

## Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas

M. R. Quirino<sup>1\*</sup>, M. J. C. de Oliveira<sup>2</sup>, D. Keyson<sup>1</sup>, L. Gama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Básicas e Sociais – Universidade Federal da Paraíba, CEP 58220-000, PB.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109 – 970, Campina Grande – PB..

(Recebido em 06/06/2014; aceito em 06/06/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Este trabalho teve por objetivo sintetizar o óxido de zinco (ZnO) via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, utilizando como agentes mineralizadores o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). Assim como, avaliar a influência destes mineralizadores nas propriedades estruturais, morfológicas e texturais destes materiais. As amostras foram sintetizadas em um reator hidrotérmico de micro-ondas aplicando uma frequência de 2,45 GHz e potência de 900W. Foram realizadas duas reações hidrotérmicas assistidas por micro-ondas, onde se partiu de duas soluções de nitrato de zinco equimolares diferenciando-se apenas o agente mineralizador. Na primeira síntese utilizou-se 8mL uma solução de NaOH (5mol.L<sup>-1</sup>) e na outra foi empregado 5mL de NH<sub>4</sub>OH (9 mol.L<sup>-1</sup>). As sínteses foram efetuadas sob uma temperatura constante de 100°C em trinta minutos. As amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, MEV e BET. Através da observação do DRX, foi possível observar a fase única óxido de zinco em ambas as amostras. Por meio das micrografias MEV foi observada uma morfologia totalmente diferente em função do agente mineralizador aplicado na síntese e, por fim, as amostras apresentaram-se diferenciadas com relação as suas propriedades texturais. O material sintetizado utilizando o NaOH apresentou maior área de superfície específica. Contudo, é possível afirmar que o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é eficiente na obtenção do óxido de zinco puro em temperatura branda e baixo tempo.

**Palavras-chave:** Micro-ondas; síntese; hidrotérmico; óxido de zinco.

### Abstract:

The aim of this work was synthesized zinc oxide (ZnO) by hydrothermal microwave method using different mineralized agents as sodium hydroxide (NaOH) and ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH). And evaluate the influence of these mineralizes on the structural, morphological and textural properties of these materials. The samples were synthesized in a hydrothermal reactor by applying a microwave frequency of 2,45GHz and power of 900W. There were two hydrothermal reactions assisted by microwave, which started from two equimolar solutions of zinc nitrate differing only agent mineralization. It was used in the first synthesis 8mL solution of NaOH (5 mol.L<sup>-1</sup>) and in the second one, 5mL of NH<sub>4</sub>OH (9 mol.L<sup>-1</sup>) was utilized. The synthesis were performed under a constant temperature of 100°C and thirty minutes. The samples were characterized by XRD, BET and SEM. Through the XRD analysis, it was possible to observe only the zinc oxide phase in both samples. By the SEM micrographs it was observed a completely different morphology depending the kind of mineralization agent use in the synthesis and, finally, the samples were differentiated with respect to their textural properties. The material synthesized using NaOH showed higher specific surface area. However, it can be stated that the hydrothermal method assisted by microwave is effective in obtaining pure zinc oxide at low temperature and short time.

**Keywords:** Microwaves; synthesis; hydrothermal; zinc oxide.

## 1. Introdução

O método hidrotérmico convencional é uma técnica de síntese bem estabelecida para síntese de diversos materiais, entretanto, a cinética é lenta devido à baixa temperatura utilizada. A combinação do campo magnético das micro-ondas com o método hidrotérmico foi denominada de método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO) [1]. Este

método apresenta uma taxa de aquecimento rápida devido ao aquecimento dielétrico direto no líquido, enquanto que o convencional é indireto [2]. Este rápido e direto aquecimento de água ou do sistema reacional proporcionado através das micro-ondas propicia atingir rapidamente a temperatura de trabalho, economizando energia e tempo. Ademais, em virtude do “efeito microondas” acredita-se que há uma aceleração na cinética dos sistemas reacionais assistidos por microondas,

\*Email: [maxrochaq@gmail.com](mailto:maxrochaq@gmail.com) (M. R. Quirino)

umentando-se a cinética em 1 ou 2 ordens de magnitude [3,4]. Como é uma técnica não muito explorada, poucos trabalhos relatam a obtenção de materiais através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Entretanto, os que relatam, sintetizam materiais com propriedades estruturais, morfológicas e texturais diferenciadas. Keyson et al., (2008) [5] fizeram uma adaptação interna do forno de micro-ondas doméstico e obtiveram o óxido de cobre II monofásico, em curto tempo, baixa temperatura, 1h/120°C, com alta área superficial e morfologia que se assemelha a um ouriço do mar. Prado-Gonjal et al., (2009) [6] compararam o método hidrotérmico convencional e o assistido por micro-ondas na síntese de ferrita de bismuto (BiFeO<sub>3</sub>). Os materiais foram obtidos em temperaturas de 200°C e tempos de 24 horas e 0,5 horas, respectivamente. Os autores conseguiram reduzir o tempo de processamento em aproximadamente 98%, proporcionando uma redução do consumo energético. E ainda apontam a eficiência na obtenção do BiFeO<sub>3</sub> sem fase espúrias via HMO.

O óxido de zinco (ZnO) possui propriedades que conferem a ele um largo interesse em aplicações tecnológicas, pois, apresentam um elevado gap (3.37 eV) a temperatura ambiente com grande energia de excitação da ligação (60meV), o que confere estabilidade química a este composto [7-11]. Este material tem sido produzido através de diversas rotas de síntese, entretanto, geralmente aplicam-se altas temperaturas como em sínteses utilizando o método de combustão [12,13].

O método hidrotérmico convencional para síntese deste material aplica-se baixas temperaturas de trabalho, porém se requer longos tempos de síntese [14]. No geral, os trabalhos referentes a obtenção de estruturas diferenciadas para o ZnO via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas são conseguidos devido a adição ao meio reacional de substâncias orgânicas, tais como direcionadores ou de bases mais caras [15-17]. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é sintetizar o óxido de zinco via método hidrotérmico assistido por micro-ondas com morfologia diferenciadas sem utilização de solventes derivados de petróleo e/ou agentes direcionadores tipo “*templates*”, aplicando baixa temperatura e curto tempo de síntese.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Experimental

Os materiais foram sintetizados em um reator hidrotérmico de micro-ondas marca INOVTEC modelo RMW 1 com frequência de 2,45GHZ e potência de 900W. Inicialmente foram preparadas duas soluções contendo 2,67g de nitrato de zinco (SIGMA\_ALDRICH, P.A.). Em cada solução, foi adicionada uma quantidade de 60mL de água destilada a temperatura ambiente, sob agitação constante até a completa dissolução do sal de zinco. Em seguida, foi

adicionado 72 mL de água destilada, onde o sistema foi submetido a agitação por 10 minutos. Então, em uma das soluções foi adicionado 8 mL de uma solução de NaOH (VETEC, P.A.) (5 mol.L<sup>-1</sup>). Paralelamente, em outra solução preparada da mesma maneira, na qual a diferença foi a adição de 5mL de um outro agente mineralizador, o NH<sub>4</sub>OH (VETEC, P.A.), ao invés do NaOH. Ambas as soluções precursoras foram submetidas ao mesmo tratamento hidrotérmico.

Cada reação foi realizada sob uma temperatura constante de 100°C, monitorada através de um termopar, em um tempo de processamento de 30 minutos sob ação das micro-ondas, resultando em uma pressão autógena que não ultrapassou 1 bar. Em sequência, as amostras foram lavadas com água destilada e o pH monitorado até acusar a neutralidade. Por seguinte, o material foi levado a uma estufa para secagem a uma temperatura de 110°C por 12 horas. Então, as amostras foram desaglomeradas e enviadas para caracterização. Ocorreu a formação de um pó branco.

### 2.2. Caracterização

A amostra em que se utilizou o mineralizador NaOH foi codificada como ZONa30 e a que se empregou o NH<sub>4</sub>OH como ZONH30. Estes pós foram caracterizados estruturalmente através de difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU, XRD 6000. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir da linha de alargamento do pico de maior intensidade (101), através de deconvolução da linha de difração do silício policristalino (padrão) utilizando a equação de Scherrer [18]. Os parâmetros de rede foram determinados através do programa REDE 93, desenvolvido pela Unesp-Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados. Para a caracterização morfológica foi utilizado um equipamento Philips, XL30 FEG SEM. As caracterizações texturais das amostras, área de superfície específica, tamanho médio do poro e volume do poro, foram determinados por adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando as técnicas desenvolvidas por Brunnauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH). Foi utilizado um equipamento da Micrometrics modelo ASAP 2000 da marca Micrometrics. A cristalinidade relativa dos materiais obtidos foi medida através da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, utilizando o “*software Crystallinity*”, fornecido pelo fabricante do difratômetro Shimadzu.

## 3. Resultados e Discussão

Nas Figuras 1 e 2 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em temperatura de 100°C em tempo de 30 minutos, diferenciadas apenas com relação aos agentes mineralizadores NaOH e NH<sub>4</sub>OH, respectivamente.

Conforme análise dos resultados da Figuras 1 e 2 verificou-se a formação da fase hexagonal de óxido de zinco

do tipo Wurtzita. Os picos de difração estão de acordo com a ficha padrão ICDD – 36-1451, para ambas amostras sintetizadas independente do agente mineralizador utilizado. Observa-se ainda que não foi evidenciada a presença de fases espúrias, revelando o alto grau de pureza das amostras de óxido de zinco preparadas através deste método HMO, em temperatura amena de 100°C e tempo curto de 30 minutos.

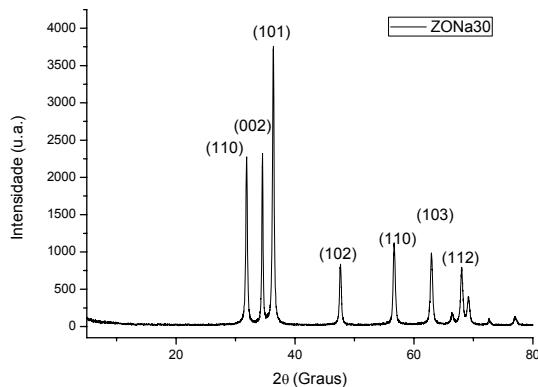


Figura 1. Difratoograma de raios – X da amostra sintetizada com agente mineralizador NaOH (ZONa30)

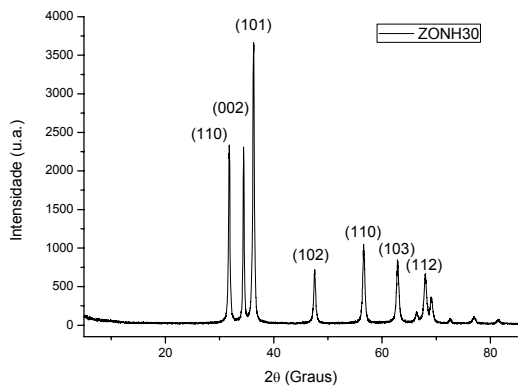


Figura 2. Difratoograma de raios – X da amostra sintetizada com agente mineralizador NH4OH (ZONH30)

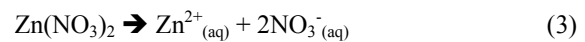
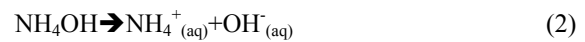
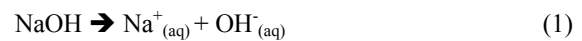
Na Tabela 1 estão representados a cristalinidade relativa (CR), tamanho médio de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e parâmetros de rede (a) e (c) das amostras de óxido de zinco.

A amostra mineralizada com NaOH (ZONa30) apresentou tamanho de cristalito e cristalinidade ligeiramente superiores a amostra alcalinizada com hidróxido de amônia (ZONH30).

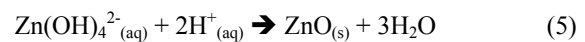
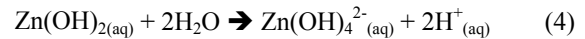
Tabela 1. Cristalinidade relativa (CR), Tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e Parâmetro de rede (a) e (c) referente as amostras de ZnO obtidas através do método HMO

Amostra	ZONa30	ZONH30
$D_{DRX}$ (nm)	30,9	26,9
CR (%)	100	97,3
a (Å)	3,24	3,25
c (Å)	5,20	5,20

De acordo com Huang et al., (2008) [19] e Shojaee et al., (2010) [20] pode ser postulado um mecanismo de formação para estas estruturas de ZnO. A precipitação da solução é iniciada durante o aumento de pH, como resultado da adição dos dois deferentes agentes mineralizadores, o NaOH e o  $NH_4OH$ .



Os cátions de zinco reagem com ânions hidróxidos, levando a formação de complexos estáveis de  $Zn(OH)_4^{2-}$ , os quais agem como unidades de agentes de crescimentos das estruturas de ZnO.



Como a espécie NaOH é uma base forte e o  $NH_4OH$  é classificada como uma base fraca (Feltre, 1974 [21]; Mahan, 1987 [22]). No caso de NaOH a solução precursora apresentou pH=14 e para a solução precursora utilizando  $NH_4OH$  constatou-se um pH=11. De acordo com Rai et al. (2011) [23], o aumento do tamanho dos cristais de ZnO é controlado por dois fenômenos denominados de nucleação e crescimento do cristal. Em pH mais elevados, perto de 14, como neste caso da amostra mineralizada com NaOH, a nucleação é lenta e o crescimento do cristal é rápido devido a alta concentração de unidades de crescimento do do núcleo de ZnO. Possivelmente, por este motivo, a amostra alcalinizada com NaOH apresentou maiores tamanhos de cristalitos e cristalinidades relativa.

Quanto aos parâmetros (a) e (c) da célula hexagonal, estes estão de acordo com a ficha padrão para o ZnO, 36-1451, cujos valores numéricos são respectivamente  $a=3,248$  e  $c=5,228\text{Å}$ . Logo, a modificação do agente mineralizador não afetou estes parâmetros de rede.

As Figuras 3 e 4 evidenciam a morfologia dos pós das amostras ZONa30 e ZONH30 de óxido de zinco, obtidos por HMO por meio da técnica de microscopia eletrônica de

varredura (MEV). As micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens de ZONa30 e ZONH30 com ampliações de 50.000X.

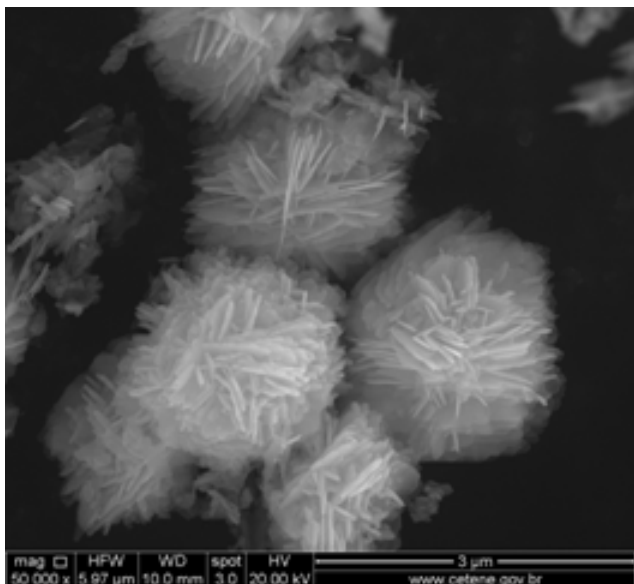


Figura 3. Micrografia obtida por MEV da amostra ZONa30. Agente mineralizador NaOH

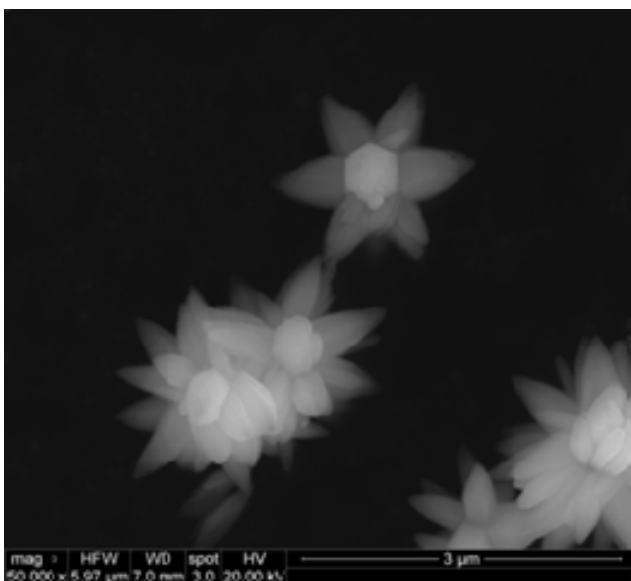


Figura 4. Micrografia obtida por MEV da amostra ZONH30. Agente mineralizador NH4OH

Através da análise das micrografias, observa-se que a amostra ZONa30, alcalinizada com NaOH, se apresenta sob forma de lamelas aglomeradas, que resultam em uma forma quase que esférica, e estas apresentam-se com diâmetro menores que 3µm. Já para amostra ZONH30, alcalinizada

com NH<sub>4</sub>OH, foi observada uma morfologia totalmente diferente quando comparada com a amostra ZONa30. Esta se apresenta na forma de flores com diâmetros menores que 3µm. Com este resultado evidencia-se que a morfologia do óxido de zinco foi diferenciada em função do agente mineralizador.

As Figuras 5 e 6 ilustram as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> referente às amostras ZONa30 e ZONH30, ambas obtidas em tempo de 30 minutos através do método HMO, diferenciando-se entre si o agente mineralizador (alcalinizante).

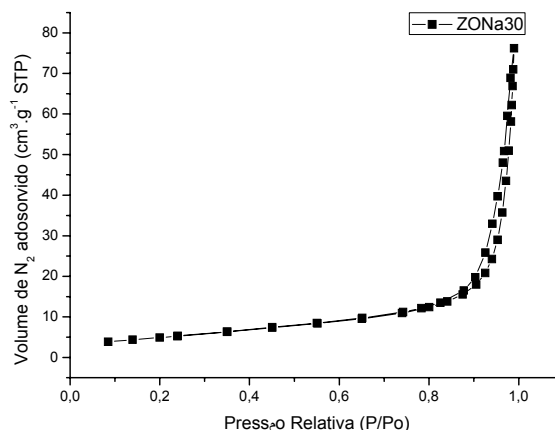


Figura 5. Isoterma de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub> para amostra ZONa30

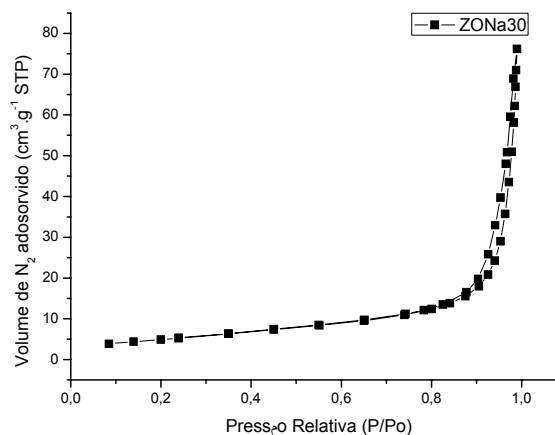


Figura 6. Isoterma de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub> para amostra ZONH30

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> de ambas as amostras apresentam perfil do tipo-IV de acordo com as recomendações da IUPAC (SING et al., 1985) [24]; o que confirma a característica mesoporosa de ambas as amostras. De acordo com a classificação da IUPAC, foi observado que o

loop de histerese é do tipo H-3, implicando em presença de mesoporos em forma de cunha, cone e/ou placas paralelas. Este perfil das isotermas está de acordo com o trabalho de Zhang et al., (2011) [25], no qual foi obtido ZnO através do método hidrotérmico convencional. Logo, o agente mineralizador não influenciou na classificação quanto ao perfil das isotermas.

As características texturais dos pós de óxido de zinco sintetizados através do método HMO a partir dos dados de BET, estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características texturais das amostras de ZnO obtidos através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 30 minutos. Área superficial, volume médio de poro e média do tamanho do poro

Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume médio do poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Média do tamanho de poro (nm)
ZONa30	18,06	0,1186	22,96
ZONH30	3,87	0,0123	11,66

A área superficial da amostra mineralizada com NH<sub>4</sub>OH apresentou aproximadamente 4,7 vezes inferior a área superficial da amostra mineralizada com NaOH, porém ambas as áreas superficiais apresentaram-se relativamente baixas. Este fato pode estar relacionado principalmente porque os aglomerados que resultam em flores e esferas lamelares estão na escala micrométrica, conforme observado nas micrografias.

Este resultado de área superficial encontra-se um pouco superior quando comparado ao obtido por Zhang et al., (2011) [25], onde foram obtidos microdiscos de ZnO com área superficial de 1,866m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> através da síntese hidrotérmica em temperatura de 200°C por 20 horas. Temperatura e tempos bem superiores comparados com os obtidos através do método HMO.

O volume médio do poro da amostra alcalinizada com NaOH foi maior do que a amostra alcalinizada com NH<sub>4</sub>OH.

O tamanho médio de poro da amostra ZONa30 correspondente as esferas lamelares, foi quase duas vezes maior do que o tamanho de poro da amostra alcalinizada com NH<sub>4</sub>OH, esta na forma de flores. Estes valores corroboram com os dados das isotermas de que estas amostras são constituídas de materiais mesoporosos. Além, disso fica evidenciada a influência do agente mineralizador (alcalinizante) na área superficial, volume e tamanho do poro, podendo ser um fator interessante para estudo em diferentes sistemas catalíticos.

#### 4. Conclusões

Através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi possível obter o óxido de zinco em baixa temperatura e curto tempo de processamento. Verificou-se que o mineralizador utilizado como precursor influencia na morfologia do material produzido. Para obter morfologias de

flores e lamelas esféricas não foi necessário a utilização de solventes derivados de petróleo ou outro que não seja água e nem direcionadores (“*Templates*”).

#### Referências

- [1] Komarneni, S., Roy, R., Li, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, 27 (12), 1393-1405, 1992.
- [2] Komarneni, S., Katsuki, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. *Pure applied Chemistry*, 74 (9), 1537-1543, 2002.
- [3] Komarneni, S., D'Arrigo, M. C., Leonelli, C. Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites. *Journal of American Ceramic Society*, 81, 3041-3043, 1998.
- [4] Komarneni, S., Rajha, R. K. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 61, 50-54, 1999.
- [5] Keyson, D., Volanti, D., Varela, J. A., Longo, E. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. *Materials Research Bulletin*, 43, 771–775, 2008.
- [6] Prado-Gonjal, J. Castrejón-Villafuerte, M. E., Fuentes, L., Microwave-hydrothermal synthesis of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 44, 1734-1737, 2009.
- [7] Lechi, H., Okawara, T. Sakai, M. Nakanura, M., Kudo, K. Vertical-type Organic Device Using Thin-film ZnO Transparent Electrode, *Electrical Engineering in Japan*, 158, 49-55, 2007.
- [8] Minami, T., Sonohara, H., Takata, S., Fukuda, I. Low-Temperature Formation of Textured ZnO Transparent, *Journal of Vacuum Science*, 13, 1053-1057, 1995.
- [9] Matsubara, K., Fons, I., Iwata, K., Tampo, H., Niki, S. ZnO Transparent Conducting Films Deposited by Pulsed Laser Deposition for Solar Cell Applications. *Thin Solid Films*, 431, 369-372, 2003.
- [10] Suri, Mchra, R. M. Effect of Electrolytes on the Photovoltaic Performance of a Hybrid Dye Sensitized ZnO Solar Cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 518–524, 2007.
- [11] Keys, K., Magnusson, E., Lindstrom, H., Lindquist, S. E., Hagfeldt, A. A 5% efficient photo electrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73, 51–58, 2002.
- [12] Ling, X. S., Sheng, C. M., Jili, R. Preparation and properties of ZnO nano-whiskers. *Science in China Series e: Technological Sciences*, 51 (9), 1433-1438, 2008.
- [13] Saito, G., Hosokai, S., Akiyama, T. Synthesis of ZnO nanoflowers by solution plasma. *Materials Chemistry*

- and Physics, 130, 79-83, 2011.
- [14] Yaqi, J., Fang, F. F., Xiong, X. Z., Lansun, Z. A simple solvothermal route towards the morphological control of ZnO and tuning of its optical and photocatalytic properties. *Science China*, 53, 1711-1717, 2010.
- [15] Moura, A. , Moreira, M. L., Espinosa, J. W. M., Orlandi, M. O., Varela, J.A., Longo, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. *Solid State Ionics*, 181, 775-780, 2010.
- [16] Shojae, N., Ebadzadeh, T., Aghaei, A. Effect of concentration and heating on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. *Materials Characterization*, 61, 1418-1429, 2010.
- [17] Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Neri, G. Microwave-assisted synthesis, characterization and ammonia sensing properties of polymer-capped star-shaped zinc oxide nanostructures. *Journal Nanoparticle Research*, 13, 3327-3334, 2011.
- [18] Klung, H. Alexander, L. X-Ray Powder Procedures, New York: Ed. Wiley; 1962.
- [19] Huang, J., Xia, C., Cao, L., Zeng, X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. *Materials Science and Engineering: B*, 150, 187-193, 2008.
- [20] Shojae, N., Ebadzadeh, T., Aghaei, A. Effect of concentration and heating of microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. *Materials Characterization*, 61, 1418-1429, 2010.
- [21] Feltre, R., Yoshinaga, S. *Química Geral: teoria e exercícios*. Vol. 1. São Paulo: Ed. Moderna; 1974.
- [22] Mahan, B. M., Myers, R. J. *Química um curso universitário*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda; 1987.
- [23] Rai, Kim, S. Yu, Y. Microwave assisted synthesis of flower-like ZnO and effect of annealing atmosphere on its photoluminescence property. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (2), 344-348, 2011.
- [24] Sing, K. S. W., Haul, R. A. W., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry, IUPAC Recommendations*, 57 (4), 603, 1985.
- [25] Zhang, L., Zhao, J., Zheng. Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisks and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158, 144 – 150, 2011.