

SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PRODUZIDAS POR CO-PRECIPITAÇÃO E HIDROTHERMAL

A. P. S. Dantas^{1,*}, R. M. Vanderlei¹, J. M. Marconcini², E. C. Paris²

¹ Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Av. Washington Luís, s/n, 135656-905, São Carlos, SP

² Embrapa Instrumentação, R. 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP

* Autor correspondente, e-mail: anapaulasilvadantas@gmail.com

Resumo: Nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pelas metodologias de co-precipitação e hidrotermal e avaliadas por difratometria de Raios-X (DRX) e análises óticas. Os resultados de DRX mostraram que as rotas foram eficazes para a formação dessas nanopartículas, bem como sugerem que as nanopartículas hidrotermalizadas apresentaram maior cristalinidade. Em relação às propriedades óticas, ambas as nanopartículas apresentaram absorções nas faixas de radiação ultravioleta e infravermelho, demonstrando grande potencial como aditivos bloqueadores desses tipos de radiações.

Palavras-chave: co-precipitação, hidrotermal, óxido de zinco, propriedades óticas.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES PRODUCED BY CO-PRECIPITATION AND HYDROTHERMAL

Abstract: ZnO nanoparticles were synthesized by co-precipitation and hydrothermal methods and evaluated by X-ray diffraction (XRD) and optical analysis. The XRD results showed that the routes were effective in the formation of these nanoparticles, as well as suggesting that the hydrothermalized nanoparticles showed higher crystallinity. Both nanoparticles absorbed in the ultraviolet and infrared radiation ranges and showed great potential as additives that block these types of radiation.

Keywords: coprecipitation, hydrothermal, zinc oxide, optical properties.

1. Introdução

Nanotecnologia é o ramo da ciência que estuda a matéria em sua escala nanométrica, isto é, a matéria em uma escala na faixa de 10^{-9} metro. Uma partícula com tamanho inferior a 100 nm é considerada uma nanopartícula, sendo que suas propriedades físicas e químicas podem variar em relação ao mesmo material em sua escala macroscópica devido a sua elevada área superficial específica. Por este motivo, a produção de nanopartículas tem gerado grande interesse científico e tecnológico (HORIKOSHI; SERPONE, 2013).

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) apresentam absorção na faixa da radiação ultravioleta e elevada fotoestabilidade, sendo utilizados na produção de protetores solares e cosméticos (JAVED et al., 2016).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanopartículas de óxido de zinco por duas diferentes rotas de síntese: co-precipitação e hidrotermal, para posterior avaliação das propriedades óticas de absorção no espectro da radiação ultravioleta, visível e infravermelho.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Para realização das sínteses, foi utilizado como precursor o nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$); como agente mineralizante, foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH). Ambos os materiais foram oriundos da Synth.

2.2. Metodologia

2.2.1. Síntese das nanopartículas

A síntese das nanopartículas de óxido de zinco foi realizada por duas rotas: co-precipitação e hidrotermal, baseando-se em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa (PEDREIRA; CHILITI; PARIS, 2017). Ambas as rotas se iniciaram com a mistura do nitrato de zinco hexahidratado e hidróxido de sódio em água deionizada, sendo essa solução mantida sob agitação por 1 hora, a temperatura ambiente. Após a agitação, para a rota de co-precipitação a solução foi centrifugada para obtenção do precipitado (ZnO_C), que posteriormente foi lavado para neutralização do pH. Logo em seguida, o produto foi secado em estufa por 24 horas, a 50°C.

Para a rota de hidrotermal, após o período de agitação da mistura, a solução foi levada ao equipamento hidrotermal a temperatura de 150°C por 2 horas, com o objetivo de promover um tratamento térmico nas partículas de ZnO. Após essa etapa, assim como a rota de co-precipitação, o material foi lavado, neutralizado e secado em estufa para obtenção do óxido de zinco hidrotermalizado (ZnO_H). Ambas as rotas de síntese apresentaram rendimento entre 90% e 95%.

2.2.2. Caracterização das nanopartículas

Objetivando-se identificar as fases presentes, bem como observar a presença de possíveis impurezas geradas pela síntese, as nanopartículas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000 operando com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) monocromatizada com Ni, voltagem de 30 kV e 30 mA. As análises foram feitas no intervalo de ângulos de Bragg (2θ) de 5° a 75°, em uma velocidade de varredura de 2°/min.

Para análise da absorção na região do ultravioleta-visível, foram feitas medições por espectroscopia de reflectância difusa, no equipamento da marca Shimadzu, entre os comprimentos de onda de 220 a 700 nm. Com o auxílio do software UV-Probe, foi aplicada a função de Kubelka-Munk (Equação 1) para obtenção do espectro de absorbância em função do comprimento de onda (KUBELKA, 1948). Com o uso da função Kubelka-Munk, juntamente com a equação de Wood-Tauc (Equação 2), foi possível calcular o valor do *band gap* dos materiais (TAUC, 1970).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K_0}{S} \quad (1)$$

Em que:

F(R) = Função de Kubelka-Munk;

R = Reflectância;

S = Coeficiente de dispersão;

K₀ = Coeficiente de absorção.

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Em que:

α = Coeficiente de absorção;

h = Constante de Planck ($h=6,62607 \times 10^{34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$)

ν = Frequência;

C₁ = Constante de proporcionalidade;

E_g = Energia de band gap.

Também foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para avaliação da absorção das nanopartículas na região do infravermelho. Foram preparadas pastilhas de KBr na proporção de 100 mg de KBr e 1 mg de cada nanopartícula, sendo

as mesmas prensadas. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Vertex 50 e os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras, com uma resolução de 2 cm^{-1} , entre 400 e 4000 cm^{-1} .

3. Resultados e Discussão

A partir da análise por DRX foi possível avaliar a estrutura cristalina e composição das nanopartículas de óxido de zinco. Os difratogramas apresentados na Figura 1 indicam a formação de nanopartículas cristalinas em ambas as nanopartículas de ZnO, sendo observados picos de grande intensidade em 31° , 34° e 36° , referentes aos planos cristalinos (100), (002) e (101) da estrutura hexagonal do tipo wurtzita (cartão JCPDS nº 01-080-0074). Pode ser observado ainda que os picos referentes as nanopartículas hidrotermalizadas se apresentaram mais intensos e bem definidos, o que sugere que o tratamento hidrotermal pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade das partículas de ZnO.

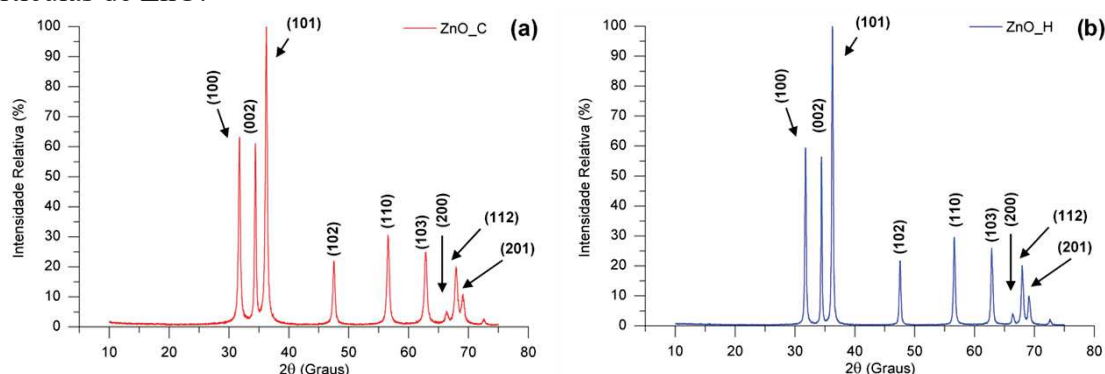


Figura 8. Difratogramas das nanopartículas de (a) ZnO_C e (b) ZnO_H.

Os espectros de absorvância das nanopartículas obtidos a partir da função Kubelka-Munk são apresentados na Figura 2(a). A partir dos espectros, foi possível observar que ambas as nanopartículas apresentaram absorção na região do ultravioleta (UVA, UVB e UVC) abaixo de 380 nm . Dessa forma, é possível confirmar que as rotas de síntese escolhidas, bem como seus parâmetros, produziram materiais que apresentam potencial para aplicações como absorvedores de radiação ultravioleta.

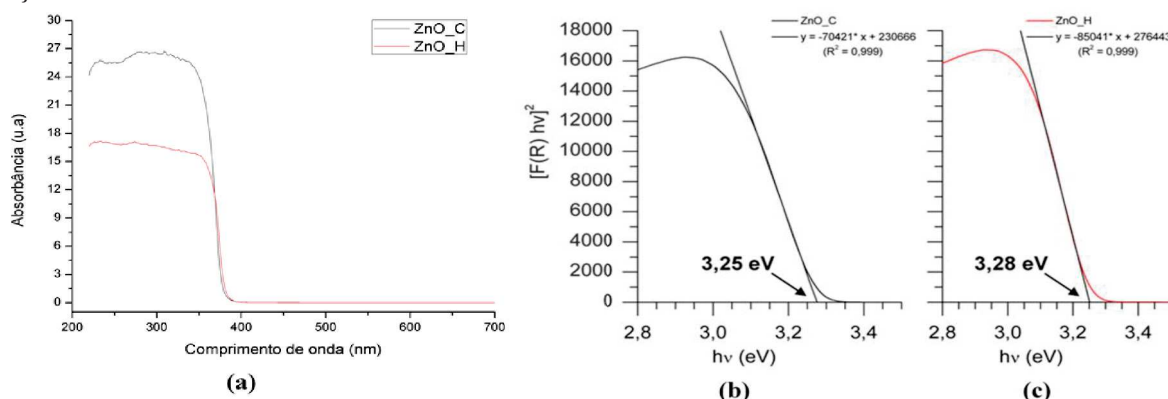


Figura 2. (a) Espectro de absorvância para ambas as nanopartículas; (b) cálculo do band gap para o ZnO_C e (c) cálculo do band gap para ZnO_H.

A representação gráfica da equação modificada de Wood-Tauc está apresentada nas Figuras 2(b) e 2(c). As energias de band gap estimadas para as nanopartículas de ZnO sintetizadas pela rota de co-precipitação foi de $3,25\text{ eV}$ e para a rota hidrotermal foi de $3,28\text{ eV}$. Estes valores estão coerentes com o valor teórico de $3,37\text{ eV}$ (KATIYAR; KUMAR; SRIVASTAVA, 2018; KIOMARSIPOUR; SHOJA RAZAVI, 2012).

Os espectros de FTIR para as nanopartículas estão apresentados na Figura 4. Foram

observadas bandas em 563 e 436 cm^{-1} para o ZnO_C e 573 e 430 cm^{-1} para o ZnO_H, referentes as vibrações de estiramento da ligação Zn-O. A mudança na intensidade entre as nanopartículas de ZnO apresenta mais um indício de que o tratamento térmico aumentou a cristalinidade das nanopartículas hidrotermalizadas. Além disso, o aumento na intensidade da vibração de estiramento em torno de 573 cm^{-1} do ZnO_H pode estar atrelado à fase cristalina, enquanto a banda em torno de 430 cm^{-1} pode estar associada à fase amorfa.

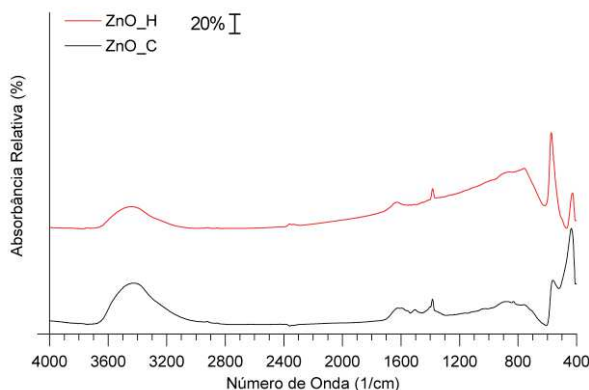


Figura 3. Espectro de FTIR para as nanopartículas de ZnO.

4. Conclusões

A partir do que foi exposto, é possível concluir que as rotas de síntese escolhidas se mostraram eficazes na obtenção de nanopartículas de ZnO, sendo que as nanopartículas que passaram pelo tratamento hidrotermal apresentaram indícios de uma maior cristalinidade. Analisando os resultados das propriedades óticas, observou-se que as nanopartículas exibiram absorção tanto na região do ultravioleta quanto na região do infravermelho, demonstrando o potencial de nanopartículas de ZnO em aplicações que exijam tais propriedades.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa Instrumentação pela disponibilidade da infraestrutura e às agências de fomento CNPq e CAPES pelo apoio de infraestrutura e financeiro.

Referências

- HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Introduction to Nanoparticles. In: HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. (Eds.). . **Microwaves in Nanoparticle Synthesis**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 1–24.
- JAVED, R. et al. Effect of capping agents: Structural, optical and biological properties of ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 386, n. Supplement C, p. 319–326, 15 nov. 2016.
- KATIYAR, A.; KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH. **Materials Today: Proceedings**, 6th National Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, 11 to 13 February 2017. v. 5, n. 3, Part 1, p. 9144–9147, 1 jan. 2018.
- KIOMARSIPOUR, N.; SHOJA RAZAVI, R. Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, n. 4, p. 704–710, 1 out. 2012.
- KUBELKA, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. **JOSA**, v. 38, n. 5, p. 448–457, 1 maio 1948.
- PEDREIRA, B. A. B.; CHILITI, T.; PARIS, E. C. **Síntese de nanoestruturas de ZnO pelos métodos de precipitação e hidrotermal**. . In: IX WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO. São Carlos (SP): 2017
- TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, v. 5, n. 8, p. 721–729, 1 ago. 1970.