

Avaliação das propriedades de nanopartículas de ZnO obtidas por diferentes métodos

Daniel Freitas Freire Martins^{1,4*}, Wendell Albano¹, Antonio Marcos Urbano de Araújo², Antônio Alex de Lima Silva^{3,4}, Adriana Paula Batista dos Santos⁴, Vinícius Patrício da Silva Caldeira⁴, Anne Gabriella Dias Santos⁴.

¹Universidade Federal Rural do Semi-Árido – Ufersa, Campus Caraúbas, *dffm@ufersa.edu.br; ²Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Laboratório de Materiais Multifuncionais e Nanocompósitos – LAMMEN; ³Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Laboratório de Análises Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis – LABPROBIO; ⁴Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – Uern, Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM.

RESUMO – O óxido de zinco (ZnO) possibilita propriedades como elevada área superficial, tamanho nanométrico, estabilidade química e térmica, e por estes motivos é empregado em diversas áreas. Dentre elas, estudos relatam o uso do ZnO como adsorvente de gases e na remoção de compostos orgânicos em sistemas aquosos. Nesta perspectiva, este trabalho teve como objetivo sintetizar nanoestruturas de ZnO utilizando três métodos: calcinação direta do precursor (CC), co-precipitação (CP) e hidrotérmico (HT), e avaliar as propriedades estruturais, térmicas, texturais e morfológicas dessas nanoestruturas. Para isso, o nitrato de zinco hexahidratado foi utilizado como fonte de Zn e as nanoestruturas obtidas foram caracterizadas por DRX, TG, FTIR, MEV e adsorção de N₂ a 77 K. As amostras obtidas por CP e HT apresentaram partículas menores, com 31,5 nm e 29,7 nm, respectivamente, e com maior área superficial, com destaque para as partículas CP. Tal fato favorece suas aplicações em processos catalíticos e adsorptivos. Portanto, este estudo reforça a importância do controle dos métodos de síntese na obtenção de nanomateriais avançados com propriedades desejadas.

Palavras-chave: óxido de zinco, catalisador, calcinação, co-precipitação, método hidrotérmico.

ABSTRACT - Zinc oxide (ZnO) provides properties such as high surface area, nanometric size, chemical and thermal stability, and for these reasons, it is used in several areas. Among them, studies report the use of ZnO as a gas adsorbent and in the removal of organic compounds in aqueous systems. In this perspective, this work aimed to synthesize ZnO nanostructures using three methods: direct calcination of the precursor (CC), co-precipitation (CP) and hydrothermal (HT), and to evaluate the structural, thermal, textural, and morphological properties of these nanostructures. For this, zinc nitrate hexahydrate was used as a source of Zn and the obtained nanostructures were characterized by XRD, TG, FTIR, SEM, and N₂ adsorption at 77 K. The samples obtained by CP and HT presented smaller particles, with 31.5 nm and 29.7 nm, respectively, and with greater surface area, with emphasis on the CP particles. This fact favors their applications in catalytic and adsorptive processes. Therefore, this study reinforces the importance of controlling synthesis methods in obtaining advanced nanomaterials with desired properties.

Keywords: zinc oxide, catalyst, calcination, co-precipitation, hydrothermal method.

Introdução

A demanda crescente por tecnologias para aplicação em processos industriais e ambientais que aliem eficiência e sustentabilidade tem impulsionado a pesquisa e desenvolvimento de nanomateriais avançados. Dentre esses materiais, as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) destacam-se devido às suas propriedades, como elevada área superficial, estabilidade química e térmica, semicondutividade e capacidade de adsorção (1-2).

Na área ambiental, por exemplo, o ZnO se destaca por possuir diversas aplicações, atuando especialmente como um adsorvente para a remoção de corantes e outros contaminantes orgânicos (3-5), como catalisador em processos fotocatalíticos para a degradação de poluentes (6-7) e na produção de biocombustíveis (8-10), dentre outros.

Nesse contexto, é importante ressaltar que fatores como, estrutura, morfologia e o tamanho das partículas podem influenciar no resultado final obtido em cada processo. No entanto, tais parâmetros podem ser modificados por meio dos diferentes métodos e condições de síntese (11-12). Nessa perspectiva, diferentes rotas sintéticas, como a calcinação direta do precursor, a co-precipitação e o método hidrotérmico, influenciam parâmetros como tamanho de partícula, cristalinidade e área superficial do material final (13-14). Assim, o estudo das propriedades desses materiais conforme o tipo de método utilizado é essencial para potencializar o desempenho do ZnO em processos catalíticos e adsorptivos (15).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de ZnO por três diferentes métodos, e

analisar as propriedades estruturais, térmicas, texturais e morfológicas, visando sua aplicação como catalisador/adsorvente.

Experimental

Síntese das nanoestruturas de ZnO

Para a síntese das nanoestruturas foi utilizado como precursor o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ P.A. Para o material denominado CC, a sua obtenção foi conduzida apenas através da calcinação do precursor. Para isso, o sal foi pulverizado e calcinado em forno mufla a 350 °C, durante 2 horas, com razão de aquecimento de 10 °C/min. Ao final do processo, o material foi resfriado até temperatura ambiente em um dessecador e armazenado para posterior caracterização.

Para a síntese do material nomeado de CP, foi utilizada a técnica de co-precipitação, de acordo com Meng e colaboradores (16), com adaptações. Para isso, foram utilizadas soluções de hexametilenotetramina - HMTA ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 0,025 mol/L, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,025 mol/L e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 0,004 mol/L. Inicialmente, adicionou-se lentamente 100 mL da solução de HMTA 0,025 mol/L a uma mistura de 50 mL da solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,025 mol/L e 50 mL da solução de citrato de sódio 0,004 mol/L, sob agitação a 400 rpm. Após a adição, a mistura resultante foi aquecida até 95 ± 1 °C e mantida a essa temperatura por 2 horas, sob agitação magnética. Finalizado o tempo de aquecimento, aguardou-se a mistura atingir a temperatura ambiente e filtrou-se com papel de filtro quantitativo. Em seguida o sólido retido foi lavado com água deionizada até a água de lavagem apresentar um pH próximo da neutralidade.

Para o material HT, foi utilizado o método hidrotérmico. Para essa rota de síntese foram utilizadas soluções de hexametilenotetramina - HMTA ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 0,025 mol/L, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,025 mol/L e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 0,004 mol/L. Inicialmente, adicionou-se lentamente 40 mL da solução de HMTA 0,025 mol/L a uma mistura de 20 mL da solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,025 mol/L e 20 mL da solução de citrato de sódio 0,004 mol/L, sob agitação a 400 rpm. Após a adição, a mistura resultante foi transferida para uma autoclave de teflon revestido de aço inoxidável, e foi colocada em estufa a 95 ± 1 °C e mantida a essa temperatura por 2 horas. Finalizado o tempo de aquecimento, aguardou-se a mistura atingir a temperatura ambiente e filtrou-se com papel de filtro quantitativo. Em seguida, o sólido retido foi lavado com água deionizada até a água de lavagem apresentar um pH próximo da neutralidade.

Por fim, os sólidos CP e HT foram secos em estufa de secagem por 2 horas a 60 °C e calcinados em forno mufla a 400 °C por 2 horas, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Caracterização das nanoestruturas de ZnO

Os materiais CC, CP e HT foram caracterizados através das seguintes técnicas: difração de raios X (DRX) utilizando um equipamento da Proto Manufacturing AXRD Benchtop Power Diffractometer com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$), filtro de Ni, corrente de 20 mA, voltagem de 30kV, detector Mythen, faixa 2-theta: 25° - 80°, fenda divergente: 1 mm, passo: 0,00745°, tempo de aquisição: 2 s. A identificação da carta cristalográfica foi feita através de software MAUD; A análise termogravimétrica (TG) foi realizada utilizando uma termobalança da Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, com fluxo contínuo de N_2 , vazão de 60 mL/min, aquecimento de 30 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min; As micrografias foram obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução por Emissão de Campo - MEV-FEG (TESCAN, modelo Mira3 FEG-SEM), em uma magnificação da faixa de 400 x a 300 kx. Para a realização das análises, as amostras foram dispersadas em acetona, depositadas em fita de carbono e metalizadas com ouro; Para as análises de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR foi utilizado um equipamento da Bruker, modelo FT-IR VERTEX 70. Os espectros foram obtidos utilizando uma faixa de 400 – 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e número de scans igual a 16; Para as caracterizações texturais foram determinadas a área superficial pelo método BET, volume de poros pelo método BJH, entre 17 e 3000 Å, e tamanho médio de poro (4V/A) pelo método BJH, através da adsorção física de N_2 a 77K, utilizando um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas, ilustrados na Figura 1, revelam informações a respeito da sua estrutura cristalina. A partir da sua análise, verifica-se que o perfil dos picos é característico do ZnO, confirmando que os materiais apresentam uma estrutura cristalina compatível com o ZnO puro na fase wurtzita, pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$ (COD ID 9004179). Ao comparar os perfis de difração das amostras CC, CP e HT, percebe-se a presença de picos mais largos e menos intensos nas amostras CP e HT em relação a amostra CC. Esta característica é um indicativo da presença de partículas de menor tamanho compondo esses materiais (13), o que é coerente com os tamanhos médios do cristalito (D) calculados de acordo com a equação de Scherrer (17) para as amostras CC (46,3 nm), CP (17,8 nm) e HT (12,8 nm). Essa distinção existente entre os valores de D é resultado dos diferentes métodos e condições de síntese utilizados (12, 14) e, apesar dela, a posição e intensidade dos picos sugerem boa cristalinidade, destacando-se a amostra CC, que apresenta picos mais estreitos, e a ausência de fases secundárias relevantes para as três amostras, indicando que são compostas predominantemente de ZnO puro. Destaca-se que resultados semelhantes de tamanhos de cristalito utilizando diferentes

técnicas de obtenção de nanopartículas de ZnO também foram encontrados na literatura (1, 19).

Um tamanho do cristalito igual a 18 nm foi obtido por Adam e colaboradores quando sintetizaram ZnO por co-precipitação para aplicação em processos de fotocatalise de corante vermelho congo, chegando a uma taxa de fotodegradação igual a 85% (1). Lal e colaboradores sintetizaram nanopartículas de ZnO sob diferentes temperaturas e obtiveram tamanhos de cristalito que variaram entre 21,1 e 32,41 nm, valores semelhantes ao obtido no presente trabalho. Os autores constataram que quanto menor a temperatura de síntese, menor é o tamanho do cristalito e, conseqüentemente, melhor a taxa de degradação fotocatalítica do corante rodamin B, chegando a 95% de eficiência máxima de remoção (20).

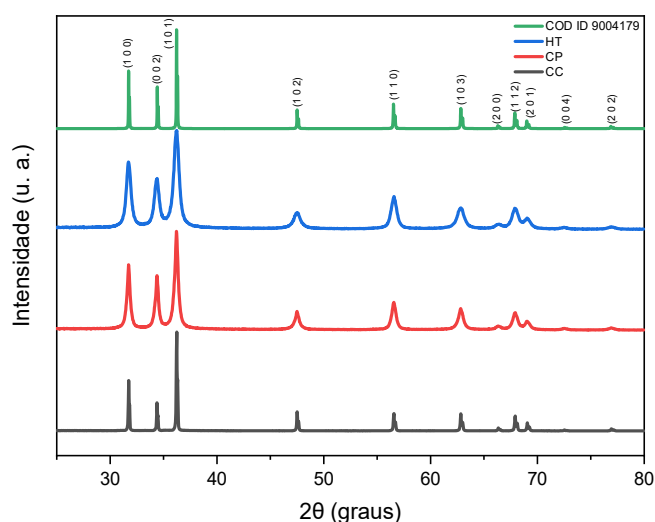


Figura 1. Difratogramas de raios X do ZnO (COD ID 9004179) e das amostras CC, CP e HT.

Na Figura 2A, os espectros de FTIR demonstram uma banda larga e de baixa intensidade ao redor de 3400-3300 cm^{-1} , que pode estar associada às vibrações de estiramento do grupo -OH, indicando a presença de água quimicamente adsorvida ou, no caso das amostras CP e HT, grupos hidroxila proveniente de resíduos de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que podem não ter sido convertidos completamente a ZnO durante a etapa final de calcinação. Na região de baixa frequência, as amostras apresentam um pico de maior intensidade em torno de 400 cm^{-1} , que é característico das vibrações de estiramento da ligação Zn-O.

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 2B mostram que não há perda de massa significativa dentro da faixa de temperatura analisada ($\sim 30^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$), evidenciando a pureza dos materiais sintetizados e a sua estabilidade térmica.

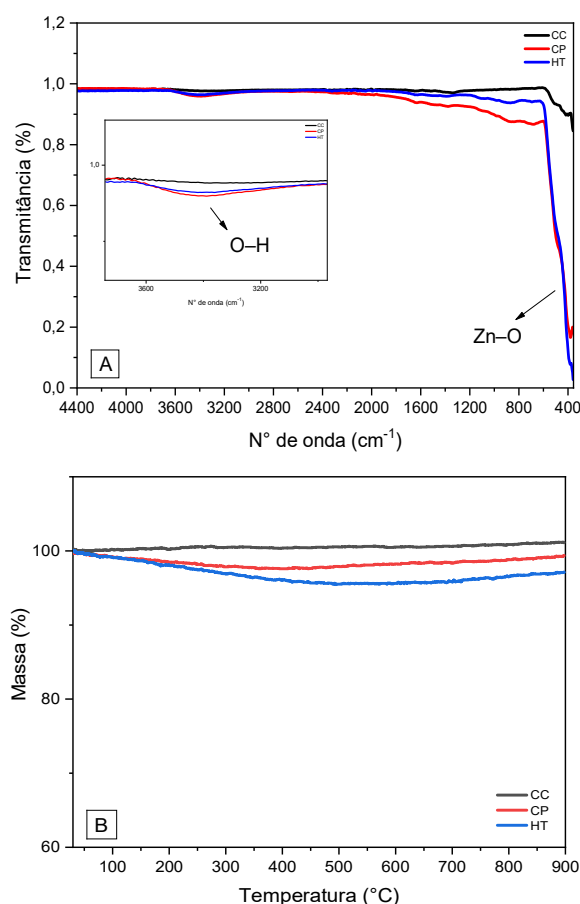


Figura 2. (A) Espectros de FTIR das amostras CC, CP e HT. (B) Curvas Termogravimétricas (TG) das amostras CC, CP e HT.

A imagem de MEV da amostra CC (Figura 3) revela a formação de um material com morfologia e tamanho de partícula distinta dos outros dois (CP e HT). A amostra CC apresenta partículas com geometria piramidal organizada em aglomerados semelhantes a esferas com dimensões micrométricas.

As amostras CP (Figura 4) e HT (Figura 5) exibem morfologias semelhantes, com nanoesferas possuindo diâmetro médio de 31,5 nm (CP) e 29,7 nm (HT), que se agrupam formando estruturas esféricas maiores. Essas estruturas possuem espaços interparticulares, com um padrão bem definido e homogêneo ao longo de toda a extensão do material.

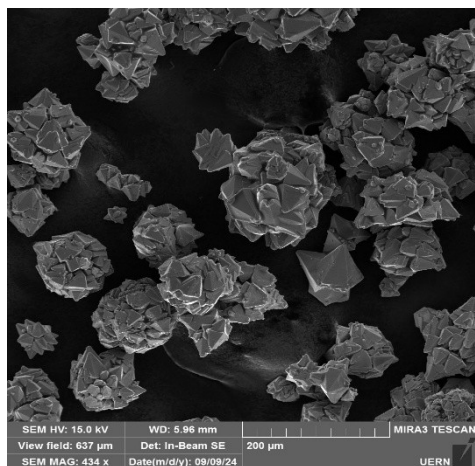


Figura 3. Micrografia das partículas CC.

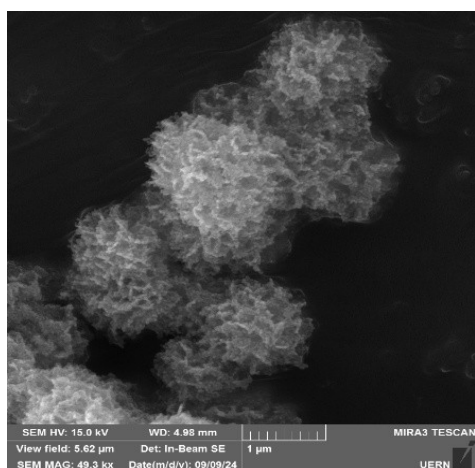


Figura 4. Micrografia das partículas CP.

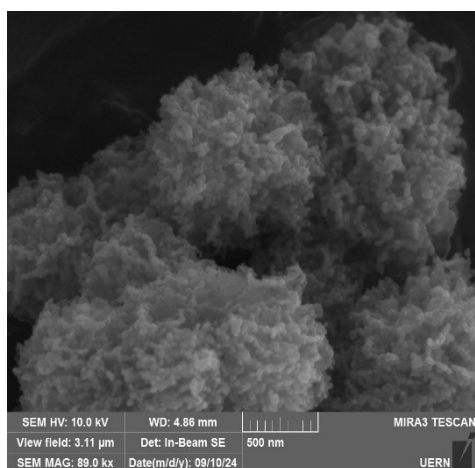


Figura 5. Micrografia das partículas HT.

A Figura 6 mostra as curvas de adsorção-dessorção de N_2 e distribuição de poros das partículas CC, CP e HT. A amostra CC apresenta baixa capacidade de adsorção em função da sua pequena área superficial, bem como volume

e diâmetro de poro, conforme pode ser observado na Tabela 1. Esses resultados são coerentes com a morfologia e tamanho dos aglomerados de partículas que podem ser observados na Figura 4. Já as partículas CP e HT apresentam isotermas do tipo III, indicando a presença de espaços interparticulares, com loops de histerese do tipo H3. Além disso, como pode ser observado na curva de adsorção, uma quantidade muito pequena do processo adsorptivo ocorre em baixas pressões de adsorbato, e o limite não é atingido sob pressões relativamente altas. Comportamentos semelhantes a esse também foram observados por outros autores para o ZnO nanoparticulado (2, 16, 18). Os valores de área superficial, volume de poro médio e diâmetro médio de poro também podem ser observados na Tabela 1 para as partículas CP e HT, e são coerentes com a morfologia e tamanho de partícula constatados a partir das imagens de MEV. Após a sua análise, pode-se constatar que as nanopartículas CP se destacam apresentando os maiores valores dos três parâmetros mencionados, o que pode ser um indicativo do fornecimento de mais sítios ativos para adsorção e dessorção de gás e ampliar as possibilidades de aplicação do material, bem como a sua eficiência.

Meng e colaboradores sintetizaram esferas ocas de ZnO utilizando o método de co-precipitação visando sua aplicação na preparação de sensores para detecção de NH_3 . Os autores obtiveram um material com área superficial específica de $41,84 \text{ m}^2/\text{g}$, valor este próximo ao obtido no presente trabalho. Destaca-se também que os sensores fabricados com as nanoesferas de ZnO apresentaram uma alta resposta de detecção de gás em um tempo de apenas 10 s, indicando potencial para aplicações práticas (16).

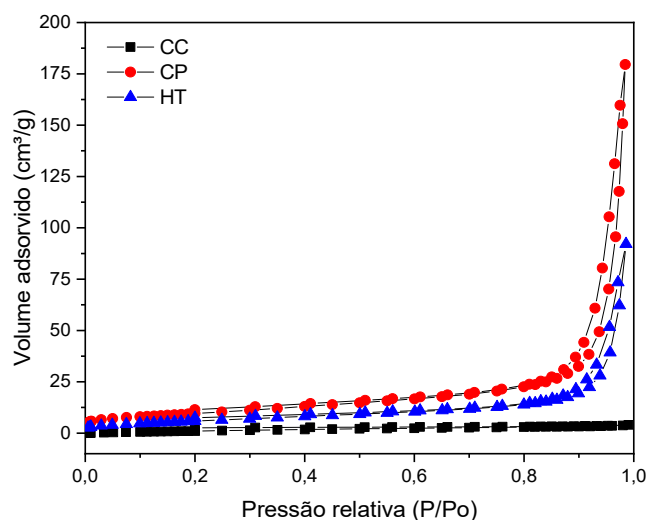


Figura 6. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e curva de distribuição de tamanhos de poros correspondentes as partículas CC, CP e HT.

Tabela 1. Dados texturais referentes as partículas CC, CP e HT.

Amostras	S _{BET} (g/m ²) ^a	V _p (cm ³ /g) ^b	D _p (nm) ^c
CC	6	0,004	4,1
CP	35	0,265	32,2
HT	22	0,134	26,1

a = Área superficial; b = Volume de poro médio; c = Diâmetro médio do poro.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que as partículas de ZnO foram sintetizadas com sucesso e que o método de síntese influencia diretamente nas suas propriedades estruturais, morfológicas e texturais. Os três métodos de obtenção das nanopartículas forneceram materiais com elevada pureza e estabilidade térmica. Contudo, as amostras sintetizadas por co-precipitação e pelo método hidrotérmico apresentaram partículas menores, na faixa nanométrica, com maior área superficial, volume e diâmetro de poro médio em comparação ao material obtido através da calcinação direta do precursor, com maior destaque para as nanopartículas CP. Além disso, a técnica de co-precipitação se mostrou mais eficaz na obtenção de nanopartículas com morfologia esférica e distribuição uniforme ao longo da estrutura tridimensional do material. Essas propriedades indicam o seu potencial para aplicações em processos de adsorção e catálise, especialmente na remoção de contaminantes. Dessa forma, esta pesquisa destaca a importância do controle do método de síntese para otimizar as propriedades dos nanomateriais.

Agradecimentos

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido - Ufersa, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - Uern, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN / Uern, Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM / Uern, Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados – CSAMA / Uern, Laboratório de Materiais Multifuncionais e Nanocompósitos – LAMMEN / UFRN e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq por oportunizar e disponibilizar a estrutura necessária para o desenvolvimento da pesquisa.

Referências

- R. E. Adam; G. Pozina; M. Willander; O. Nur, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. **2018**, 32, 11–18.
- D. E. M. Idrissi; A. Essate; Y. Kouzi; B. Achio; D. Beqqour; A. Aaddane; A. Reghai; S. A. Younssi; M. Ouammou, *Ceramics International*. **2025**. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.161>
- N. T. Nguyen; N. T. Nguyen; V. A. Nguyen, *Advances in Polymer Technology*. **2020**, 2020.
- S. M. Abegunde; M. A. Adebayo; E. F. Olasehinde, *Green Energy and Resources*. **2024**, 2.
- S. M. Abegunde; E. F. Olasehinde; M. A. Adebayo, *Hybrid Advances*. **2024**, 5.
- A. Ahmad; M. R. Khawar; I. Ahmad; M. H. Javed; A. Ahmad; A. Rauf; U. Younas; A. Nazir; D. Choi; A. M. Karami, *Environmental Research*. **2024**, 249.
- M. Mahajan; R. Kaur; J. Gaur; S. Kumar; S. Kaushal; H. Kaur; A. Bajwa; A. K. Nainawat; G. Singh, *Hybrid Advances*. **2025**, 8.
- A. V. R. K. Rao; P. Dudhe; V. Chelvam, *Catalysis Communications*. **2021**, 149.
- I. Fatimah; G. Purwiandono; I. Sahroni; S. Sagadevan; W. Chun-Oh; S. A. I. S. M. Ghazali; R. Doong, *South African Journal of Chemical Engineering*. **2022**, 40, 134-143.
- C. S. Damian; D. Yuvarajan; T. Raja, G. Choubey; D. B. Munuswamy, *Results in Engineering*. **2024**, 24.
- D. Cao; S. Gong; X. Shu; D. Zhu; S. Liang, *Nanoscale Research Letters*. **2019**, 14.
- A. Modrić-Šahbazović; A. Smajlagić; Z. Sakić; M. Novaković; N. Latas; M. Popović; M. Đekić; S. Isaković; A. S. Fetić, *Journal of Crystal Growth*. **2025**, 650.
- M. G. Kotresh; M. K. Patil; S. R. Inamdar, *Optik*. **2021**, 243.
- R. S. Gines-Palestino; C. Montalvo-Romero; G. Luna-Solano; L. P. Amador-Gómez; D. Cantú-Lozano, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2024**, 35, 1-13.
- M. Thirumavalavan; K. Sukumar; S. Q. Sabarimuthu, *Inorganic Chemistry Communications*. **2024**, 169.
- F. Meng; J. Yin; Y. Duan; Z. Yuan; L. Bie, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2011**, 156, 703-708.
- S. Nachimuthu; C. Thangamani; N. Thiyagarajulu; K. Thangaraj; D. Paramasivam; S. Thangavel; K. Kannan; C. Parvathiraja; V. B. Visalakshi; P. Velmurugan; A. Chinnathambi; S. A. Alharbi; N. Basavegowda, *Catalysis Communications*. **2023**, 184.
- W. Guo; K. Chen; H. Zhang, *Ceramics International*. **2024**, 50, 50890–50905.
- J. A. Alvarado; J. A., G. S. A. Conzalez; A. Arce-Plaza; S. Reyes-Carmona, *Ceramics International*. **2025**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.016>
- M. Lal; P. Sharma; L. Singh; C. Ram, *Results in Engineering*. **2023**, 17.