

## Avaliação da aplicação de hidroxissais lamelares de zinco como precursores na síntese do óxido de zinco

### Evaluation of the application of layered zinc hydroxysalts as precursors in the zinc oxide synthesis

Lucas Eduardo Savinski<sup>1</sup>, Rafael Marangoni<sup>2</sup>, Leandro Zatta<sup>3</sup>

#### RESUMO

Hidroxissais lamelares (HSL) são uma classe de compostos com a estrutura semelhante à brucita. Devido a substituições estruturais, o déficit de carga negativa é compensado pela intercalação de espécies aniônicas. O óxido de zinco é um composto que possui propriedades de interesse em aplicações tecnológicas. Este trabalho objetivou a obtenção e caracterização estrutural da fase óxido de zinco a partir da decomposição térmica dos HSL de zinco. Avaliou-se as propriedades estruturais dos HSL precursores, assim como, se determinou pela técnica de análise termogravimétrica (TGA/DTA) as temperaturas de transição à fase óxido. Os óxidos obtidos foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X, para a qual, os difratogramas indicaram a obtenção da fase óxido de zinco com alta pureza. A partir da aplicação de Scherer verificou-se que os diferentes HSL influenciaram no tamanho dos cristallitos.

**PALAVRAS-CHAVE:** hidroxissais lamelares; óxido de zinco; zinco.

#### ABSTRACT

Layered hydroxysalts (LHS) are a class of compounds with a structure similar to brucite. Due to structural substitutions, the deficit of negative charge is compensated for by the intercalation of anionic species. Zinc oxide is a compound of interest in technological applications. This study aimed to obtain and characterize the zinc oxide phase obtained by the thermal decomposition of zinc LHS. The structural properties of the LHS precursor were evaluated, and the temperatures of transition to the oxide phase were determined using thermogravimetric analysis (TGA/DTA). The oxides obtained were characterized using X-ray diffraction, which indicated the production of high-purity zinc oxide phases. By the application of the Scherer equation it was found that the different LHS influenced the size of the crystallites.

**KEYWORDS:** layered hydroxidesalts; zinc oxide; zinc.

#### INTRODUÇÃO

Materiais inorgânicos nanoparticulados como os hidroxissais lamelares (HSL) se destacam pela ampla gama de aplicações, além de apresentarem excelentes propriedades como boa estabilidade química (RAMLI et al. 2013) e por possuírem características estruturais baseadas na brucita, o hidróxido de magnésio –  $Mg(OH)_2$  (MIAO et al. 2006).

Os HSL podem ser modificados por substituições isomórficas dos cátions, ou ainda, o grupamento hidroxila pode ser substituído por outros ânions, gerando carga residual positiva nas lamelas. Quando o grupamento hidroxila é substituído, é necessária a presença de um ânion para compensador de carga. Apresentam fórmula geral  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ , onde  $M^{2+}$  é o cátion metálico e  $A^{m-}$  é o contraíon (ARIZAGA et al. 2007).

<sup>1</sup> Bolsista PIBIC-UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: lucassavinski@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4883403062897367.

<sup>2</sup> Docente do Departamento de Química. Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, Paraná, Brasil. E-mail: rafael.unicentro@gmail.com. ID Lattes: 2308700333314623.

<sup>3</sup> Docente do Departamento de Química (DAQUI). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: leandrozatta@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7844726338385880.

Hidroxissais lamelares de zinco (ZnHS) contendo diferentes ânions intercalados são amplamente aplicados como matrizes inorgânicas, com destaque para a encapsulação de corantes e drogas. O ZnHS pode ser empregado como precursor na obtenção da fase óxido de zinco (ZnO) de modo que o material se diferencia daqueles sintetizados por métodos convencionais (DEMEL, 2014; INOUE, 2011).

O óxido de zinco (ZnO) é um importante material que se destaca por ser um semicondutor do tipo n, com band gap de valor considerável (INOUE, 2011). Além disso, semicondutores porosos nanoestruturados como o ZnO tem ganhado atenção devido ao sistema de poros tridimensionais e alta área superficial. A obtenção do ZnO a partir da decomposição térmica do ZnHS é conhecida na literatura e os resultados obtidos relatam propriedades físicas e químicas peculiares que dependem do tamanho das partículas, morfologia e orientação dos cristais, além disso, o ânion intercalado no HSL precursor afeta a morfologia e a cristalinidade do óxido obtido (SHINAGAWA, 2018).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese do hidróxinitrato de zinco (ZHSL) e hidróxiacetato de zinco (ZAC)

Inicialmente foram preparadas uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de zinco ( $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) e uma terceira solução na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH).

Para a síntese dos materiais, a solução de hidróxido de sódio foi lentamente gotejada em 100 mL da solução de nitrato de zinco e sob agitação magnética. O mesmo foi feito para a solução de acetato de zinco, entretanto, foi mantida entre  $30\text{-}40^\circ\text{C}$ . Durante a mistura o pH foi monitorado e ajustado para 7,0. Após atingir o pH desejado, os materiais obtidos foram mantidos sob agitação magnética durante 72 horas.

Os sólidos foram submetidos a lavagem com excesso de água destilada e centrifugados a 3500 rpm durante 5 min, secos em uma estufa a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 48h para o hidroxinitrato de zinco, enquanto que o hidroxacetato de zinco foi seco a  $60^\circ\text{C}$  durante 72h.

### Síntese do hidróxidodecilsulfato de zinco (ZDDS)

Para a síntese do material ZDDS, foram preparadas as soluções: dodecil sulfato de sódio ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) a  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e uma solução a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH).

Inicialmente 100 mL da solução de dodecil sulfato de sódio foi transferida pra um béquer, em seguida, gotejou-se lentamente o volume de 33 mL da solução de nitrato de zinco concomitantemente com a solução de hidróxido de sódio. O gotejamento das soluções foi realizado de forma cuidadosa e a mistura foi agitada lentamente para se evitar a formação de espuma.

O pH da mistura foi mantido em 8,00 até a adição de toda solução de nitrato de zinco. Após a conclusão do gotejamento, o material obtido foi mantido sob agitação magnética lenta por 72 horas. O sólido resultante foi submetido a lavagem com excesso de água destilada e centrifugado a 3500 rpm durante 5 min. O sólido foi seco em estufa sob temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 48h.

### Síntese do hidróxibenzoato de zinco (BZS) e hidróxisalicilato de zinco (ZSal)

As amostras BZS e ZSal foram obtidas a partir do ajuste dos volumes das soluções

dos precursores de modo a se obter uma proporção molar de 1:4 (zinco:benzoato) e (zinco:salicilato).

Foram preparadas as soluções de nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) de benzoato de sódio ( $C_7H_5NaO_2$ ) nas concentrações de 1,0 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e as soluções de nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) de ácido salicílico ( $C_7H_6O_3$ ) nas concentrações de 0,0625 e 0,25 mol L<sup>-1</sup> respectivamente. Os materiais foram precipitados pela adição da solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Com o auxílio de uma bureta, a solução de hidróxido de sódio foi gotejada lentamente e o pH foi ajustado e mantido em 7,0. Os materiais obtidos foram mantidos sob agitação magnética durante 72 h e posteriormente lavados com excesso de água destilada e centrifugados a 3500 rpm durante 5 min. Os sólidos foram secos em estufa a 100 °C durante 48 h.

### Obtenção da fase óxido de zinco (ZnO)

Os diferentes HSL obtidos pelos procedimentos descritos anteriormente foram submetidos ao processo de calcinação em cadinho de porcelana em uma mufla marca EDGCON modelo 3P. A temperatura de calcinação de cada amostra foi estabelecida a partir das curvas de análise térmica (curvas de TGA e DTA – Ar sintético 30 mL. Min<sup>-1</sup> e intervalo de temperatura de 30 – 1200°C). As temperaturas empregadas na calcinação dos HSL precursores foram: ZHSL e ZAC – 500 °C; ZDDS e ZSal – 850 °C; BZS – 650 °C. Todas as amostras foram submetidas a 3 h de aquecimento com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### Caracterizações

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro (MiniFlex 600, Rigaku) operado com fonte de radiação de cobre ( $CuK_{\alpha}$  de 1,5418 Å) a 40 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas com velocidade de varredura de 4,0° min<sup>-1</sup> na faixa de 5° a 40° (2θ), depositadas em porta-amostra de vidro. O tamanho aproximado dos cristalitos da fase óxido foi determinado a partir da equação de Scherer (Eq. 1).

$$D = \frac{K\lambda}{\cos 2\theta} \quad (1)$$

onde, D = diâmetro médio das partículas; K = constante relativa à forma da partícula = 0,9 para partículas esféricas (TAHA, 2015); λ = comprimento de onda da radiação incidente (0,15418 nm); θ = ângulo de difração - largura a meia altura do pico de difração.

As análises térmicas (TGA e DTA) foram realizadas em um analisador térmico (SDT Q-600, TA) utilizando-se o cadinho de alumina. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de 30 a 1200 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1A) mostra os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de HSL de zinco obtidas, enquanto que a Figura 1B) mostra os difratogramas das respectivas amostras calcinadas.

Em todos os difratogramas de DRX (Figura 1A)) observa-se que as amostras apresentaram perfil de picos típico para compostos lamelares (OLIVEIRA, 2016).

Os valores para a distância interplanar basal das amostras determinada pela lei de Bragg são: ZHSL (9,4 Å); ZAC (13,3 Å); ZDDS (35,5 Å) BZS (19,2 Å); ZSal (15,8 Å).

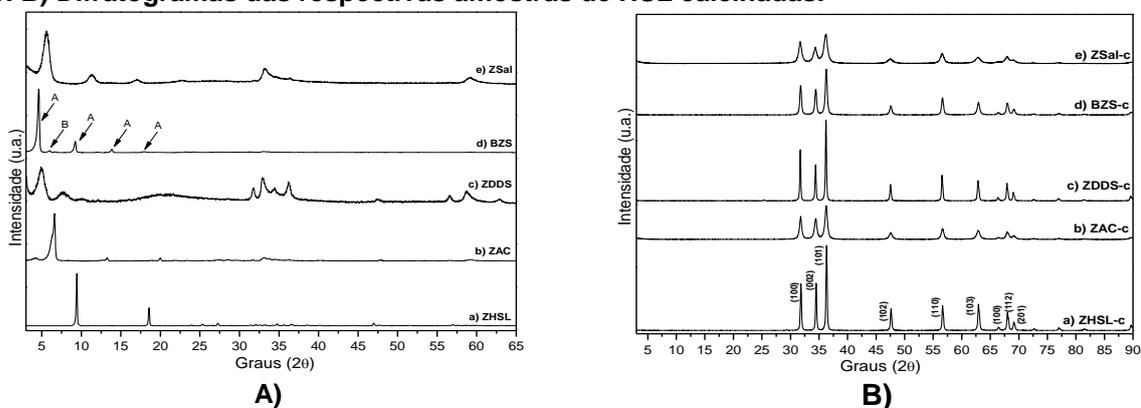
A respeito da amostra BZS, o hidróxibenzoato lamelar de zinco pode se apresentar em dois politipos, o primeiro com espaçamento basal de ~14 Å e o segundo, com

espaçamento de  $\sim 19 \text{ \AA}$  (MIAO, 2006; ZHAO, 2008). No difratograma d) da Figura 1A), verifica-se pelos picos harmônicos indicados por A a obtenção majoritária da fase  $19 \text{ \AA}$  e um pico de baixa intensidade indicado por B relativa à fase  $14 \text{ \AA}$ .

Objetivando determinar a temperatura de calcinação dos hidroxissais para se obter suas respectivas fases do óxido de zinco (ZnO), as amostras foram analisadas pelas técnicas de termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas não são mostradas. É conhecido na literatura que os eventos térmicos, assim como, as perdas de massa até temperatura em torno de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  para HSL de zinco semelhantes aos obtidos neste trabalho, são atribuídos à perda de água fisissorvida ou estrutural (JAERGER, 2014).

Dentre todas as amostras, destaca-se a amostra ZSal, a qual apresentou em sua curva de DTA um pico de baixa intensidade relativa na região de  $58,7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este, possivelmente está relacionado à perda de água sorvida superficialmente. Não são observados picos relacionados a perda de água estrutural, corroborando com a suposição para a análise de DRX de que a região interlamelar do material é composta pelos ânions salicilato ligados diretamente aos tetraedros de zinco presentes nas lamelas sem moléculas de água de hidratação. As demais amostras apresentaram picos nas curvas de DTA relacionadas a perdas de água fisissorvida ou estrutural.

**Figura 1 – a) Difratogramas de raios X das amostras de HSL de zinco: a) ZHSL – hidróxinitrato, b) ZAC – hidróxiacetato, c) ZDDS – hidróxidodecilsulfato, d) BZS – hidróxibenzoato e e) ZSal – hidróxisalicilato de zinco. B) Difratogramas das respectivas amostras de HSL calcinadas.**



Fonte: própria

Os eventos térmicos relacionados a picos endotérmicos nas curvas de DTA acima de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  se devem, no caso do ZHSL, a transições de fases e decomposição do material de partida em  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Para as demais amostras, os eventos também estão relacionados à decomposição térmica dos HSL, perda de matéria orgânica e formação da fase  $\text{ZnO}$ .

Após o processo de calcinação dos precursores de HSL, os materiais obtidos foram analisados pela técnica de DRX e os difratogramas são mostrados na Figura 1B). Os ângulos de difração e o perfil dos picos de difração de todas amostras avaliadas são característicos para a fase  $\text{ZnO}$  (LI, 2008; MOEZZI, 2016; KUMAR, 2015), indicando a obtenção desta fase a partir do processo de decomposição térmica a que os precursores de HSL foram submetidos. Dentre os difratogramas de DRX das amostras, verificou-se que as principais diferenças consistem na largura dos picos e na intensidade relativa, principalmente dos três primeiros observados na região entre  $30$  e  $38^\circ (2\theta)$ .

A equação de Scherer (Eq. 1) foi aplicada para a determinação do valor aproximado do tamanho dos cristaltos da fase óxido obtidas pelo tratamento térmico dos diferentes precursores. Os resultados foram obtidos a partir da análise do pico de maior intensidade relativa em todas as amostras ( $\sim 36,3^\circ 2\theta$ ) (TAHA, 2015). Os valores calculados são: ZHSL-cal (54,1 nm); ZAC-cal (31,5 nm); ZDDS-cal (63,7 nm); BZS-cal (39,7 nm); ZSal-cal (21,8 nm).

Pelos resultados dos tamanhos de cristalito, associado às observações sobre as intensidades relativas e largura dos picos nos difratogramas DRX, verifica-se que os diferentes ânions avaliados presentes no espaçamento interlamelar dos precursores possivelmente influenciaram as propriedades estruturais dos óxidos obtidos. Os valores de tamanho de cristalito das amostras são diferentes entre si. A amostra ZSal-c se destaca por apresentar o menor tamanho (21,8 nm) dentre todas. A amostra ZDDS-c apresentou o maior valor (63,7 nm), este resultado possivelmente é justificado pelo fato de que o seu precursor (ZDDS) apresentou o maior espaçamento basal (Figura 1).

Destaca-se que as amostras ZAC-cal e ZSal-cal apresentaram tamanho de partícula menores ou próximos aos valores reportados na literatura para a obtenção da fase ZnO a partir do processo de calcinação de HSL (DEMEL, 2011) ou a partir de processos mais complexos (PRABHU, 2013; DHOKE, 2023).

### Considerações finais

A fase óxido de zinco foi obtida a partir da decomposição térmica dos hidróxissais lamelares de zinco contendo diferentes ânions em sua composição. As diferentes composições químicas da região interlamelar, assim como as propriedades estruturais avaliadas dos precursores possivelmente influenciaram na temperatura de decomposição dos HSL à fase óxido. Pela técnica de DRX foi possível observar diferenças estruturais nos óxidos no que se diz respeito às intensidades relativas e largura dos picos de difração. Tais observações possivelmente justificam as diferenças no tamanho de partícula determinado pela equação de Scherer.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à UTFPR e à Central de Análises do campus Pato Branco.

### Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

### REFERÊNCIAS

ALI, Samer Hasan Hussein Al *et al.* Preparation of hippurate-zinc layered hydroxide nanohybrid and its synergistic effect with tamoxifen on HepG2 cell lines. **International Journal of Nanomedicine**, p. 3099-3111, 2011.

ARIZAGA, Gregorio Guadalupe Carbajal *et al.* Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of colloid and interface science**, v. 320, n. 1, p. 168-176, 2008.

DEMEL, Jan *et al.* Insight into the structure of layered zinc hydroxide salts intercalated with dodecyl sulfate anions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 46, p. 27131-27141, 2014.

DEMEL, Jan *et al.* Layered zinc hydroxide salts: Delamination, preferred orientation of hydroxide lamellae, and formation of ZnO nanodiscs. **Journal of colloid and interface science**, v. 360, n. 2, p. 532-539, 2011.

DHOKE, Shailesh K. Synthesis of nano-ZnO by chemical method and its characterization. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100771, 2023.

INOUE, Sara; FUJIHARA, Shinobu. Liquid-Liquid biphasic synthesis of layered zinc hydroxides intercalated with long-chain carboxylate ions and their conversion into ZnO nanostructures. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 3605-3612, 2011.

JAERGER, Silvia *et al.* Zinc layered hydroxide salts: intercalation and incorporation into low-density polyethylene. **Polímeros**, v. 24, p. 673-682, 2014.

KUMAR, Sandeep *et al.* Zinc oxide nanocones as potential scaffold for the fabrication of ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3101-3108, 2015.

LI, Hongxing *et al.* Growth of oriented zinc oxide nanowire array into novel hierarchical structures in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 45, p. 17546-17553, 2008.

MIAO, Jianying *et al.* Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 474-480, 2006.

MOEZZI, Amir; CORTIE, Michael; MCDONAGH, Andrew. Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 17, p. 7385-7390, 2016.

OLIVEIRA, Henrique Bortolaz de. Síntese, caracterização de hidroxissais de Zn e hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni e aplicação na remoção de íons cromato de águas. 2016.

PRABHU, Yendrapati Taraka *et al.* Synthesis of ZnO nanoparticles by a novel surfactant assisted amine combustion method. **Advances in Nanoparticles**, v. 2, n. 01, p. 45-50, 2013.

RAMLI, Munirah; HUSSEIN, Mohd Zobir; YUSOFF, Khatijah. Preparation and characterization of an anti-inflammatory agent based on a zinc-layered hydroxide-salicylate nanohybrid and its effect on viability of Vero-3 cells. **International journal of nanomedicine**, p. 297-306, 2013.

SHINAGAWA, Tsutomu *et al.* Oriented transformation from layered zinc hydroxides to nanoporous ZnO: A comparative study of different anion types. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 13137-13149, 2018.

TAHA, K.; M'HAMED, M.; IDRIS, H. Mechanical fabrication and characterization of zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **J Ovon Res**, v. 11, n. 6, p. 271-276, 2015.

ZHAO, Lifang *et al.* Transformation of layered hydroxide zinc benzoate nanosheets into ZnO nanocrystals by electron beam irradiation. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 1353, p. 657-660, 2008.