

Efeitos dos precursores de enxofre na síntese das micropartículas de ZnS pelo método hidrotérmico.

Ronaldo Teixeira Sousa^{1*}, Antoninho Valentini¹

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60440-554, Fortaleza, Ceará, Brasil

ronaldo.sousa@urca.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os efeitos dos precursores de enxofre nas propriedades físico-químicas das micropartículas de ZnS sintetizadas por um método hidrotérmico foram sistematicamente investigados. Os materiais foram preparados com uma proporção molar de 1:3 de zinco e enxofre, respectivamente. Tioacetamida, tiosulfato de sódio e tiourea foram utilizados como precursores de enxofre, enquanto o nitrato de zinco foi empregado como fonte de zinco. As propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e ópticas foram estudadas por difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia na região do UV/vis para sólidos, respectivamente. Os resultados mostram diferenças significativas nas propriedades físico-químicas das micropartículas de ZnS atribuídas ao efeito dos diferentes precursores de enxofre, com destaque ao uso da tiourea.

Palavras-chave: ZnS, precursores, hidrotérmico.

ABSTRACT – The sulfur precursor's effects on the physicochemical properties of ZnS microparticles synthesised by a hydrothermal method were systematically investigated. The materials were prepared with a molar ratio 1:3 of zinc and sulfur, respectively. Thioacetamide, sodium thiosulfate and thiourea were used as sulfur precursors, while zinc nitrate was employed as the zinc source. The structural, morphological, electronic and optical properties were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV/vis spectroscopy for solids, respectively. The results show significant differences in the physicochemical properties of ZnS microparticles attributed to the effect of different sulfur precursors, emphasising the use of thiourea.

Keywords: ZnS, precursors, hydrothermal.

1. Introdução

O sulfeto de zinco (ZnS) é um semicondutor pertencente ao grupo II-IV, com duas estruturas polimórficas principais, a fase cúbica (Esfalerita) e a fase hexagonal (wurtzita). A cristalização da fase cúbica é termodinamicamente favorável em temperatura ambiente, a transição para a fase hexagonal ocorre em temperaturas superiores a 1020 °C [1]. Por outro lado, a fase hexagonal pode ser obtida em baixas temperaturas com o auxílio de reagentes modificadores de superfície [2], composição do solvente [3] ou na cristalização de partículas com diâmetros de escala nanométrica [4]. A síntese da fase hexagonal do ZnS em baixas temperaturas têm sido frequentemente alcançada por métodos solvotérmicos [5] [6] ou solvotérmicos assistido por microondas [7]. Em contrapartida, métodos hidrotérmicos [8], precipitação química [9] e sol-gel [10] tem formado a estrutura cúbica.

Diferentes morfologias de ZnS, como esferas [11] [12], esferas ocas [13] [14], nanofios [15] [16], nanobastões [17] [18], nanofolhas [19] [20] tem sido relatado por diferentes autores. A formação das esferas de ZnS é particularmente interessante, embora o mecanismo envolvido na obtenção dessa morfologia ainda não seja compreendido e pouco explorado devido a suas limitações, principalmente em métodos hidrotérmicos. A síntese hidrotérmica é um método de baixo custo operacional que permite obter materiais com elevada cristalinidade [21].

Vários autores relatam a síntese de esferas de ZnS por meio de modificações de parâmetros experimentais, incluindo o uso de diferentes precursores de zinco [22] [23], métodos de síntese [24] [25] e, mais frequentemente, a aplicação de agentes de capeamento [26] [27]. Adicionalmente, a síntese conduzida em pH ácido favorece a formação de esferas de ZnS [28], sugerindo que a morfologia está associada ao pH inicial da solução. Neste

trabalho mostramos que a escolha do precursor de enxofre também afeta a morfologia do ZnS.

Portanto, o objetivo deste trabalho consistiu em investigar os efeitos dos precursores de enxofre na síntese do ZnS pelo método hidrotérmico nas suas propriedades físico-químicas.

2. Experimental

2.1 Síntese do ZnS

Os reagentes analíticos $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (≥ 96 , Vetec) e $(\text{NH}_2)_2\text{SC}$ (99%, Dinâmica), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (98%, Merck), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (≥ 99.5 , Vetec) foram usados como fontes de zinco e enxofre sem purificação adicional. Em um procedimento de síntese típico, 30,7 mmol de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 92,4 mmol de enxofre ($(\text{NH}_2)_2\text{SC}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 60 mL de água destilada à temperatura ambiente, exceto para tioacetamida, a 50 °C. As soluções de reação foram seladas em uma autoclave (100 mL) por 10 h a 200 °C. Após esse período, os materiais foram centrifugados e lavados quatro vezes com água destilada e etanol e, em seguida, secos em estufas a 60 °C por 12 horas. As abreviações ZnS/TA, ZnS/TS e ZnS/TU foram designadas para materiais preparados por tioacetamida, tiosulfato de sódio e tioureia, respectivamente.

2.2 Caracterização

A estrutura cristalina das amostras de ZnS foi analisada no difratômetro X Pert Pro MP (Panalytical) empregando radiação Co-K α ($\lambda = 1,78901\text{\AA}$). As medições foram coletadas em uma faixa angular (2θ) de 20-90° com um passo de 0,013° (40 kV e 40 mA). As estruturas cristalinas foram refinadas usando o método de Rietveld. As imagens SEM foram adquiridas com um microscópio Inspect S50-FEI operando a uma voltagem de aceleração de 20 kV. O espectro óptico das amostras foi registrado na faixa de 220–800 nm à temperatura ambiente usando UV-VIS (UV-2600 – Shimadzu) equipado com uma esfera integradora.

3. Resultados e Discussão

3.1 Difração de raios x

A Figura 1 mostra os padrões de DRX do pó das amostras de ZnS preparadas com diferentes precursores de enxofre. A Figura 1(a-b) mostra que os precursores tioacetamida e tiosulfato de sódio induzem a formação da fase cúbica acompanhada por resíduos de enxofre, enquanto o precursor tioureia (Figura 1c) promove a coexistência das fases cúbica e hexagonal. A Tabela 1 apresenta as proporções de fases obtidas com o refinamento de Rietveld. O tamanho médio do cristalito diminui e a microdeformação dos materiais

aumenta à medida que os picos de difração se alargam (ver tabela 1). Os valores dos tamanhos médios do cristalito e da microdeformação foram calculados usando as equações de Scherrer e Stokes [29], respectivamente.

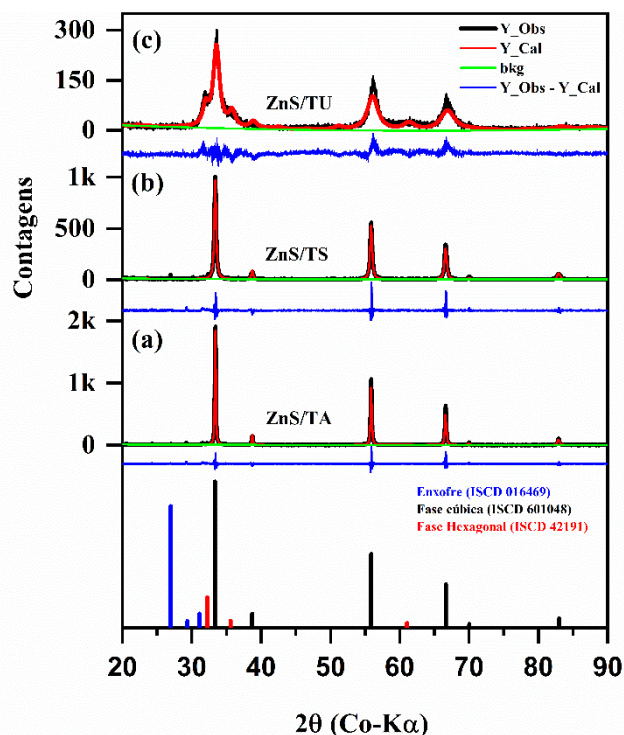


Figura 1. Padrões de DRX das amostras de ZnS preparados com diferentes precursores de enxofre (a) ZnS/TA, (b) ZnS/TS e (c) ZnS/TU.

Tabela 1. Dados experimentais das amostras com a proporção da fase, tamanho médio do cristalito e microdeformação.

Amostras	C:H	Tamanho médio	Microdeformação (ϵ) $\times 10^{-3}$
		do cristalito (nm)	
ZnS/TA	1,00:0,00	57,35	1,759
ZnS/TS	1,00:0,00	31,73	3,197
ZnS/TU	0,24:0,76	18,46	14,840

C para cúbica e H para Hexagonal

3.2 Microscopia eletrônica de Varredura

A Fig. 2 mostra as micrografias das amostras de ZnS. As morfologias com formatos irregulares, Fig. 2(a-d), foram obtidas com o uso dos precursores tioacetamida e tiosulfato de sódio. Por outro lado, as partículas esféricas, Fig. 2(e-f) são provenientes do precursor tioureia. Como se sabe, o crescimento das partículas é um processo controlado por fatores cinéticos. A tioureia libera íons sulfeto (S^{2-}) de forma

controlada e gradual em solução aquosa, favorecendo o crescimento regular e simétrico das partículas. Ao contrário da tioureia, os precursores tiosulfato de sódio e tioacetamida possivelmente liberam maiores quantidades de íons sulfetos, aumentando a velocidade de formação das partículas.

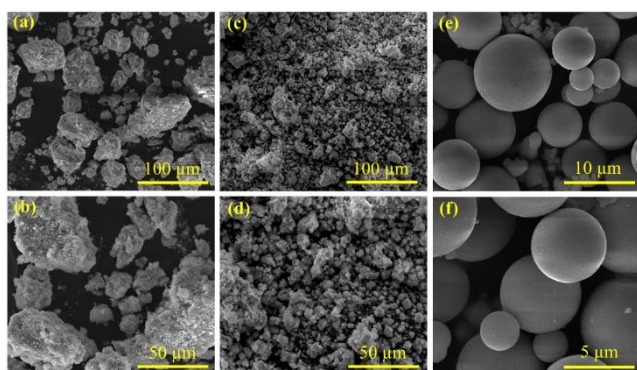


Figura 2. Micrografias das amostras de ZnS preparadas com diferentes precursores de enxofre (a-b) tioacetamida (c-d) tiosulfato de sódio e (e-f) tioureia.

A solução de nitrato de zinco apresenta pH inicial próximo de 4.8. No entanto, a adição dos precursores de enxofre provoca uma redução no pH da solução (ver a tabela 2). Esses dados experimentais sugerem que o pH não exerce papel decisivo na definição da morfologia do ZnS, a qual depende do tipo de precursor de enxofre empregado.

Tabela 2. Dados experimentais da solução, incluindo o pH inicial e final da solução e sua variação.

Precursos	pH dos Precursos	pH inicial da solução	pH final da solução	ΔpH
Tioacetamida	6.5	3.3	4.8	1.5
Tiosulfato de sódio	6.5	4.5	0.9	3.6
Tioureia	6.5	3.6	8.2	4.6

A interação dos íons Zn^{2+} com a tioacetamida e a tioureia resulta no enfraquecimento das ligações desses precursores, favorecendo a liberação de íons hidrogênio (H^+) e, consequentemente, a acidificação do meio. Por outro lado, na presença de tiosulfato de sódio, essa variação no pH é menos pronunciada, indicando um comportamento de complexação distinto.

3.3 Espectroscopia na região do UV/Visível

A Figura 3 mostra os espectros de absorbância e os gráficos de Tauc das amostras de ZnS. Todas as amostras

exibem absorção na região ultravioleta. Os materiais sintetizados com os precursores tioacetamida (ZnS/TA) e tiosulfato de sódio (ZnS/TS) exibem uma borda de absorção em 344 e 354 nm, respectivamente. Além disso, o precursor tiosulfato de sódio também exibe uma banda de absorção próxima à região do visível, característica do enxofre elementar. Por outro lado, o precursor de tioureia (ZnS/TU) apresenta uma borda de absorção em 388 nm. Os valores de energia da banda proibida calculados pela equação de Tauc [30] foram 3,6, 3,5 e 3,2 eV para os materiais ZnS/TA, ZnS/TS e ZnS/TU, respectivamente. A borda de absorção óptica exponencial e a energia da banda óptica são influenciadas pelo grau de desordem na rede cristalina (ver tabela 1). Defeitos estruturais introduzem níveis intermediários de energia na estrutura da banda.

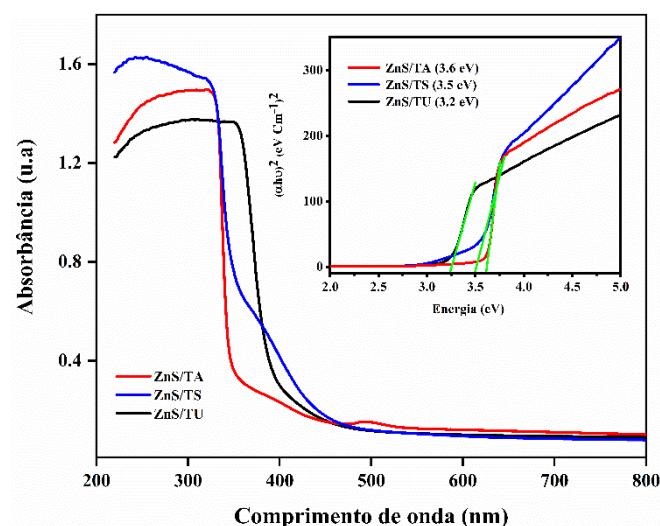


Figura 3. Espectros de absorção com inserção do Tauc Plot das amostras de ZnS preparados com diferentes precursores de enxofre.

4. Conclusões

As propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e ópticas das micropartículas de ZnS sintetizadas por um método hidrotérmico mostraram-se dependentes da escolha dos precursores de enxofre. Dentre os precursores avaliados, a tioureia se destacou por promover a formação de partículas esféricas mesmo na ausência de agentes de capeamento, além de resultar em menor tamanho médio de cristalito e menor valor do band gap.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores agradecem ao Centro Analítico-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES e ao Laboratório de Raios X (CNPq n° 402561/2007-4) da

Universidade Federal do Ceará pelo apoio essencial na realização deste estudo.

Referências

1. C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. *Phys Rev B*. **1992**, 46, 10086–10097.
2. R.A. Khaparde, S.A. Acharya, P. Tumram, S. Sayyed. *J Mol Struct.* **2025**, 1329, 141452.
3. R. Mendil, Z. Ben Ayadi, K. Djessas. *J Alloys Compd.* **2016**, 678, 87–92.
4. S.B. Qadri, E.F. Skelton, D. Hsu, A.D. Dinsmore, J. Yang, H.F. Gray, B.R. Ratna. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* **1999**, 60, 9191–9193.
5. F.A. La Porta, M.M. Ferrer, Y.V.B. De Santana, C.W. Raubach, V.M. Longo, J.R. Sambrano, E. Longo, J. Andrés, M.S. Li, J.A. Varela. *J Alloys Compd.* **2013**, 556, 153–159.
6. H. Wang, Z. Chen, Q. Cheng, L. Yuan. *J Alloys Compd.* **2009**, 478, 872–875.
7. F.A. La Porta, M.M. Ferrer, Y.V.B. De Santana, C.W. Raubach, V.M. Longo, J.R. Sambrano, E. Longo, J. Andrés, M.S. Li, J.A. Varela. *J Alloys Compd.* **2013**, 556, 153–159.
8. E.M. Jubeer, M.A. Manthrammel, P.A. Subha, M. Shkir, K.P. Biju, M. Verma, S. AlFaify. *Radiation Physics and Chemistry.* **2024**, 225, 112154.
9. M. Manivannan, C.S. Chandar Shekar, S.K. Senthil Kumaran, S. Sathyamoorthy. *Optik (Stuttg).* **2017**, 136, 259–264.
10. S. Mandal, S.I. Ali, A.C. Mandal. *Appl Phys A Mater Sci Process.* **2023**, 129.
11. T. Liu, R. Meng, X. Su, S. Wu, *J Colloid Interface Sci.* **2025**, 684, 531–539.
12. J. Zhang, X. Pei, Y. Tang, X. Gao, S. Liu, H. Chen, Y. Weng, Q. Zhang, J. Chen. *Ceram Int.* **2024**, 50, 19910–19924.
13. X. Liu, J. Cui, L. Zhang, W. Yu, F. Guo, Y. Qian. *Mater Lett.* **2006**, 60, 2465–2469.
14. Z. Han, X. Zheng, F. Hu, F. Qu, A. Umar, X. Wu. *Mater Lett.* **2015**, 160, 271–274.
15. K. Lin, P. Yao, J. Zhao, S. Guo, F. Tian, *Mater Lett.* **2017**, 203, 21–23.
16. D.F. Moore, Y. Ding, Z.L. Wang, *J Am Chem Soc.* **2004**, 126, 14372–14373.
17. W. Yu, P. Fang, S. Wang. *Appl Surf Sci.* **2009**, 255, 5709–5713.
18. X. Chen, H. Xu, N. Xu, F. Zhao, W. Lin, G. Lin, Y. Fu, Z. Huang, H. Wang, M. Wu. *Inorg Chem.* **2003**, 42, 3100–3106.
19. S. Mishra, S. Potu, R.S. Puppala, R.K. Rajaboina, P. Kodali, H. Divi. *Mater Today Commun.* **2022**, 31, 103292.
20. X. Wang, Y. Zhu, H. Fan, M. Zhang, B. Xi, H. Wang, Y. Qian, *J Cryst Growth.* **2008**, 310, 2525–2531.
21. N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool. *Adv Colloid Interface Sci.* **2022**, 300, 102597.
22. Y. chun Sun, D. ping Li, Y. Yang, L. shuang Fan, S. Wu, P. Wang, Y. Song. *RSC Adv.* **2017**, 7, 3907–3913.
23. Y. Luo, G. Duan, M. Ye, Y. Zhang, G. Li. *Journal of Physical Chemistry C.* **2008**, 112, 2349–2352.
24. X. Liu, Y. Zhang, S. Matsushima, T. Sugiyama, H. Hojo, H. Einaga. *ACS Appl Energy Mater.* **2022**, 5, 1849–1857.
25. J. Geng, B. Liu, L. Xu, F.N. Hu, J.J. Zhu. *Langmuir.* **2007**, 23, 10286–10293.
26. M.K. Sharma, P. Rohani, S. Liu, M. Kaus, M.T. Swihart. *Langmuir.* **2015**, 31, 413–423.
27. H. Yin, J. Zhang, X. Yi, D. J. *Photochem Photobiol A Chem.* **2018**, 359, 121–130..
28. R. Vacassy, S.M. Scholz, J. Dutta, C.J.G. Plummer, R. Houriet, H. Hofmann. *Journal of the American Ceramic Society.* **1998**, 81, 2699–2705.
29. A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. *Proceedings of the Physical Society.* **1944**, 56, 174.
30. J. Tauc. *Mater Res Bull.* **1968**, 3, 37–46.