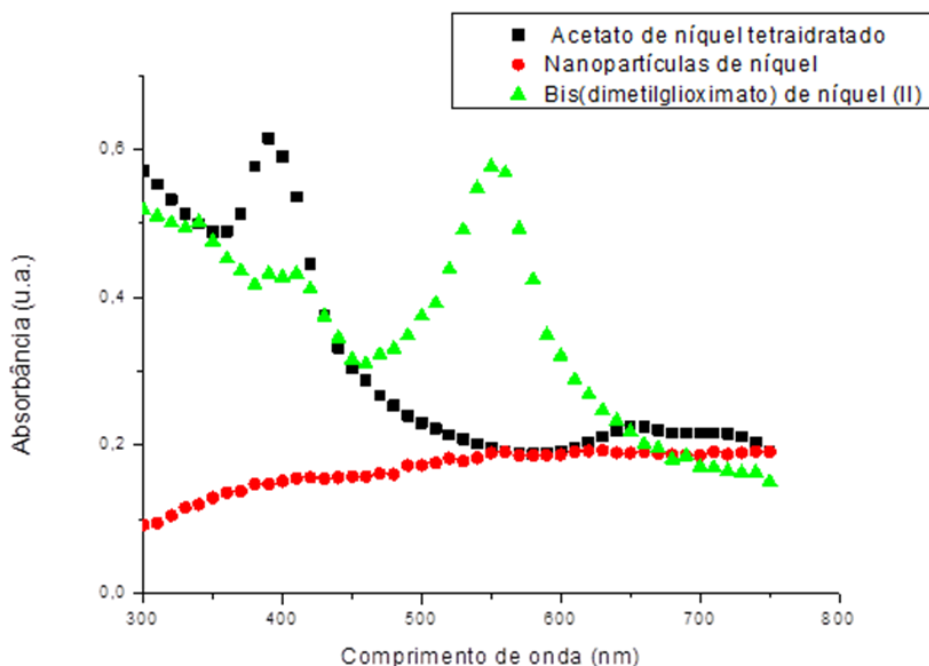


Figura 20. Espectros de UV-Vis da solução das soluções do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  em etanol,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em água e das Ni-NPA-100 em etanol.  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{Ni-NPA-100}] = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

O desaparecimento das bandas em 390 nm e 550 nm, referentes ao  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , em comparação a solução da Ni-NPs, onde não se verifica nenhuma banda de absorção, caracteriza a formação das

nanopartículas e indica que o complexo e o sal de níquel foram consumidos no processo de formação das nanopartículas.

## 5.6 Caracterização por Infravermelho

Foram feitas análises de infravermelho do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  (Anexo D2), da molécula de DMG (Anexo D1) e das nanopartículas Ni-NPA-100 (Anexo D3). As principais bandas de cada um deles são mostradas na tabela 9.

**Tabela 9. Valores das bandas de deformação no Infravermelho da DMG,  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  e Ni-NPA-100. Todos os valores apresentados na tabela estão em  $\text{cm}^{-1}$ .**

Nome	Deformação Axial (OH)	Deformação Axial simétrica (CH)	Deformação angular assimétrica (CH)	Deformação angular simétrica (CH)	Deformação Axial (NO)
DMG	3204	2928	1437	1364	979
$\text{Ni}(\text{DMG})_2$	-	-	1423	1366	989
Ni-NPA-100	3420	-	1427	1342	1001

Os deslocamentos observados nas bandas de deformação angular simétrica e assimétrica CH do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  em comparação com a molécula de DMG livre são justificados pela interação que a molécula de DMG apresenta com o níquel no complexo. A mesma justificativa é válida quando se compara a deformação axial NO, do  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  com a observada na DMG livre.<sup>35</sup>

A banda em  $3204,23 \text{ cm}^{-1}$  presente no espectro da DMG livre, referente a deformação axial OH, é demasiadamente fraca no complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , quase inexistente, devido a formação da ligação de hidrogênio intramolecular formada que é favorecida pela planaridade dos ligantes DMG entorno do átomo de níquel.<sup>35</sup>

O espectro de infravermelho das Ni-NPA-100 evidencia o fato que a DMG se encontra na superfície da nanopartícula. A interação da molécula de DMG com a superfície da NP resulta nos deslocamentos observados na tabela 9, quando comparados com os valores da DMG livre, mostrando que a DMG realmente atua como agente estabilizante.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método para o preparo de nanopartículas de níquel estabilizadas por dimetilglioxima, em etanol a temperatura ambiente e sem o controle de atmosfera inerte.

- A adição de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se mostrou fundamental para aumentar o potencial de redução do  $\text{Ni}^{+2}$  no complexo, atuando como um indutor na formação das NPs.
- A DMG se mostrou um bom agente estabilizante, caracterizado pela formação de NPs pequenas e com baixa dispersidade.
- Excessos mínimos de  $\text{NaBH}_4$  são necessários para a formação das NPs, porém sua variação não influencia no tamanhos destas.
- As variações na concentração do acetato de níquel tetra hidratado, mostraram ter influências significativas no tamanho das Ni-NPs, sendo que para concentrações menores do sal de níquel, foram obtidas NPs de até 1,7 nm.
- A síntese de nanopartículas de níquel proposta por esse novo método se mostrou bem simples e de boa reprodutibilidade.

## 7. REFERÊNCIAS

1. TOSHIMA, N. *Metal Nanoparticles for Catalysis*. In: Liz-Marzán, L. M. e Kamat, P. V. (Ed.). **Nanoscale Materials**. USA: Springer, V. Capítulo 3, p. 79-96, 2007.
2. FAGGION JR., D.; HADDAD, R. ; GIROUD, F.; HOLZINGER, M.; CAMPOS, C. ; ACUÑA, S. ; DOMINGOS, J.; COSNIER, S . *Cubic PdNPs-based Air-breathing Cathodes Integrated in Glucose Hybrid Biofuel Cells*. **Nanoscale** , v. 8, p. 10433-10440, 2016.
3. ALBURQUERQUE, BRUNNO L.; DENICOURT-NOWICKI, AUDREY ; MÉRIADÉC, CRISTELLE ; DOMINGOS, JOSIEL B. ; ROUCOUX, ALAIN . *Water soluble polymer-surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure-activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones*. **Journal of Catalysis** , v. 340, p. 144-153, 2016.
4. EISING, RENATO ; ELIAS, WELMAN C. ; ALBURQUERQUE, BRUNNO L. ; FORT, SÉBASTIEN ; DOMINGOS, JOSIEL B. . *Synthesis of Silver Glyconanoparticles from New Sugar-Based Amphiphiles and Their Catalytic Application*. **Langmuir**, v. 30, p. 6011-6020, 2014.
5. DOMINGOS, JOSIEL; SIGNORI, ALINE MARIA ; LATOCHESKI, ELOAH ; ALBUQUERQUE, BRUNNO ; FAGGION JR., DEONILDO ; BISOL, TULA ; MEIER, LIDIANE . *Aqueous Intramolecular Mizoroki-Heck Reaction of (2-iodophenyl)(3-methyl-1H-indol-1-yl)methanone: A Model Reaction for the in Situ Performance Evaluation of Pd Catalysts*. **New Journal of Chemistry** , v. 39, p. 1574-1578, 2014.
6. DOMINGOS, JOSIEL; LARA, LUCIANO ; ZOTTIS, ALEXANDRE ; CURI, WELMAN ; FAGGION JR., DEONILDO ; CAMPOS, C. E. M. ; ACUÑA, JOSÉ JAVIER SÁEZ . *The catalytic evaluation of in situ grown Pd nanoparticles on the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@dextran particles in the p-nitrophenol reduction reaction*. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, v. 5, p. 8289-8296, 2015.
7. MCNAUGHT, A. D. W., A. Nanocomposite. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book)**, v. 2nd ed., 2006.
8. SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Applications**. Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
9. ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C.; *Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures*. **Plasmonics** (2008) 3: 127-150.
10. ALVES, O. L. Cartilha sobre nanotecnologia. **ABDI**, 2011.
11. SHAW, D. J. **Introdução a Química dos Colóides e de Superfície**. São Paulo: Ed. Edgar Blucher LTDA, 1975.
12. BONNEMANN, H.; RICHARDS, RYAN M. *Nanoscope Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 10, p. 2455-2480, 2001.

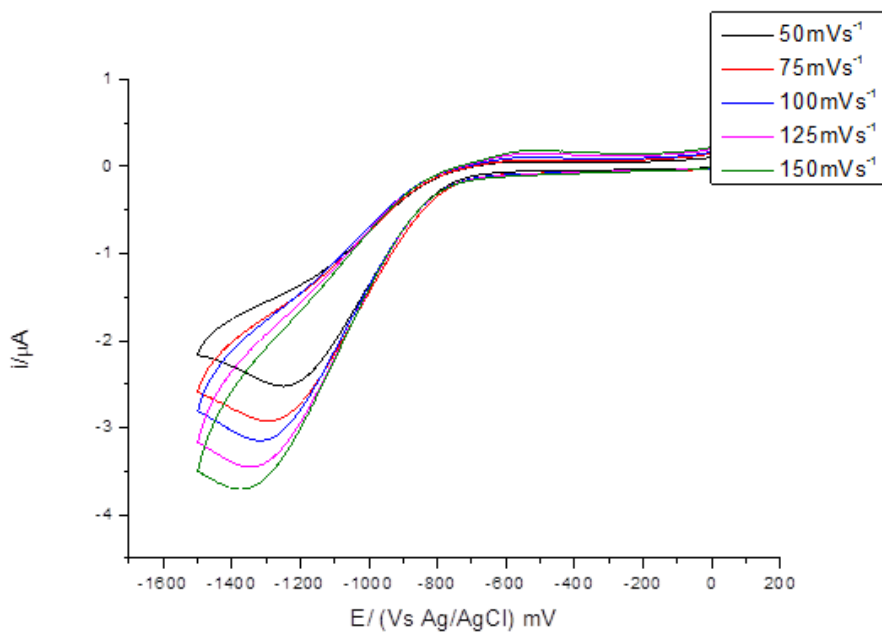
13. AIKEN III, J. D.; FINKE, R. G. *A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis.* **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1-2 p. 1-44, 1999.
14. LU, X. M.; RYCENGA, M.; SKRABALAK, S. E.; WILEY, B.; XIA, Y. N. *Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles.* **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 60, n., p. 167-192, 2009.
15. XU, G.; CHEN, Y.; TAZAWA, M.; JIN, P. *Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles on Vanadium Dioxide.* **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2051-2056, 2006.
16. EISING, R.; SIGNORI, A. M.; FORT, S.; DOMINGOS, J. B. *Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran.* **Langmuir**, v. 27, n. 19, p. 11860-11866, 2011.
17. SANTOS, K. D.; ELIAS, W. C.; SIGNORI, A. M.; GIACOMELLI, F. C.; YANG, H.; DOMINGOS, J. B. *Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticle-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4594-4604, 2012.
18. HONG, H.-K.; GONG, M.-S.; PARK, C.-K. *A Facile Preparation of Silver Nanocolloids by Hydrogen Reduction of a Silver Alkylcarbamate Complex.* **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2669-2674, 2009.
19. FUJIMOTO, T.; TERAUCHI, S.; UMEHARA, H.; KOJIMA, I.; HENDERSON, W. *Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts.* **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 1057-1060, 2001.
20. MIAO, F.; HUA, W.; HU, L.; HUANG, K. *Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by a facile and green microwave-assisted approach.* **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 1031-1033, 2011.
21. BÖNNEMANN, H.; NAGABHUSHANA, K. S. *Metal Nanocluster: Synthesis and Strategies for their Size Control.* In: Toshima, N., Schmid, G. e Corain, B. (Ed.). **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size control** Netherlands: Elsevier, p.21-48, 2008.
22. TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold.* **Discussions of the Faraday Society**, v., n. 11 p. 55-&, 1951.
23. GOIA, D. V.; MATIJEVIC, E. *Preparation of monodispersed metal particles.* **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1203-1215, 1998.

24. DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. *On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids*. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 5, p. 1780, 2010.
25. HIERREZUELO, J.; SADEGHPOUR, A.; SZILAGYI, I.; VACCARO, A.; BORKOVEC, M. *Electrostatic Stabilization of Charged Colloidal Particles with Adsorbed Polyelectrolytes of Opposite Charge*. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15109-15111, 2010.
26. HANG, J.; SHI, L.; FENG, X.; XIAO, L. *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles*. **Powder Technology**, v. 192, n. 2, p. 166-170, 2009.
27. CARENCO, S. et al. *Controlled Design of Size-Tunable Monodisperse Nickel Nanoparticles*. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 1340-1349, 2010.
28. HYEON, T. et al. *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*. **Angewandte Chemie**. v. 46, p. 4630-4660, 2007.
29. HYEON, T. et al. *Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices And Catalytic Applications In The Suzuki Coupling Reaction*. **Advanced materials**, v.17, n. 4, p. 429-434, 2009.
30. WANG, H.; JIAO, X.; CHEN, D. *Monodispersed Nickel Nanoparticles with Tunable Phase and Size: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 18793-18799, 2008.
31. Mitran, E.; Dellinger, B.; McCarley R.; *Highly Size-Controlled, Low-Size-Dispersity Nickel Nanoparticles from Poly(propylene imine) Dendrimer-Ni(II) Complexes*. **Chemistry of Materials**, 22 (24), pp 6555-6563, 2010.
32. FARHADI, S.; KAZEM, M.; SIADATNASAB, F.; *NiO nanoparticles prepared via termal decomposition of the bis(dimethylglyoximate) nickel(II) complex: A novel reusable heterogeneous catalyst for fast and eficiente microwave-assisted reduction of nitroarenes with etanol*. **Polyhedron**, 30, 606-613, 2011.
33. Gentry, S.T., Fredericks, S.J. e Krchnavek, R. *Controlled Particle Growth of Silver Sols through the Use of Hydroquinone as a Selective Reducing Agent*. **Langmuir**, v.25, n.5, p. 2613-2621. 2009.
34. ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H.; *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts ?*. **Chemical Reviews**,102, 3757-3778, 2002.
35. PRABHAT K. PANJA, SIBSANKAR BALA, CHANDRAMADHAB PAL, PRADIP N. GHOSH. *Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of nickel, cobalt, copper, palladium and platinum*. **Journal of Molecular Structure**, 249, 277-283, 1991.



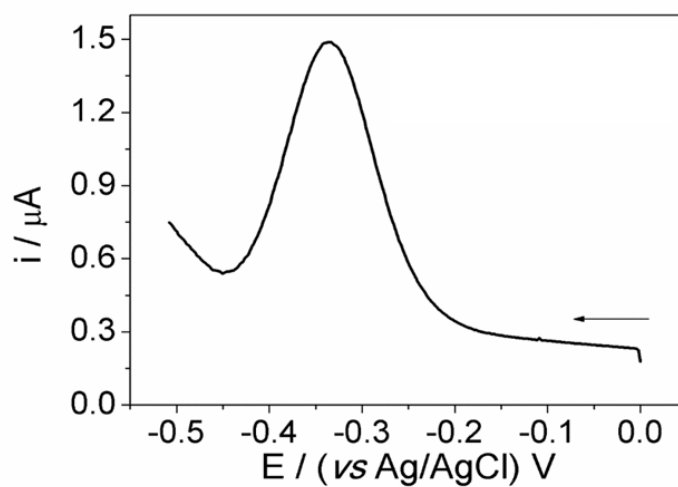
## ANEXO A – VOLTAMOGRAMAS

### Bis (dimetilgloximato) de níquel (II)



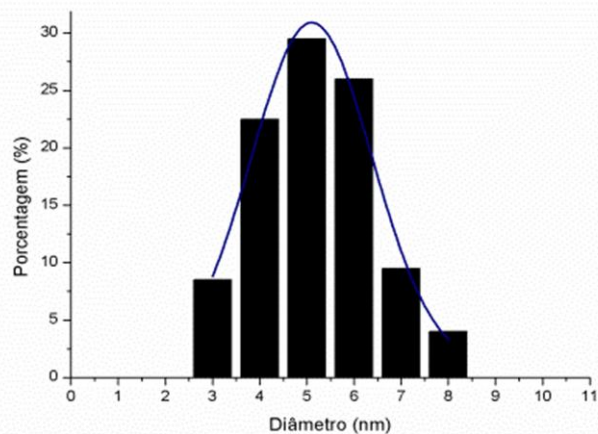
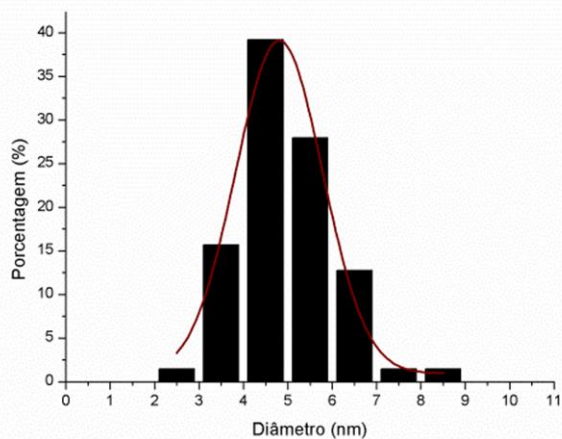
Anexo A 1. Voltamograma de voltametria cíclica para o Ni(DMG)<sub>2</sub>. [Ni(DMG)<sub>2</sub>] = 2,5 mmol L<sup>-1</sup> em etanol.

### Acetato tetra hidratado de níquel (II)

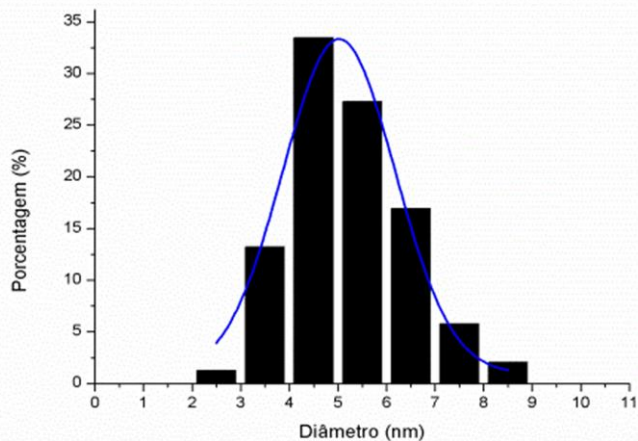
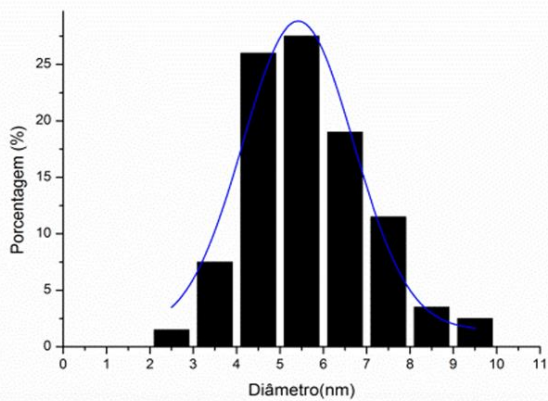


Anexo A 2. Voltamograma de pulso diferencial para o Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. [Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] = 2,5 mmol L<sup>-1</sup>.

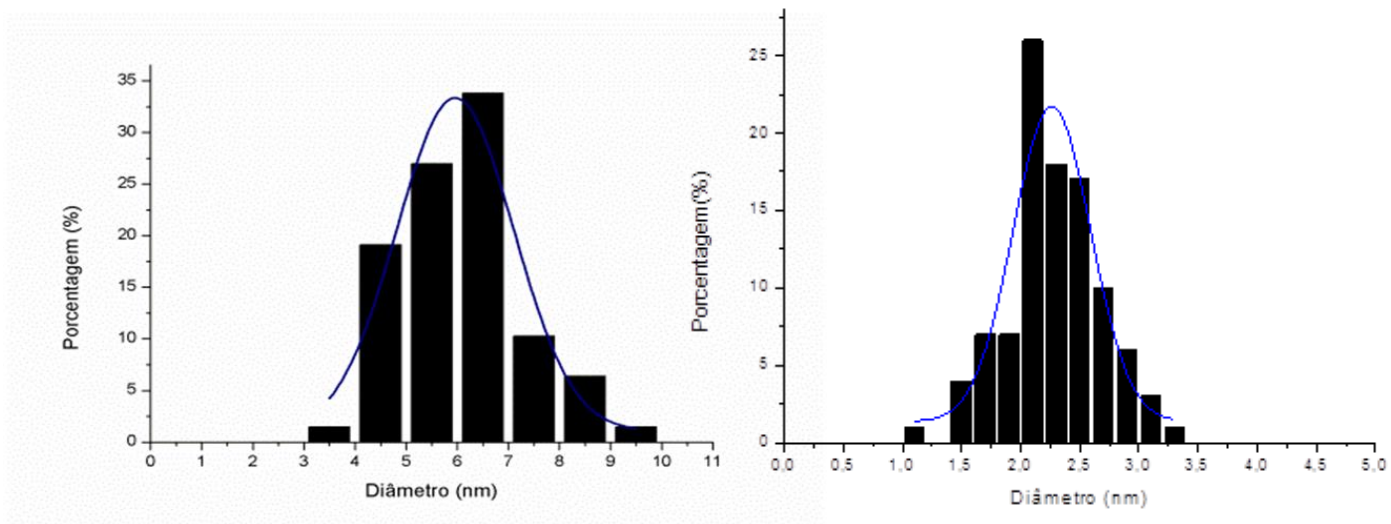
## ANEXO B – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS, DETERMINADAS POR TEM.



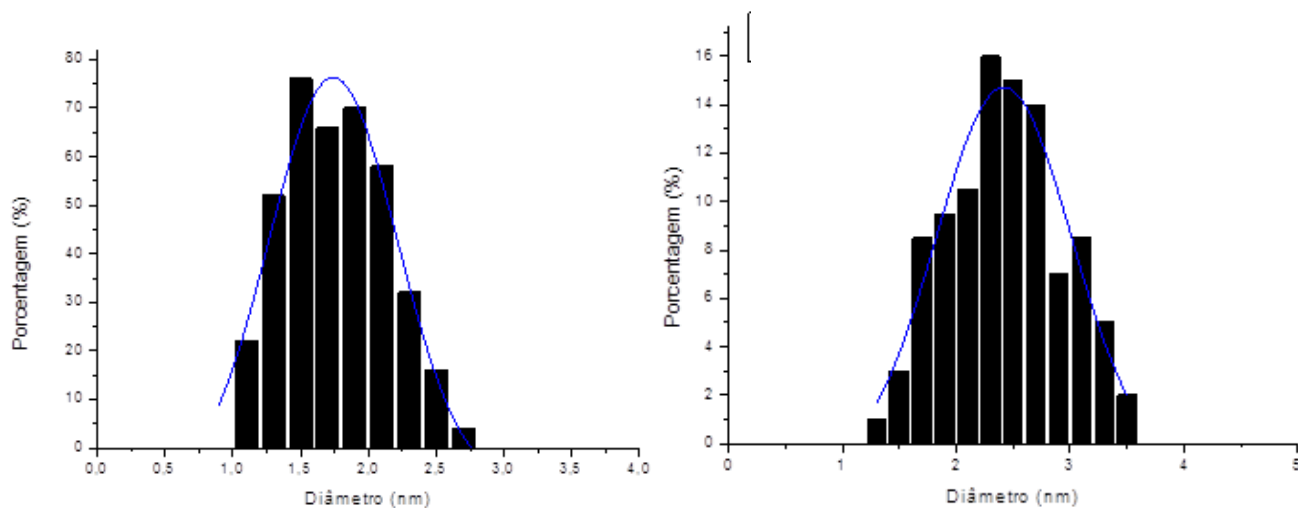
Anexo B 1. Histogramas das NiNPA-25 (à esquerda) e Ni-NPA-10 (à direita).



Anexo B 2. Histogramas das NiNPAC-50 (à esquerda) e NiNPAC-25 (à direita).

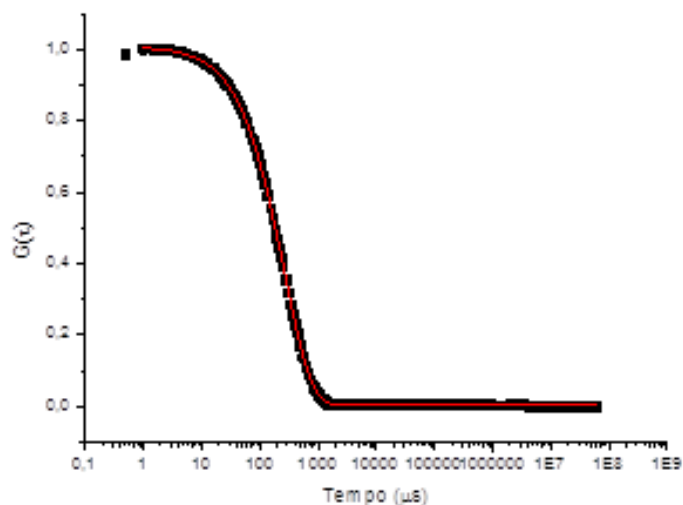


**Anexo B 3. Histogramas das NiNPAC-10 (à esquerda) e Ni-NPAD-0,5 (à direita).**

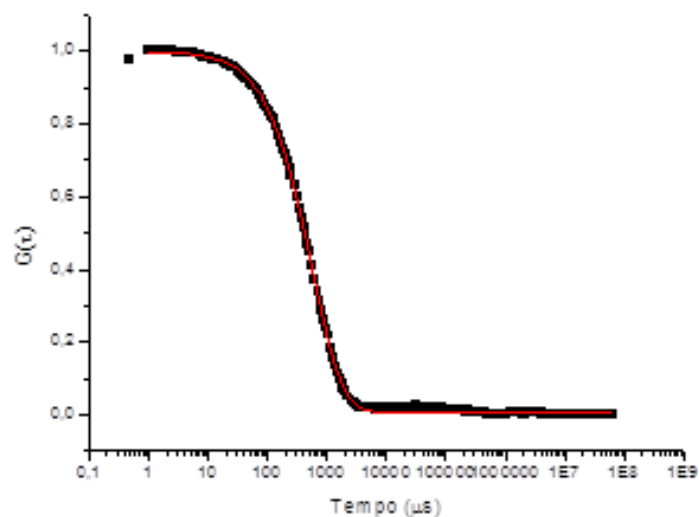


**Anexo B 4. Histogramas das NiNPAD-0,05 (à esquerda) e Ni-NPAR-100 (à direita).**

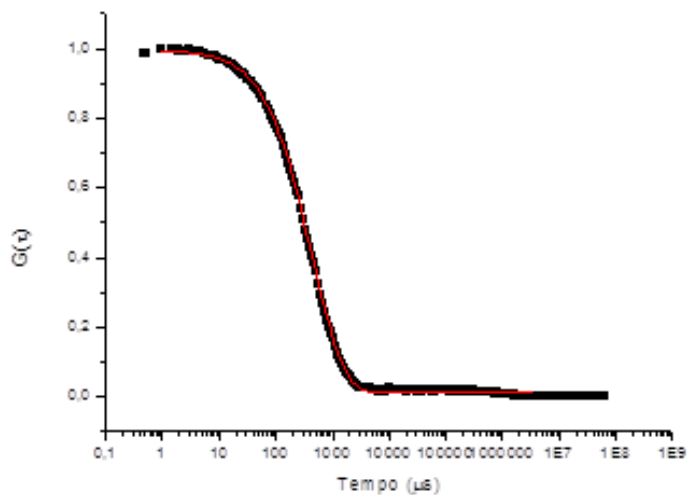
## ANEXO C – GRÁFICOS DE DLS DAS NANOPARTÍCULAS



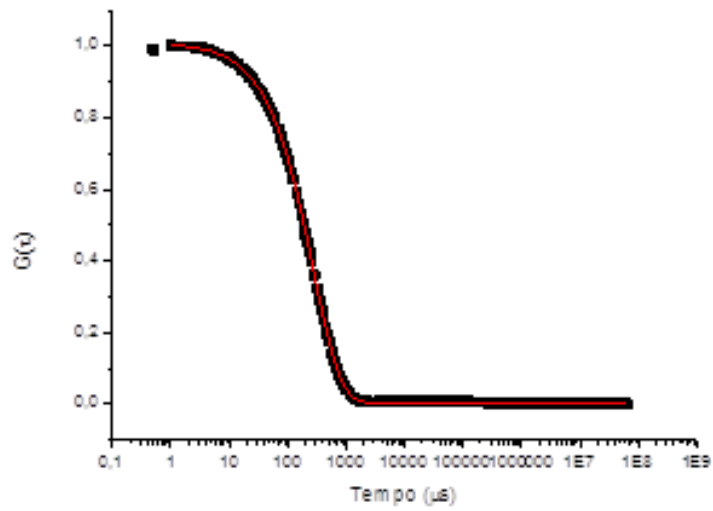
Anexo C 1. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPA-100 ( $R^2 = 0,9999$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



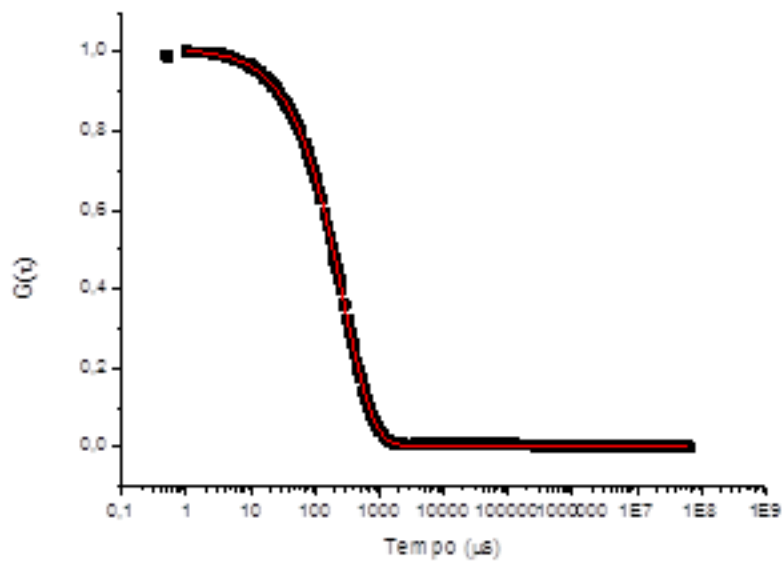
Anexo C 2. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPA-50 ( $R^2 = 0,9998$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



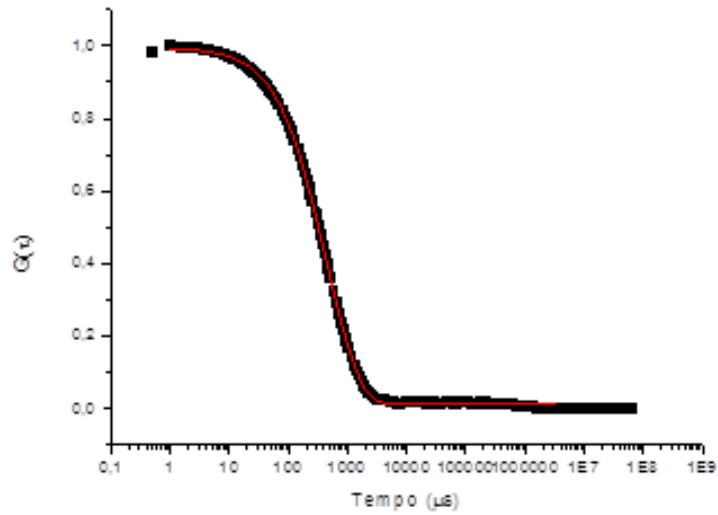
Anexo C 3. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPA-25 ( $R^2 = 0,9997$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



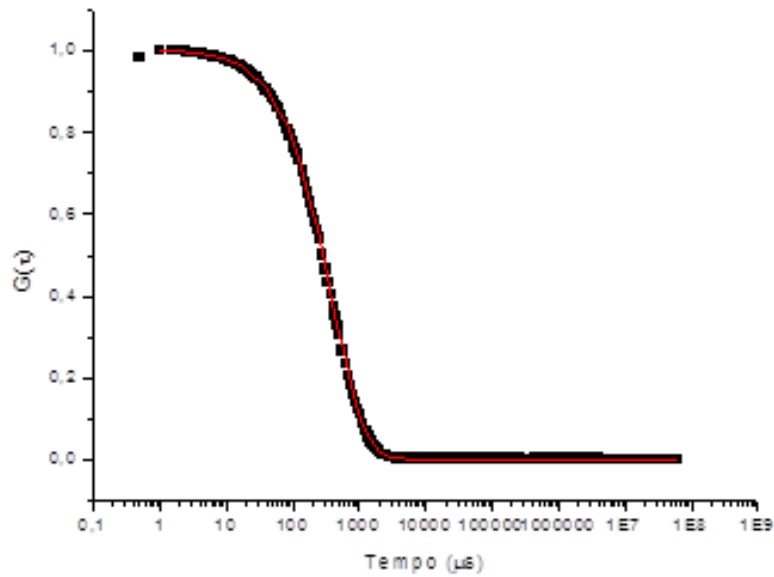
Anexo C 4. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPA-10 ( $R^2 = 0,9997$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



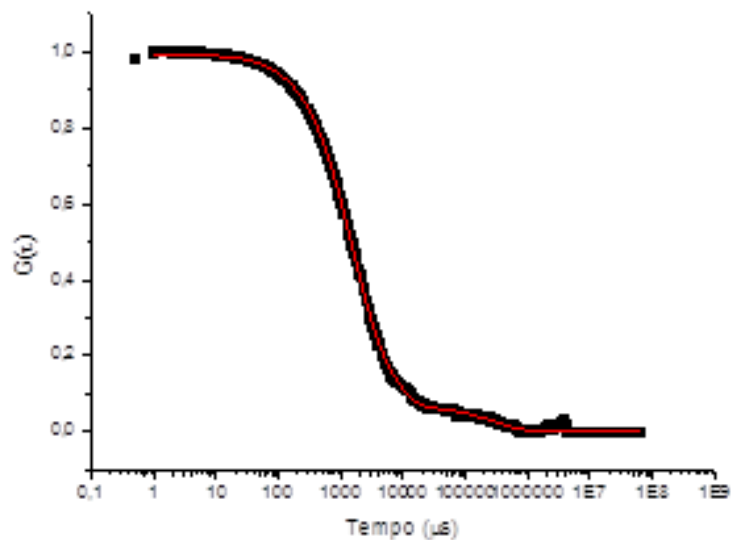
Anexo C 5. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPAC-100 ( $R^2 = 0,9999$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



Anexo C 6. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPAC-50 ( $R^2 = 0,9998$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



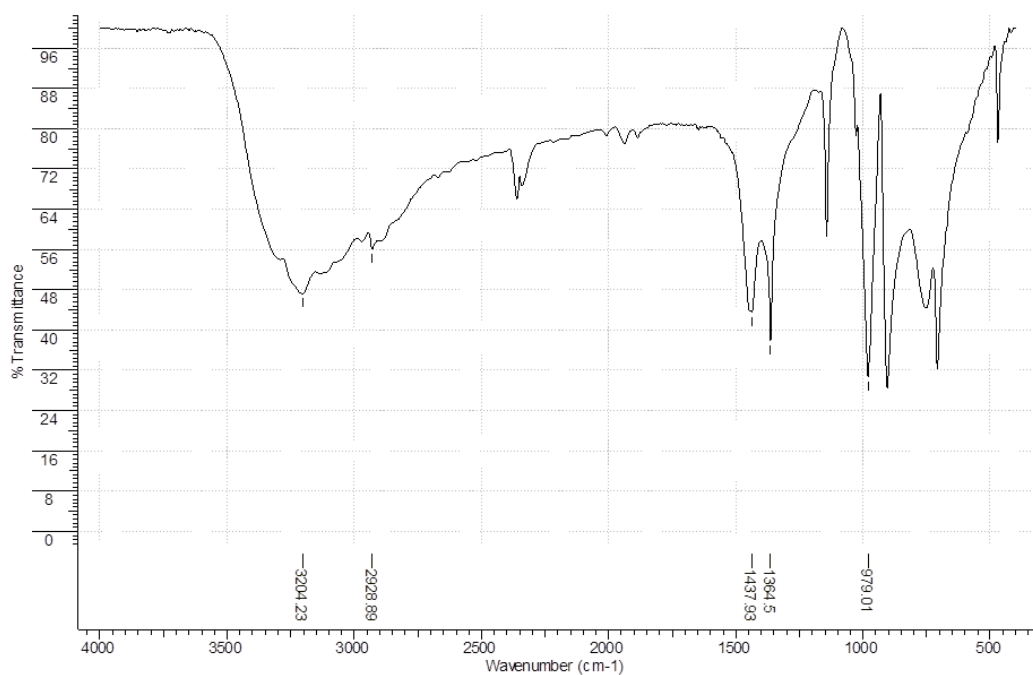
Anexo C 7. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPAC-25 ( $R^2 = 0,9999$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.



Anexo C 8. Curva de correlação para o espalhamento de luz das NiNPAC-10 ( $R^2 = 0,9999$ ). Com ajuste exponencial de segunda ordem.

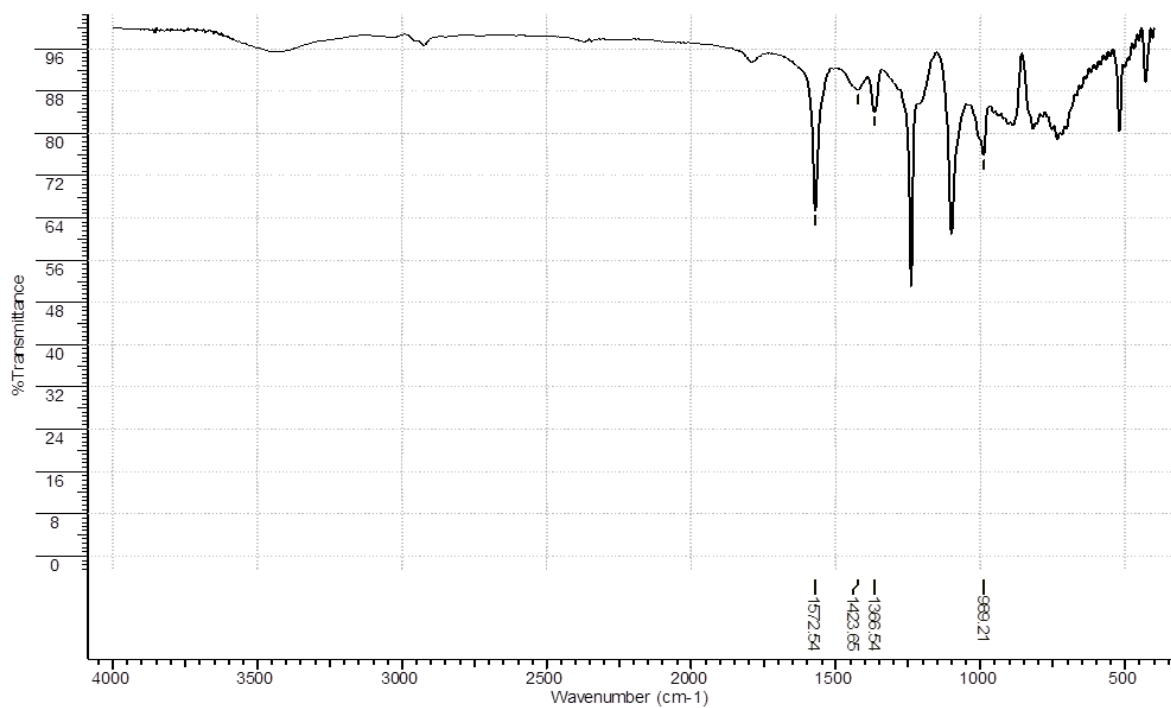
## ANEXO D – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

### Dimetilglioxima



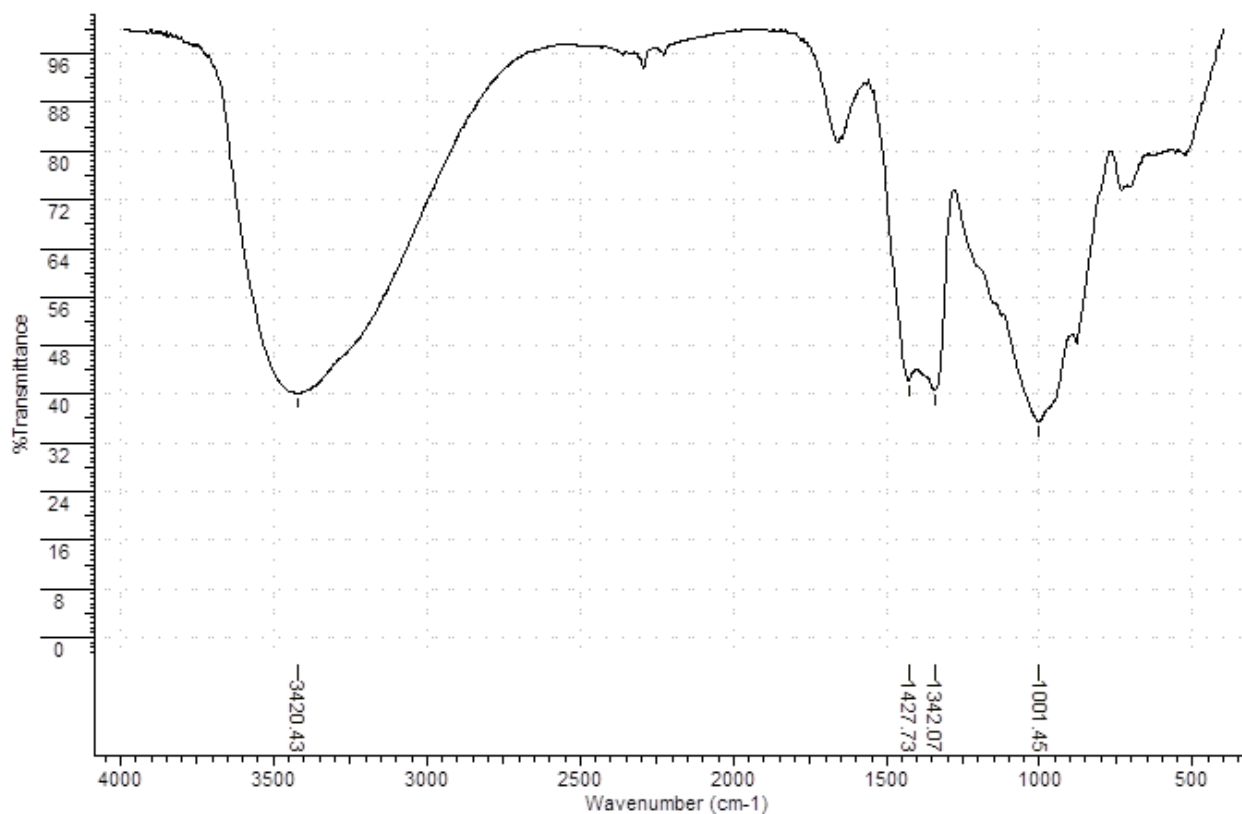
Anexo D 1. Espectro na região do infravermelho para a DMG.

### Bis(dimetilglioximato) de níquel (II)



Anexo D 2. Espectro na região do infravermelho para o Ni(DMG)<sub>2</sub>.

### NiNPA-100



Anexo D 3. Espectro na região do infravermelho para as NiNPA-100.